



Universidad de Valladolid

ESCUELA DE INGENIEROS INDUSTRIALES

TESIS DOCTORAL

**“Combustibles ambientalmente sostenibles:
Caracterización termofísica de biogasolinas y biodieseles
formulados a partir de biobutanol.”**

GERALDINE ARIANNY TORIN OLLARVES

VALLADOLID 2014

“La Química es el puente entre el mundo percibido de las sustancias y el mundo imaginado de los átomos...” Peter Atkins

“La termodinámica es un asunto cómico. La primera vez que la estudias, no la entiendes de ninguna manera. La segunda vez que la estudias, piensas que la entiendes, menos uno o dos pequeños puntos. La tercera vez que la estudias, sabes que no la entiendes, pero para entonces ya estás tan acostumbrado que no te molesta más...”

Arnold Sommerfeld

DEDICATORIA

A Dios.

A mis Padres, *Geraldo y Ruth*.

A mis hermanos, *Ruth Elizabeth y Gerardo Alfredo, Elluz Vanessa y Eva Melissa*.

A mis sobrinos *Fernando Enrique, Sofia Valentina y Andrés Eduardo*.

AGRADECIMIENTOS

Estos últimos años han supuesto una etapa irrepetible en mi vida profesional y personal y tengo la certeza de que influirán muy positivamente en mi futuro. Han significado mi inmersión en el mundo científico a través de la puesta en marcha de una investigación original, su desarrollo y sobretodo del disfrute del proceso. También ha habido momentos duros y difíciles, pero echando la vista atrás quiero compartir mi alegría por haber tenido esta oportunidad y por contar con su apoyo incondicional que tanto me ha servido y he necesitado.

Deseo mostrar todo el agradecimiento que siento hacia todas aquellas personas que han hecho posible que este trabajo salga adelante. Supera todo aquello que pueda expresar a través de las siguientes palabras, aunque espero que el intento se acerque al menos un poco.

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a mi director de Tesis, al Dr. José Juan Segovia Puras, por guiarme en todo el proceso y fundamentalmente por hacer que todo esto haya sido posible ya que sin su apoyo constante quizás este trabajo nunca habría sido llevado a cabo. No sólo quiero agradecerle su disponibilidad, paciencia y dedicación, que ha permitido mi acercamiento al mundo científico, sino también su calidad humana y la confianza que ha depositado en mí desde el inicio.

De igual forma, quisiera expresar mi agradecimiento al Profesor Dr. Jean-Pierre E. Grolier por haberme brindado la oportunidad de colaborar con él en su laboratorio y contar con su apoyo y asesorías durante las diferentes etapas de este trabajo. También quisiera agradecerle su accesibilidad, su apoyo incondicional y sus consejos tanto en el mundo científico como en el personal, así como su calidad humana y su exigencia en la calidad científica.

A ambos les quiero expresar mi más profundo agradecimiento porque he contado con la suerte de tener no sólo dos excelentes tutores en el ámbito científico sino también he podido tener el apoyo de ambos en todos los momentos difíciles que conlleva vivir a miles de kilómetros de mi país. Nunca se los podré agradecer lo suficiente.

También quiero agradecer a los profesores: Dr. Miguel Ángel Villamañán Olfos, Dra. María del Carmen Martín González, Dr. César Chamorro, y Dra. Rosa María Villamañán Olfos, del Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica de la Universidad de Valladolid, por sus sabios consejos e inestimable ayuda, su estímulo y por su total colaboración en este trabajo, así como también por todas las conversaciones interesantes ofrecidas durante las reuniones del café.

Agradezco a la Dra. Séverine A.E. Boyer (Universidad de Poitiers, Francia), al Dr. Mirosław Chorążewski (Universidad de Silesia, Polonia), al profesor Dr. Emmerich Wilhelm (Instituto de Química Física de la Universidad de Viena) y al profesor Dr. Stanislaw L. Randzio (Academia de Ciencias de Polonia), por todo el apoyo que me brindaron durante la realización de este trabajo de investigación.

A Ángel Gómez quien me ha orientado y apoyado no sólo con información técnica sino con todo lo que estaba en sus manos para ayudarme. Gracias por toda la ayuda prestada durante estos últimos años.

Tengo que agradecer a los investigadores (ahora externos) que me han ayudado de alguna forma con mi investigación, a la Dr. María Engracia Mondéjar Montagud, al Dr. David Vega Maza, a la Dra. María José Pérez Comuñas, al Dr. Luis Lugo, al Dr. Fernando Aguilar Romero, y a la Dra. Evelyn Yamal, gracias por todas esas risas, por su cariño y su apoyo.

Igualmente tengo que agradecer a todos mis compañeros del laboratorio de TERMOCAL: Fernando, Alejandro, Luis Miguel, Manuel y Johnny, por su comprensión, paciencia y apoyo durante este tiempo.

De igual forma quiero agradecer a mis compañeros de estancias: FLorian, Sandrine, Ricardo, Oleksii, Leila, Cintych, Yaroslav y Leticia quien siempre han estado allí para compartir experiencias y discutir sobre resultados. Y a mis amigos del máster Roberto Hernández y Félix Mariño quienes a pesar de la distancia siempre me han apoyado.

Quisiera agradecer muy especialmente a la familia Grolier (M^{me} Geneviève, Jean-Pierre E. Grolier, Marie Edith et Pierre Stanislas) por haber sido tan amables durante mi estancia en Clermont-Ferrand y hacerme sentir como un miembro más de la familia.

De una manera más personal, debo agradecer:

A mi hermana, Ruth Elizabeth, que aunque las circunstancias sean desfavorables me da fuerzas para seguir adelante. Gracias por enseñarme que el límite está más allá del cielo. A mi hermano, Gerardo Alfredo, al que admiro profundamente y que cada día me enorgullece más. Para mí ha sido maravilloso compartir todos estos años y estos éxitos contigo a mi lado y sé que en unos años podremos celebrar también tu título. Los quiero mucho a los dos.

A mi padre, que siempre me ha apoyado y que tiene que soportar tenerme a muchos kilómetros de distancia.

A mi madre, una eterna luchadora que siempre nos ha dado todo a mis hermanos y a mí sin esperar nada a cambio. Sin ti esta tesis no sería posible, por eso te agradezco muchísimo todo lo que haces por nosotros.

Por último, a Xavier por todo tu apoyo y por la infinita paciencia que has tenido durante mis largas estancias mientras yo completaba esta tesis, gracias por ese positivismo que te caracteriza. Desearía poder hacer más que sólo dedicarte estas pocas palabras.

En general, muchas gracias a todas aquellas personas que de alguna manera me han ayudado y alentado para que este trabajo se hiciera realidad.

Los autores de este trabajo agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación del proyecto de investigación ENE2009-14644-C02-01.

Al departamento de ingeniería energética y fluidomecánica y al grupo de investigación de TERMOCAL, por permitir la realización de la presente Tesis Doctoral.

Al Proyecto Erasmus Mundus VECCEU Lot. 19 por la concesión de la beca de doctorado a Geraldine Arianny Torín Ollarves, destinada a realizar esta Tesis Doctoral en España.

A la Universidad de Valladolid por la concesión de la ayuda de movilidad para poder obtener el Doctorado Europeo, realizando de esta forma una estancia en el Laboratorio de Soluciones y Polímeros de la Universidad Blaise Pascal en Clermont-Ferrand, Francia.

A la compañía BioCyL (Biocombustibles de Castilla y León), por proveer las muestras de biodiesel estudiados en esta tesis.

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Introducción	3
1.2. Política energética europea.....	4
1.2.1. Combustibles de primera generación	6
1.2.2. Combustibles de segunda generación.....	6
1.3. Objetivos de la investigación	7
1.4. Panorámica de la presente memoria.....	10
1.5. Referencias Bibliográficas	12
Capítulo 2. Determinación experimental de densidades a alta presión	15
2.1. Introducción	17
2.1.1. Densimetría de oscilación mecánica	18
2.2. Principio de funcionamiento	20
2.3. Descripción del equipo.....	22
2.3.1. Celda de Medida.....	23
2.3.2. Sistema Termostático	24
2.3.3. Sistema de control de presión.....	25
2.3.4. Sistema de llenado.....	25
2.3.5. Sistema de limpieza y vacío	26
2.4. Procedimiento de medida	27
2.5. Calibración del densímetro.....	29
2.6. Incertidumbre en la medida.....	31
2.7. Referencias Bibliograficas	35
Capítulo 3. Resultados obtenidos de la determinación experimental de densidades a altas presiones	41
3.1. Introducción	43
3.2. Ajuste de los datos.....	45
3.3. Compuestos puros	48
3.4. Densidades de los compuestos puros	49
3.4.1. Tolueno	49
3.4.2. Ciclohexano.....	50
3.4.3. 1-Hexeno	52

3.4.4	Heptano	53
3.4.5	2,2,4 Trimetilpentano (Iso-octano).....	54
3.4.6	1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno).....	56
3.4.7	1-Butanol.....	57
3.4.8	2-Butanol.....	59
3.5	Mezclas binarias alcohol + hidrocarburo	60
3.6	Densidades de las mezclas binarias.....	61
3.6.1	1-Butanol + Heptano	61
3.6.2	1-Butanol + 2,2,4 Trimetilpentano (Iso-octano)	69
3.6.3	1-Butanol + 1-Hexeno	77
3.6.4	1-Butanol + Ciclohexano	84
3.6.5	1-Butanol + 1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)	94
3.6.6	2-Butanol + 2,2,4 Trimetilpentano (Iso-octano)	102
3.6.7	2-Butanol + 1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)	110
3.7	Biodiesel y sus mezclas.....	119
3.8	Densidades de los biodiesel. Mezclas	121
3.8.1	Biodiesel-1	121
3.8.2	Biodiesel-2	123
3.8.3	Biodiesel-1 + 1-Butanol	126
3.8.4	Biodiesel-2 + 1-Butanol	129
3.9	Discusión de resultados.....	132
3.10	Referencias bibliográficas	138
Capítulo 4. Determinación de las propiedades derivadas de la densidad a altas presiones ..		147
4.1.	Introducción	149
4.2.	Técnicas usadas para la determinación de las propiedades derivadas.....	150
4.2.1.	Transitiometría	150
4.2.1.1	Principio de Funcionamiento.....	150
4.2.1.2	Descripción del equipo.....	151
4.2.1.3	Celda Transitiométrica	153
4.2.1.4	Detectores.....	153
4.2.1.5	Sistema Termostático	153
4.2.1.6	Sistema de Presurización.....	154
4.2.1.7	Procedimiento Experimental	155
4.2.1.8	Calibración del equipo	161
4.2.1.9	Validación experimental del equipo.....	163
4.2.1.10	Expresión de la incertidumbre en la medida	164
4.2.2.	Determinación a partir de medidas densimétricas.....	169
4.2.2.1	Expansión Térmica Isobárica	170

4.2.2.2	Compresibilidad Isotérmica	172
4.2.2.3	Presión Interna.....	172
4.3.	Resultados obtenidos.....	173
4.3.1.	Tolueno	173
4.3.1.1	Expansión Térmica Isobárica	173
4.3.1.2	Compresibilidad Isotérmica	176
4.3.1.3	Presión interna.....	178
4.3.2.	Ciclohexano.....	180
4.3.2.1	Expansión Térmica Isobárica	180
4.3.2.2	Compresibilidad Isotérmica	181
4.3.2.3	Presión interna.....	182
4.3.3.	1-Hexeno	183
4.3.3.1	Expansión Térmica Isobárica	183
4.3.3.2	Compresibilidad Isotérmica	185
4.3.3.3	Presión interna.....	186
4.3.4.	2,2,4 Trimetilpentano (Iso-octano).....	187
4.3.4.1	Expansión Térmica Isobárica	187
4.3.4.2	Compresibilidad Isotérmica	189
4.3.4.3	Presión interna.....	191
4.3.5.	1,2,4 trimetilbenceno (Pseudocumeno)	194
4.3.5.1	Expansión Térmica Isobárica	194
4.3.5.2	Compresibilidad Isotérmica	197
4.3.5.3	Presión interna.....	199
4.3.6.	1-Butanol.....	201
4.3.6.1	Expansión Térmica Isobárica	201
4.3.6.2	Compresibilidad Isotérmica	204
4.3.6.3	Presión interna.....	206
4.3.7.	2-Butanol.....	209
4.3.7.1	Expansión Térmica Isobárica	209
4.3.7.2	Compresibilidad Isotérmica	210
4.3.7.3	Presión interna.....	211
4.3.8.	Biodiesel-1	213
4.3.8.1	Expansión Térmica Isobárica	213
4.3.8.2	Compresibilidad Isotérmica	218
4.3.8.3	Presión interna.....	219
4.3.9.	Biodiesel-2	222
4.3.9.1	Expansión Térmica Isobárica	222
4.3.9.2	Compresibilidad Isotérmica	227
4.3.9.3	Presión interna.....	229

4.4.	Discusión de resultados.....	232
4.5.	Referencias Bibliográficas	237

Capítulo 5. Determinación experimental de la viscosidad a baja presión y su estimación a altas presiones..... 241

5.1.	Introducción	243
5.2.	Principio de funcionamiento	244
5.3.	Celda de medida	245
5.4.	Viscosidades de los compuestos puros.....	247
5.4.1.	Ciclohexano.....	247
5.4.2.	1-Hexeno	247
5.4.3.	2, 2, 4 Trimetilpentano (Iso-octano).....	248
5.4.4.	1, 2, 4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno).....	248
5.4.5.	1-Butanol.....	248
5.4.6.	2-Butanol.....	249
5.5.	Viscosidades de las mezclas binarias	249
5.5.1.	1-Butanol + Iso-octano.....	250
5.5.2.	1-Butanol + 1-Hexeno	251
5.5.3.	1-Butanol + Ciclohexano	252
5.5.4.	1-Butanol + 1, 2, 4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno).....	253
5.5.5.	2-Butanol + Iso-octano.....	254
5.5.6.	2-Butanol + 1, 2, 4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno).....	255
5.6.	Viscosidad de los biodiesel. Mezclas	256
5.6.1.	Biodiesel-1	256
5.6.2.	Biodiesel-2	256
5.6.3.	Biodiesel-1 + 1-Butanol	257
5.6.4.	Biodiesel-2 + 1-Butanol	257
5.7.	Estimación de la viscosidad a altas presiones	257
5.7.1.	Compuestos puros	259
5.7.2.	Mezclas binarias.....	259
5.7.3.	Biodiesel y sus Mezclas	262
5.8.	Discusión de resultados.....	263
5.9.	Referencias bibliográficas.....	265

Capítulo 6. Determinación experimental de capacidades caloríficas isobáricas a altas presiones..... 269

6.1	Introducción	271
6.2	Principio de Funcionamiento	275
6.3	Descripción del equipo.....	275
6.3.1.	Celda Calorimétrica.....	278
6.3.2.	Sistema Termostático	280

6.3.3.	Sistema de Presurización.....	280
6.3.4.	Sistema de flujo.....	280
6.4	Procedimiento Experimental.....	281
6.5	Calibración.....	283
6.6	Incertidumbre en la medida.....	284
6.7	Referencias Bibliográficas.....	287
Capítulo 7. Determinación experimental de la capacidad calorífica isobárica a alta presión.....		291
7.1	Introducción.....	293
7.2	Ajuste de los datos.....	295
7.3	Resultados experimentales.....	295
7.3.1.	Compuestos puros.....	295
7.3.1.1.	Ciclohexano.....	296
7.3.1.2.	1-Hexeno.....	297
7.3.1.3.	2,2,4 Trimetilpentano (iso-Octano).....	297
7.3.1.4.	1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno).....	298
7.3.1.5.	1-Butanol.....	299
7.3.1.6.	2-Butanol.....	300
7.3.2.	Mezclas.....	301
7.3.2.1.	Mezclas hidrocarburo-alcohol.....	302
7.3.3.	Biodiesel y sus Mezclas.....	320
7.3.3.1.	Biodiesel-1.....	320
7.3.3.2.	Biodiesel-2.....	320
7.3.3.3.	Biodiesel-1 + 1-Butanol.....	321
7.3.3.4.	Biodiesel-2 + 1-Butanol.....	322
7.4	Determinación de las capacidades caloríficas isobáricas a partir de la Ecuación de Estado.....	322
7.4.1.	Ciclohexano.....	323
7.4.2.	1-Hexeno.....	324
7.4.3.	2,2,4 Trimetilpentano (iso-Octano).....	324
7.4.4.	1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno).....	325
7.4.5.	1-Butanol.....	325
7.4.6.	2-Butanol.....	326
7.5	Dicusión de resultados.....	326
7.6	Referencias Bibliograficas.....	334

Capítulo 8. Determinación experimental de la curva de inversión de Joule-Thomson	337
8.1. Introducción	339
8.2. Resultados experimentales	342
8.2.1. Tolueno	342
8.2.2. 1-Hexeno	344
8.2.3. 2, 2, 4 Trimetilpentano (Iso-octano).....	346
8.2.4. 1, 2, 4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno).....	348
8.2.5. 1-Butanol.....	350
8.2.6. 2-Butanol.....	352
8.2.7. Biodiesel-1	354
8.2.8. Biodiesel-2	356
8.3. Discusión de resultados.....	358
8.4. Referencias bibliográficas	359
Capítulo 9. Conclusiones	361

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

1.1.	Introducción.....	3
1.2.	Política energética europea.....	4
1.2.1.	Combustibles de primera generación.....	6
1.2.2.	Combustibles de segunda generación.....	6
1.3.	Objetivos de la investigación.....	7
1.4.	Panorámica de la presente memoria.....	10
1.5.	Referencias Bibliográficas.....	12

1.1. Introducción

Desde la antigüedad, el ser humano ha usado combustibles para su supervivencia, como es el caso de la madera, el vapor de agua y el carbón. No obstante, desde hace miles de años el conocimiento de la existencia del petróleo se ha tenido en cuenta para la fabricación de antorchas, la impermeabilización de tejidos y otros usos; y no es hasta la Revolución Industrial donde ocurre su auténtica explotación. Esto sucede a finales del siglo XVII porque en esta época surge una búsqueda de nuevos combustibles que fueran más económicos para su uso en la sociedad. Debido a que el petróleo crudo es inútil, industrialmente hablando, es en esta época de cambios, donde la industria química se transforma para crear nuevos procesos que podrán transformar el petróleo en gasolina, gas y diesel, entre otros productos.

Asimismo, potenciados por la existencia de los combustibles que provenían del petróleo, comienzan a aparecer nuevos inventos para mejorar la calidad humana que fuesen económicos con respecto a los combustibles usados hasta esa época. Un ejemplo de esto era el uso de las calderas, que para su funcionamiento con carbón era necesario un gran grupo humano además de una gran cantidad de este combustible, mientras que con el petróleo y su respectivo motor se usaba menor cantidad de combustible (sólo se usaba un depósito) y menor personal, lo que incrementaba el ahorro.

Dentro de estos revolucionarios inventos que caracterizaron ese periodo se pueden encontrar los motores de combustión interna de gasolina y el motor diesel (que irán sustituyendo poco a poco a las máquinas que usaban carbón), el aeroplano y el automóvil, así como su correspondiente comercialización. Es por ello que el uso masivo del petróleo y sus derivados tuvo una enorme repercusión económica y política, pues las grandes naciones que participaron activamente en la Revolución Industrial empezaron a utilizar una fuente de energía que no tenían en grandes cantidades en su propio territorio. Eso les impulsó a extender sus intereses comerciales y políticos a otros países donde hubiera petróleo, creando así una conexión entre la combustión del petróleo y el transporte terrestre, marítimo y aéreo que se propagó a nivel mundial.

El bajo precio del petróleo ha propiciado que tanto los países desarrollados como los que están en vías de desarrollo se hayan hecho fuertemente dependientes de este importante recurso. Sin embargo, el consumo del petróleo, carbón y gas natural son una de las causas del aumento de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera. El CO_2 junto con otros gases tales como el vapor de agua, gas metano, el dióxido nitroso, el ozono, entre otros gases, son los responsables del efecto invernadero. Este efecto consiste en el calentamiento global de la Tierra debido principalmente a la retención de la energía proveniente del Sol en la atmósfera del planeta, a causa de los gases antes citados, impidiendo que dicha radiación vuelva al espacio exterior.

Un estudio realizado por Baumert et al. (Baumert and Herzog 2005) demuestra que en el año 2004, el transporte terrestre fue el responsable de emitir un 10% del total de

emisiones de gases de efecto invernadero del mundo y es hoy uno de los principales contribuyentes al cambio climático. De acuerdo a una comunicación oficial de la comisión de la Unión Europea (UE) en el 2006, el porcentaje estimado de las emisiones provenientes del transporte terrestre es de un 21% de todas las emisiones de los gases de efecto invernadero que contribuyen al calentamiento global, sólo en la UE.

Casi toda la energía utilizada en el sector del transporte de la UE procede del petróleo, y desde hace aproximadamente 100 años los yacimientos de petróleo se han venido explotando para su utilización y comercialización a nivel mundial. Por lo tanto el conocimiento de las reservas del petróleo a nivel mundial es un hecho trascendente.




Las reservas de petróleo son depósitos identificados de los que se pueden extraer petróleo de forma rentable con las tecnologías actuales. Por lo cual, Miller (Miller 2002) advierte que el gran problema del petróleo es que sus reservas conocidas son limitadas y pueden estar agotadas al 80% en un plazo de 35 a 84 años, dependiendo de la velocidad con que se consume. Aunque existen nuevas reservas a nivel mundial, la mayor parte de éstas serán más difíciles de explotar que las antiguas. Por consiguiente, la seguridad del abastecimiento energético para el futuro no sólo se consigue reduciendo la dependencia de las importaciones, sino adoptando una amplia variedad de iniciativas políticas, incluida la diversificación de las fuentes y las tecnologías (Comisión Europea 2001).

En base a esto, la Unión Europea lleva desarrollando durante décadas algunas de las normas medioambientales más estrictas del mundo. Actualmente sus principales prioridades son: proteger las especies y hábitats en peligro de extinción y promover el uso eficiente de los recursos naturales, entre ellos los biocombustibles y la biomasa (Unión Europea 1995-2012). A pesar de que la biomasa fue usada anteriormente como combustibles hasta el comienzo del siglo XIX, en la actualidad mantiene tan sólo una pequeña participación del total del suministro energético a nivel mundial, que debería aumentar de una manera controlada para proporcionar energías sustitutivas a los combustibles fósiles, pero sin que se emplee más biomasa para uso energético que para otros usos (Favin 2008).

1.2. Política energética europea

Un elemento importante en la política energética europea desde el año 2006 ha sido la de estudiar la forma de gestionar la excesiva dependencia europea de las importaciones de petróleo y gas, y desarrollar un enfoque coherente, basado en un sólido análisis de las repercusiones en los ámbitos económico, medioambiental y social, sobre cómo reducir progresivamente esa dependencia.

Para reducir progresivamente la dependencia del petróleo como soporte energético fundamental, la UE establece un Plan de acción sobre la biomasa en el que expone una estrategia para los biocombustibles con tres objetivos importantes:

-  Promover una mayor utilización de los biocombustibles en la UE y los países en desarrollo y garantizar que su producción y utilización sean positivas en general para el medio ambiente.
-  Preparar la utilización a gran escala de biocombustibles mejorando su competitividad en términos de costes mediante: la optimización de los cultivos de materias primas especializadas, la investigación en biocombustibles de «segunda generación» con el apoyo a su introducción en el mercado mediante el aumento de los proyectos de demostración y la supresión de los obstáculos que no sean de tipo técnico.
-  Estudiar las oportunidades para los países en desarrollo - incluidos los afectados por la reforma del sector del azúcar de la UE - de producción de materias primas para biocombustibles, de producción de biocombustibles, y definir el papel que podría desempeñar la UE para apoyar el desarrollo de la producción sostenible de éstos.

En base a esto, la UE ha establecido que los biocombustibles, obtenidos a partir de la biomasa, representan un sustituto directo de los combustibles fósiles y pueden integrarse fácilmente en los sistemas de abastecimiento de combustible (Comunicación de la Comisión 2006).

Es por ello que el consumo de biocombustibles en la Unión Europea ha experimentado un crecimiento espectacular en los últimos años al pasar de los 2.4 millones de toneladas en 2004 a 12 millones en 2009, lo que representa un crecimiento del 400% (EurObserv'ER 2010). Por lo que se deduce que el desarrollo de biocombustibles a partir de recursos renovables es fundamental para la sostenibilidad de la economía mundial y para frenar el cambio climático global (Cheng and Timilsina 2011).

Cabe resaltar que la producción de biocombustibles a partir de materias primas apropiadas también puede generar beneficios económicos y ambientales en una serie de países en desarrollo, crear empleo, reducir las facturas de importación de energía y abrir mercados potenciales de exportación (Comunicación de la Comisión 2006). Según Harvey y Meylemans (Harvey and Meylemans 2011), una variedad de técnicas incluyendo fermentación, hidrólisis química, hidrotratamiento, y catálisis de Fischer-Tropsch se han desarrollado para la conversión de la biomasa para combustibles. Dichas técnicas para la conversión de la biomasa se unen para formar dos grandes grupos de tecnologías: la de primera y de segunda generación. La diferencia entre ellas radica básicamente en el tipo de materia prima que se use para la obtención del biocombustible.

Esta materia prima se puede clasificar en tres categorías básicas: azúcar y almidón, aceites vegetales y lignocelulosa. Las dos primeras son fácilmente accesibles y requieren de escaso procesamiento previo a su conversión a biocombustibles y es la materia prima que usa la tecnología a la que llamaremos de primera generación. Mientras, la obtención de lignocelulosa al ser más compleja, se usará en la tecnología de segunda generación.

1.2.1. Combustibles de primera generación

Las tecnologías de primera generación incluyen transesterificación de cultivos oleaginosos, fermentación de cultivos de almidón y de azúcar para la producción de biocombustibles líquidos, como es el caso del bioetanol, fermentación anaeróbica de residuos orgánicos para generar biogás, combustión de materiales orgánicos para la recuperación de calor o sistemas combinados (de calor y energía) para la producción tanto de calor como de energía eléctrica.

Actualmente se produce una gran cantidad de bioetanol y de biodiesel que son los biocombustibles para sustituir parcialmente la gasolina y diesel, respectivamente, en el sector de transporte en todo el mundo.



Sin embargo, estos biocombustibles representan una porción pequeña (<4%) del consumo total de combustibles. Aunque hay que señalar que la producción en el presente de biocombustibles líquidos, recientemente ha acaparado mucha atención debido a que utiliza como materia prima cultivos alimentarios. Esto se debe a que el bioetanol se produce principalmente a partir de caña de azúcar y maíz, y el biodiesel a partir de los cultivos que producen aceites vegetales (Cheng and Timilsina 2011). Por ello no es factible un gran aumento en la producción de biocombustibles utilizando las tecnologías actuales.




Esto hace que sea fundamental investigar tecnologías avanzadas que sean capaces de producir biocombustibles a partir de una amplia gama de materias primas y que su uso genere un impacto positivo al ambiente.

1.2.2. Combustibles de segunda generación

La tecnología avanzada o de segunda generación se refiere a la conversión de la materia prima a biocombustibles de segunda generación por medio de dos vías principales. La primera vía consiste en romper la lignocelulosa mediante una variedad de etapas físicas, químicas y eventualmente enzimáticas hasta conseguir azúcar, el cual se fermenta para obtener el combustible. La segunda vía consiste en procesos termoquímicos que utilizan la gasificación de la biomasa y el proceso Fischer-Tropsch para obtener biodiesel sintético. Estos procesos se conocen como "biomasa a líquido", BTL (de sus siglas en inglés "biomass-to-liquid").

Estos combustibles de segunda generación son una alternativa muy efectiva para reemplazar a los combustibles fósiles ya que presentan ventajas respecto de aquellos de primera generación. Entre estas virtudes se encuentran:

-  Un menor nivel de impacto ambiental.
-  Un mayor rendimiento en combustible o energía por hectárea, debido a que es posible aprovechar el total de la biomasa.

-  El potencial encerrado en el aprovechamiento de una gran gama de materia prima, y en particular, de residuos o desechos como paja o madera.
-  La posibilidad de “diseñar” combustibles sintéticos a fin de optimizarlos en cuanto a su eficiencia energética.
-  Su bajo nivel de emisiones.

Las tecnologías de segunda generación ofrecen un mayor rendimiento de las materias primas porque permiten aprovechar toda la celulosa y no solamente el azúcar, almidón o el aceite que se encuentran en la biomasa. De esta manera es posible aprovechar una mayor parte de un cultivo existente, maximizando su rendimiento por hectárea, minimizando al mismo tiempo, la necesidad de expandir las áreas cultivadas o de usar cultivos alimenticios para producir biocombustibles. Por ejemplo, una hectárea de maíz en Estados Unidos rinde entre 3.200 y 3.700 litros de bioetanol; con la tecnología de segunda generación el rendimiento podría alcanzar hasta 5.600 litros. En el caso de los cultivos no tradicionales, como el "switchgrass", que todavía no han sido optimizados o modificados genéticamente, se espera que las mejoras del rendimiento sean aún mayores (Hackenberg 2008).

Al contrario que los biocombustibles convencionales, la fabricación de los biocombustibles de segunda generación se basa en la lignocelulosa ofreciendo la opción de usar aquellas partes de las plantas o cultivos específicos que no tienen valor para la alimentación humana. De esta manera es posible por un lado aprovechar subproductos o desechos de la industria alimenticia o maderera para la producción de los biocombustibles. Visto de otra forma, la vasta gama de materias primas brinda mayores potencialidades para desarrollar métodos de cultivo y de conversión más eficientes.

No obstante, el término "biocombustibles de segunda generación" es un concepto global que abarca una gran variedad de combustibles y de tecnologías con un gran número de variantes. Si se toma como criterio clave el aprovechamiento de la planta completa para la fabricación del biocombustible líquido, el espectro de los tipos de biocombustibles va desde el etanol fabricado a partir de lignocelulosa hasta los combustibles sintéticos, como el biodiesel sintético producido mediante tecnologías de BTL. Aparte de los biocombustibles, los procesos producen también desechos. Algunos desechos como la lignina pueden ser quemados a fin de generar energía en forma de electricidad o calor. Otros como el agua que proviene de la fermentación, requieren un tratamiento específico a fin de recuperar sustancias valiosas o de reducir su toxicidad.

1.3. Objetivos de la investigación

Como se ha dicho anteriormente, los biocombustibles de segunda generación al ser capaces de usar tierras no aptas para el cultivo alimentario y ofrecer una producción más eficiente, pueden ser considerados como combustibles ambientalmente sostenibles ya que pueden producirse mediante una amplia gama de materias primas renovables, generando de esta forma un impacto positivo al medioambiente.

El etanol lignocelulósico parece ser el producto líder entre las tecnologías de segunda generación de biocombustibles, pero no es el único. Además del biodiesel sintético, se consideran biocombustibles de segunda generación el metanol, el octanol y el bio-butanol, entre otros. Sin embargo, el metanol no ha sido aceptado hasta hoy como combustible en un nivel amplio, debido a su alta toxicidad.

Un reciente repunte en el estudio de bio-butanol ha demostrado que tiene el potencial de desempeñar un papel importante de manera sostenible, ya que puede ser producido a partir de una gran variedad de biomasa de residuos. Según Szwaja y Naber (Szwaja and Naber 2010) el butanol directamente puede sustituir a la gasolina, ya sea como un combustible puro o mezclado desde una perspectiva de combustión y densidad de energía de combustible para un motor de encendido por chispa, debido a las similares propiedades termofísicas de la gasolina. De esta manera se reducen las emisiones de CO₂ del ciclo de vida.

Ahora bien, además de la similitud que tienen las características butanol con respecto a la gasolina, su naturaleza no corrosiva y su miscibilidad con el combustible fósil convencional, como menciona Cheng (Cheng 2009), el bio-butanol tiene muchas ventajas al compararlo con el etanol. Entre estas ventajas se encuentran:

- 1.- Contiene un 25% más de energía en su poder calorífico que el etanol, ya que tiene cuatro átomos de carbono en comparación con dos del etanol, teniendo los dos un único átomo de oxígeno.
- 2.- Se puede producir biológicamente de materiales como el maíz, pastos, hojas y residuos agrícolas.
- 3.- Es más seguro de manejar debido a que su presión de vapor es más baja en comparación con la de la gasolina y el etanol.
- 4.- Se puede utilizar en los motores existentes en forma pura o mezclado en cualquier proporción con la gasolina sin tener que hacer ninguna modificación al motor, mientras que el etanol puede ser mezclado sólo hasta el 85%.
- 5.- Puede ser transportado a través de las tuberías existentes debido a sus bajas propiedades corrosivas y su baja miscibilidad con el agua.
- 6.- Se trata de un combustible ecológico, sin la producción de SO_x, NO_x, y las emisiones de carbono o monóxido de carbono (CO) cuando se quema en los motores de combustión interna.

En base a esto, se muestra claramente que el butanol representa una alternativa mejor que el etanol como biocombustible debido a sus propiedades termofísicas. Aunque todavía cabe señalar que según Harvey y Meylemans (Harvey and Meylemans 2011), el butanol también puede ser mezclado con cantidades significativas de diesel convencional, por lo que varios autores (Miers et al. 2008, Rakopoulos et al. 2010, Tornatore et al. 2011, Valentino et al. 2012) coinciden en que este “blend” formado por

butanol/diesel convencional, forma un desafiante y prometedor biocombustible para usarlo en motores calibrados al 100% de diesel. No obstante, si se desea utilizar al butanol como un combustible alternativo, ya sea en mezcla o puro, se necesita poder conocer su comportamiento termodinámico en todo momento.

Hoy en día, existen modelos que cubren una amplia gama de composiciones, temperaturas y presiones, capaces de predecir propiedades primarias como equilibrio de fases y secundarias como la entalpía, la capacidad calorífica, etc. Sin embargo, aún existe una gran necesidad de predicciones fiables, por lo que se necesitan datos termodinámicos experimentales que sean precisos y fiables para poder proporcionar la dirección para el desarrollo futuro (Hendriks et al. 2010).





Desde un punto de vista global, los objetivos del presente trabajo de Tesis Doctoral se enfocan en la caracterización termo-física de mezclas de biocombustibles líquidos ambientalmente sostenibles, biobutanol, con hidrocarburos de referencia convencionales y biodiesel, mediante varias técnicas experimentales para conocer directa o indirectamente todas las propiedades termodinámicas de los fluidos de interés, como datos de base para el diseño de procesos y productos de bajo impacto ambiental.

Para ser más específicos, para conocer el comportamiento termodinámico de la fase líquida de los combustibles ‘blends’, para lograr modelizar y correlacionar propiedades en vista a predicción en mezclas más complejas, y de esta forma obtener correlaciones termodinámicas para otras condiciones de uso, los objetivos que se plantean en esta investigación son:

- 1) Determinar experimentalmente la densidad, ρ , y el volumen de exceso, V^E , de compuestos puros y mezclas binarias de interés para la formulación de biocombustibles, permitiendo resolver problemas de medición de caudales de forma precisa para facturar los consumos y caracterizar el comportamiento del fluido en las fases de producción, transporte y uso.
- 2) Obtener analíticamente y/o experimentalmente las propiedades derivadas de la densidad a altas presiones en un amplio rango de presiones y temperaturas para establecer la expansión térmica isobárica y compresibilidad isotérmica del combustible, así como la interacción de sus moléculas a través de la presión interna.
- 3) Evaluar la viscosidad de los compuestos puros y las mezclas binarias a presión ambiente y estimarla a altas presiones, para la caracterización del flujo de estos fluidos.
- 4) Determinar las capacidades caloríficas de mezclas binarias de interés para la formulación de biocombustibles.
- 5) Demostrar que pueden obtenerse el coeficiente de Joule-Thompson de los fluidos estudiados con las propiedades determinadas en esta investigación.

1.4. Panorámica de la presente memoria

Como combustibles ambientalmente sostenibles se optó por evaluar dentro la familia de alcoholes, al biobutanol. Sin embargo existen varios isómeros del Butanol que debido a sus diferentes estructuras moleculares poseen diferentes propiedades físicas. Es por esto, que ante la gran variedad de isómeros, se elige al 1-Butanol y al 2-Butanol por tener una solubilidad limitada con el agua, y porque pueden ser usados solos o como aditivos oxigenados para la formulación de nuevos biocombustibles (Vogel and Wei 2012). Asimismo, entre los hidrocarburos de referencia se eligió a un representante de cada uno de los principales grupos que constituyen una gasolina:

-  Parafinas: Iso-octano
-  Cicloparafinas: ciclohexano
-  Oleofinas: 1-hexeno
-  Aromáticos: 1,2,4 trimetil benceno

Por otra parte habría destacar que según el Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea (European Parliament and council of the European Union 2009), el biodiesel comercial, generalmente reduce la emisión total de dióxido de carbono en alrededor de un 60-80% con respecto al diesel fósil convencional; lo que nos deja con un indiscutible interés por conocer el comportamiento de algunos biodiesel, siempre y cuando éstos sean de segunda generación. Por este motivo, en esta investigación se resolvió estudiar dos muestras de biodiesel producidas por BioCyL a partir de aceites vegetales procedentes de la hostelería, restauración y catering, que según las características ofrecidas por su fabricante, poseen aditivos antioxidantes, pero sin aditivos depresores del punto de obstrucción del filtro en frío (POFF).

Sin embargo, esta disposición en determinar las propiedades termodinámicas de los biodiesel va aún más allá debido a que existen en la literatura varios autores (Miers et al. 2008, Rakopoulos et al. 2010, Dogan 2011) que demuestran que mezclas entre diesel convencional y butanol pueden usarse eficazmente en un motor diesel. Por lo que se decidió complementar el grupo de mezclas con dos mezclas formadas por 1-butanol/biodiesel de segunda generación.

Esto nos lleva a fundamentar el estudio en la determinación de la densidad y sus propiedades derivadas, la viscosidad, la capacidad calorífica a presión constante e incluso en el coeficiente Joule-Thomson y la posible curva de inversión de los biocombustibles mencionados anteriormente, para poder obtener toda la información termodinámica necesaria para emplear estas mezclas en los procesos que lo requieran.

En consecuencia, la memoria que se presenta a continuación se ha estructurado en nueve capítulos, centrados cada uno de ellos en una parte específica del trabajo.

En este primer capítulo, se introduce brevemente una revisión histórica sobre el desarrollo de los biocombustibles a lo largo del tiempo, una reseña del panorama europeo actual, y del interés que existe en los biocombustibles de segunda generación,

centrando la atención en el bio-Butanol como aditivo oxigenado para la reformulación de los combustibles de automoción.

La descripción técnica y metodológica del densímetro de tubo vibrante utilizado para medir densidades en un amplio rango de temperaturas y presiones se describe en el Capítulo 2 en el que se explica de manera detallada su proceso de automatización, así como el calibrado realizado para obtener una incertidumbre aceptable en la medida de esta magnitud.

Las medidas de densidad realizadas a los compuestos puros así como a las mezclas a las que se refiere esta investigación, han sido tabuladas y graficadas en el Capítulo 3. Asimismo, se grafican y tabulan los volúmenes molares de exceso de las mezclas, justificando su comportamiento en la discusión de resultados.

En el siguiente capítulo se presentan los valores obtenidos de las propiedades derivadas de la densidad, es decir, los valores de la expansión térmica isobárica, la compresibilidad isotérmica y los valores de las presiones internas de los distintos compuestos puros, junto con su respectiva discusión de resultados. Para ello, se subdivide el capítulo en cada una de las propiedades derivadas antes mencionadas. Para la evaluación de la expansión térmica isobárica se han realizado adicionalmente medidas directas por transiometría por lo que el capítulo incluye también una descripción de la técnica, su método de calibración y su procedimiento para expresar la incertidumbre en la medida.

En el Capítulo 5, se presentan las medidas de viscosidad realizadas con un equipo comercial (Anton Paar Stabinger SV 3000) en un amplio rango de temperaturas a presión ambiente, y se describe el principio de funcionamiento del equipo. Adicionalmente, se describe la metodología aplicada para estimar las viscosidades a altas presiones que luego se usarán para la corrección viscosa en el cálculo de las capacidades caloríficas.

En el capítulo consecutivo, se presenta una detallada descripción técnica y metodológica del calorímetro de flujo diseñado para la medida de capacidades caloríficas isobáricas en un amplio rango de temperaturas y presiones. Se describe el método de calibración y el procedimiento utilizado para expresar la incertidumbre en la medida.

Las medidas de las capacidades caloríficas isobáricas molares se presentan de forma tabulada y gráficamente en el Capítulo 7. Las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso son calculadas y ajustadas a sus correspondientes ecuaciones de correlación, discutiendo los resultados obtenidos.

Posteriormente, en el Capítulo 8 se introduce brevemente la definición del efecto Joule-Thomson, la importancia de conocer en todo momento el comportamiento de los fluidos dentro de la industria y la manera termodinámica de determinar dicho coeficiente y su posible curva de inversión a todos los compuestos puros y a los biodiesel bajo estudio.

Finalmente, se presentan las conclusiones finales de esta tesis en el Capítulo nueve.

1.5. Referencias Bibliográficas

Baumert, K. A. and Herzog, T. P., J. Navigating the numbers: Greenhouse gas data and international policy. Washington, USA: World Resources Institute. , 2005. <http://www.wri.org/publication/navigating-the-numbers> (accessed 14th September, 2011).

Comisión Europea. Libro verde: Hacia una estrategia europea de seguridad del abastecimiento energético. Luxemburgo: Oficina de Publicaciones Oficiales de las Comunidades Europeas, 2001.

Comunicación de la Comisión. Estrategia de la UE para los biocarburantes, 2006. Vol. 34 final.

Cheng, J. Biomass to renewable energy processes. Florida: CRC Press, 2009.

Cheng, J. J. and Timilsina, G. R. Status and barriers of advanced biofuel technologies: A review. *Renewable Energy* 36, no. 12 (2011): 3541-3549.

Dogan, O. The influence of n-butanol/diesel fuel blends utilization on a small diesel engine performance and emissions. *Fuel* 90, no. 7 (2011): 2467-2472.

EurObserv'ER. Baromètre biocarburants. *Systèmes Solaires, le journal des énergies renouvelables* 198 (2010): 72-96.

European Parliament and council of the European Union. Directive 2009/28/EC of the European parliament and of the council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. *Official Journal of the European Union. English edition*. L140, no. 16 (2009).

Fandiño Torres, O. Propiedades Termofísicas de lubricantes tipo Éster: Densidad y solubilidad del CO₂. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 2009.

Favin, C., Time to move to a secong generation of biofuels, Worldwatch Institute <http://www.worldwatch.org/node/5616> (accessed 23th May, 2010).

Hackenberg, N. "Biocombustibles de segunda generación." *Revista Virtual REDESMA*.2008, 49-61.

- Harvey, B. G. and Meylemans, H. A. The role of butanol in the development of sustainable fuel technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86, no. 1 (2011): 2-9.
- Hendriks, E., Kontogeorgis, G. M., Dohrn, R., De Hemptinne, J.-C., Economou, I. G., Fele Žilnik, L. and Vesovic, V. Industrial requirements for thermodynamics and transport properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, (2010): 11131 - 11141.
- Miers, S. A., Carlson, R. W., McConnell, S. S., Ng, H. K., Wallner, T. and LeFeber Esper, J. Drive cycle analysis of butanol/diesel blends in a light-duty vehicle. In *Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting*, edited by SAE Technical Paper. Chicago, Illinois, United States 2008.
- Miller, G. T. *Ciencia ambiental: Preservemos la tierra*. 5th. ed., Edited by Cengage Learning. Mexico D.F.: Thomson Learning, 2002.
- Rakopoulos, D. C., Rakopoulos, C. D., Giakoumis, E. G., Dimaratos, A. M. and Kyritsis, D. C. Effects of butanol-diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed DI diesel engine. *Energy Conversion and Management* 51, no. 10 (2010): 1989-1997.
- Szwaja, S. and Naber, J. D. Combustion of n-butanol in a spark-ignition IC engine. *Fuel* 89, no. 7 (2010): 1573-1582.
- Tornatore, C., Marchitto, L., Mazzei, A., Valentino, G., Corcione, F. E. and Merola, S. S. Effect of Butanol blend on in-cylinder combustion process part 2: Compression ignition engine. In *Journal of KONES Powertrain and Transport*, 18, 473-483. Kraków, Poland, 2011.
- Unión Europea, Medioambiente: Proteger y mejorar el planeta http://europa.eu/pol/env/index_es.htm (accessed 21th September, 2012).
- Valentino, G., Corcione, F. E. and Iannuzzi, S. E. Effects of gasoline-diesel and n-butanol-diesel blends on performance and emissions of an automotive direct-injection diesel engine. *International Journal of Engine Research* 13, no. 3 (2012): 199-215.
- Vogel, R. S. and Wei, X. *Combustible mixed butanol fuels*. edited by Aramco Services Company and Saudi Arabian Oil Company, 2012.

CAPÍTULO 2.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE DENSIDADES A ALTA PRESIÓN

2.1.	Introducción.....	17
2.1.1.	Densimetría de oscilación mecánica	18
2.2.	Principio de funcionamiento.....	20
2.3.	Descripción del equipo	22
2.3.1.	Celda de Medida	23
2.3.2.	Sistema Termostático	24
2.3.3.	Sistema de control de presión	25
2.3.4.	Sistema de llenado.....	25
2.3.5.	Sistema de limpieza y vacío.....	26
2.4.	Procedimiento de medida	27
2.5.	Calibración del densímetro.....	29
2.6.	Incertidumbre en la medida	31
2.7.	Referencias Bibliograficas.....	35

2.1. Introducción

El conocimiento de las propiedades termodinámicas de los fluidos posee gran trascendencia tanto para el avance de la ciencia como para el uso de estos fluidos a nivel industrial. Cuando se produce la mezcla de dos o más líquidos no reaccionantes, se originan alteraciones en las magnitudes físicas de los componentes puros que pueden afectar a las magnitudes termodinámicas en las que aquellas intervienen. Es el caso particular de la densidad, que es una de las magnitudes físicas más utilizadas para caracterizar termodinámicamente un fluido y, además, es el factor determinante para el cálculo de otras magnitudes físicas derivadas (Alaoui 2011).

El conocimiento de la densidad de los fluidos puros y sus mezclas es de gran importancia para el diseño de equipos en la industria química, ya que participa decisivamente en la optimización de la mayor parte de los procesos (Döhrn and Pfohl 2002, Case et al. 2004, Case et al. 2005, Case et al. 2007, Wakeham et al. 2007). Su conocimiento en diferentes condiciones de presión y temperatura, $\rho(p,T)$, permite por ejemplo el diseño de la altura de las torres de rectificación; optimiza las condiciones de operación y distribución de los productos derivados del petróleo; interviene en el cálculo de propiedades como la solubilidad y la viscosidad; se aplica a modelos predictivos que estimen diversas propiedades físicas y determina la capacidad como disolvente de un fluido.

De igual manera, su conocimiento es básico en el desarrollo de modelos teóricos que ayudan a entender y predecir su comportamiento termodinámico. En concreto, un ejemplo de ello es que puede facilitarnos información acerca de las transformaciones producidas a nivel microscópico de los componentes puros o sus mezclas, debido a que las interacciones existentes entre las moléculas de los líquidos se ven reflejadas en el volumen de exceso, el cual es una de las propiedades derivadas de la densidad.

Sin embargo, debido a que no existe aún una teoría adecuada para conocer las características termodinámicas de mezclas de fluidos complejos, la mayoría de los estudios tienen que ser llevados a cabo experimentalmente (Palavra et al. 2007). Lo que conlleva la necesidad de realizar una selección cuidadosa y sistemática de las mezclas junto con los resultados experimentales para mejorar aún más la comprensión del comportamiento termodinámico de fluidos y conducir al desarrollo de métodos cuantitativos de predicción.

Entre las variables termodinámicas que describen el estado de un fluido, la medición de la densidad con alta precisión es la más difícil. En la bibliografía podemos encontrar un gran número de publicaciones que presentan diferentes métodos para determinar densidades experimentalmente. Se puede establecer una taxonomía en base a dos grandes familias de técnicas que miden esta propiedad, *métodos directos* y *métodos indirectos*.

Métodos directos: son los que miden el volumen que ocupa una mezcla y se compara con el ocupado por cantidades conocidas de los distintos líquidos mezclados. Dichas medidas se pueden efectuar siguiendo distintas técnicas experimentales como la *picnometría*, el método clásico por excelencia; la *densimetría de flotador*, por ejemplo magnético, la cual es una técnica basada en el equilibrio entre los efectos opuestos de la gravedad, empuje y campo magnético sobre un flotador; y la *balanza hidrostática*, basada en el principio de Arquímedes. Son técnicas muy precisas pero también muy exigentes y exhaustivas en el cálculo de la propiedad y requieren un riguroso control de la temperatura y desgasificación de los productos. (Grigor and Steele 1966, Barman and Rahim 1977, Lau et al. 1997, Westwood and Kabadi 2003)

Métodos indirectos: Estos equipos relacionan propiedades de la materia con la densidad, por lo que requieren de sustancias patrones para su calibrado, siendo sin embargo técnicas muy precisas. Entre ellas están los refractómetros y los densímetros de oscilación mecánica, que son métodos precisos y rápidos para la determinación de densidades (Wagner et al. 2003, Wagner and Kleinrahm 2004).

Con respecto a la determinación de densidades a alta presión, existen diferentes métodos experimentales (Wagner et al. 2003, Palavra et al. 2007). Como ejemplo sirvan los picnómetros (particularmente hidrómetros), o las células de volumen variable. En la bibliografía también se encuentra un gran número de publicaciones que presentan adaptaciones de diferentes métodos a volumen constante, para medidas de densidad a la presión de saturación y a alta presión. Entre ellos destacan los que utilizan la técnica de densimetría de oscilación mecánica (Matsuo and Van Hook 1984, Crovetto and Wood 1991, Majer et al. 1991, Morrison and Ward 1991, Defibaugh and Morrison 1992, Ström and Grén 1993, Galicia-Luna et al. 1994, Niesen et al. 1994, Defibaugh and Moldover 1997, Nakamura et al. 1997, Ulbig et al. 1997, Boned et al. 1998, Crespo Colin et al. 1999, Lee et al. 1999, Ihmels and Gmehling 2001).

2.1.1. Densimetría de oscilación mecánica

La densimetría de oscilación mecánica es actualmente la técnica más utilizada. El principio general de funcionamiento de esta técnica está descrito en los trabajos de Picker et. al (Picker et al. 1974), Defibaugh y Moldover (Defibaugh and Moldover 1997), Galicia-Luna et al. (Galicia-Luna et al. 1994), Morrison y Ward (Morrison and Ward 1991), Sousa et al. (Sousa et al. 1992), Ström y Grén (Ström and Grén 1993), Holcomb y Outcalt (Holcomb and Outcalt 1998), Bouchot y Richon (Bouchot and Richon 2001), entre otros; y se basa en la medida de la frecuencia de resonancia de un oscilador mecánico excitado electrónicamente que contiene en su interior el fluido cuya densidad se desea conocer.

Un densímetro que utiliza como elemento de oscilación mecánica un tubo en forma de U (densímetro de tubo vibrante) es el descrito y utilizado en este trabajo. Este es uno de

los métodos más precisos para la determinación de datos $\rho(p, T, x)$ y son relativamente rápidos en la medida, debido a que acortan el excesivo tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en temperatura presentado por otras técnicas. Este modelo de densímetro ofrece múltiples ventajas, como son: pequeño volumen de muestra requerido, amplio intervalo de temperaturas y presiones de operación, alta precisión en la medida, fácil manejo, rapidez en la medida, visualización digital del período y escaso mantenimiento.

El procedimiento para la obtención de datos $\rho(p, T, x)$ ha sido automatizado anteriormente en otros estudios (Fandiño Torres 2009, Vega Maza 2009, Aguilar Romero 2010) para un amplio rango de temperaturas y presiones. El empleo de esta automatización nos permite tanto modificar y controlar las condiciones del experimento como realizar la adquisición de datos con la mínima intervención del investigador, obteniendo una sensible reducción en el tiempo de medida, permitiendo una mayor repetibilidad y cantidad de medidas por unidad de tiempo; evitando en lo posible el riesgo de error en la medida y un aumento de la exactitud.

En los últimos años son varios los grupos de trabajo que han publicado descripciones y referencias de sistemas automáticos que tienen como base densímetros de tubo vibrante (Marriott et al. 1999, Ihmels et al. 2000, Troncoso et al. 2003, García et al. 2004, Hnědkovský and Cibulka 2004, Outcalt and McLinden 2007, Segovia et al. 2009).

Con este propósito, se ha utilizado un densímetro de tubo vibrante que permite realizar medidas $\rho(p, T, x)$ para fluidos comprimidos, tanto puros como mezclas, en un amplio rango de temperaturas (273.15 a 413.15) K y presiones (0 a 140) MPa, adecuado para la exacta medida de densidades en un rango (0 a 3) $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, con una resolución de 10^{-5} $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Este densímetro ha sido calibrado siguiendo el método de Lagourette (Lagourette et al. 1992), utilizando agua, vacío y dodecano (para temperaturas altas) como patrones de referencia.

La incertidumbre en la medida experimental de la densidad ha sido calculada, siguiendo el documento EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999), reconocido por las principales instituciones como referencia para el cálculo de incertidumbres, obteniendo un valor de ± 0.7 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Con esta técnica se han obtenido medidas precisas de la densidad de los compuestos puros y mezclas objetivo de este trabajo.

En el presente capítulo se expone el principio de funcionamiento de un densímetro de tubo vibrante; posteriormente se describirá toda la técnica densitométrica utilizada en este trabajo, así como en que consiste su automatización; se estudiará el método utilizado de calibración del densímetro; y el cálculo de sus incertidumbres. Por último se indicará la bibliografía utilizada.

2.2. Principio de funcionamiento

Existen diferentes métodos para la determinación experimental de la densidad de un fluido bajo presión. Entre ellos cabe destacar el densímetro de tubo vibrante como una técnica relativamente rápida y precisa, basada en la precisión de la frecuencia electrónicamente resonante de un tubo en forma de U lleno con el líquido cuya densidad, ρ , se quiere determinar.

El corazón del sistema utilizado es un densímetro de tubo vibrante comercial Anton Paar DMA HPM. Dentro del módulo DMA HPM está el tubo en forma de U que oscila con dos bobinas acopladas para crear sus vibraciones mecánicas. El sistema electrónico es externo y funciona hasta que el densímetro entra en resonancia con su frecuencia natural, de modo que la amplitud de oscilación no se ve amortiguada por cualquier otro efecto disipativo. La frecuencia del oscilador depende sólo de la fracción del volumen del líquido que se encuentra en la parte vibratoria del tubo. Dado que este volumen de líquido es siempre el mismo, no es necesario hacer mediciones volumétricas adicionales.

El período del tubo vibrante, τ , se mide con una unidad de evaluación mPDS 2000V3 de Anton Paar. Esta unidad de evaluación está conectada por cables coaxiales a la celda de medida convirtiéndose en la parte electrónica del sistema, y su misión es la de excitar al tubo vibrante en dirección perpendicular al plano donde se encuentra hasta obtener la resonancia con su frecuencia natural. La vibración se transmite a la celda de medida a través de una lámina metálica fijada al tubo y esta oscilación se sitúa perpendicular al plano definido por el tubo. A través de su propia unidad de procesamiento, este módulo interpreta cualquier señal de salida de la celda para reproducir el valor del período de oscilación del tubo que contiene la muestra en forma digital.

Un esquema simplificado del comportamiento del tubo puede ser un oscilador sin amortiguación. Según esta analogía, el sistema de vibración presenta una frecuencia de oscilación forzada ω y un desfase ϕ , causando un desplazamiento x que modifica la posición de equilibrio del oscilador. El sistema tiende a recuperar su posición de equilibrio causando así una fuerza igual y opuesta a la causada por el desplazamiento, de modo que la ecuación de movimiento del sistema está dada por:

$$F_o \cos(\omega t + \phi) = -kx + m \frac{dx}{dt^2} \quad (2.1)$$

Donde k es el módulo de elasticidad del sistema.

La solución de la ecuación homogénea para el movimiento armónico simple con frecuencia natural de vibración, $\omega_o^2 = k/m$ (donde m es la masa del sistema), es:

$$x = x_o \cos(\omega_o t + \phi_o) \quad (2.2)$$

Ahora considerando el término no homogéneo, $F_0 \cos(\omega t + \phi)$, la solución se convierte en:

$$x = W \cdot \cos(\omega t) \quad (2.3)$$

El movimiento real es debido a la superposición de las oscilaciones correspondientes a las dos frecuencias ω y ω_0 . Este resultado corresponde al movimiento armónico en el cual la amplitud varía con la frecuencia por la ecuación:

$$W = \frac{F_0/m}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (2.4)$$

La mejor condición para detectar esta vibración es a través de la resonancia, cuando la amplitud se hace máxima o matemáticamente $\omega = \omega_0$. De esta forma la solución forzada a oscilar coincide con un movimiento armónico simple dado en la ecuación (2.2).

Si consideramos ahora la relación $\omega_0^2 = k/m$ (donde m es igual a la masa del tubo de vacío m_0 mas el líquido con densidad ρ que ocupa el volumen de la celda V) y el período τ es el inverso de la frecuencia, tenemos:

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m_0 + \rho V}{k}} \Rightarrow \tau^2 = 4\pi^2 \cdot \frac{V\rho}{k} \quad (2.5)$$

En la resonancia, el período calculado en la fórmula anterior es la vibración de la celda del densímetro que se mide directamente con el módulo DMA 60. Como m_0 y los valores de V permanecen constantes, se observa que el cuadrado del período es linealmente proporcional a la densidad ρ , llegando a la expresión:

$$\rho = \frac{k\tau^2}{4\pi^2 V} - \frac{m_0}{V} \quad (2.6)$$

Generalizando la ecuación matemáticamente se observa que:

$$\rho = A \cdot \tau^2 - B \quad (2.7)$$

Definiendo los parámetros A y B (independientes ambos del líquido considerado), se obtiene:

$$A = \frac{k}{4\pi^2 V} \quad B = \frac{m_0}{V} \quad (2.8)$$

Finalmente podemos escribir la relación entre la densidad y el período como:

$$\rho(T, p) = A(T, p) \cdot \tau^2(T, p) - B(T, p) \quad (2.9)$$

Por lo tanto, la determinación de la densidad de un fluido a partir del período de resonancia se hace fácilmente conociendo los parámetros A y B. Esto conlleva la necesidad de calibrar el densímetro, que consiste en medir el período de vibración de dos sustancias con densidades conocidas, para determinar las constantes A y B para cada una de las condiciones de presión y temperatura. Denominando estos dos líquidos 1 y 2, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} \rho_1 = A \cdot \tau_1^2 - B \\ \rho_2 = A \cdot \tau_2^2 - B \end{cases} \quad (2.10)$$

Resolviendo el sistema anterior creado por A y B se obtienen las siguientes expresiones:

$$A \frac{\rho_1 - \rho_2}{\tau_1^2 - \tau_2^2} \quad B = A \cdot \tau_2^2 - \rho_2 \quad (2.11)$$

Con los valores calculados de A y B, y el uso de la ecuación (2.9), se puede determinar la densidad de cualquier líquido puro o una mezcla de interés, bajo las mismas condiciones de temperatura, T , y presión, p , que se han obtenido las constantes A y B. El detalle de la calibración radica en la buena elección de los fluidos 1 y 2. Deberán ser sustancias muy estables y de densidad perfectamente conocida, ya que es un dato esencial para la exactitud de las medidas posteriores, con una gran influencia en la incertidumbre de la medida, como se desarrollará en el último epígrafe de este capítulo.

En el caso del presente trabajo, las medidas densitométricas se han realizado en un rango de temperaturas de (273.15-413.15) K, y presiones hasta 140 MPa. Por tanto, los materiales de referencia más adecuados para realizar esta calibración han sido el agua, para temperaturas por debajo de su punto de ebullición a todas las presiones y el dodecano para temperaturas superiores a 373 K a bajas presiones. El vacío se ha utilizado como segunda referencia a todas las temperaturas, como se expondrá posteriormente.

2.3. Descripción del equipo

La celda de medida de un densímetro de tubo vibrante es la parte fundamental de un conjunto al que llamamos equipo pVT . Adicionalmente hay una estructura periférica que permite el llenado, vaciado y limpieza de la celda, y finalmente el control y las medidas de presión y de temperatura. El corazón del sistema es un densímetro de tubo vibrante comercial Anton Paar DMA HPM, pero la técnica experimental completa requiere la construcción y puesta en marcha de varios equipos auxiliares. En su configuración actual el rango de operación del módulo de DMA HPM en densidad es de (0 a 3000) $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ en un intervalo de temperatura (273.15 a 428.15) K y de presiones hasta 140 MPa. En la Figura 2.1, se presenta el esquema del montaje experimental del equipo.

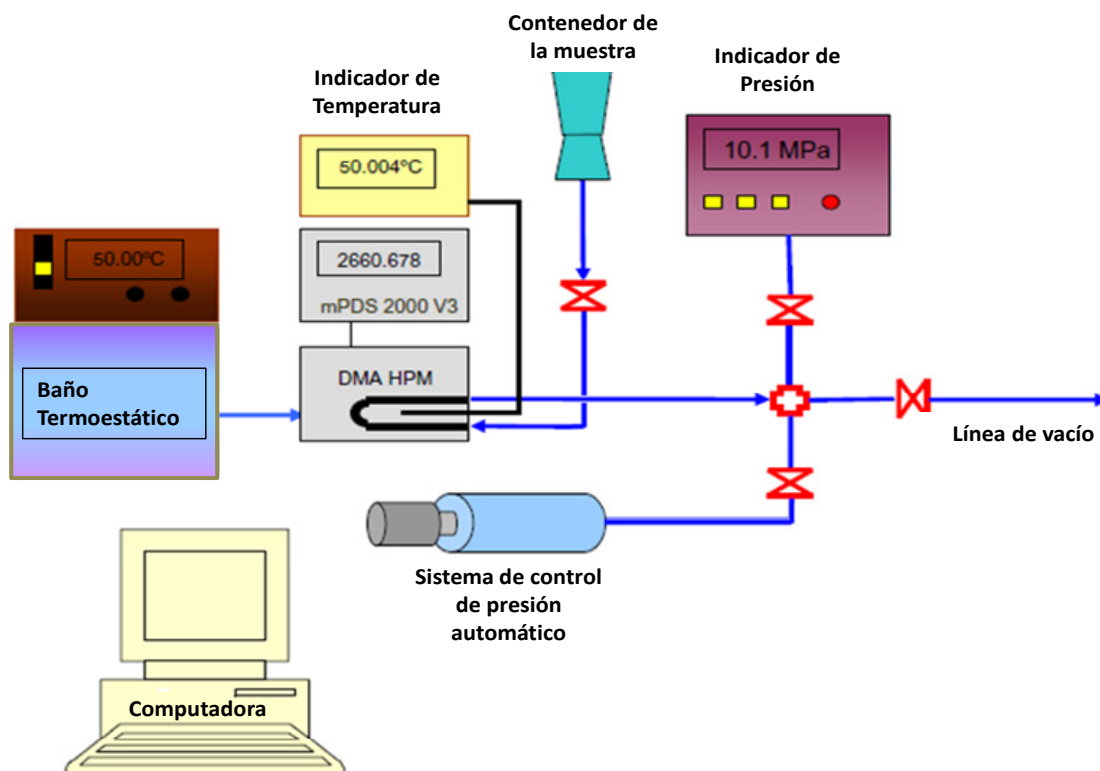


Figura 2.1. Esquema del montaje experimental del densímetro de tubo vibrante.

Excepto por el procedimiento de llenado y la limpieza del equipo, el sistema de control (temperatura, presión y período) y la adquisición de datos es realizada automáticamente en una computadora a través de un programa desarrollado en lenguaje de Agilent VEE.

2.3.1. Celda de Medida

El módulo HPM DMA consiste en dos unidades. La primera unidad es la parte mecánica conformada por un oscilador de forma de U, hecho de Hastelloy C-276. Este oscilador está dispuesto en el centro de un cilindro de doble pared y este conjunto es la celda de medida del densímetro. El espacio entre el oscilador y la pared del cilindro se llena con un gas de baja densidad y alta conductividad térmica, para no causar la amortiguación de las oscilaciones. Además se facilita el equilibrio térmico con el líquido de un termostato que fluye alrededor del cilindro y que contiene la muestra a través de la doble pared. La segunda unidad, conectada mediante cables coaxiales a la celda de medida, es la parte electrónica. Los cables coaxiales proporcionan la excitación electrónica para el oscilador a través de dos bobinas y un circuito electrónico que mantiene una amplitud constante. A través de su propia unidad de procesamiento, este módulo interpreta cualquier señal de salida de la celda de medida para reproducir el valor del período de oscilación del tubo que contiene la muestra bajo estudio. En la Figura 2.2 se muestran las distintas partes descritas de la celda de medida. La unidad de evaluación mPDS 2000V3 (medidor de frecuencia) mide el período de vibración del tubo τ , con una incertidumbre de $1 \cdot 10^{-6} \mu\text{s}$, siendo los períodos de alrededor de $2.6 \mu\text{s}$.

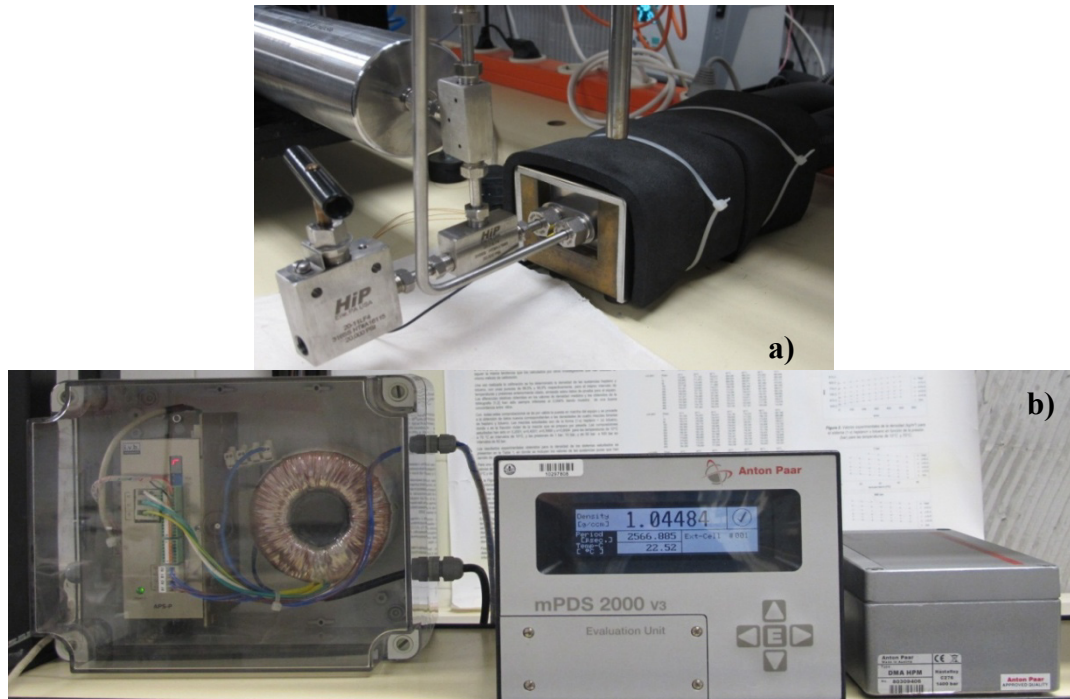


Figura 2.2. Módulo DMA HPM integrado por a) el tubo en forma de U vibrante y b) su parte electrónica junto con el medidor de frecuencia o unidad de evaluación mPDS 2000V3.

2.3.2. Sistema Termostático



Figura 2.3. Termómetro Pt 100. Se encuentra alojado en el módulo DMA HPM

La temperatura del tubo vibrante se controla mediante un baño Julabo F25-HE externo que trabaja en un rango de temperatura de (248.15 a 473.15)K con una estabilidad de ± 0.01 K y una resolución de 0.01 K. Dicho equipo termostatiza la celda de medida mediante la circulación de un fluido de silicona en el revestimiento de éste. Los tubos de silicona están protegidos por un circuito de espuma aislante térmica. La temperatura se determina con un sensor Pt100 insertado en una cavidad de la unidad DMA HPM (Ver Figura 2.3). Esta sonda ha sido calibrada en el laboratorio acreditado para temperatura TERMOCAL, y es comparada con dos sondas calibradas PRT25 Ω para obtener una incertidumbre en la medición de la temperatura de 0.02 K ($k = 2$).

2.3.3. Sistema de control de presión

Para presurizar la línea del sistema que contiene el fluido de medición se utiliza un generador de la presión automático HiP 68-5.75-15. El generador de presión o pistón del volumen variable es impulsado por un motor paso a paso tipo ACP + D 6530-R211 donde el fluido del circuito hidráulico es el mismo al que se le desea medir la densidad. El generador de presión tiene dos relés: uno de final de carrera y otro de comienzo de la carrera, dispuestos como un sistema de seguridad como se muestra en la Figura 2.4.



Figura 2.4. Generador de presión automático junto con el motor paso a paso.

El sensor de presión de este sistema es un sensor DRUCK DPI 104 el cual es un manómetro digital controlador por microprocesador que combina precisión y funcionalidad en un paquete compacto, sólido y fácil de usar, con una resolución de 0.1 MPa a lo largo de su rango de medición (0.1 a 140 MPa) que se conecta directamente al ordenador para la adquisición de datos. El sensor fue calibrado con una incertidumbre de $\pm 0.05\%$ ($k = 2$) en el propio laboratorio y es trazable a patrones nacionales.

Todas las tuberías necesarias para el circuito de presión utilizada son de alta presión HiP de $\frac{1}{4}$ " de diámetro nominal. Las válvulas son todas de aguja HiP para alta presión, con conexiones a tubo $\frac{1}{4}$ ".

2.3.4. Sistema de llenado

El llenado se realiza por succión mediante vacío en el circuito de presión, frente a la presión atmosférica en la muestra. Para ello se utiliza una válvula HiP de aguja de alta presión, una sección de tubo HiP $\frac{1}{4}$ " y un embudo de decantación Pirex, como se observa en la Figura 2.5. Este tubo se rosca a la válvula en un extremo, ajustando el embudo en el otro extremo mediante una sección de tubo de teflón. Se describirá en la siguiente sección el procedimiento de purga de aire utilizado durante las medidas.



Figura 2.5. Sistema de llenado junto con el sensor de presión DRUCK DPI 104.

2.3.5. Sistema de limpieza y vacío

Una válvula de aguja HiP permite aislar y conectar el circuito de presión a una línea de vacío que incluye un vacuómetro Leybold Vakuum Thermovac, una trampa fría de nitrógeno líquido y una bomba rotativa de vacío Leybold Trivac (Figura 2.6). El sistema permite alcanzar un vacío típico de 2.4 Pa. Existen dos válvulas adicionales en la zona de la bomba rotativa: una puede aislar la trampa fría del tubo de vacío y el circuito de medida además de permitir escalonar en etapas el proceso de evacuación de todo el sistema; mientras que la segunda posibilita el aislamiento del vacuómetro con respecto a la línea de vacío. Se evita de esta manera riesgos de contaminación por aceite de lubricación de la propia bomba.

Para evitar la contaminación por aire antes de realizar la medida en el sistema, se deja pasar por medio de la válvula de llenado sólo unos pocos mililitros de fluido al circuito de presión, asegurándose que la válvula de aguja HiP que aísla la línea de vacío esté cerrada. Luego, se abre la línea de vacío para que la bomba rotativa extraiga el líquido que hemos dejado pasar anteriormente y se deja abierta hasta que el valor del vacío sea el típico, asegurándose de esta forma que en el sistema sólo exista el vacío que se genera.

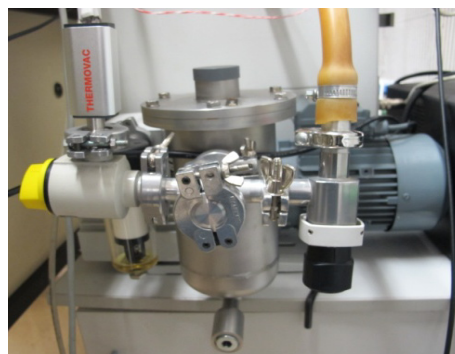


Figura 2.6. Sistema de limpieza y vacío visto desde arriba y desde enfrente.

2.4. Procedimiento de medida

Para la determinación de los valores experimentales de cada sistema a diferentes concentraciones y temperaturas, se desgasificaron todos los líquidos usados que previamente se almacenaron en ausencia de luz y sin contacto con el aire. La desgasificación se realizó mediante un baño de ultrasonidos, marca Branson, modelo DTH-3210, con una frecuencia de 47 kHz, y una potencia de 335 W, siempre inmediatamente antes del proceso de llenado y medida.

Para cada sistema binario, se midieron las densidades de los productos puros y de sus mezclas a diversas concentraciones. Las mezclas se prepararon previamente por pesada y se realizaron en viales de vidrio herméticamente cerrados a fin de evitar la evaporación. Para determinar la masa se ha utilizado una balanza Sartorius modelo 224-S, con resolución de 10^{-4} g, obteniéndose con una incertidumbre estimada en la composición de la mezcla en fracción molar de ± 0.0005 . Considerando el volumen total de todo el circuito de presión (menor de 35 cm^3) y el proceso de llenado, se prepararon muestras de alrededor de 40 cm^3 .

La introducción del fluido en el circuito de presión se realiza mediante succión, por lo que en primer lugar es necesario evacuar el circuito de presión mediante la línea de vacío. El tiempo empleado en la evacuación del sistema para la posterior carga del fluido se sitúa entre las dos y tres horas.

Logrado el vacío necesario e inmediatamente después del desgasificado, se procede a la introducción del fluido, que se encuentra en un vial herméticamente cerrado. Un embudo de decantación acoplado a una válvula de aguja permitirá esta introducción. A continuación se purga el aire que queda en la válvula y en el tubo saliente de ésta tal y como se describió en la sección de limpieza y vacío, teniendo en cuenta que si se deja pasar una mínima cantidad del líquido para luego evacuar con la línea de vacío, el proceso de espera para la obtención del vacío típico no llevará más de 2 minutos. Aislada la línea de vacío, introducimos todo el líquido que el sistema permita por succión sin más que abrir la válvula de llenado. El volumen introducido depende de la posición del pistón en el volumen variable o generador de presión. En todos los casos medidos en este trabajo, ha bastado menos de la mitad del recorrido de este pistón para alcanzar la presión máxima deseada (140 MPa) para todas las isotermas.

Un programa de control escrito en lenguaje Agilent VEE controla todo el proceso de medida mediante tres lazos de control jerárquicamente en serie, que son el lazo de temperatura, el de presión, y por último el del período, respectivamente. Se muestra en detalle su diagrama de flujo en la Figura 2.7. Comenzado el programa, este solicita al operador que introduzca el nombre del fichero Excel en el que desea que sean guardados los datos; también demanda que se introduzca los puntos en temperatura y presión en los que se desea medir la densidad. El programa ordena al baño termoestático

que controle la temperatura del densímetro mediante su sonda externa Pt100 inserta en éste a la temperatura deseada. La temperatura se registra mediante un bucle de medida hasta que se alcance una condición de estabilidad.

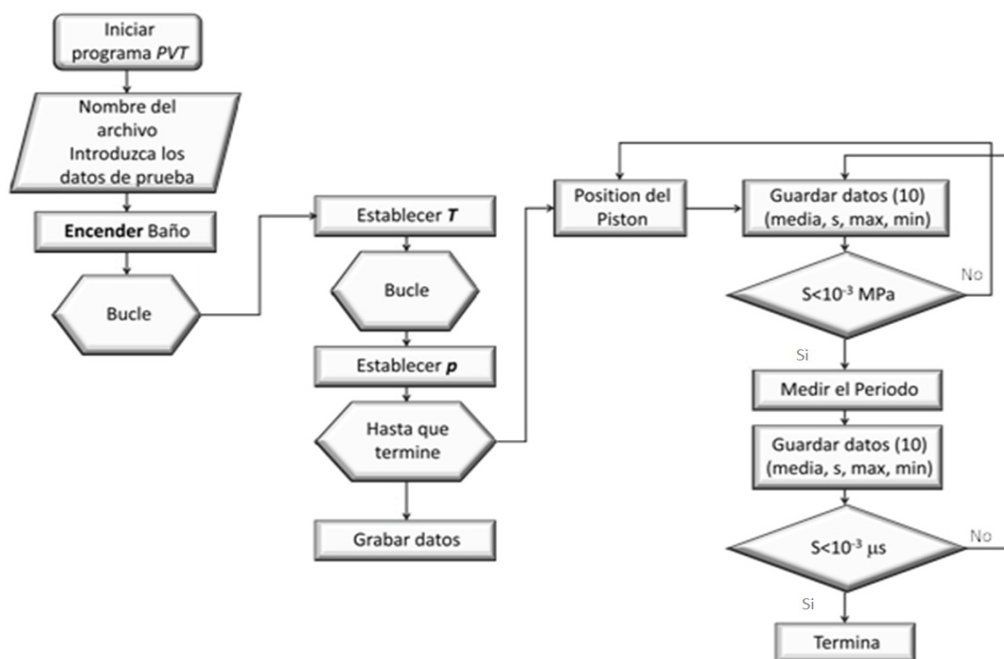


Figura 2.7. Diagrama de flujo del programa de control del equipo pVTx. Desviación estándar s . (Vega Maza 2009)

El pistón del generador de presión se controla vía programa mediante una estrategia de control todo-nada con zona muerta y control adaptativo de la reductora, lo que permite ajustar el avance del pistón por ángulo de giro del motor paso a paso en función de la compresibilidad del fluido y presión a la que se encuentra. El lazo se cierra con la medida de la presión requerida mediante el Druck 104. El criterio de estabilidad en este lazo de presión se establece disminuyendo la desviación estándar de las diez últimas medidas en presión. Comienza entonces el lazo de medida del período del densímetro, comprobando simultáneamente la estabilidad en presión. Cuando la desviación estándar, s , de las diez últimas medidas en período es menor que $1 \cdot 10^{-3} \mu s$ del valor medio, todos los datos que monitorizan el equipo, fundamentalmente este período, son grabados en el fichero Excel abierto al comienzo del programa. Registrado éste, el programa salta al siguiente punto en presión para esa isoterma, o comienza una nueva isoterma si ha finalizado el barrido en presión de la anterior, siguiendo el mismo esquema de control y adquisición de datos descrito anteriormente.

Al finalizar toda una serie de medidas se vacía el líquido a ambiente, mediante dos carreras completas del pistón, evacuando el fluido a través de la válvula de la línea de vacío previa desconexión de ésta. Rellena la trampa fría situada entre la bomba rotativa de vacío y la correspondiente línea, evacuaremos todo el dispositivo hasta que la medida tenga un entorno de 2 Pa. Finalizado el proceso de limpieza, el equipo estará preparado para realizar una nueva serie de medidas.

2.5. Calibración del densímetro

Como se ha dicho anteriormente, la elección de estas sustancias de referencia es trascendente ya que fijan el intervalo dentro del cual podremos realizar las medidas y limitan la incertidumbre de los datos finales.

Dado el rango de temperaturas y presiones en el que se desarrolla este trabajo, las referencias utilizadas para el calibrado son agua y vacío, siguiendo el procedimiento descrito por Lagourette et al. (Lagourette et al. 1992); con la excepción de que a mayor temperatura, se usa el dodecano en sustitución del agua a presiones bajas donde este está en fase vapor. Según Lagourette, el coeficiente independiente en la ecuación que define la relación entre la densidad y el período de oscilación (ecuación 2.9), el coeficiente $B(T,p)$, solamente varía significativamente con p ; mientras que se adjudica al parámetro $A(T)$, una función que depende sólo de la temperatura.

En la Figura 2.8 mostramos el cociente $A(T)/B(T,p)$ frente a la presión, y $A(T)$ frente a la temperatura en la Figura 2.9. Ambas se obtienen de los datos de calibrado realizados en agua, dodecano y vacío para este trabajo. Claramente se aprecia que $A(T)/B(T,p)$ varía muy ligeramente con p y que $A(T)$ decrece linealmente con T . Ambos comportamientos repiten tendencias halladas tanto por Lagourette et al. (Lagourette et al. 1992), como Lee et al. (Lee et al. 1999), y Lugo (Lugo Latas 2002).

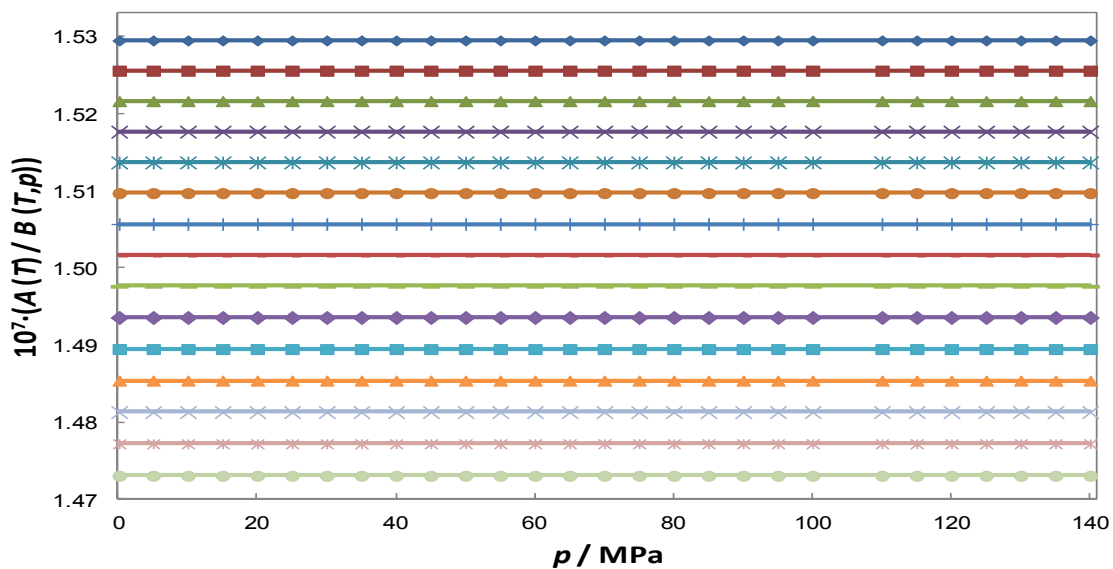


Figura 2.8. Cociente de los parámetros característicos $A(T)/B(T,p)$ de calibración del tubo vibrante frente a la presión. (◆) 273.15 K; (■) 283.15 K; (▲) 293.15 K; (×) 303.15 K; (✱) 313.15 K; (●) 323.15 K; (+) 333.15 K; (-) 343.15 K; (—) 353.15 K; (◆) 363.15 K; (■) 373.15 K; (▲) 383.15 K; (×) 393.15 K; (✱) 403.15 K; (●) 413.15 K.

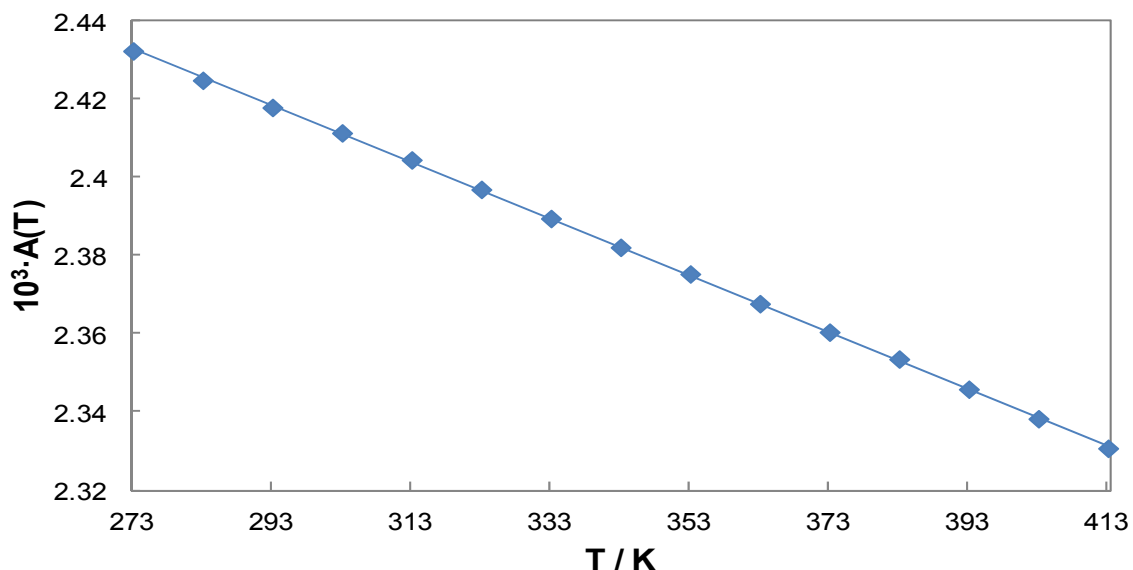


Figura 2.9. Parámetro característico de calibración del tubo vibrante $A(T)$ frente a la temperatura.

De este modo el comportamiento volumétrico de un fluido con p y T se puede conocer con la utilización de dos sustancias de referencia y con la medida del período de vibración de la celda bajo vacío, a diferentes temperaturas.. Teniendo en consideración todo lo expuesto, y recordando las ecuaciones (2.10) y (2.11), resulta sencillo concluir que:

$$\rho(T, p) = \rho_f(T, p) + \frac{\rho_f(T, 0.1MPa)}{\tau_f(T, 0.1MPa) - \tau_v^2(T)} [\tau^2(T, p) - \tau_f^2(T, p)] \quad (2.12)$$

donde $\rho_f(T, p)$ es la densidad del agua o del dodecano a la misma temperatura T y presión p del fluido contenido en la celda y $\rho_f(T, 0,1)$ es la densidad a la misma temperatura T y a presión atmosférica. $\tau_f(T, p)$ y $\tau_f(T, 0,1)$ son los períodos experimentales del fluido de referencia a las condiciones mencionadas y $\tau_v(T)$ es el período experimental a la temperatura T del tubo vibrante a vacío.

Como conclusión, se ha calibrado el densímetro según el método de Lagourette et al. en todos aquellos puntos de temperatura y presión donde posteriormente se han obtenido las densidades objetivo de este trabajo. Los fluidos de referencia utilizados han sido agua, dodecano y vacío. Las densidades del agua fueron obtenidas según la ecuación de estado de Wagner y Pruss (Wagner and Pruss 2002), mientras que las del dodecano fueron obtenidas de Lemmon y Huber (Lemmon and Huber 2004). Los dos parámetros de calibración son:


$$A(T) = \frac{\rho_f(T, 0.1MPa)}{\tau_f^2(T, 0.1MPa) - \tau_v^2(T)} \quad (2.13)$$

$$B(T, p) = \frac{\rho_f(T, 0.1MPa)}{\tau_f^2(T, 0.1MPa) - \tau_v^2(T)} [\tau_f^2(T, p)] - \rho_f(T, p) \quad (2.14)$$

2.6. Incertidumbre en la medida

El cálculo de la incertidumbre se ha realizado de acuerdo al documento EA-4/02, que es la guía para el cálculo de incertidumbres de medida del Buro Internacional de Pesas y Medidas (BIPM), Comisión Electrónica Internacional (IEC), Federación Internacional de Química Clínica y Laboratorios Medicos (FICC), Organización Internacional de Normalización (ISO), Union Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), Organización Internacional de Metrología Legal (OIML), Organización Internacional de Normalización (ISO), Union Internacional de Física Pura y Aplicada (IUPAC) (European Cooperation for accreditation 1999).


Las ecuaciones base en su cálculo son la (2.12), que establece una relación entre la densidad y el período de oscilación de la celda de medida, a través de dos parámetros de calibración, definidas en las ecuaciones (2.13) y (2.14). La ley de propagación de incertidumbres aplicada en base a estas expresiones permite calcular la incertidumbre en ambas constantes, así como la incertidumbre de la densidad, de la siguiente manera:

 Para el coeficiente $A(T)$ descrito anteriormente en la ecuación (2.13), la incertidumbre expandida ($k=2$) es:

$$U(A(T)) = 2 \left[\left(\frac{\partial A(T)}{\partial \rho_f} \right)^2 u(\rho_f)^2 + \left(\frac{\partial A(T)}{\partial \tau_f} \right)^2 u(\tau_f)^2 + \left(\frac{\partial A(T)}{\partial \tau_v} \right)^2 u(\tau_v)^2 \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

$$U(A(T)) = 2 \left[\left(\frac{A(T)}{\rho_f} \right)^2 u(\rho_f)^2 + \left(\frac{-2A^2(T)\tau_f}{\rho_f} \right)^2 u(\tau_f)^2 + \left(\frac{2A^2(T)\tau_0}{\rho_f} \right)^2 u(\tau_0)^2 \right]^{1/2} \quad (2.18)$$

En donde ρ_f y τ_f están evaluados en $(T, 0.1 \text{ MPa})$.

 Para el coeficiente $B(T, p)$ descrito en la ecuación (2.14), la incertidumbre expandida ($k=2$) es:

$$U(B(T, p)) = 2 \left[\left(\frac{\partial B(T, p)}{\partial \rho_w} \right)^2 u(\rho_w)^2 + \left(\frac{\partial B(T, p)}{\partial \tau_w} \right)^2 u(\tau_w)^2 + \left(\frac{\partial B(T, p)}{\partial \tau_v} \right)^2 u(\tau_v)^2 \right]^{1/2} \quad (2.19)$$

En donde:

$$\frac{\partial B(T, p)}{\partial \rho_w} = \frac{A(T) \cdot \tau_w(T, p)}{\rho_w(T, 0.1 \text{ MPa})} - 1 \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial B(T, p)}{\partial \tau_w} = 2A(T)\tau_w(T, p) \left[1 - \frac{A(T)\tau_w(T, 0.1 \text{ MPa}) \cdot \tau_w(T, p)}{\rho_w(T, 0.1 \text{ MPa})} \right] \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial B(T, p)}{\partial \tau_0} = 2 \frac{\tau_0(T)A^2(T)}{\rho_w(T, 0.1 \text{ MPa})} \tau_w^2(T, p) \quad (2.22)$$

La incertidumbre expandida (k=2) de la densidad se calcula de la siguiente manera:

$$U(\rho(T, p)) = 2 \left[\left(\frac{\partial \rho(T, p)}{\partial A(T)} \right)^2 u(A(T))^2 + \left(\frac{\partial \rho(T, p)}{\partial \tau(T, p)} \right)^2 u(\tau(T, p))^2 + \left(\frac{\partial \rho(T, p)}{\partial B(T, p)} \right)^2 u(B(T, p))^2 \right]^{1/2} \quad (2.23)$$

$$U(\rho(T, p)) = 2 \left[(\tau^2(T, p))^2 u(A(T))^2 + (2A(T)\tau(T, p))^2 u(\tau(T, p))^2 + u^2(B(T, p)) \right]^{1/2} \quad (2.24)$$

En base a estos cálculos, en la Tabla 2.1 y Tabla 2.2 pueden estudiarse las incertidumbres asociadas a los parámetros de calibración a diferentes intervalos de temperaturas.

Tabla 2.1. Cálculo de la incertidumbre asociada a los dos parámetros de calibración en el intervalo de temperaturas (273.15-263.15) K y presiones 0.1-140 MPa, conforme a la EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999)

		Unidad	Estimación	Divisor	u(x) (kg·m ⁻³)
u(ρ _r)	Referencia material	kg·m ⁻³	0.01	√3	0.006
u(τ)	Repetibilidad	μs	5·10 ⁻⁴	1	7.5·10 ⁻³
	Resolución		1·10 ⁻³	2√3	
u(T)	Calibración	K	0.020	2	0.0025
	Repetibilidad		0.005	1	
	Resolución		0.010	2√3	
u(p)	Calibración	MPa	0.02	2	0.014
	Repetibilidad		0.01	1	
	Resolución		0.01	2√3	
U(A(T))		kg·m ⁻³ ·μs ⁻²		(k=2)	7·10 ⁻⁸
U(B(T,p))		kg·m ⁻³		(k=2)	0.5

Tabla 2.2. Cálculo de la incertidumbre asociada a los dos parámetros de calibración en el intervalo de temperaturas (373.15-413.15) K a presión ambiente, conforme a la EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999)

		Unidad	Estimación	Divisor	u(x) (kg·m ⁻³)
u(ρ _r)	Referencia material	kg·m ⁻³	0.1	√3	0.060
u(T)	Repetibilidad	μs	5·10 ⁻³	1	2.5·10 ⁻³
	Resolución		1·10 ⁻²	2√3	
u(p)	Calibración	K	0.020	2	0.014
	Repetibilidad		0.010	1	
	Resolución		0.010	2√3	
u(τ)	Repetibilidad	MPa	5·10 ⁻⁴	1	7.5·10 ⁻³
	Resolución		1·10 ⁻³	2√3	
U(A(T))		kg·m ⁻³ ·μs ⁻²		(k=2)	3·10 ⁻⁷
U(B(T,p))		kg·m ⁻³		(k=2)	5

En la Tabla 2.3 y Tabla 2.4 se refleja la incertidumbre asociada con la medida de la densidad a diferentes rangos de temperatura. La incertidumbre expandida con factor de cobertura k igual a 2 (nivel de confianza del 95% distribución normal) en la medida de la densidad es $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para temperaturas menores a 373.15 K y de $5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para temperaturas mayores a ésta, a presión ambiente (Segovia et al. 2009).

Tabla 2.3. Cálculo de la incertidumbre asociada a la densidad experimental usando EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999) y Tabla 2.1 en el intervalo de temperaturas (273.15-373.15) K y presiones 0.1-140 MPa.

		Unidad	Estimación	Divisor	$u(x) \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
$u(\rho_f)$	Referencia material	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.01	$\sqrt{3}$	0.006
$u(\tau)$	Repetibilidad	μs	$5\cdot 10^{-4}$	1	$7.5\cdot 10^{-3}$
	Resolución		$1\cdot 10^{-3}$	$2\sqrt{3}$	
$u(T)$	Calibración	K	0.020	2	0.0025
	Repetibilidad		0.005	1	
	Resolución		0.010	$2\sqrt{3}$	
$u(p)$	Calibración	MPa	0.02	2	0.014
	Repetibilidad		0.01	1	
	Resolución		0.01	$2\sqrt{3}$	
$U(A(T))$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\mu\text{s}^{-2}$		$7\cdot 10^{-8}$	2	0.25
$U(B(T,p))$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		0.5	2	0.25
$u(\rho)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		1	0.35
$U(\rho)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		($k=2$)	0.70
$U(\rho)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3} / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$		($k=2$)	$8\cdot 10^{-4}$

Tabla 2.4. Cálculo de la incertidumbre asociada a la densidad experimental usando EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999) y Tabla 2.2 en el intervalo de temperaturas (373.15-413.15) K a presión ambiente.

		Unidad	Estimación	Divisor	$u(x) \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
$u(\rho_f)$	Referencia material	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.01	$\sqrt{3}$	0.006
$u(\tau)$	Repetibilidad	μs	$5\cdot 10^{-4}$	1	$7.5\cdot 10^{-3}$
	Resolución		$1\cdot 10^{-3}$	$2\sqrt{3}$	
$u(T)$	Calibración	K	0.020	2	0.0025
	Repetibilidad		0.005	1	
	Resolución		0.010	$2\sqrt{3}$	
$u(p)$	Calibración	MPa	0.02	2	0.014
	Repetibilidad		0.01	1	
	Resolución		0.01	$2\sqrt{3}$	
$u(A(T))$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\mu\text{s}^{-2}$		$7\cdot 10^{-8}$	2	1.20
$u(B(T,p))$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		0.5	2	2.40
$u(\rho)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		1	2.70
$U(\rho)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		($k=2$)	5.00
$U(\rho)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3} / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$		($k=2$)	$9\cdot 10^{-3}$

Como se deduce en la Tabla 2.4, la mayor contribución a esta incertidumbre proviene del procedimiento de calibración a través de la incertidumbre de ambas constantes $A(T)$ y $B(T, p)$. Sólo disponiendo de buenos datos de densidad de fluidos de referencia puede verse reducida la incertidumbre en la medida (Fehlauer and Wolf 2006). Así, si el fluido de referencia utilizado hubiese tenido una incertidumbre en su valor de densidad diez veces superior, la incertidumbre final de la densidad medida sería de $3.4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Precisamente esta es una de las principales motivaciones para disponer de buenas medidas de densidad en diferentes rangos de temperatura y presión.

2.7. Referencias Bibliográficas

- Aguilar Romero, F. Puesta en marcha de una técnica de equilibrio líquido vapor isóbaro e investigación termodinámica de equilibrios binarios y ternarios de aditivos oxigenados en hidrocarburos de sustitución de gasolinas sin plomo. Tesis Doctoral, Universidad de Burgos, 2010.
- Alaoui, F. E. M. H. Investigación experimental de propiedades termodinámicas de entalpía de mezcla y densidad en sistemas multicomponentes de aditivos oxigenados e hidrocarburos en biocombustibles de bajo impacto ambiental. Tesis Doctoral, Universidad de Burgos, 2011.
- Barman, B. N. and Rahim, Z. Magnetic float densimeter for wide range density measurements. *Review of Scientific Instruments* 48, no. 12 (1977): 1695-1698.
- Boned, C., Moha-Ouchane, M., Allal, A. and Benseddik, M. Viscosity and density at high pressures in an associative ternary. *International Journal of Thermophysics* 19, no. 5 (1998): 1325-1341.
- Bouchot, C. and Richon, D. An enhanced method to calibrate vibrating tube densimeters. *Fluid Phase Equilibria* 191, no. 1-2 (2001): 189-208.
- Case, F., Chaka, A., Friend, D. G., Frurip, D., Golab, J., Gordon, P., Johnson, R., Kolar, P., Moore, J., Mountain, R. D., Olson, J., Ross, R. and Schiller, M. The second industrial fluid properties simulation challenge. *Fluid Phase Equilibria* 236, no. 1-2 (2005): 1-14.
- Case, F., Chaka, A., Friend, D. G., Frurip, D., Golab, J., Johnson, R., Moore, J., Mountain, R. D., Olson, J., Schiller, M. and Storer, J. The first industrial fluid properties simulation challenge. *Fluid Phase Equilibria* 217, no. 1 (2004): 1-10.
- Case, F. H., Brennan, J., Chaka, A., Dobbs, K. D., Friend, D. G., Frurip, D., Gordon, P. A., Moore, J., Mountain, R. D., Olson, J., Ross, R. B., Schiller, M. and Shen, V. K. The third industrial fluid properties simulation challenge. *Fluid Phase Equilibria* 260, no. 2 (2007): 153-163.
- Crespo Colin, A., Cancho, S. M., Rubio, R. G. and Compostizo, A. Equation of state of aqueous polymer systems: Poly(propylene glycol) + water. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1, no. 2 (1999): 319-322.
- Crovetto, R. and Wood, R. H. New detection method for determining phase boundaries. *Fluid Phase Equilibria* 65, no. C (1991): 253-261.

- Defibaugh, D. R. and Moldover, M. R. Compressed and saturated liquid densities for 18 halogenated organic compounds. *Journal of Chemical and Engineering Data* 42, no. 1 (1997): 160-168.
- Defibaugh, D. R. and Morrison, G. Compressed liquid densities and saturation densities of chlorodifluoromethane (R22). *Journal of Chemical and Engineering Data* 37, no. 1 (1992): 107-110.
- Döhrn, R. and Pfohl, O. Thermophysical properties - Industrial directions. *Fluid Phase Equilibria* 194 - 197, (2002): 15-29.
- European Cooperation for accreditation. Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, EA-4/02, 1999.
- Fandiño Torres, O. Propiedades Termofísicas de lubricantes tipo Éster: Densidad y solubilidad del CO₂. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 2009.
- Fehlauer, H. and Wolf, H. Compressibility measurements using an oscillation-type density meter. *Measurement Science and Technology* 17, no. 10 (2006): 2593-2596.
- Galicia-Luna, L. A., Richon, D. and Renon, H. New loading technique for a vibrating tube densimeter and measurements of liquid densities up to 39.5 MPa for binary and ternary mixtures of the carbon dioxide-methanol-propane system. *Journal of Chemical and Engineering Data* 39, no. 3 (1994): 424-431.
- García, B., Aparicio, S., Alcalde, R., Dávila, M. J. and Leal, J. M. Modeling the *PVT_x* behavior of the n-methylpyrrolidinone/water mixed solvent. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43, no. 12 (2004): 3205-3215.
- Grigor, A. F. and Steele, W. A. Density balance for low temperatures and elevated pressures. *Review of Scientific Instruments* 37, no. 1 (1966): 51-54.
- Hnědkovský, L. and Cibulka, I. An automated vibrating-tube densimeter for measurements of small density differences in dilute aqueous solutions. *International Journal of Thermophysics* 25, no. 4 (2004): 1135-1142.
- Holcomb, C. D. and Outcalt, S. L. A theoretically-based calibration and evaluation procedure for vibrating-tube densimeters. *Fluid Phase Equilibria* 150, no. 151 (1998): 815-827.

- Ihmels, E. C. and Gmehling, J. Densities of toluene, carbon dioxide, carbonyl sulfide, and hydrogen sulfide over a wide temperature and pressure range in the sub- and supercritical state. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40, no. 20 (2001): 4470-4477.
- Ihmels, E. C., Ufderhaar, C. A., Rarey, J. and Gmeliling, J. Computer-controlled vibrating tube densimeter for liquid density measurement in a wide temperature and pressure range. *Chemical Engineering and Technology* 23, no. 5 (2000): 409-412.
- Lagourette, B., Boned, C., Saintguirons, H., Xans, P. and Zhou, H. Densimeter calibration method versus temperature and pressure. *Measurement Science & Technology* 3, no. 8 (1992): 699-703.
- Lau, W. R., Hwang, C. A., Brugge, H. B., Iglesias-Silva, G. A., Duarte-Garza, H. A., Rogers, W. J., Hall, K. R., Holste, J. C., Gammon, B. E. and Marsh, K. N. A continuously weighed pycnometer for measuring fluid properties. *Journal of Chemical & Engineering Data* 42, no. 4 (1997): 738-744.
- Lee, M. J., Lo, C. K. and Lin, H. M. PVT measurements for mixtures of 1-octanol with oligomeric poly(ethylene glycol) from 298 K to 338 K and pressures up to 30 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data* 44, no. 6 (1999): 1379-1385.
- Lemmon, E. W. and Huber, M. L. Thermodynamic properties of n-dodecane. *Energy & Fuels* 18, no. 4 (2004): 960-967.
- Lugo Latas, L. Efecto de la presión en las propiedades termodinámicas de sistemas carbonato de dialquilo + alcano o alquilbenceno. Tesis Doctoral, Universidade de Santiago de Compostela, 2002.
- Majer, V., Crovetto, R. and Wood, R. H. A new version of vibrating-tube flow densitometer for measurements at temperatures up to 730 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 23, no. 4 (1991): 333-344.
- Marriott, R. A., Hakin, A. W., Liu, J. L. and Roussel, M. R. Automated statistical analysis of high temperature and pressure vibrating tube densimeter data. *Computers and Chemistry* 23, no. 5 (1999): 487-492.
- Matsuo, S. and Van Hook, A. Isothermal compressibility of C₆H₆, C₆D₆, c-C₆H₁₂, c-C₆D₁₂, and their mixtures from 0.1 to 35 MPa at 288, 298 and 313 K. *Journal of Physical Chemistry* 88, no. 5 (1984): 1032-1040.

- Morrison, G. and Ward, D. K. Thermodynamic properties of two alternative refrigerants: 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane (R123) and 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a). *Fluid Phase Equilibria* 62, no. 1-2 (1991): 65-86.
- Nakamura, S., Fujiwara, K. and Noguchi, M. PVT properties for 1,1,1-trifluoroethane (R-143a). *Journal of Chemical and Engineering Data* 42, no. 2 (1997): 334-338.
- Niesen, V. G., Van Poolen, L. J., Outcalt, S. L. and Holcomb, C. D. Coexisting densities and vapor pressures of refrigerants R-22, R-134a, and R-124 at 300–395 K. *Fluid Phase Equilibria* 97, no. 0 (1994): 81-95.
- Outcalt, S. L. and McLinden, M. O. Automated densimeter for the rapid characterization of industrial fluids. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46, no. 24 (2007): 8264-8269.
- Palavra, A. M. F., Tavares Cardoso, M. A., Coelho, J. A. P. and Mourato, M. F. B. Density measurements of fluids and their mixtures at high pressure. *Chemical Engineering & Technology* 30, no. 6 (2007): 689-694.
- Picker, P., Tremblay, E. and Jolicoeur, C. A high-precision digital readout flow densimeter for liquids. *Journal of Solution Chemistry* 3, no. 5 (1974): 377-384.
- Segovia, J. J., Fandiño, O., López, E. R., Lugo, L., Martín, M. C. and Fernández, J. Automated densimetric system: Measurements and uncertainties for compressed fluids. *Journal of Chemical Thermodynamics* 41, no. 5 (2009): 632-638.
- Sousa, A. T., Fialho, P. S., de Castro, C. A. N., Tufeu, R. and Le Neindre, B. Density of HCFC 142b and of its mixture with HCFC 22. *Fluid Phase Equilibria* 80, no. C (1992): 213-225.
- Ström, K. H. U. and Grén, U. B. Liquid molar volumes of CH₂FCF₃, CH₃CClF₂, and CH₃CHF₂ and the mixtures CHF₂Cl + CH₃CClF₂ and CHF₂Cl + CH₃CHF₂. *Journal of Chemical and Engineering Data* 38, no. 1 (1993): 18-22.
- Troncoso, J., Bessières, D., Cerdeiriña, C. A., Carballo, E. and Romani, L. Automated measuring device of (p , ρ , T) data: Application to the 1-hexanol+n-hexane system. *Fluid Phase Equilibria* 208, no. 1-2 (2003): 141-154.
- Ulbig, P., Bubolz, M., Kornek, C. and Schulz, S. Excess volumes of binary mixtures containing diisopropyl ether + 1-butanol or diisopropyl ether + diethyl ketone and ethanol + heptane at high pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data* 42, no. 3 (1997): 449-452.

- Vega Maza, D. Thermodynamic characterization of new generation liquid fuels with renewable components using a new high pressure isobaric calorimeter and volumetric measurements. PhD. Thesis, Universidad de Valladolid, 2009.
- Wagner, W. and Kleinrahm, R. Densimeters for very accurate density measurements of fluids over large ranges of temperature, pressure, and density. *Metrologia* 41, no. 2 (2004): S24-S39.
- Wagner, W., Kleinrahm, R., Lösch, H. W., Watson, J. T. R., Majer, V., Padua, A. A., Woolf, L. A., Holstte, J. C., Palavra, A. M. F., Fujii, K. and J.W., S. Measurements of the thermodynamic properties of single phases. *Elsevier* VI, (2003).
- Wagner, W. and Pruss, A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 31, no. 2 (2002): 387-535.
- Wakeham, W. A., Assael, M. A., Atkinson, J. K., Bilek, J., Fareleira, J. M. N. A., Fitt, A. D., Goodwin, A. R. H. and Oliveira, C. M. B. P. Thermophysical property measurements: The journey from accuracy to fitness for purpose. *International Journal of Thermophysics* 28, no. 2 (2007): 372-416.
- Westwood, B. M. and Kabadi, V. N. A novel pycnometer for density measurements of liquids at elevated temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 35, no. 12 (2003): 1965-1974.

CAPÍTULO 3.


RESULTADOS OBTENIDOS DE LA DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE DENSIDADES A ALTAS PRESIONES


3.1	Introducción.....	43
3.2	Ajuste de los datos.....	45
3.3	Compuestos puros	48
3.4	Densidades de los compuestos puros.....	49
3.4.1	Tolueno	49
3.4.2	Ciclohexano.....	50
3.4.3	1-Hexeno	52
3.4.4	Heptano	53
3.4.5	2,2,4 Trimetilpentano (Iso-octano).....	54
3.4.6	1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)	56
3.4.7	1-Butanol.....	57
3.4.8	2-Butanol.....	59
3.5	Mezclas binarias alcohol + hidrocarburo	60
3.6	Densidades de las mezclas binarias	61

3.6.1	1-Butanol + Heptano	61
3.6.2	1-Butanol + 2,2,4 Trimetilpentano (Iso-octano)	69
3.6.3	1-Butanol + 1-Hexeno	77
3.6.4	1-Butanol + Ciclohexano	84
3.6.5	1-Butanol + 1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)	94
3.6.6	2-Butanol + 2,2,4 Trimetilpentano (Iso-octano)	102
3.6.7	2-Butanol + 1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)	110
3.7	Biodiesel y sus mezclas	119
3.8	Densidades de los biodiesel. Mezclas.....	121
3.8.1	Biodiesel-1	121
3.8.2	Biodiesel-2	123
3.8.3	Biodiesel-1 + 1-Butanol	126
3.8.4	Biodiesel-2 + 1-Butanol.....	129
3.9	Discusión de resultados	132
3.10	Referencias bibliográficas	138

3.1 Introducción

Existen dos importantes motivos para tabular las propiedades termodinámicas de mezclas no ideales en función de las propiedades llamadas de exceso:

 Un interés práctico de la ingeniería y en especial de la ingeniería química preocupada por diseñar y mejorar reactores químicos, columnas de destilación y otras operaciones de separación, y de los físicos y químicos interesados por entender las cinéticas de las reacciones que ocurren en disolución.

 Y un interés cualitativo, debido a que la mecánica estadística y sus modelos de soluciones líquidas predicen valores teóricos de las funciones de exceso. Por lo tanto, los valores experimentales precisos de determinadas mezclas reales representativas permiten discriminar, juzgar la validez y utilidad de estas diferentes teorías (Rowlinson and Swinton 1982).

Considerando el ingente número de mezclas posibles, está claro que nunca habrá suficientes datos experimentales para proporcionar una descripción empírica adecuada de las propiedades volumétricas de fluidos mezclados. Sólo se puede avanzar mediante generalizaciones basadas en unos pocos, pero fiables, resultados experimentales, utilizando, en la medida de lo posible, técnicas basadas en nuestro conocimiento teórico del comportamiento molecular (Prausnitz et al. 2000).

La densidad es una propiedad fundamental para los combustibles porque afecta directamente a las características de funcionamiento del motor. Muchas características de rendimiento tales como: el número de cetano y su poder calorífico, están relacionadas con la densidad (Tat and Gerpen 2000). Por otra parte, los sistemas de inyección de combustible diesel miden el combustible por volumen, por lo que los cambios en la densidad influyen en la potencia de salida del motor (Bahadur et al. 1995).

Esta es la razón por la que en este trabajo se han medido con el densímetro de tubo vibrante automatizado descrito en el capítulo anterior, las densidades de ocho compuestos puros, siempre en la región líquida, en un máximo de siete isotermas en el intervalo de (273.15 a 333.15) K, en incrementos de 10 K, y diecinueve presiones en el rango de (0.1 a 140) MPa. El estudio de las mezclas ha comprendido seis mezclas binarias biobutanol-hidrocarburo, dos biodieseles y dos mezclas de estos con biobutanol, en un máximo de trece isotermas en el intervalo de (273.15 a 393.15) K y treinta y ocho presiones en el rango de (0.1 a 140) MPa. Todas estas medidas han sido realizadas en el Laboratorio del grupo de investigación TERMOCAL de la Universidad de Valladolid

De acuerdo a lo mencionado en el Capítulo 1, los fluidos puros medidos corresponden con los hidrocarburos matrices que constituyen una gasolina, los cuales son: parafinas, cicloparafinas, isoparafinas, oleofinas y aromáticos; y con los compuestos oxigenados

que son el 1-Butanol y el 2-Butanol. Todos estos compuestos forman parte de la formulación simplificada de una gasolina y considerando a los compuestos oxigenados de origen renovable, objetivo de este estudio, se han realizado las mediciones con criterios que permitan la modelización termodinámica de dichas gasolinas.

Mención especial merece el ciclohexano y sus mezclas: ya que su punto de fusión normal se encuentra a 279.52 K y la presión a la que solidifica el Ciclohexano a la temperatura a la que se encuentra el transductor de presión (temperatura de la sala, (303 ± 2) K) se encuentra entre los 42 – 45 MPa (Penoncello et al. 1995). En estos casos las densidades han sido medidas siempre en la región líquida donde para la isoterma 293.15 K, no se supera la presión de 20 MPa (el punto de fusión a esta temperatura es de 25 MPa); mientras que para el resto de las isotermas estudiadas, no se supera la presión de los 40 MPa.

De la igual manera, cabe mencionar que se han realizado medidas para la modelización termodinámica en la industria del biodiesel. Para ello, se han usado unos biodiesel de origen renovable producidos principalmente a partir de aceite vegetal usado procedente de Hostelería, Restauración y Catering, los cuales han sido suministrados por la empresa BioCyL.

Estos biodiesel, han sido medidos como el proveedor nos lo ha suministrado, y en una mezcla con uno de los compuestos oxigenados de origen renovable, objetivo de este estudio. Según Rakopoulos et al. (Rakopoulos et al. 2010) y Miers et al. (Miers et al. 2008), dicha mezcla de diesel con alcohol forma un desafiante y prometedor biocombustible para motores diesel mezclados hasta un 25% en volumen, ya que se puede operar satisfactoriamente con esta mezcla aun si el motor está calibrado para usar 100% de diesel.

En el presente capítulo, se describe el ajuste de los datos experimentales obtenidos a partir de la densimetría, que recibirán cada uno de los compuestos puros así como sus mezclas. Se grafican los datos obtenidos a través del densímetro en función de la presión y de la composición obtenidos del ajuste de datos. De igual forma se proyecta la relación entre el volumen molar y la densidad, correlacionando dichos cálculos con una ecuación de Redlich-Kister. Se realiza una comparación de los datos obtenidos con datos experimentales de la literatura, en los casos en los que ésta exista. Por último, se reseña la bibliografía utilizada.

3.2 Ajuste de los datos

Los datos de densidad a diferentes temperaturas y presiones han sido ajustados a la ecuación de estado de Tammann-Tait modificada para cada concentración.

La ecuación térmica de estado empírica de Tammann-Tait se utiliza desde finales del siglo XIX para ajustar resultados de densidad a alta presión de todo tipo de líquidos (Wohl 1921, Hayward 1967, Cibulka and Zikova 1994), polímeros de alto peso molecular e incluso datos de compresibilidad de sólidos y sales fundidas.

La ecuación originalmente propuesta por Tait en 1888 (Tait 1888) para describir la compresibilidad del agua es:

$$\frac{V^0 - V}{V^0} = \frac{A}{B + p} \quad (3.1)$$

donde V , es el volumen molar; V^0 el volumen molar a presión atmosférica; p es la presión y A y B son dos parámetros independientes de la presión que dependen de la temperatura.

La ecuación de Tammann-Tait (Tammann 1895) original, propuesta por Tammann en 1895 tiene la siguiente forma:

$$\frac{V^0 - V}{V^0} = \frac{C \ln(B + p)}{B} \quad (3.2)$$

donde B y C son dos parámetros independientes de la presión. Diversos investigadores pronto apreciaron que el parámetro adimensional C era también independiente de la temperatura, y tenía un valor cercano a 0.1, variando solamente de un modo muy ligero de unas sustancias a otras. Esta ecuación fue derivada de forma no-empírica en 1964 por Nanda y Simha (Nanda and Simha 1964), utilizando para ello un modelo de celda de disoluciones (Prigogine et al. 1957).

La ecuación de Tammann-Tait modificada, propuesta en diferentes trabajos por Cibulka et al. (Cibulka and Zikova 1994, Cibulka and Hnědkovský 1996, Cibulka and Takagi 1999) tiene la siguiente expresión:

$$\rho(T, p, \bar{c}, \bar{b}) = \frac{\rho(T, p_{ref}(T))}{1 - C(T, \bar{c}) \ln \left(\frac{B(T, \bar{b}) + p}{B(T, \bar{b}) + p_{ref}(T)} \right)} \quad (3.3)$$

donde ρ es la densidad molar, p la presión, T la temperatura, $\rho(T, p_{ref}(T))$ es la dependencia de la densidad con la temperatura a la presión de referencia, normalmente la presión atmosférica o la de saturación. Para este trabajo se ha tomado como presión de referencia la presión atmosférica. Esta función $\rho(T, p_{ref}(T))$ toma la siguiente forma:

$$\rho(T, p_{atm}) = \sum_{i=0} A_i T^i \quad (3.4)$$

donde los valores de los coeficientes A_i se determinan a partir de los resultados experimentales de la densidad a presión atmosférica.

El denominador de la ecuación (3.3) cambia tanto con la temperatura como con la presión. En este trabajo el parámetro C se considera independiente de la temperatura y para $B(T, \bar{b})$ se ha utilizado la siguiente expresión polinómica:

$$B(T, \bar{b}) = \sum_{i=0} B_i T^i \quad (3.5)$$

Los valores de los coeficientes B_i se determinan a partir de datos experimentales. Esta ecuación de estado permite representar adecuadamente los datos de densidad dentro del intervalo (0 a 300) MPa con un número razonable de parámetros, así como el cálculo con adecuada precisión de propiedades en las que intervienen derivadas.

Hayward (Hayward 1967) y Neindre y Osugi (Le Neindre and Osugi 1987) han encontrado que la ecuación de Tammann-Tait es la más satisfactoria para representar datos de densidad de líquidos en un amplio rango de presiones, lo que constituye un camino rápido y simple de obtener propiedades termodinámicas derivadas, como la compresibilidad isotérmica y la expansividad isobárica, a partir de datos experimentales de $p\rho T$.

Para la evaluación del ajuste se utiliza la desviación estándar y la máxima desviación definidas con las ecuaciones:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^N (x_{real} - \bar{x}_{calc})^2} \quad (3.6)$$

$$Max_{desv} = \sqrt{(x_{real} - \bar{x}_{calc})^2} \quad (3.7)$$

Donde $N=N_T \cdot N_p$ siendo N_T y N_p el número de temperaturas y presiones estudiadas y x_{real} y \bar{x}_{calc} los valores comparados experimentales y calculados respectivamente.

Habiendo obtenido los valores experimentales de las densidades para las diferentes temperaturas, T , y a varias presiones, p , tanto de los componentes puros como de sus correspondientes mezclas binarias, se han determinado los volúmenes molares de exceso, V_m^E , que por definición responden a la siguiente expresión:

$$V_m^E = V_{m,real} - V_{m,ideal} \quad (3.8)$$

donde $V_{m,real}$ es el volumen molar real de la mezcla y $V_{m,ideal}$ el volumen molar de la mezcla considerando un comportamiento ideal.

La dificultad en representar convenientemente el comportamiento de un fluido en la región líquida obliga a estudiar las propiedades que miden las desviaciones de las soluciones líquidas frente al comportamiento de una solución ideal, definiendo así las propiedades de exceso.

El volumen de exceso coincide con el volumen de mezcla, definida una propiedad de mezcla como la diferencia entre la propiedad molar (o de masa unitaria) de una solución con la suma de las propiedades molares (o por masa unitaria) de las especies puras en las mismas condiciones de temperatura y presión. Midiendo entonces la densidad de la mezcla y la densidad de las sustancias puras se calcula directamente el volumen de exceso conocidas las masas moleculares, propiedad fundamental anclada directamente en la estructura teórica de la termodinámica de soluciones (Van Ness et al. 1996). Una vez conocido el volumen molar de exceso, éste permite calcular la variación con respecto de la presión de la función de Gibbs de exceso:

$$\frac{V^E}{RT} = \left[\left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial p} \right] \right]_{T,x} \quad (3.9)$$

Considerando la relación entre volumen molar y densidad, la ecuación (3.8) puede expresarse para mezclas binarias mediante la siguiente expresión:

$$V_m^E(T, p, x) = xM_1 \left(\frac{1}{\rho_x(T, p)} - \frac{1}{\rho_1(T, p)} \right) + (1-x)M_2 \left(\frac{1}{\rho_x(T, p)} - \frac{1}{\rho_2(T, p)} \right) \quad (3.10)$$

donde M_i y ρ_i denotan respectivamente la masa molecular y la densidad del líquido puro $i=1,2$ y x , ρ_x son respectivamente la fracción molar de la mezcla y su correspondiente densidad.

Para ajustar los valores experimentales de V_m^E a presión y temperatura constante se ha utilizado la siguiente relación del tipo Redlich-Kister:

$$V_m^E(x) = x(1-x) \sum_{i=0}^n A_i (2x-1)^i \quad (3.11)$$

Donde x es la fracción molar de un componente y donde para cada sistema estudiado se ha realizado un estudio estadístico sobre el peso de cada uno de estos coeficientes en el ajuste, por lo que cada sistema tiene la mínima cantidad de coeficientes necesarios para ajustar los datos obtenidos. La calidad del ajuste se evalúa a partir del cálculo de la desviación estándar indicada en la ecuación (3.6).

3.3 Compuestos puros

Los productos necesarios para la determinación experimental de cualquier propiedad termodinámica deben ser de gran pureza para obtener resultados fiables. Es por ello, que en la Tabla 3.1 se referencia la procedencia y pureza obtenida de sus certificados de análisis cromatográfico de los compuestos puros utilizados en las medidas.

Tabla 3.1. Características de los productos utilizados.

Sustancia	Marca Comercial	Pureza (GC %)	Contenido de agua (%)
Tolueno	Sigma Aldrich 24451-1 anhydrous	99.80	< 0.001
1-Heptano	Fluka 51745 puriss p.a.	99.80	0.001
Ciclohexano	Sigma Aldrich 28932 puriss p.a.	99.98	0.002
1-Hexeno	Aldrich Chemistry 32032-3, 97%	99.20	< 0.020
2,2,4 Trimetilpentano	Sigma Aldrich 32291 puriss p.a.	99.90	0.004
1,2,4 Trimetilbenceno	Aldrich Chemistry T73601, 98%	99.70	< 0.020
1-Butanol	Sigma Aldrich 33065 puriss p.a.	99.90	0.020
2-Butanol	Sigma Aldrich 19440 puriss p.a.	99.70	0.024

En la Tabla 3.2 se recogen los datos obtenidos de la literatura (Riddick 1986), de sus masas molares, temperaturas de fusión y ebullición a presión atmosférica y densidades a 293.15 K y presión atmosférica.

Tabla 3.2. Propiedades de los compuestos puros utilizados

Sustancia	Masa Molecular (g·mol ⁻¹)	Punto de fusión (K)	Punto de ebullición (K)	Densidad a 293.15 K (kg·m ⁻³)
Ciclohexano	84.16	279.87	353.88	773.80
1-Hexeno	84.16	133.34	336.63	673.00
Tolueno	92.14	178.16	383.78	862.24
1-Heptano	100.20	182.57	371.57	684.00
2,2,4 Trimetilpentano	114.23	165.85	372.39	692.50
1,2,4 Trimetilbenceno	120.19	229.35	442.50	880.00
1-Butanol	74.12	184.53	390.88	809.80
2-Butanol	74.12	159.15	372.65	806.30

A continuación se presentan tabulados, cada uno de los valores experimentales de la densidad obtenidos para los compuestos puros estudiados en esta investigación. De igual forma, se presenta una breve comparación de los resultados obtenidos con datos bibliográficos para aquellos compuestos que presenten dicha literatura. Finalmente, se hace una breve discusión general del comportamiento de las densidades de los compuestos puros evaluados en esta investigación.

3.4 Densidades de los compuestos puros

3.4.1 Tolueno

Tabla 3.3. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el tolueno a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T/K					
	273.15	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15
0.1	884.6	866.1	847.4	828.6	809.5	790.3
1.0	885.2	866.8	848.2	829.4	810.5	791.5
2.0	885.9	867.5	849.0	830.4	811.6	792.7
5.0	887.9	869.8	851.6	833.2	814.9	796.4
10.0	891.1	873.4	855.6	837.8	820.0	802.1
20.0	897.3	880.3	863.2	846.3	829.4	812.7
30.0	903.1	886.6	870.3	854.1	838.0	822.0
40.0	908.6	892.7	876.9	861.3	845.9	830.6
50.0	913.8	898.3	883.0	868.0	853.1	838.4
60.0	918.8	903.7	888.8	874.2	859.9	845.7
70.0	923.5	908.8	894.3	880.1	866.2	852.4
80.0	928.1	913.6	899.5	885.7	872.1	858.8
90.0	932.4	918.3	904.5	891.0	877.8	864.7
100.0	936.6	922.7	909.2	896.1	883.1	870.4
110.0	940.6	927.0	913.8	900.9	888.2	875.7
120.0	944.5	931.1	918.2	905.5	893.1	880.9
130.0	948.3	935.1	922.4	909.9	897.8	885.7
140.0	951.9	939.0	926.4	914.2	902.2	890.4

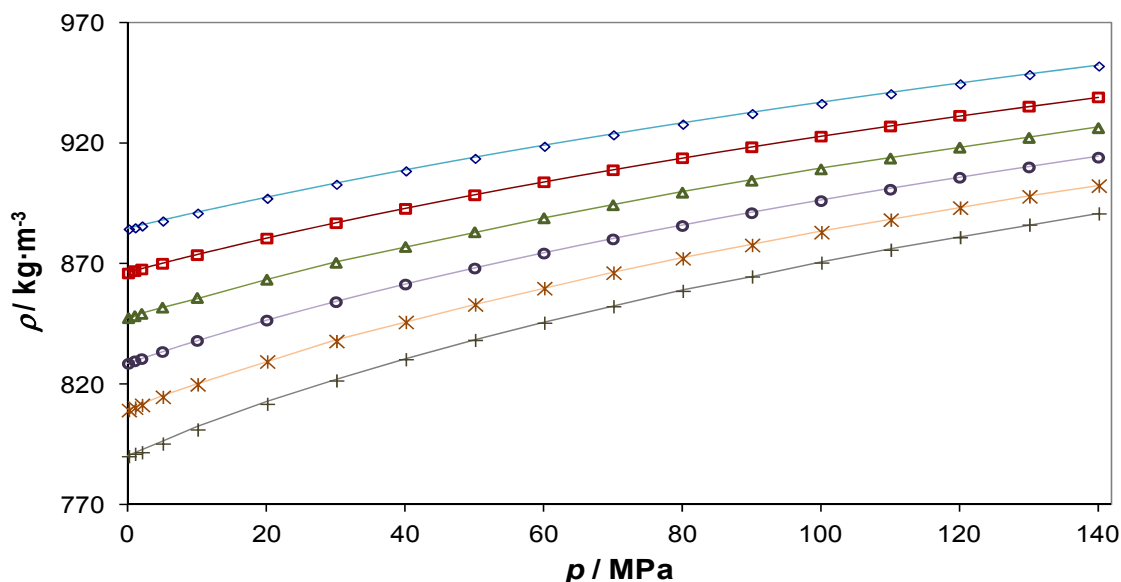


Figura 3.1. Valores experimentales de densidad ρ (p) para el tolueno a diferentes temperaturas: (\diamond) 273.15 K, (\square) 293.15 K, (\triangle) 313.15 K, (\circ) 333.15 K, (\ast) 353.15 K y ($+$) 373.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en esta investigación.

Tabla 3.4. Coeficientes de ajuste de la ecuación de Tamman-Tait modificada, obtenidos para el tolueno en esta investigación.

	Tolueno
$A_0 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.121
$A_1 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	$-0.8\cdot 10^{-3}$
$A_2 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2})$	$-2.1\cdot 10^{-7}$
$B_0 / (\text{MPa})$	459.360
$B_1 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	-1.740
$B_2 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	$1.76\cdot 10^{-3}$
C	0.089
Desviación estándar promedio/ $(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	0.04
Desviación máxima / $(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	0.15

El tolueno es un compuesto de referencia el cual ha sido estudiado por muchos autores. Al comparar los resultados de la densidad obtenidos para el tolueno con los encontrados en la literatura, éstos están en concordancia con aquellos publicados por Cibulka et. al (Cibulka and Takagi 1999), quien ha realizado una comparación crítica con todos los autores hasta el año de su publicación, Assael et al.(Assael et al. 2001), Masui et al. (Masui 2002), Perez Comuñas (Perez Comuñas 2002) y Vega (Vega Maza 2009); siendo la desviación máxima relativa entre los datos experimentales de esta investigación y los reportados por éstos de (0.10, 0.06, 0.09, 0.09, 0.10)% respectivamente.

De la observación de los resultados de densidad obtenidos para el Tolueno se puede entender que el densímetro automático a alta presión utilizado en este trabajo se mantiene perfectamente válido para la determinación de la densidad de líquidos a alta presión ya que al compararlo con la incertidumbre, las desviaciones obtenidas están cubiertas por ésta.

3.4.2 Ciclohexano

Tabla 3.5. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el ciclohexano a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T/K				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.16
0.1	778.4	769.0	759.7	750.1	740.3
1.0	779.1	769.8	760.5	751.1	741.3
2.0	779.9	770.7	761.4	752.0	742.4
5.0	782.3	773.2	764.1	754.9	745.5
10.0	786.2	777.3	768.5	759.6	750.5
15.0	789.9	781.2	772.6	764.0	755.2
20.0	793.5	785.0	776.6	768.2	759.7
30.0		792.1	784.0	776.0	768.0
40.0		798.6	790.9	783.2	775.7

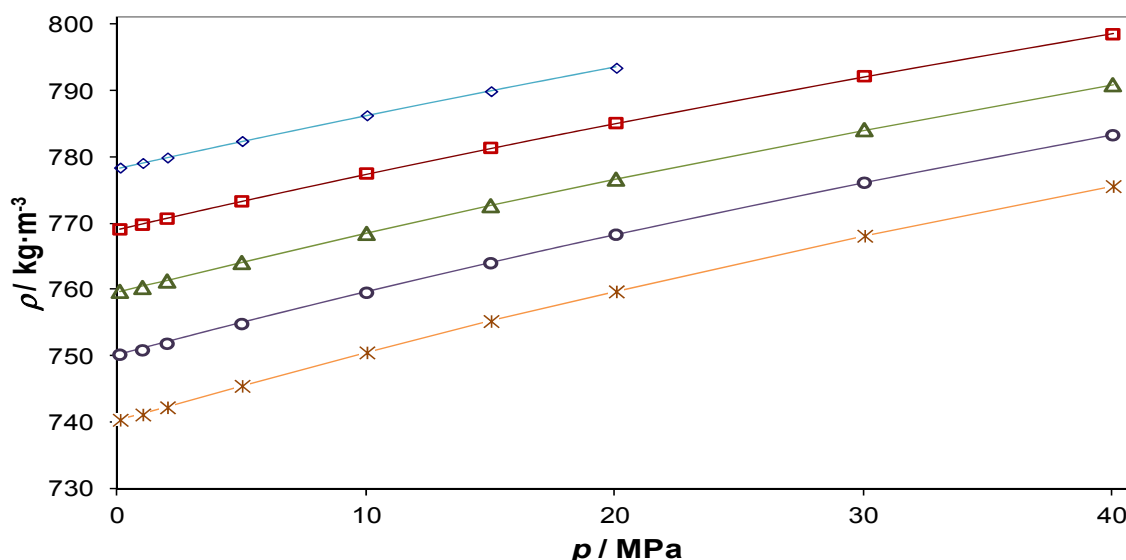


Figura 3.2. Valores experimentales de densidad ρ (p) para el ciclohexano a diferentes temperaturas: (◇) 293.15 K, (◻) 303.15 K, (△) 313.15 K, (○) 323.15 K y (*) 333.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en esta investigación.

Al comparar los datos de densidad obtenidos en esta investigación con aquellos publicados por Aminabhavi et al. (Aminabhavi and Gopalakrishna 1995), Awwad et al. (Awwad and Abu-Daibes 2008), Beg et al. (Beg et al. 1995), Jonas et al. (Jonas et al. 1980), Padua et al. (Padua et al. 1996), Pardo et al. (Pardo JM; Tovar CA; Cerdeirina CA; Carballo 2001), Silva et al. (Silva et al. 2009), Sommer et al. (Sommer et al. 2011), Sun et al. (Sun et al. 1987), Takagi et al. (Takagi et al. 2002), Tanaka et al. (Tanaka et al. 1991), Yang et al. (Yang et al. 2007), y los valores calculados por la ecuación térmica de estado de Penoncello et al. (Penoncello et al. 1995) se obtienen que las desviaciones son (0.01, 0.02, 0.02, 0.04, 0.04, 0.02, 0.04, 0.02, 0.04, 0.07, 0.04, 0.02, 0.11)% respectivamente. Estos valores tienen coherencia con la incertidumbre ya que están cubiertas por ésta.

Tabla 3.6. Coeficientes de ajuste de la ecuación de Tamman-Tait modificada, obtenidos para el ciclohexano en esta investigación.

	Ciclohexano
$A_0 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.591
$A_1 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	$-6.321\cdot 10^{-3}$
$A_2 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2})$	$1.794\cdot 10^{-5}$
$A_3 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-3})$	$-1.991\cdot 10^{-8}$
$B_0 / (\text{MPa})$	237.973
$B_1 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	-0.4204
$B_2 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	$3.1\cdot 10^{-4}$
C	0.094
Desviación estándar promedio/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.01
Desviación máxima / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.26

3.4.3 1-Hexeno

Tabla 3.7. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el 1-hexeno a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T/K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
0.1	691.5	672.9	653.8	634.0
1.0	692.3	673.8	655.0	635.4
2.0	693.2	674.9	656.2	636.9
5.0	695.9	678.0	659.9	641.2
10.0	700.1	682.8	665.5	647.7
15.0	704.1	687.4	670.7	653.8
20.0	707.9	691.7	675.6	659.4
30.0	715.0	699.7	684.6	669.5
40.0	721.5	707.0	692.7	678.4
50.0	727.6	713.6	700.0	686.4
60.1	733.2	719.8	706.7	693.7
70.2	738.6	725.6	713.0	700.5

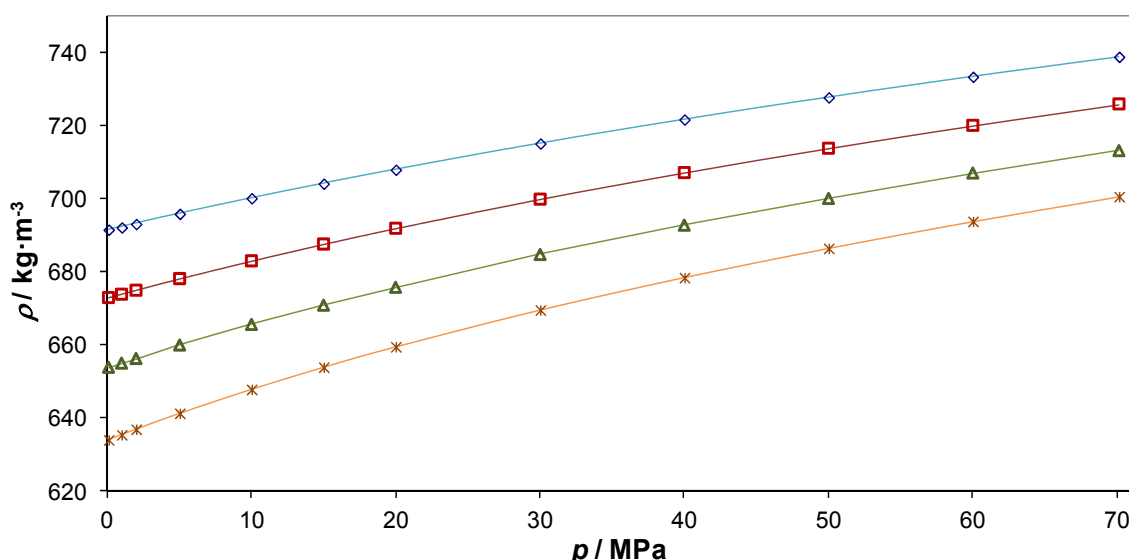


Figura 3.3. Valores experimentales de densidad ρ (p) para el 1-hexeno a diferentes temperaturas: (\diamond) 273.15 K, (\square) 293.15 K, (\triangle) 313.15 K y (\ast) 333.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en esta investigación.

Tabla 3.8. Coeficientes de ajuste de la ecuación de Tamman-Tait modificada, obtenidos para el 1-hexeno en esta investigación.

	1-Hexeno
$A_0 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.080
$A_1 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	$-2.451\cdot 10^{-3}$
$A_2 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2})$	$5.703\cdot 10^{-6}$
$A_3 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-3})$	$-7.10\cdot 10^{-9}$
$B_0 / (\text{MPa})$	358.410
$B_1 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	-1.530
$B_2 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	$1.70\cdot 10^{-3}$

Tabla 3.8. Coeficientes de ajuste de la ecuación de Tamman-Tait modificada, obtenidos para el 1-hexeno en esta investigación (Continuación).

	1-Hexeno
C	0.089
Desviación estándar promedio/ (kg·m ⁻³)	0.07
Desviación máxima / (kg·m ⁻³)	0.21

Las máximas desviaciones relativas entre los datos experimentales reportados para el 1-hexeno por esta investigación y aquellos publicados por Vega-Maza (Vega-Maza et al. 2013) y Tojo et al.(Tojo and Diaz 1995) pueden cuantificarse en (0.01 and 0.09)%, respectivamente para cada autor. Estos valores tienen coherencia con la incertidumbre ya que están cubiertas por ésta.

3.4.4 Heptano

Tabla 3.9. Valores experimentales de densidad (ρ / kg·m⁻³) para el heptano a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de 0.7 kg·m⁻³(k=2).

p /MPa	T / K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
0.1	700.7	683.9	667.0	649.5
1.0	701.4	684.7	667.9	650.6
2.0	702.2	685.7	669.0	651.9
5.0	704.6	688.4	672.1	655.5
10.0	708.4	692.6	677.0	661.1
15.0	712.0	696.7	681.6	666.3
20.0	715.5	700.5	685.8	671.1
30.0	721.9	707.7	693.8	679.9
40.0	727.8	714.2	700.9	687.8
50.0	733.3	720.2	707.4	694.9

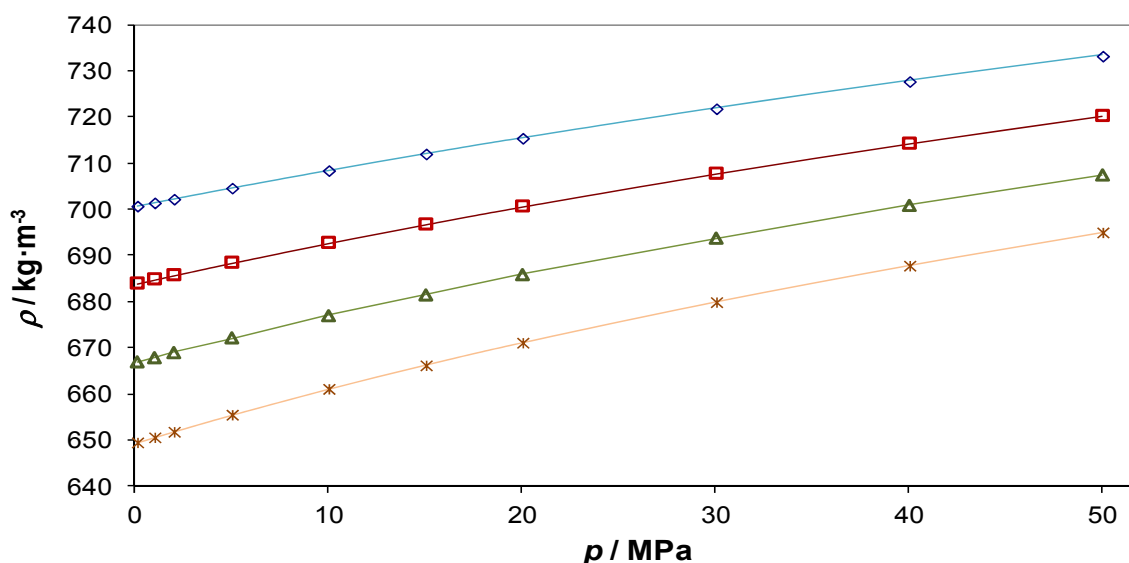


Figura 3.4. Valores experimentales de densidad ρ (p) para el heptano a diferentes temperaturas: (\diamond) 273.15 K, (\square) 293.15 K, (\triangle) 313.15 K y (\ast) 333.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en esta investigación.

Tabla 3.10. Coeficientes de ajuste de la ecuación de Tamman-Tait modificada, obtenidos para el heptano en esta investigación.

	heptano
$A_0 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.109
$A_1 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	$-2.724\cdot 10^{-3}$
$A_2 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2})$	$6.61\cdot 10^{-6}$
$A_3 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-3})$	$-7.7\cdot 10^{-9}$
$B_0 / (\text{MPa})$	317.170
$B_1 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	-1.219
$B_2 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	$1.19\cdot 10^{-3}$
C	0.086
Desviación estándar promedio/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.01
Desviación máxima / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.17

Las máximas desviaciones relativas entre los datos experimentales para el heptano por esta investigación con respecto a aquellos publicados por diferentes autores, se tienen que a presión atmosférica se pueden comparar con Aminabhavi (Aminabhavi et al. 1994), Aralaguppi (Aralaguppi et al. 1999), Trenzado et al. (Trenzado et al. 2002), Rathnam et al. (Rathnam et al. 2009) y Yang et al. (Yang et al. 2004) con valores de (0.09, 0.06, 0.04, 0.04, 0.03)% respectivamente; mientras que a altas presiones se pueden comparar con Perez Comuñas (Perez Comuñas 2002), Schilling (Schilling et al. 2008) y Vega Maza (Vega Maza 2009) con valores de (0.10, 0.03, 0.01)% respectivamente. Estos valores tienen coherencia con la incertidumbre ya que están cubiertas por ésta.

3.4.5 2,2,4 Trimetilpentano (Iso-octano)

Tabla 3.11. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el iso-octano a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T / K						
	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	707.7	699.8	691.7	683.5	675.1	666.6	658.1
1.0	708.5	700.6	692.6	684.4	676.1	667.7	659.3
2.0	709.3	701.5	693.5	685.5	677.3	669.0	660.6
5.0	711.8	704.2	696.4	688.5	680.5	672.5	664.4
10.0	715.7	708.4	700.9	693.3	685.7	678.0	670.2
15.0	719.4	712.3	705.1	697.8	690.5	683.1	675.7
20.0	723.0	716.1	709.1	702.1	695.0	687.9	680.7
30.0	729.6	723.1	716.6	709.9	703.3	696.6	689.8
40.0	735.8	729.6	723.3	717.1	710.7	704.4	698.0
50.0	741.4	735.5	729.6	723.6	717.6	711.5	705.4
60.0	746.7	741.1	735.4	729.6	723.8	718.0	712.1
70.0	751.7	746.3	740.8	735.2	729.6	724.0	718.3
80.0	756.4	751.1	745.8	740.5	735.1	729.6	724.1
90.0	760.9	755.8	750.6	745.4	740.2	734.9	729.5
100.0	765.1	760.1	755.1	750.1	745.0	739.8	734.6
110.0	769.2	764.3	759.4	754.5	749.6	744.5	739.4

Tabla 3.11. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el iso-octano a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$) (Continuación).

p/MPa	T/K						
	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
120.0	773.1	768.3	763.6	758.8	753.9	749.0	744.0
130.0	776.7	772.1	767.5	762.8	758.1	753.3	748.3
140.0	780.3	775.8	771.3	766.7	762.0	757.3	752.5

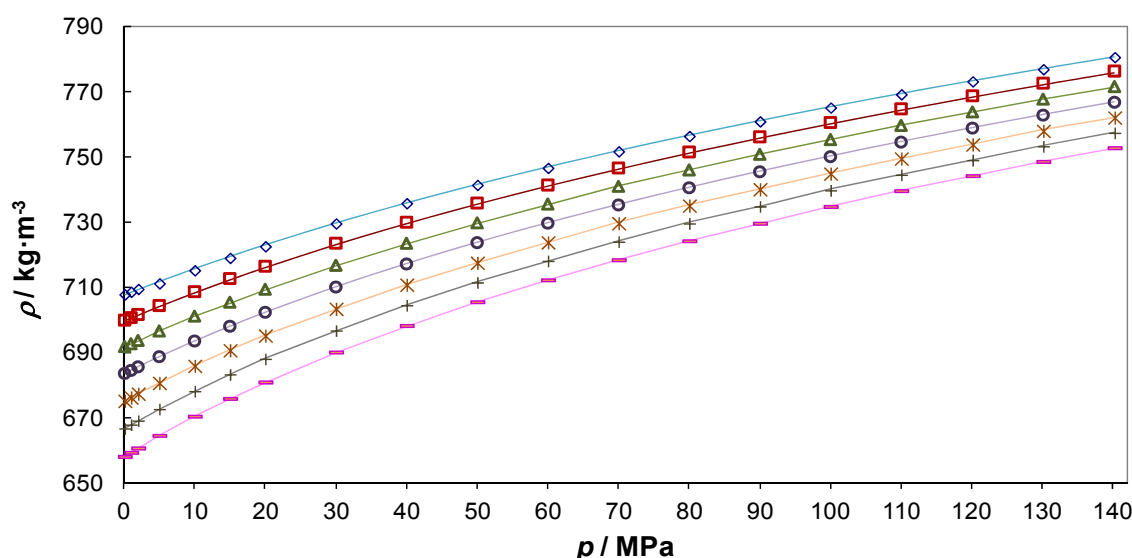


Figura 3.5. Valores experimentales de densidad ρ (p) para el iso-octano a diferentes temperaturas: (\diamond) 273.15 K, (\square) 283.15 K, (\triangle) 293.15 K, (\circ) 303.15 K, (\ast) 313.15 K, ($+$) 323.15 K y ($-$) 333.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en esta investigación.

Tabla 3.12. Coeficientes de ajuste de la ecuación de Tamman-Tait modificada, obtenidos para el iso-octano en esta investigación.

	Iso-octano
$A_0 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	0.80624
$A_1 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	$-2.5797\cdot 10^{-4}$
$A_2 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2})$	$-2.97\cdot 10^{-6}$
$A_3 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-3})$	$2.6\cdot 10^{-9}$
$B_0 / (\text{MPa})$	387.165
$B_1 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	-1.714
$B_2 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	$2.027\cdot 10^{-3}$
C	0.085
Desviación estándar promedio/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.01
Desviación máxima / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.67

Al comparar con los valores publicados en la literatura, podemos encontrar que los datos experimentales a altas presiones presentan una desviación máxima con Padua et al. (Padua et al. 1996) de 0.06%, mientras que al compararlos a bajas presiones con Malhotra y Woolf (Malhotra and Woolf 1990) se obtienen desviaciones máximas de 0.05%. Estos valores tienen coherencia con la incertidumbre ya que están cubiertas por ésta.

3.4.6 1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)

Tabla 3.13. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el 1,2,4 trimetilbenceno a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T/K						
	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	891.7	883.3	875.1	867.0	859.0	851.3	843.6
1.0	892.3	883.9	875.7	867.6	859.7	852.0	844.4
2.0	892.9	884.5	876.3	868.3	860.4	852.7	845.2
5.0	894.6	886.3	878.2	870.3	862.6	855.0	847.6
10.0	897.4	889.3	881.4	873.6	866.0	858.6	851.4
15.0	900.2	892.2	884.4	876.8	869.3	862.1	855.1
20.0	902.8	895.0	887.3	879.8	872.6	865.5	858.6
30.0	908.0	900.3	892.9	885.7	878.7	871.9	865.3
40.0	912.9	905.4	898.2	891.2	884.5	877.9	871.6
50.0	917.5	910.2	903.2	896.4	889.9	883.5	877.4
60.0	921.9	914.8	908.0	901.4	895.0	888.9	883.0
70.0	926.2	919.3	912.6	906.1	899.9	894.0	888.2
80.0	930.3	923.5	916.9	910.6	904.6	898.8	893.2
90.0	934.2	927.5	921.1	914.9	909.0	903.4	898.0
100.0	938.0	931.4	925.1	919.1	913.3	907.8	902.5
110.0	941.7	935.2	929.0	923.1	917.4	912.0	906.9
120.0	945.2	938.9	932.8	927.0	921.4	916.1	911.1
130.0	948.6	942.4	936.4	930.7	925.2	920.0	915.1
140.0	952.0	945.8	939.9	934.3	928.9	923.8	919.0

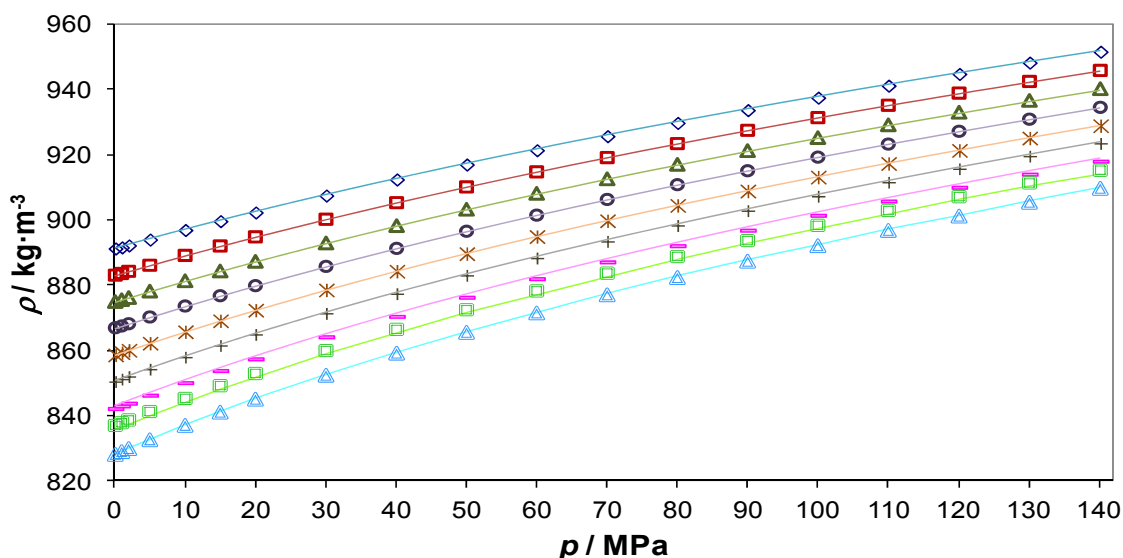


Figura 3.6. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para el 1,2,4 trimetilbenceno a diferentes temperaturas: (\diamond) 273.15 K, (\square) 283.15 K, (\triangle) 293.15 K, (\circ) 303.15 K, (\times) 313.15 K, ($+$) 323.15 K, ($-$) 333.15 K, (\square) 343.15 K y (\triangle) 353.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en esta investigación.

Tabla 3.14. Coeficientes de ajuste de la ecuación de Tamman-Tait modificada, obtenidos para el 1,2,4 trimetilbenceno en esta investigación.

	1,2,4 trimetilbenceno
$A_0 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.183
$A_1 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	$-1.285\cdot 10^{-3}$
$A_2 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2})$	$8.0\cdot 10^{-7}$
$B_0 / (\text{MPa})$	484.636
$B_1 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	-1.7760
$B_2 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	$1.779\cdot 10^{-3}$
C	0.088
Desviación estándar promedio/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.01
Desviación máxima / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.11

Al comparar los resultados de la densidad obtenidos para el 1,2,4-trimetilbenceno con los encontrados en la literatura, se obtuvo una desviación máxima relativa entre nuestros datos experimentales y aquellos reportados a presión atmosférica por Timmermans (Timmermans 1950), Dreisbach (Dreisbach 1955), Wilhelm et al.(Wilhelm et al. 1987), Pan et al. (Pan et al. 2004) y He et al. (He et al. 2008) de (0.10, 0.10, 0.08, 0.08, 0.10) % respectivamente. Estos valores tienen coherencia con la incertidumbre ya que están cubiertas por ésta.

3.4.7 1-Butanol

Tabla 3.15. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el 1-butanol a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T/K						
	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	824.6	817.1	809.6	801.9	794.1	786.2	778.0
1.0	825.2	817.7	810.2	802.6	794.8	786.9	778.8
2.0	825.8	818.4	810.9	803.4	795.6	787.8	779.7
5.0	827.7	820.4	813.1	805.6	798.0	790.3	782.4
10.0	830.8	823.7	816.5	809.2	801.8	794.2	786.5
15.0	833.8	826.8	819.8	812.6	805.4	798.0	790.5
20.0	836.7	829.9	822.9	816.0	808.9	801.7	794.4
30.0	842.3	835.7	829.0	822.3	815.5	808.6	801.6
40.0	847.6	841.1	834.7	828.2	821.6	815.0	808.2
50.0	852.5	846.3	840.0	833.7	827.4	820.9	814.4
60.0	857.2	851.1	845.0	838.9	832.7	826.5	820.1
70.0	861.7	855.7	849.8	843.8	837.8	831.8	825.6
80.0	866.0	860.2	854.4	848.6	842.7	836.8	830.7
90.0	870.1	864.4	858.7	853.0	847.3	841.5	835.6
100.0	874.0	868.5	862.9	857.3	851.7	846.1	840.3
110.0	877.8	872.4	866.9	861.5	856.0	850.4	844.7
120.0	881.5	876.1	870.8	865.4	860.0	854.5	849.0
130.0	885.1	879.8	874.5	869.3	864.0	858.6	853.1
140.0	888.5	883.4	878.2	873.0	867.8	862.5	857.1

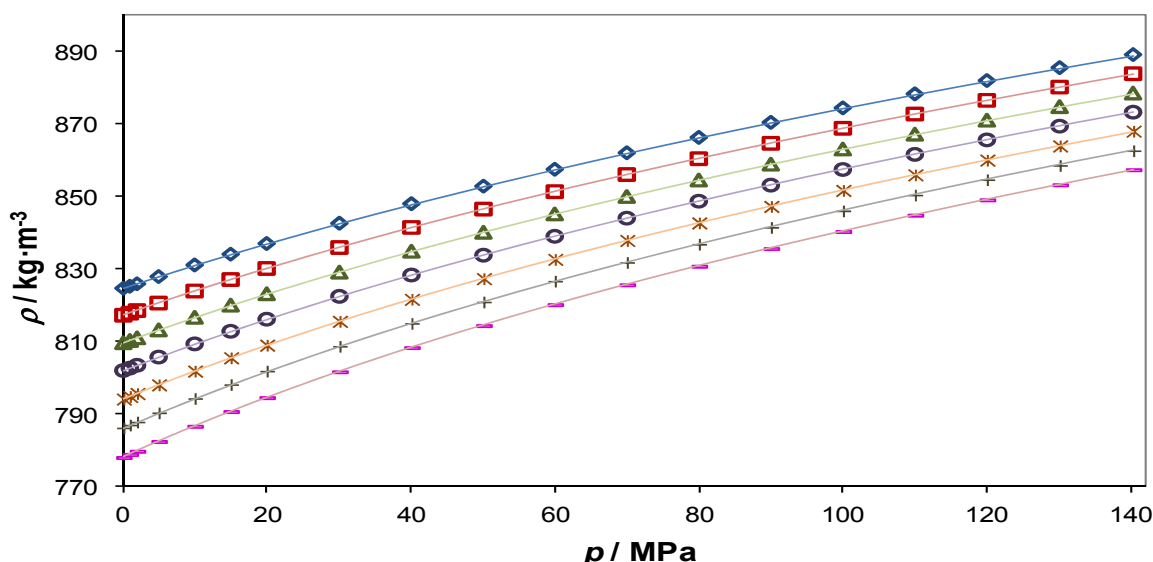


Figura 3.7. Valores experimentales de densidad ρ (p) para el 1-Butanol a diferentes temperaturas: (\diamond) 273.15 K, (\square) 283.15 K, (\triangle) 293.15 K, (\circ) 303.15 K, (\ast) 313.15 K, ($+$) 323.15 K y ($-$) 333.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en esta investigación.

Tabla 3.16. Coeficientes de ajuste de la ecuación de Tamman-Tait modificada, obtenidos para el 1-butanol en esta investigación.

	1-Butanol
$A_0 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.0778
$A_1 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	$-1.3913\cdot 10^{-3}$
$A_2 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2})$	$2.72\cdot 10^{-6}$
$A_3 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-3})$	$-3.7\cdot 10^{-9}$
$B_0 / (\text{MPa})$	382.017
$B_1 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	-1.3263
$B_2 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	$1.222\cdot 10^{-3}$
C	0.088
Desviación estándar promedio/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.01
Desviación máxima / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.37

Al comparar los resultados de la densidad obtenidos para el 1-butanol con los encontrados en la literatura, la desviación máxima relativa entre nuestros datos experimentales y aquellos reportados a presión atmosférica por Langa et al.(Langa et al. 2006), Indraswati et al.(Indraswati et al. 2001), Vallés et al.(Vallés et al. 2004), Rodríguez et al.(Rodríguez et al. 2001), Outcalt et al.(Outcalt et al. 2010), Mutalik et al.(Mutalik et al. 2006), Bravo-Sánchez et al.(Bravo-Sánchez et al. 2010) y el TRC(Thermodynamics Research Center 1966) son (0.05, 0.06, 0.03, 0.002, 0.01, 0.05, 0.04 y 0.06)% respectivamente. Mientras que la desviación a altas presiones comparadas con Zúñiga-Moreno et al. (Zúñiga-Moreno et al. 2007) y Alaoui et al. (Alaoui et al. 2011) son (0.06 y 0.05)% respectivamente. Estos valores están cubiertas por la incertidumbre.

3.4.8 2-Butanol

Tabla 3.17. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el 2-butanol a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T/K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
0.1	822.3	806.3	789.4	770.7
1.0	822.7	807.0	790.1	771.6
2.0	823.4	807.8	791.0	772.6
5.0	825.4	810.0	793.5	775.5
10.0	828.7	813.6	797.5	780.1
15.0	831.8	817.0	801.4	784.4
20.0	834.7	820.2	805.1	788.6
30.0	840.4	826.5	811.9	796.2
40.0	845.7	832.3	818.3	803.2
50.0	850.7	837.7	824.1	809.6
60.0	855.4	842.8	829.6	815.7
70.0	859.9	847.7	835.0	821.4
80.0	864.3	852.3	839.9	826.7
90.0	868.4	856.7	844.6	831.8
100.0	872.4	860.9	849.0	836.6
110.0	876.3	865.0	853.3	841.2
120.0	879.9	868.8	857.5	845.5
130.0	883.5	872.7	861.5	849.8
140.0	887.2	876.3	865.4	853.9

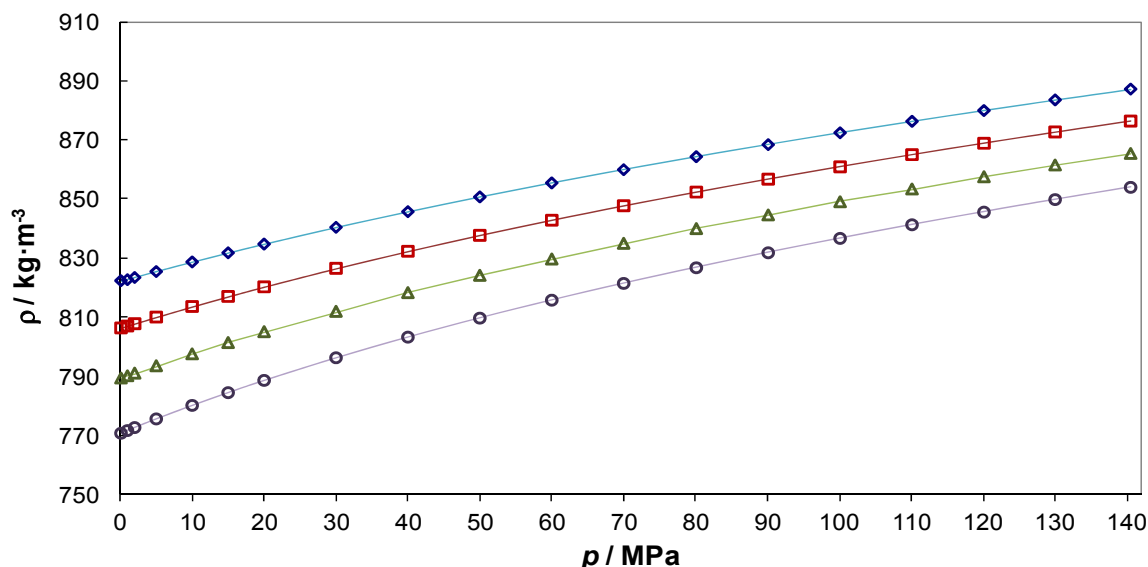


Figura 3.8. Valores experimentales de densidad ρ (p) para el 2-butanol a diferentes temperaturas: (\diamond) 273.15 K, (\square) 293.15 K, (\triangle) 313.15 K y (\circ) 333.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en esta investigación.

Tabla 3.18. Coeficientes de ajuste de la ecuación de Tamman-Tait modificada, obtenidos para el 2-butanol en esta investigación.

	2-Butanol
$A_0 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	0.905
$A_1 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	$1.6\cdot 10^{-4}$
$A_2 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2})$	$-1.6\cdot 10^{-6}$
$B_0 / (\text{MPa})$	358.509
$B_1 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	-1.1615
$B_2 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	$8.6\cdot 10^{-4}$
C	0.086
Desviación estándar promedio/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.01
Desviación máxima / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.02

Al comparar los resultados de la densidad obtenidos para el 2-Butanol con los encontrados en la literatura, la desviación máxima relativa entre nuestros datos experimentales y aquellos reportados a presión atmosférica por Okano et al. (Okano et al. 1988), Langa et al. (Langa et al. 2006), Rodríguez et al. (Rodríguez et al. 2001), Outcalt et al. (Outcalt et al. 2010), Bravo-Sánchez et al. (Bravo-Sánchez et al. 2010) y el TRC (Thermodynamics Research Center 1966) son (0.05, 0.09, 0.02, 0.008, 0.04, y 0.04)% respectivamente. Estos valores tienen coherencia con la incertidumbre ya que están cubiertas por ésta.

3.5 Mezclas binarias alcohol + hidrocarburo

Una buena manera de estudiar las características termodinámicas del butanol como combustible del futuro es la de evaluar varios de sus isómeros. Así pues, se ha decidido tomar en cuenta para esta investigación dos de los isómeros del llamado “bio-butanol”. De esta manera se podrán observar las diferencias o similitudes a nivel termodinámico que ocurren entre estos isómeros al mezclarlos con hidrocarburos matrices de las gasolinas.

Se estudiarán de forma generalizada la combinación de los hidrocarburos matrices con los compuestos oxigenados. Las combinaciones elegidas para esta investigación son planteadas en la siguiente Tabla.

Tabla 3.19. Sistemas binarios alcohol+hidrocarburo planteados en esta investigación.

Alcohol	hidrocarburos matrices
1-Butanol	Heptano
	2,2,4 trimetilpentano (Iso-octano)
	1-Hexeno
	Ciclohexano
	1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)
2-Butanol	2,2,4 trimetilpentano (Iso-octano)
	1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)

A continuación se presentan tabulados, cada uno de los valores experimentales de la densidad obtenidos para las mezclas binarias.

3.6 Densidades de las mezclas binarias

3.6.1 1-Butanol + Heptano

Tabla 3.20. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Heptano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T / K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1=0.1000$				$x_1=0.2000$			
0.1	708.0	691.3	673.8	655.7	716.4	699.8	682.3	664.2
1.0	708.7	692.1	674.7	656.9	717.2	700.6	683.3	665.4
2.0	709.5	693.0	675.8	658.1	718.0	701.5	684.3	666.6
5.0	711.9	695.7	678.9	661.7	720.3	704.2	687.4	670.1
10.0	715.6	700.0	683.8	667.3	724.1	708.4	692.2	675.6
15.0	719.2	704.0	688.3	672.5	727.6	712.4	696.6	680.8
20.0	722.7	707.8	692.6	677.3	731.1	716.2	700.9	685.6
30.0	729.1	714.9	700.5	686.1	737.4	723.2	708.8	694.3
40.0	734.9	721.5	707.7	694.1	743.2	729.8	715.9	702.1
50.0	740.4	727.4	714.2	701.2	748.6	735.7	722.4	709.3
	$x_1=0.2999$				$x_1=0.3999$			
0.1	725.8	709.2	691.8	673.7	736.2	719.7	702.4	684.3
1.0	726.5	710.0	692.8	674.8	736.9	720.5	703.3	685.5
2.0	727.3	710.9	693.8	676.0	737.7	721.4	704.3	686.6
5.0	729.6	713.6	696.8	679.5	740.0	723.9	707.3	690.1
10.0	733.3	717.7	701.5	684.9	743.6	728.0	711.9	695.3
15.0	736.9	721.7	706.0	690.0	747.1	731.9	716.3	700.3
20.0	740.2	725.4	710.2	694.8	750.4	735.6	720.5	705.0
30.0	746.5	732.4	717.9	703.3	756.7	742.6	728.0	713.5
40.0	752.3	738.9	725.0	711.1	762.4	748.9	735.1	721.1
50.0	757.7	744.8	731.4	718.2	767.8	754.7	741.5	728.2
	$x_1=0.4996$				$x_1=0.5990$			
0.1	747.5	731.1	714.0	696.1	759.8	743.7	726.8	709.1
1.0	748.2	731.9	714.9	697.2	760.5	744.4	727.6	710.1
2.0	748.9	732.7	715.9	698.3	761.2	745.2	728.6	711.2
5.0	751.2	735.3	718.8	701.7	763.5	747.7	731.4	714.4
10.0	754.8	739.3	723.3	706.8	767.0	751.6	735.8	719.4
15.0	758.2	743.2	727.6	711.7	770.4	755.4	740.0	724.1
20.0	761.5	746.7	731.7	716.3	773.6	759.0	744.0	728.6
30.0	767.6	753.5	739.2	724.6	779.6	765.6	751.3	736.8
40.0	773.3	759.9	746.1	732.2	785.3	771.9	758.1	744.3
50.0	778.7	765.7	752.4	739.1	790.5	777.5	764.3	751.0

Tabla 3.20. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Heptano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$). (Continuación).

p/MPa	T/K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
$x_1=0.6993$				
0.1	773.6	757.7	741.1	723.6
1.0	774.2	758.4	741.9	724.6
2.0	774.9	759.3	742.8	725.7
5.0	777.1	761.7	745.5	728.8
10.0	780.5	765.5	749.8	733.6
15.0	783.8	769.2	753.9	738.2
20.0	787.0	772.6	757.8	742.5
30.0	793.0	779.2	764.9	750.5
40.0	798.5	785.3	771.7	757.8
50.0	803.7	790.9	777.7	764.4
$x_1=0.7994$				
0.1	788.8	773.2	756.9	739.8
1.0	789.5	773.9	757.7	740.8
2.0	790.2	774.7	758.6	741.8
5.0	792.3	777.1	761.2	744.7
10.0	795.6	780.8	765.3	749.4
15.0	798.8	784.4	769.3	753.8
20.0	801.9	787.7	773.1	758.0
30.0	807.8	794.1	780.0	765.7
40.0	813.2	800.2	786.5	772.8
50.0	818.4	805.6	792.5	779.3
$x_1=0.8973$				
0.1	805.4	790.1	774.3	757.6
1.0	806.1	790.8	775.0	758.5
2.0	806.8	791.6	775.9	759.5
5.0	808.8	793.8	778.4	762.3
10.0	812.1	797.4	782.4	766.8
15.0	815.3	800.9	786.2	771.0
20.0	818.2	804.1	789.8	775.0
30.0	823.9	810.4	796.6	782.5
40.0	829.3	816.2	802.9	789.3
50.0	834.3	821.6	808.7	795.7

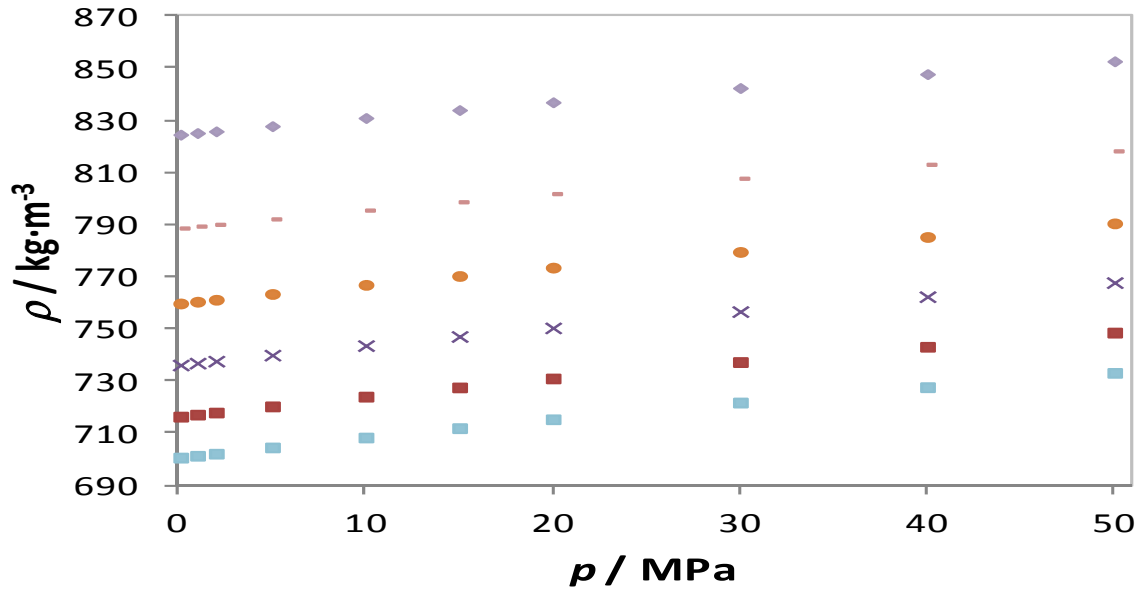


Figura 3.9. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 1-Butanol (x_1) + Heptano ($1-x_1$) a 273.15 K: (\blacklozenge) 1-Butanol, (\blacksquare) $x_1=0.2000$, (\times) $x_1=0.3999$, (\bullet) $x_1=0.5990$, (\blacksquare) $x_1=0.7994$ y (\blacksquare) Heptano.

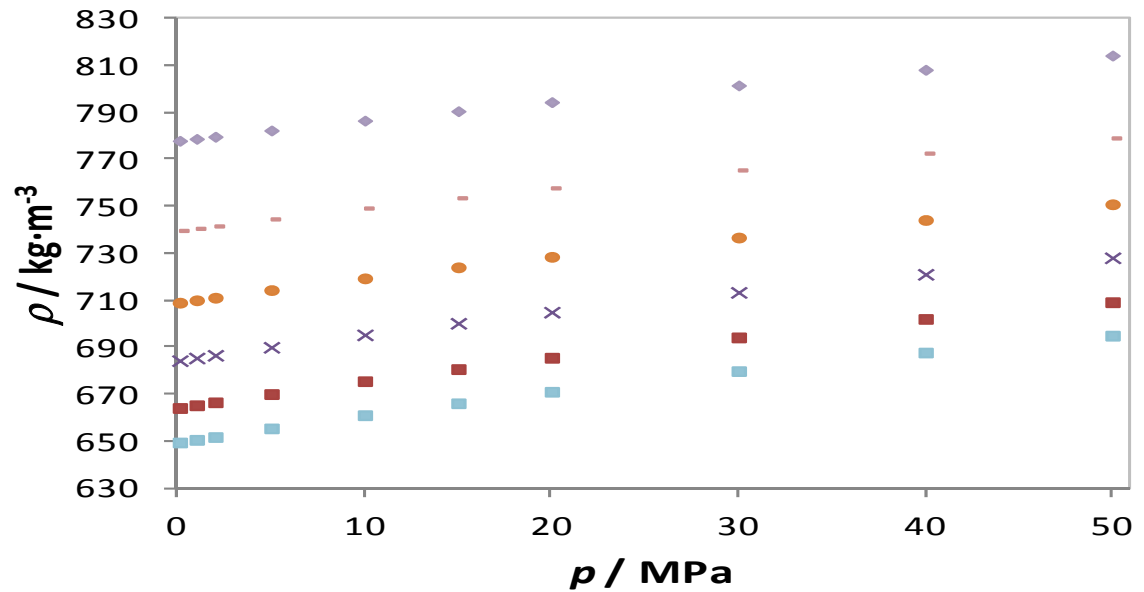


Figura 3.10. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 1-Butanol (x_1) + Heptano ($1-x_1$) a 333.15 K: (\blacklozenge) 1-Butanol, (\blacksquare) $x_1=0.2000$, (\times) $x_1=0.3999$, (\bullet) $x_1=0.5990$, (\blacksquare) $x_1=0.7994$ y (\blacksquare) Heptano.

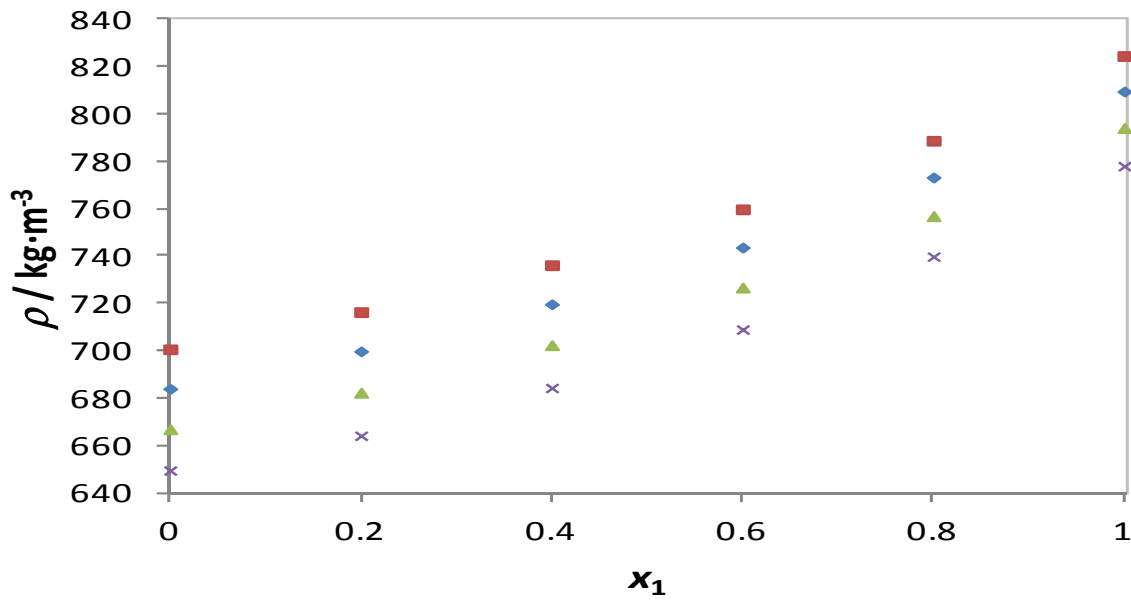


Figura 3.11. Valores experimentales de densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 1-Butanol (x_1) + Heptano ($1-x_1$) a 0.1 MPa: (■) 273.15 K, (◆) 293.15 K, (▲) 313.15 K y (×) 333.15 K.

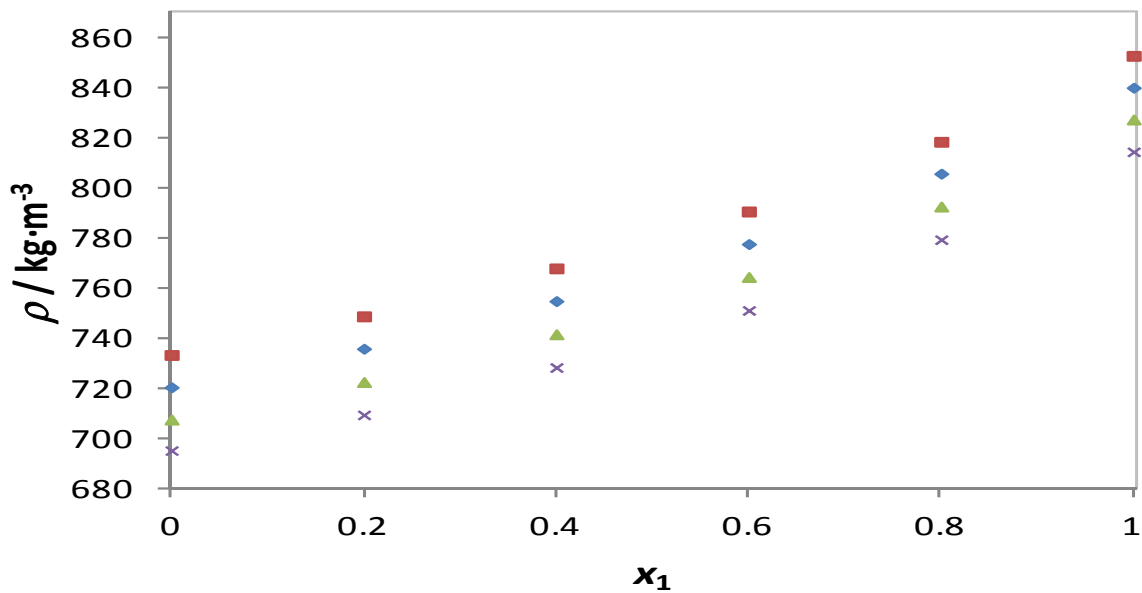


Figura 3.12. Valores experimentales de densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 1-Butanol (x_1) + Heptano ($1-x_1$) a 50 MPa: (■) 273.15 K, (◆) 293.15 K, (▲) 313.15 K y (×) 333.15 K.

Tabla 3.21. Volúmenes molares de exceso ($V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Heptano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1=0.1000$				$x_1=0.2000$			
0.1	0.155	0.174	0.282	0.466	0.205	0.225	0.342	0.536
1.0	0.148	0.189	0.270	0.446	0.189	0.240	0.327	0.516
2.0	0.144	0.181	0.274	0.426	0.186	0.232	0.331	0.501
5.0	0.144	0.179	0.281	0.436	0.188	0.228	0.340	0.506
10.0	0.147	0.178	0.260	0.421	0.184	0.225	0.318	0.492
15.0	0.143	0.161	0.232	0.383	0.182	0.202	0.301	0.455
20.0	0.136	0.175	0.242	0.380	0.166	0.209	0.302	0.439
30.0	0.125	0.159	0.228	0.353	0.166	0.211	0.284	0.424
40.0	0.128	0.131	0.204	0.317	0.163	0.177	0.255	0.393
50.0	0.126	0.138	0.200	0.320	0.160	0.175	0.249	0.381
	$x_1=0.2999$				$x_1=0.3999$			
0.1	0.206	0.242	0.348	0.549	0.176	0.216	0.319	0.502
1.0	0.202	0.249	0.337	0.531	0.170	0.227	0.308	0.487
2.0	0.198	0.244	0.337	0.518	0.166	0.222	0.309	0.478
5.0	0.197	0.238	0.348	0.521	0.167	0.219	0.316	0.479
10.0	0.198	0.237	0.326	0.507	0.165	0.220	0.301	0.470
15.0	0.188	0.223	0.305	0.476	0.158	0.203	0.280	0.448
20.0	0.184	0.230	0.307	0.456	0.161	0.211	0.277	0.425
30.0	0.177	0.212	0.293	0.437	0.143	0.192	0.279	0.413
40.0	0.179	0.185	0.271	0.412	0.154	0.180	0.241	0.389
50.0	0.169	0.190	0.262	0.397	0.149	0.185	0.241	0.368
	$x_1=0.4996$				$x_1=0.5990$			
0.1	0.155	0.189	0.277	0.436	0.126	0.152	0.221	0.357
1.0	0.150	0.200	0.268	0.426	0.124	0.163	0.215	0.351
2.0	0.149	0.196	0.269	0.414	0.124	0.161	0.216	0.348
5.0	0.150	0.195	0.277	0.419	0.125	0.160	0.224	0.349
10.0	0.152	0.194	0.266	0.415	0.127	0.160	0.217	0.346
15.0	0.149	0.175	0.250	0.395	0.123	0.153	0.212	0.337
20.0	0.149	0.192	0.253	0.382	0.125	0.158	0.215	0.332
30.0	0.142	0.186	0.247	0.369	0.123	0.159	0.217	0.311
40.0	0.140	0.158	0.215	0.336	0.114	0.136	0.189	0.286
50.0	0.138	0.162	0.217	0.336	0.120	0.150	0.191	0.294

Tabla 3.21. Volúmenes molares de exceso (V^E / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Heptano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . (Continuación).

p/MPa	T/K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
$x_1=0.6993$				
0.1	0.095	0.101	0.155	0.259
1.0	0.093	0.110	0.153	0.258
2.0	0.095	0.108	0.155	0.257
5.0	0.094	0.109	0.162	0.262
10.0	0.097	0.112	0.158	0.262
15.0	0.099	0.104	0.151	0.253
20.0	0.100	0.110	0.158	0.251
30.0	0.093	0.110	0.160	0.245
40.0	0.102	0.105	0.136	0.230
50.0	0.097	0.108	0.143	0.230
$x_1=0.7994$				
0.1	0.059	0.054	0.087	0.156
1.0	0.051	0.059	0.086	0.156
2.0	0.052	0.058	0.088	0.156
5.0	0.053	0.060	0.096	0.162
10.0	0.056	0.063	0.097	0.166
15.0	0.058	0.059	0.091	0.168
20.0	0.061	0.062	0.096	0.164
30.0	0.049	0.070	0.101	0.167
40.0	0.066	0.062	0.097	0.153
50.0	0.061	0.065	0.094	0.157
$x_1=0.8973$				
0.1	0.004	0.010	0.010	0.041
1.0	0.004	0.011	0.011	0.042
2.0	0.004	0.011	0.011	0.043
5.0	0.004	0.014	0.018	0.046
10.0	0.005	0.017	0.020	0.050
15.0	0.002	0.015	0.019	0.058
20.0	0.011	0.019	0.027	0.058
30.0	0.007	0.020	0.031	0.055
40.0	0.017	0.022	0.026	0.053
50.0	0.018	0.024	0.025	0.055

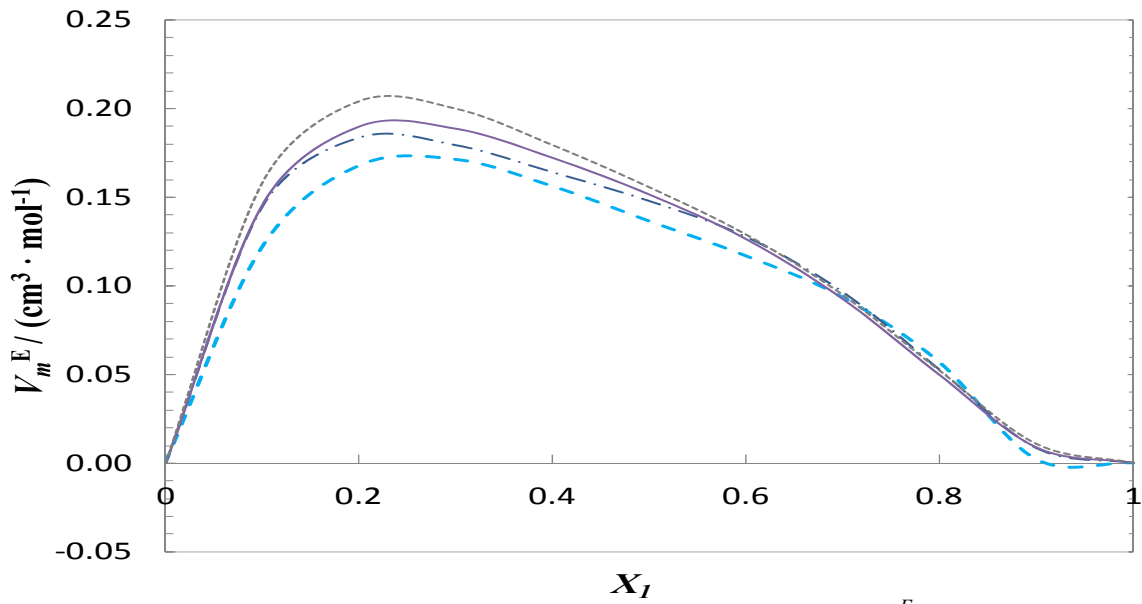


Figura 3.13. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 273.15 K para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Heptano ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (-.-.-) $p = 5$ MPa, (—) $p = 15$ MPa y (····) $p = 30$ MPa.

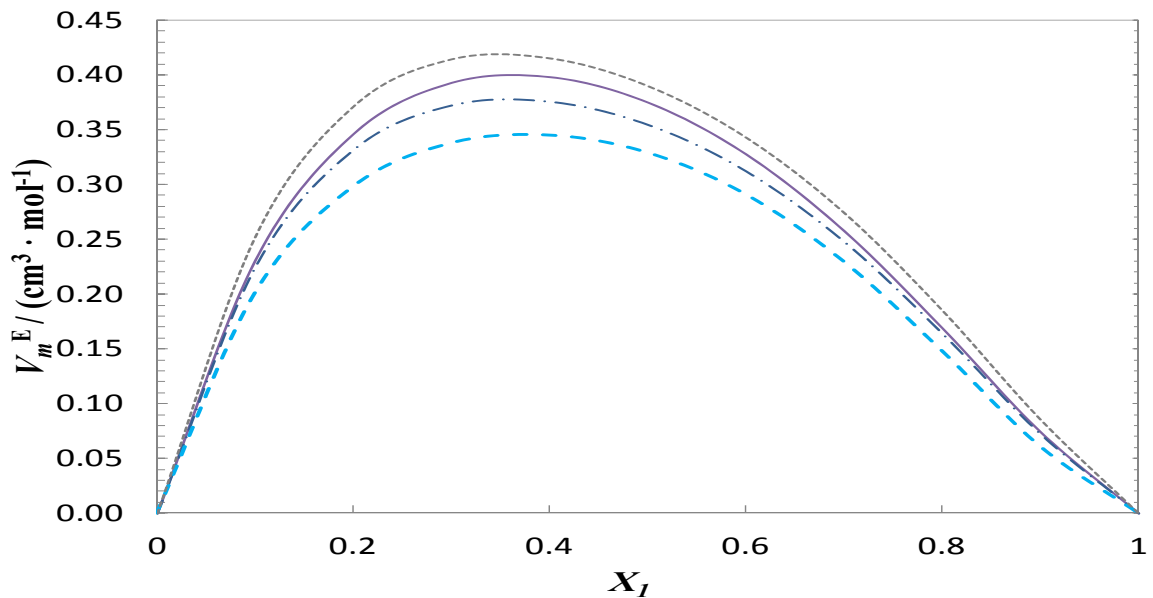


Figura 3.14. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 293.15 K para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Heptano ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (-.-.-) $p = 5$ MPa, (—) $p = 15$ MPa y (····) $p = 30$ MPa.

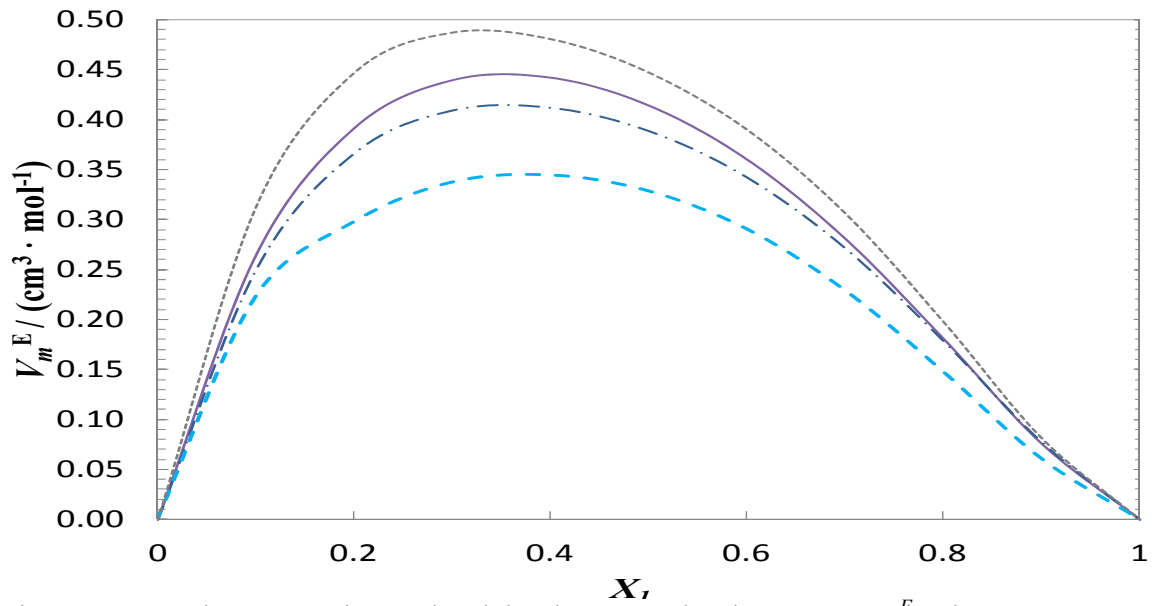


Figura 3.15. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 313.15 K para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Heptano ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (-.-.-) $p = 5$ MPa, (—) $p = 15$ MPa y (· · ·) $p = 30$ MPa.

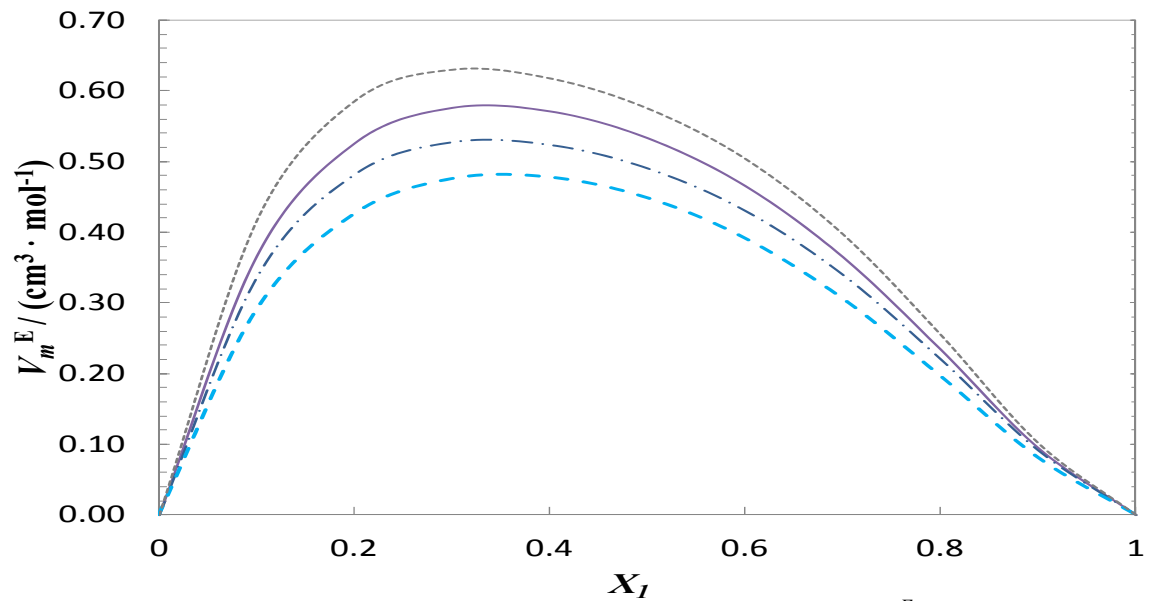


Figura 3.16. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 333.15 K para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Heptano ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (-.-.-) $p = 15$ MPa y (· · ·) $p = 30$ MPa.

Tabla 3.22. Coeficientes de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para los volúmenes molares de exceso V_m^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol + Heptano a varias temperaturas y diferentes presiones.

p / MPa	A_0	A_1	A_2	A_3	A_0	A_1	A_2	A_3
	$T = 273.15 \text{ K}$				$T = 293.15 \text{ K}$			
0.1	0.622	-0.494	0.496	-0.834	1.559	-0.726	0.498	-0.677
5.0	0.605	-0.446	0.394	-0.791	1.499	-0.710	0.307	-0.590
10.0	0.609	-0.405	0.410	-0.861	1.472	-0.668	0.315	-0.740
15.0	0.591	-0.342	0.407	-0.947	1.416	-0.634	0.363	-0.661
20.0	0.594	-0.337	0.355	-0.758	1.407	-0.603	0.281	-0.572
30.0	-	-	-	-	1.317	-0.535	0.218	-0.684
	$T = 313.15 \text{ K}$				$T = 333.15 \text{ K}$			
0.1	1.789	-0.900	0.630	-1.104	2.302	-1.120	0.907	-1.675
5.0	1.656	-0.822	0.369	-0.763	2.129	-1.046	0.671	-1.310
10.0	1.591	-0.749	0.344	-0.798	2.038	-0.984	0.656	-1.290
15.0	1.552	-0.694	0.412	-0.783	1.959	-0.922	0.645	-1.215
20.0	1.513	-0.706	0.360	-0.690	1.904	-0.875	0.518	-1.120
30.0	1.636	-0.862	0.468	-0.837	1.796	-0.863	0.420	-0.922

3.6.2 1-Butanol + 2,2,4 Trimetilpentano (Iso-octano)

Tabla 3.23. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T / K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1=0.0997$				$x_1=0.2004$			
0.1	714.2	698.1	681.2	663.8	721.8	705.6	688.7	671.2
1.0	715.1	699.0	682.2	665.0	722.5	706.5	689.7	672.4
2.0	715.9	700.0	683.4	666.3	723.4	707.4	690.8	673.7
5.0	718.5	702.8	686.6	670.1	725.9	710.3	694.0	677.4
10.0	722.4	707.3	691.7	676.0	729.8	714.7	699.1	683.2
15.0	726.2	711.6	696.5	681.4	733.5	718.9	703.7	688.6
20.0	729.8	715.6	701.0	686.5	737.0	722.8	708.2	693.6
30.0	736.4	722.9	709.2	695.6	743.6	730.1	716.2	702.5
40.0	742.4	729.7	716.5	703.6	749.7	736.8	723.6	710.5
50.0	748.0	735.6	723.1	710.8	755.2	742.8	730.2	717.7
	$x_1=0.3001$				$x_1=0.4012$			
0.1	730.0	713.9	697.0	679.5	739.1	723.2	706.3	688.9
1.0	730.7	714.7	697.9	680.6	740.0	724.0	707.3	690.0
2.0	731.6	715.7	699.0	681.9	740.8	724.9	708.4	691.3
5.0	734.0	718.4	702.2	685.5	743.2	727.6	711.4	694.8
10.0	737.9	722.8	707.1	691.2	747.0	731.9	716.3	700.3
15.0	741.5	726.9	711.8	696.4	750.6	736.0	720.8	705.5
20.0	745.0	730.8	716.1	701.4	754.0	739.8	725.1	710.2
30.0	751.5	738.0	724.1	710.2	760.4	746.9	732.9	718.9
40.0	757.6	744.7	731.3	718.2	766.3	753.4	740.0	726.8
50.0	763.1	750.7	737.9	725.4	771.9	759.4	746.5	733.9

Tabla 3.23. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$). (Continuación).

p/MPa	T/K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1=0.5003$				$x_1=0.6001$			
0.1	749.4	733.5	716.7	699.4	761.0	745.3	728.6	711.5
1.0	750.1	734.3	717.6	700.5	761.7	746.0	729.5	712.5
2.0	750.9	735.2	718.7	701.7	762.5	746.9	730.5	713.7
5.0	753.3	737.8	721.6	705.2	764.8	749.4	733.4	717.0
10.0	757.0	742.0	726.3	710.5	768.4	753.5	737.9	722.2
15.0	760.5	746.0	730.8	715.5	771.9	757.4	742.2	727.0
20.0	763.9	749.7	735.0	720.2	775.2	761.0	746.3	731.6
30.0	770.2	756.7	742.7	728.7	781.4	767.8	753.9	739.9
40.0	776.0	763.1	749.7	736.4	787.1	774.2	760.8	747.4
50.0	781.5	769.0	756.1	743.4	792.5	779.9	767.0	754.3
	$x_1=0.7000$				$x_1=0.8000$			
0.1	774.0	758.3	741.9	724.9	788.6	773.3	757.1	740.3
1.0	774.7	759.1	742.8	725.9	789.3	774.0	758.0	741.2
2.0	775.4	759.9	743.7	727.0	790.0	774.8	758.9	742.3
5.0	777.7	762.4	746.5	730.1	792.2	777.1	761.5	745.3
10.0	781.2	766.3	750.9	735.1	795.6	780.9	765.7	750.0
15.0	784.5	770.0	755.0	739.7	798.9	784.5	769.7	754.5
20.0	787.8	773.6	759.0	744.2	802.0	788.0	773.5	758.7
30.0	793.9	780.2	766.3	752.3	807.9	794.4	780.6	766.5
40.0	799.4	786.5	773.0	759.6	813.4	800.5	787.2	773.6
50.0	804.8	792.1	779.2	766.3	818.6	806.0	793.2	780.2
	$x_1=0.9000$							
0.1	805.3	790.1	774.4	757.8				
1.0	806.0	790.8	775.1	758.7				
2.0	806.6	791.6	776.0	759.7				
5.0	808.7	793.8	778.5	762.5				
10.0	812.0	797.4	782.5	767.0				
15.0	815.2	800.9	786.3	771.3				
20.0	818.2	804.2	790.0	775.4				
30.0	824.0	810.5	796.8	782.8				
40.0	829.3	816.4	803.1	789.7				
50.0	834.4	821.8	809.0	796.1				

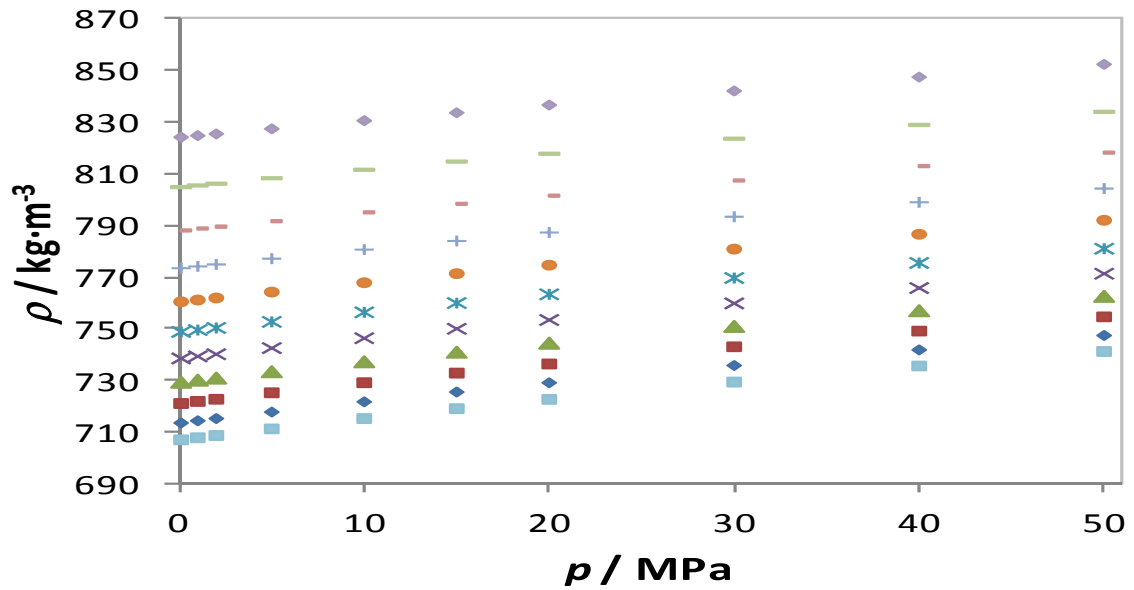


Figura 3.17. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 1-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1-x_1$) a 273.15 K: (\blacklozenge) 1-Butanol, (\blacklozenge) $x_1=0.0997$, (\blacksquare) $x_1=0.2004$, (\blacktriangle) $x_1=0.3001$, (\times) $x_1=0.4012$, ($*$) $x_1=0.5003$, (\bullet) $x_1=0.6001$, ($+$) $x_1=0.7000$, (\blacksquare) $x_1=0.8000$, (\blacksquare) $x_1=0.9000$ y (\blacksquare) Iso-octano.

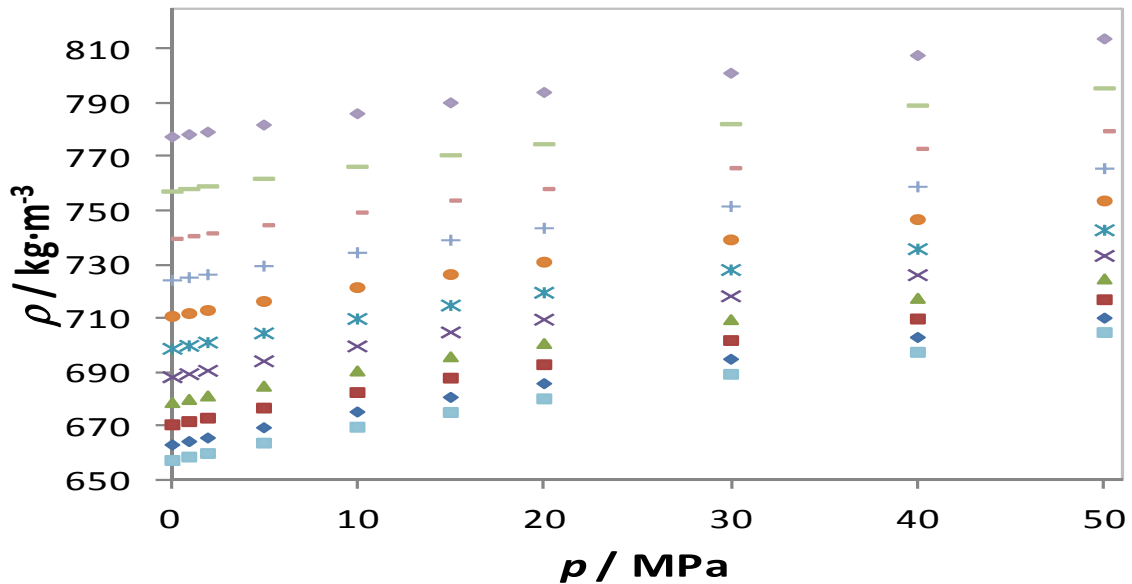


Figura 3.18. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 1-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1-x_1$) a 333.15 K: (\blacklozenge) 1-Butanol, (\blacklozenge) $x_1=0.0997$, (\blacksquare) $x_1=0.2004$, (\blacktriangle) $x_1=0.3001$, (\times) $x_1=0.4012$, ($*$) $x_1=0.5003$, (\bullet) $x_1=0.6001$, ($+$) $x_1=0.7000$, (\blacksquare) $x_1=0.8000$, (\blacksquare) $x_1=0.9000$ y (\blacksquare) Iso-octano.

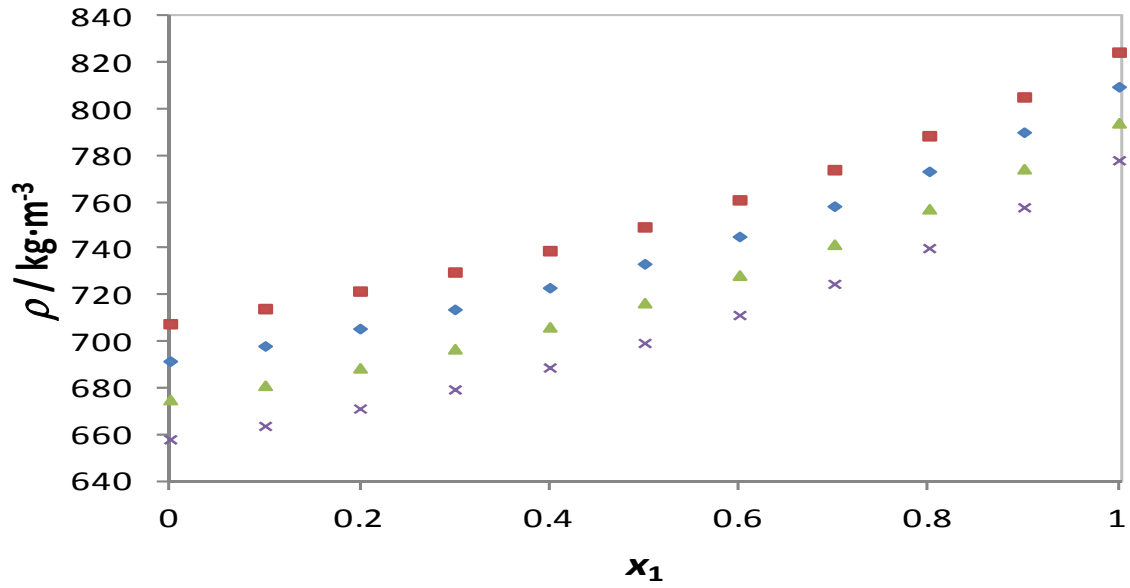


Figura 3.19. Valores experimentales de densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 1-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1 - x_1$) a 0.1 MPa: (■) 273.15 K, (◆) 293.15 K, (▲) 313.15 K y (×) 333.15 K.

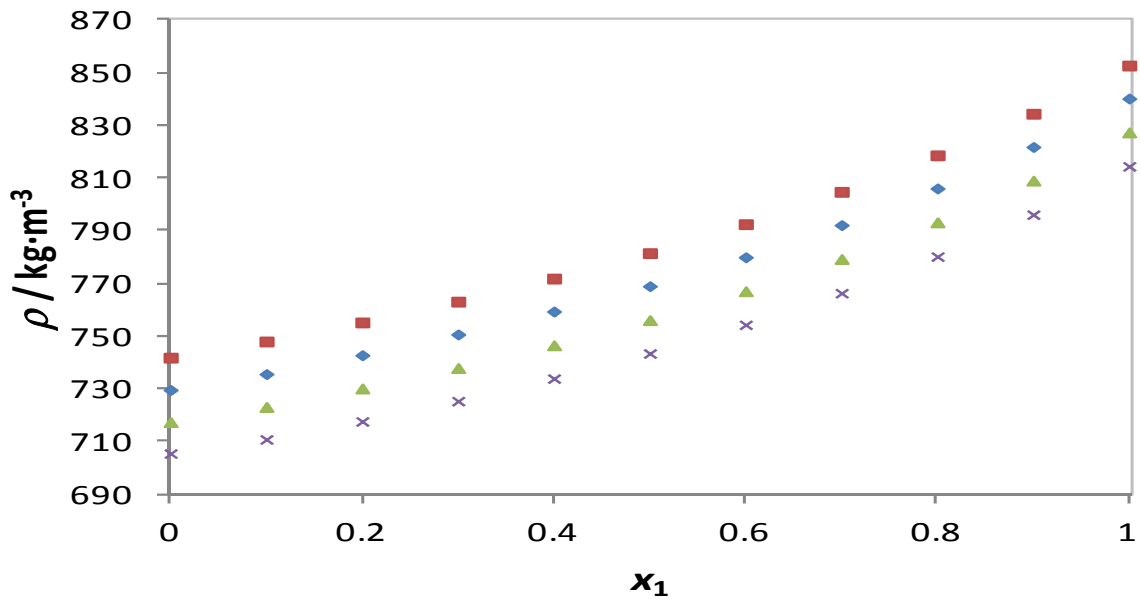


Figura 3.20. Valores experimentales de densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 1-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1 - x_1$) a 50 MPa: (■) 273.15 K, (◆) 293.15 K, (▲) 313.15 K y (×) 333.15 K.

Tabla 3.24. Volúmenes molares de exceso (V^E / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1=0.0997$				$x_1=0.2004$			
0.1	0.047	0.066	0.155	0.250	0.068	0.092	0.203	0.328
1.0	0.041	0.064	0.152	0.253	0.062	0.093	0.199	0.333
2.0	0.042	0.064	0.148	0.250	0.064	0.092	0.196	0.329
5.0	0.044	0.064	0.149	0.247	0.067	0.093	0.199	0.329
10.0	0.042	0.063	0.138	0.234	0.064	0.093	0.190	0.315
15.0	0.045	0.061	0.135	0.227	0.067	0.091	0.184	0.302
20.0	0.039	0.049	0.136	0.206	0.065	0.082	0.185	0.284
30.0	0.034	0.051	0.119	0.195	0.057	0.078	0.168	0.272
40.0	0.051	0.056	0.117	0.192	0.074	0.084	0.165	0.263
50.0	0.060	0.080	0.131	0.214	0.077	0.102	0.172	0.273
	$x_1=0.3001$				$x_1=0.4012$			
0.1	0.067	0.090	0.196	0.316	0.048	0.069	0.163	0.267
1.0	0.063	0.093	0.193	0.323	0.047	0.073	0.162	0.275
2.0	0.065	0.093	0.192	0.320	0.049	0.074	0.163	0.274
5.0	0.069	0.095	0.196	0.324	0.054	0.078	0.169	0.281
10.0	0.068	0.097	0.193	0.314	0.055	0.082	0.171	0.278
15.0	0.069	0.097	0.186	0.302	0.056	0.083	0.166	0.271
20.0	0.071	0.093	0.188	0.293	0.062	0.083	0.169	0.268
30.0	0.066	0.086	0.177	0.284	0.060	0.079	0.164	0.264
40.0	0.078	0.092	0.174	0.271	0.070	0.086	0.162	0.252
50.0	0.072	0.096	0.172	0.265	0.059	0.081	0.156	0.236
	$x_1=0.5003$				$x_1=0.6001$			
0.1	0.020	0.038	0.121	0.207	-0.008	0.006	0.075	0.147
1.0	0.021	0.042	0.122	0.216	-0.007	0.009	0.078	0.156
2.0	0.023	0.044	0.123	0.217	-0.005	0.012	0.079	0.159
5.0	0.028	0.050	0.132	0.226	0.002	0.020	0.090	0.168
10.0	0.032	0.055	0.137	0.229	0.008	0.027	0.097	0.177
15.0	0.035	0.059	0.136	0.230	0.013	0.032	0.100	0.186
20.0	0.041	0.059	0.140	0.228	0.019	0.031	0.107	0.183
30.0	0.044	0.064	0.140	0.230	0.021	0.044	0.109	0.189
40.0	0.056	0.071	0.139	0.221	0.041	0.052	0.110	0.185
50.0	0.045	0.067	0.135	0.207	0.032	0.053	0.110	0.179

Tabla 3.24. Volúmenes molares de exceso ($V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . (Continuación).

p/MPa	T/K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
$x_1=0.7000$				
0.1	-0.028	-0.019	0.029	0.088
1.0	-0.027	-0.017	0.033	0.097
2.0	-0.026	-0.014	0.034	0.101
5.0	-0.019	-0.005	0.046	0.111
10.0	-0.012	0.002	0.056	0.123
15.0	-0.004	0.009	0.062	0.137
20.0	0.001	0.008	0.071	0.134
30.0	-0.001	0.026	0.076	0.143
40.0	0.027	0.032	0.077	0.143
50.0	0.020	0.039	0.080	0.144
$x_1=0.8000$				
0.1	-0.034	-0.032	-0.012	0.034
1.0	-0.034	-0.029	-0.007	0.041
2.0	-0.033	-0.028	-0.006	0.046
5.0	-0.027	-0.019	0.006	0.056
10.0	-0.021	-0.012	0.017	0.069
15.0	-0.013	-0.004	0.024	0.082
20.0	-0.006	-0.002	0.034	0.082
30.0	-0.012	0.013	0.042	0.092
40.0	0.014	0.014	0.042	0.093
50.0	0.010	0.023	0.045	0.096
$x_1=0.9000$				
0.1	-0.024	-0.026	-0.031	-0.004
1.0	-0.024	-0.024	-0.028	-0.001
2.0	-0.024	-0.023	-0.026	0.003
5.0	-0.020	-0.017	-0.018	0.012
10.0	-0.016	-0.012	-0.008	0.021
15.0	-0.011	-0.006	-0.003	0.029
20.0	-0.004	-0.002	0.005	0.033
30.0	-0.005	0.004	0.013	0.040
40.0	0.005	0.002	0.013	0.041
50.0	0.001	0.006	0.011	0.039

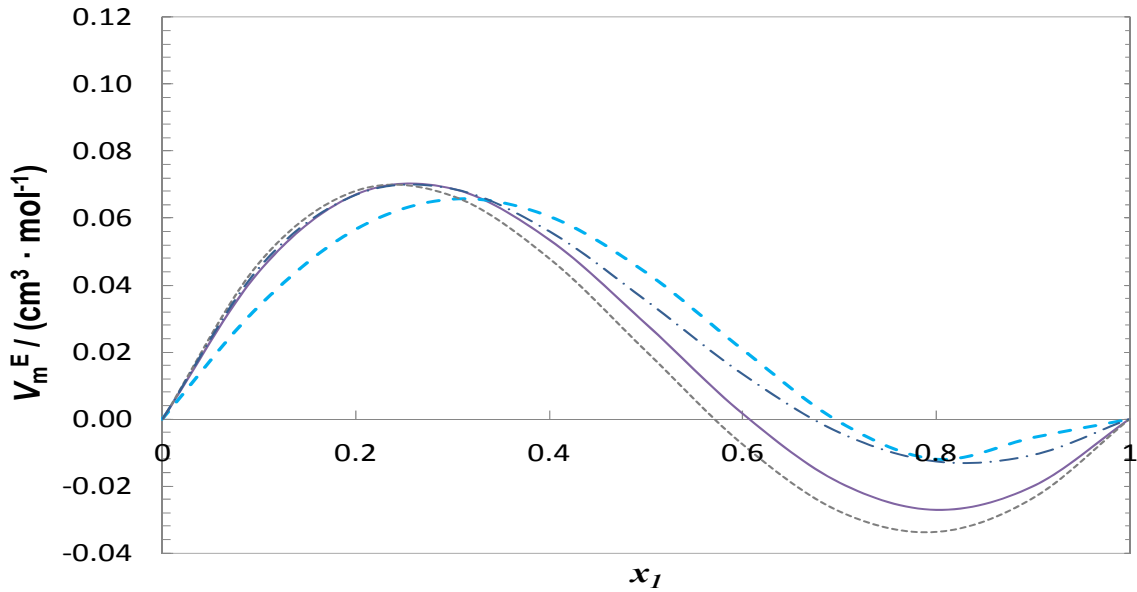


Figura 3.21. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 273.15 K para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (-.-.-) $p = 5$ MPa, (—) $p = 15$ MPa y (· · ·) $p = 30$ MPa.

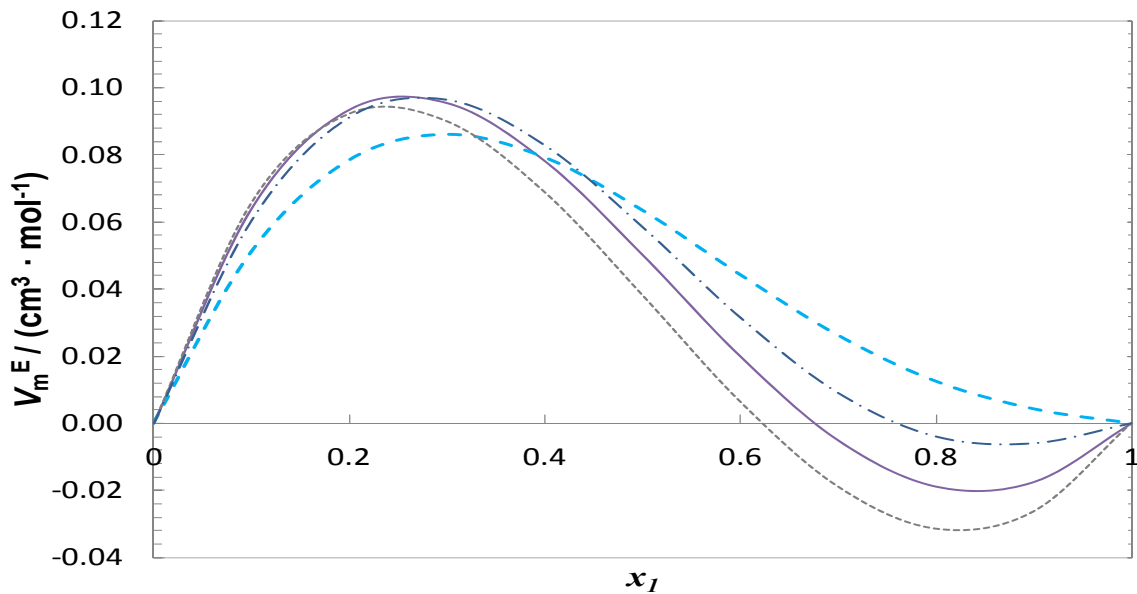


Figura 3.22. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 293.15 K para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (-.-.-) $p = 5$ MPa, (—) $p = 15$ MPa y (· · ·) $p = 30$ MPa.

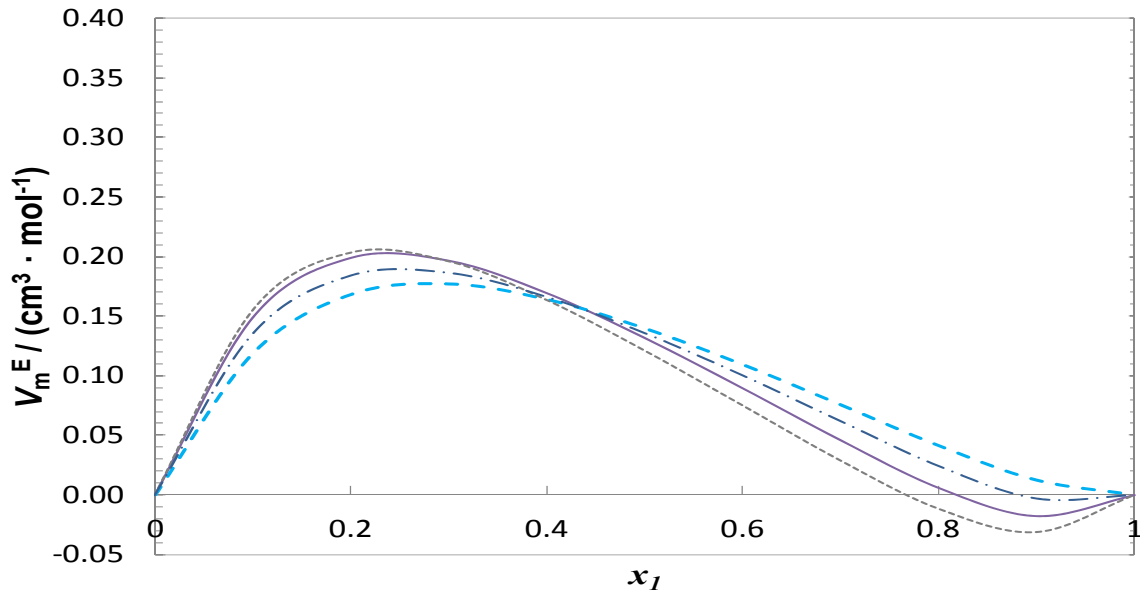


Figura 3.23. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 313.15 K para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (-.-.) $p = 5$ MPa, (—) $p = 15$ MPa y (· · ·) $p = 30$ MPa.

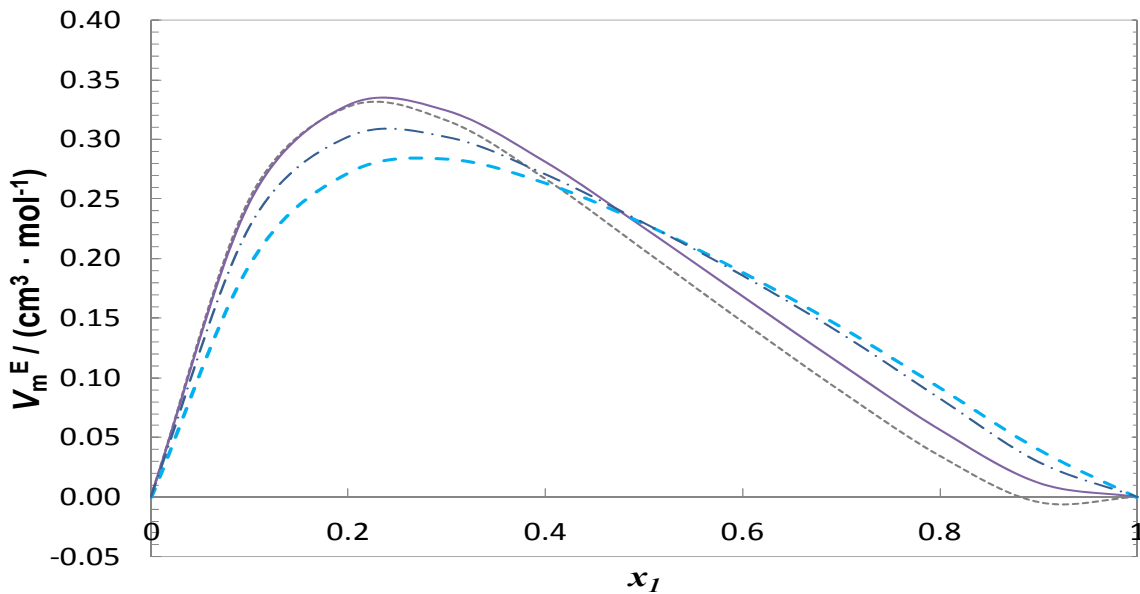


Figura 3.24. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 333.15 K para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1-x_1$): (· · ·) $p = 0.1$ MPa; (—) $p = 5$ MPa; (-.-.) $p = 15$ MPa; (---) $p = 30$ MPa.

Tabla 3.25. Coeficientes de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para los volúmenes molares de exceso V_m^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol + Iso-octano a varias temperaturas y diferentes presiones.

p / MPa	A_0	A_1	A_2	A_3	A_0	A_1	A_2	A_3
	$T = 273.15 \text{ K}$				$T = 293.15 \text{ K}$			
0.1	0.081	-0.585	0.074	0.150	0.153	-0.652	0.104	0.019
1.0	0.083	-0.562	0.017	0.173	0.167	-0.669	0.087	0.091
2.0	0.091	-0.570	0.020	0.172	0.176	-0.653	0.075	0.078
5.0	0.114	-0.548	0.031	0.159	0.201	-0.609	0.090	0.067
10.0	0.129	-0.499	0.020	0.151	0.222	-0.579	0.095	0.088
15.0	0.141	-0.448	0.078	0.092	0.234	-0.540	0.107	0.123
20.0	0.165	-0.457	0.047	0.241	0.234	-0.553	0.042	0.312
30.0	0.195	-0.376	0.235	0.112	0.254	-0.367	0.084	0.066
40.0	0.226	-0.298	0.141	-0.035	0.283	-0.354	0.068	-0.032
50.0	0.179	-0.280	0.256	-0.200	0.266	-0.281	0.338	-0.363
	$T = 313.15 \text{ K}$				$T = 333.15 \text{ K}$			
0.1	0.484	-0.895	0.318	-0.618	0.829	-1.217	0.838	-0.863
1.0	0.488	-0.857	0.314	-0.608	0.865	-1.206	0.839	-0.870
2.0	0.493	-0.850	0.283	-0.559	0.867	-1.170	0.841	-0.842
5.0	0.527	-0.809	0.315	-0.540	0.903	-1.145	0.835	-0.762
10.0	0.548	-0.750	0.277	-0.418	0.916	-1.025	0.784	-0.706
15.0	0.543	-0.666	0.300	-0.456	0.919	-0.853	0.785	-0.809
20.0	0.561	-0.630	0.348	-0.433	0.912	-0.866	0.646	-0.523
30.0	0.559	-0.558	0.267	-0.282	0.918	-0.759	0.612	-0.497
40.0	0.554	-0.530	0.260	-0.302	0.885	-0.667	0.633	-0.599
50.0	0.539	-0.446	0.384	-0.603	0.827	-0.552	0.908	-1.036

3.6.3 1-Butanol + 1-Hexeno

Tabla 3.26. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1-Hexeno ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T/K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1=0.1000$				$x_1=0.3999$			
0.1	700.4	681.8	662.7	642.8	739.0	721.2	702.9	683.7
1.0	701.0	682.7	663.9	644.1	739.5	722.0	703.9	684.9
2.0	701.9	683.8	665.1	645.6	740.4	723.0	705.0	686.3
5.0	704.6	686.9	668.7	649.9	742.8	725.8	708.2	690.0
10.0	708.8	691.7	674.2	656.3	746.7	730.2	713.2	695.7

Tabla 3.26. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1-Hexeno ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$). (Continuación).

p/MPa	T/K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1=0.1000$				$x_1=0.3999$			
15.0	712.8	696.2	679.5	662.2	750.4	734.4	718.0	701.1
20.0	716.5	700.4	684.2	667.8	754.0	738.3	722.4	706.1
30.0	723.6	708.3	693.1	677.7	760.6	745.7	730.6	715.4
40.0	730.1	715.5	700.9	686.5	766.8	752.4	738.0	723.5
50.0	736.1	722.1	708.2	694.4	772.3	758.6	744.7	731.0
	$x_1=0.5018$				$x_1=0.6000$			
0.1	751.4	734.0	716.0	697.2	764.1	747.0	729.5	711.1
1.0	751.9	734.8	716.9	698.3	764.6	747.7	730.4	712.2
2.0	752.7	735.7	718.0	699.6	765.4	748.6	731.4	713.4
5.0	755.1	738.4	721.1	703.1	767.7	751.2	734.3	716.8
10.0	758.9	742.7	725.9	708.6	771.4	755.3	739.0	722.0
15.0	762.5	746.7	730.5	713.8	774.9	759.2	743.3	727.1
20.0	766.0	750.5	734.8	718.7	778.2	762.9	747.5	731.6
30.0	772.4	757.7	742.7	728.5	784.4	769.9	755.2	740.3
40.0	778.4	764.2	749.9	736.5	790.2	776.3	762.2	748.0
50.0	783.9	770.2	756.5	743.8	795.7	782.2	768.7	755.2
	$x_1=0.8689$				$x_1=0.9000$			
0.1	802.2	786.4	770.2	753.1	808.1	792.4	776.5	759.7
1.0	802.6	787.0	770.9	754.0	808.5	793.1	777.2	760.6
2.0	803.3	787.8	771.8	755.0	809.3	793.8	778.1	761.6
5.0	805.4	790.1	774.4	757.9	811.3	796.2	780.6	764.5
10.0	808.8	793.8	778.4	762.5	814.6	799.7	784.6	768.9
15.0	812.0	797.3	782.3	766.8	817.8	803.2	788.4	773.1
20.0	815.0	800.7	786.0	771.0	820.8	806.5	792.1	777.2
30.0	820.9	807.0	793.0	778.6	826.5	812.8	799.0	784.7
40.0	826.3	813.0	799.4	785.6	831.9	818.6	805.3	791.6
50.0	831.5	818.5	805.4	792.1	837.0	824.1	811.1	798.0

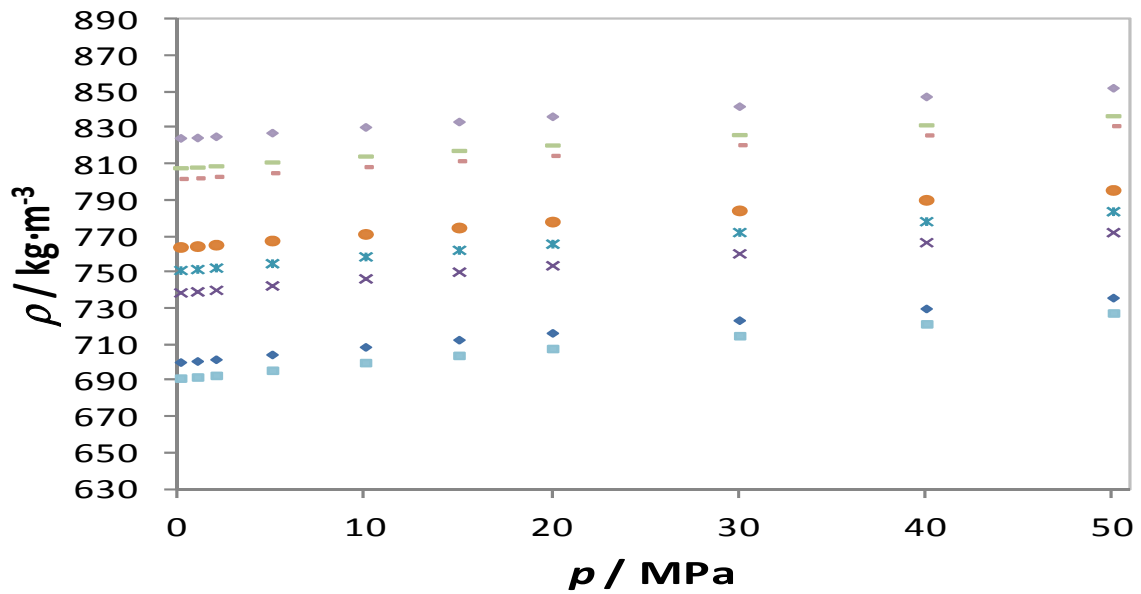


Figura 3.25. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1-Hexeno ($1-x_1$) a 273.15 K: (\blacklozenge) 1-Butanol, (\blacklozenge) $x_1=0.1000$, (\times) $x_1=0.3999$, (\times) $x_1=0.5018$, (\bullet) $x_1=0.6000$, (\blacksquare) $x_1=0.8689$, (\blacksquare) $x_1=0.9000$ y (\blacksquare) 1-Hexeno.

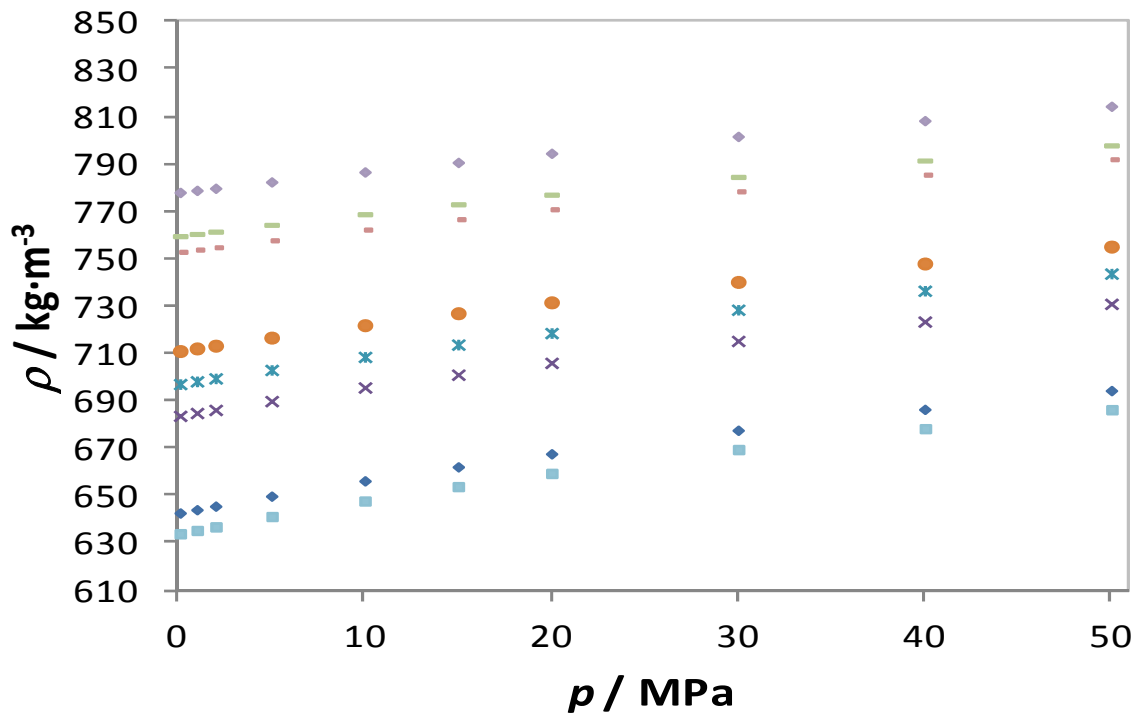


Figura 3.26. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1-Hexeno ($1-x_1$) a 333.15 K: (\blacklozenge) 1-Butanol, (\blacklozenge) $x_1=0.1000$, (\times) $x_1=0.3999$, (\times) $x_1=0.5018$, (\bullet) $x_1=0.6000$, (\blacksquare) $x_1=0.8689$, (\blacksquare) $x_1=0.9000$ y (\blacksquare) 1-Hexeno.

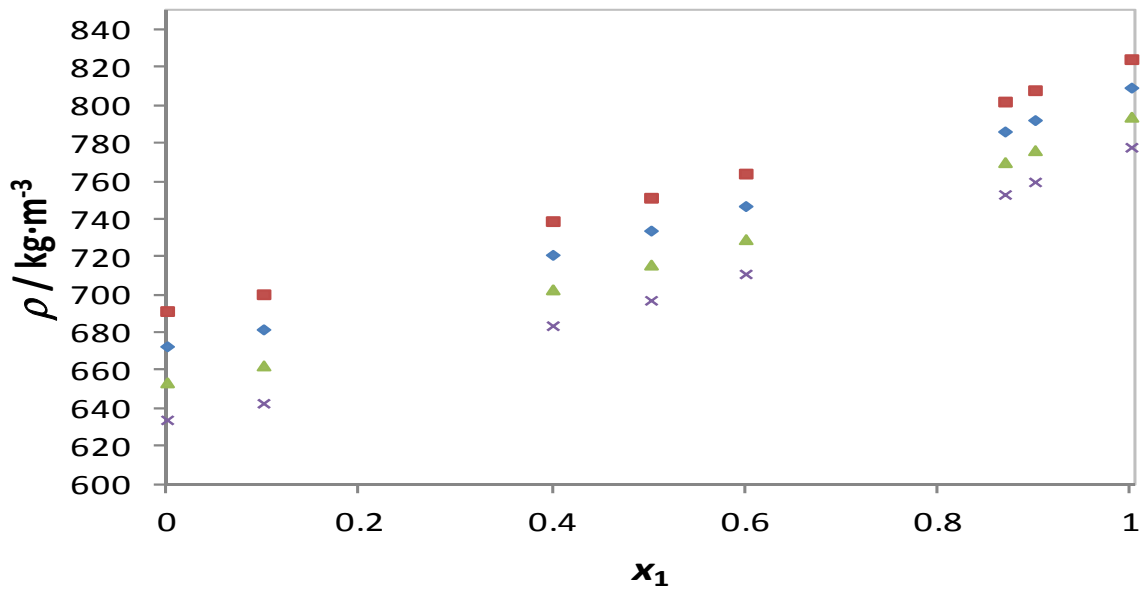


Figura 3.27. Valores experimentales de densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1-Hexeno ($1-x_1$) a 0.1 MPa: (■) 273.15 K, (◆) 293.15 K, (▲) 313.15 K y (×) 333.15 K.

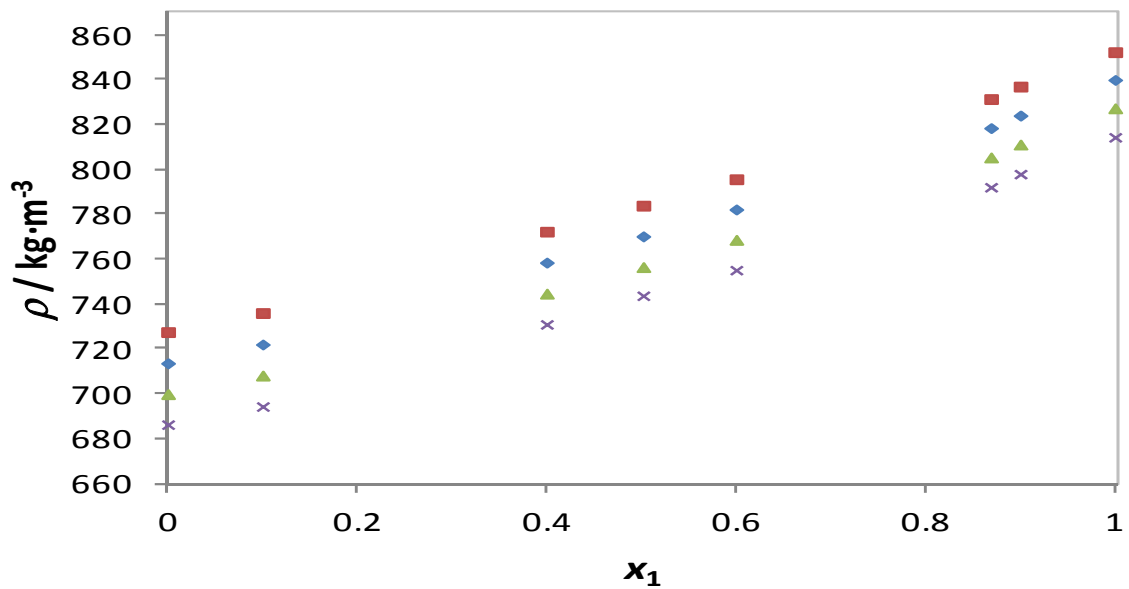


Figura 3.28. Valores experimentales de densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1-Hexeno ($1-x_1$) a 50.0 MPa: (■) 273.15 K, (◆) 293.15 K, (▲) 313.15 K y (×) 333.15 K.

Tabla 3.27. Volúmenes molares de exceso (V^E / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1-Hexeno ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1=0.1000$				$x_1=0.3999$			
0.1	0.195	0.232	0.282	0.369	0.739	0.821	0.912	1.055
1.0	0.192	0.233	0.280	0.367	0.733	0.820	0.915	1.050
2.0	0.189	0.234	0.279	0.362	0.732	0.820	0.910	1.043
5.0	0.198	0.236	0.284	0.367	0.731	0.811	0.904	1.039
10.0	0.193	0.230	0.275	0.351	0.717	0.800	0.889	1.010
15.0	0.178	0.226	0.258	0.353	0.696	0.780	0.870	0.985
20.0	0.181	0.223	0.266	0.341	0.687	0.765	0.850	0.968
30.0	0.182	0.211	0.256	0.326	0.672	0.747	0.820	0.916
40.0	0.178	0.203	0.251	0.300	0.652	0.729	0.789	0.888
50.0	0.172	0.203	0.237	0.287	0.650	0.713	0.777	0.847
	$x_1=0.5018$				$x_1=0.6000$			
0.1	-0.498	-0.520	-0.522	-0.513	-1.392	-1.490	-1.606	-1.714
1.0	-0.507	-0.516	-0.516	-0.501	-1.401	-1.479	-1.591	-1.698
2.0	-0.502	-0.509	-0.511	-0.491	-1.396	-1.470	-1.576	-1.678
5.0	-0.487	-0.488	-0.479	-0.451	-1.369	-1.442	-1.541	-1.631
10.0	-0.467	-0.468	-0.448	-0.414	-1.339	-1.401	-1.484	-1.557
15.0	-0.464	-0.446	-0.429	-0.382	-1.325	-1.364	-1.436	-1.499
20.0	-0.454	-0.437	-0.407	-0.361	-1.291	-1.337	-1.398	-1.457
30.0	-0.423	-0.413	-0.370	-0.475	-1.253	-1.288	-1.339	-1.375
40.0	-0.401	-0.385	-0.358	-0.458	-1.198	-1.238	-1.282	-1.312
50.0	-0.386	-0.361	-0.361	-0.437	-1.178	-1.207	-1.238	-1.270
	$x_1=0.8689$				$x_1=0.9000$			
0.1	-1.392	-1.490	-1.606	-1.714	-0.157	-0.147	-0.171	-0.174
1.0	-1.401	-1.479	-1.591	-1.698	-0.170	-0.146	-0.165	-0.168
2.0	-1.396	-1.470	-1.576	-1.678	-0.169	-0.145	-0.164	-0.165
5.0	-1.369	-1.442	-1.541	-1.631	-0.163	-0.141	-0.156	-0.154
10.0	-1.339	-1.401	-1.484	-1.557	-0.151	-0.127	-0.143	-0.139
15.0	-1.325	-1.364	-1.436	-1.499	-0.154	-0.114	-0.123	-0.118
20.0	-1.291	-1.337	-1.398	-1.457	-0.146	-0.112	-0.121	-0.105
30.0	-1.253	-1.288	-1.339	-1.375	-0.134	-0.107	-0.115	-0.091
40.0	-1.198	-1.238	-1.282	-1.312	-0.116	-0.093	-0.102	-0.077
50.0	-1.178	-1.207	-1.238	-1.270	-0.118	-0.091	-0.087	-0.076

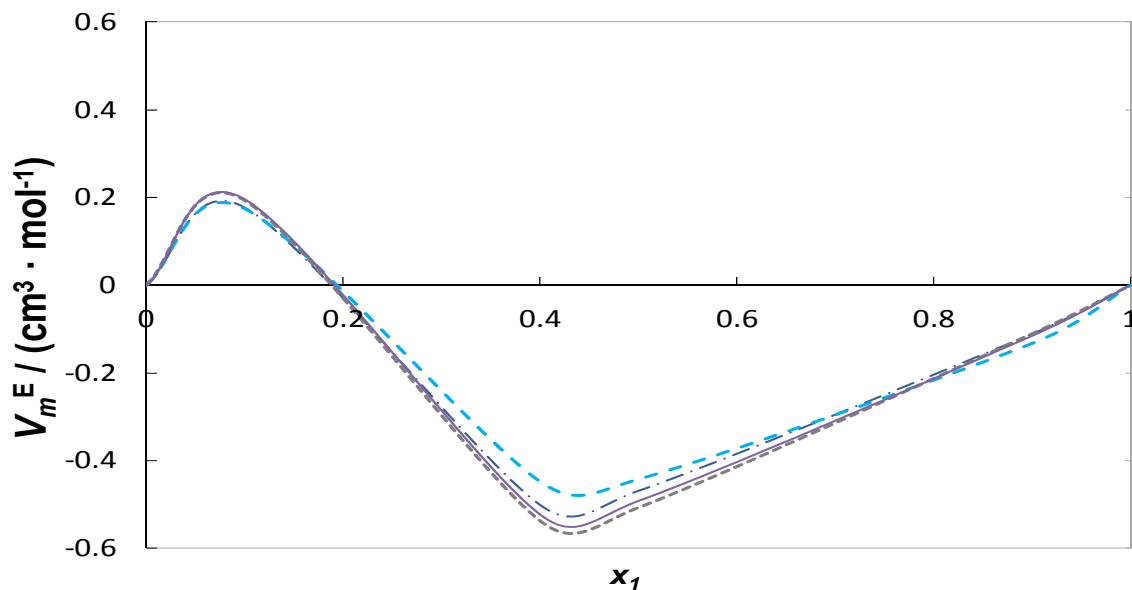


Figura 3.29. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 273.15 K para el sistema binario 1-Butanol + 1-Hexeno : (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (— · —) $p = 15$ MPa y (---) $p = 30$ MPa.

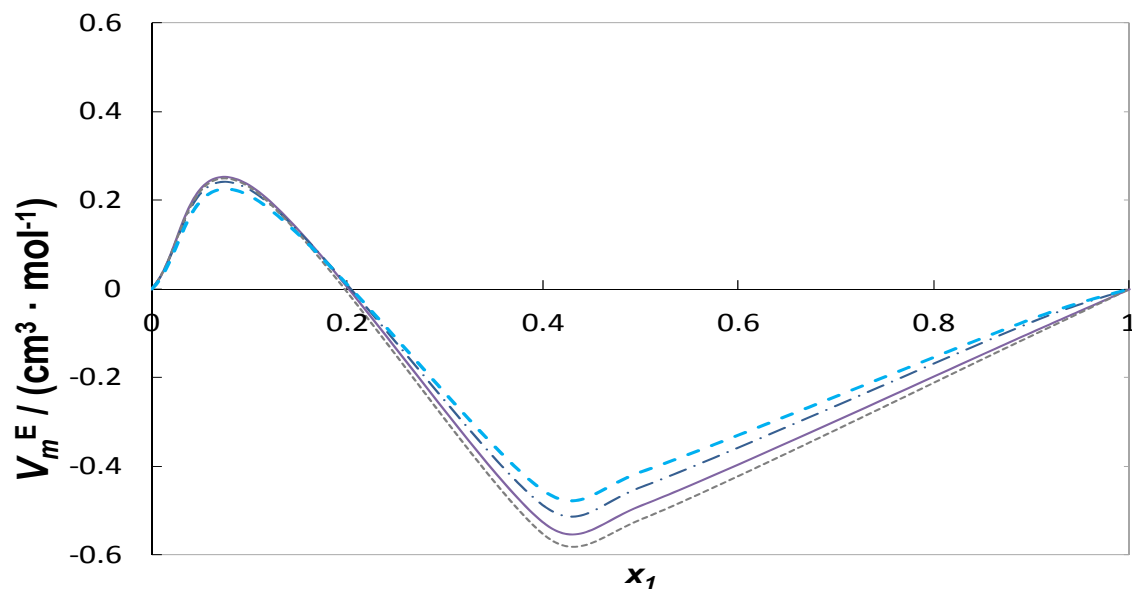


Figura 3.30. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 293.15 K para el sistema binario 1-Butanol + 1-Hexeno : (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (— · —) $p = 15$ MPa y (---) $p = 30$ MPa.

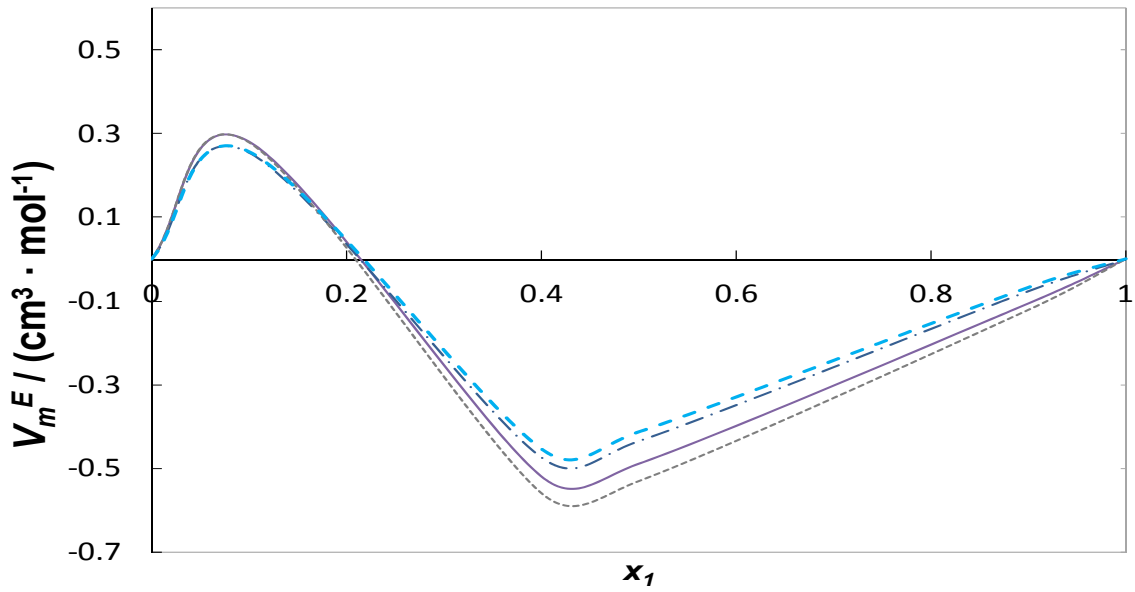


Figura 3.31. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 313.15 K para el sistema binario 1-Butanol + 1-Hexeno : (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (— · —) $p = 15$ MPa y (— —) $p = 30$ MPa.

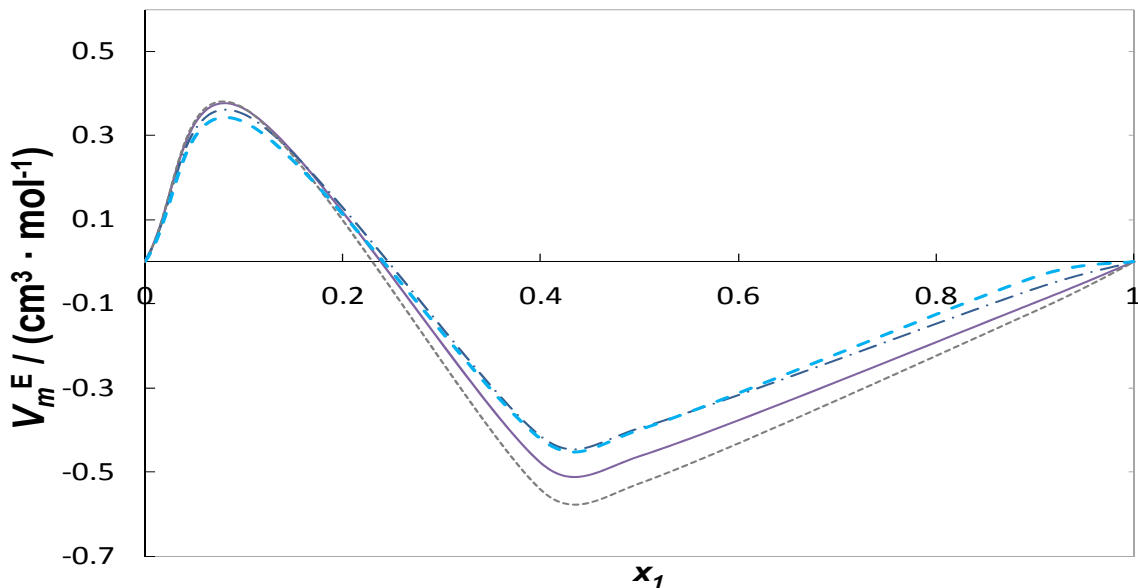


Figura 3.32. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 333.15 K para el sistema binario 1-Butanol + 1-Hexeno (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (— · —) $p = 15$ MPa y (— —) $p = 30$ MPa.

Tabla 3.28. Coeficientes de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para los Volúmenes molares de exceso V_m^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol + 1-Hexeno a varias temperaturas y diferentes presiones.

p / MPa	A_0	A_1	A_2	A_3	A_0	A_1	A_2	A_3
	$T = 273.15 \text{ K}$				$T = 293.15 \text{ K}$			
0.1	-2.026	2.062	3.883	-6.519	-2.083	2.235	4.343	-7.137
5.0	-1.969	2.057	3.780	-6.598	-1.956	2.289	4.250	-7.178
10.0	-1.894	2.046	3.691	-6.436	-1.871	2.271	4.170	-6.961
15.0	-1.874	1.991	3.499	-6.239	-1.793	2.279	4.099	-6.812
20.0	-1.832	2.080	3.547	-6.306	-1.749	2.242	4.021	-6.698
	$T = 313.15 \text{ K}$				$T = 333.15 \text{ K}$			
0.1	-2.124	2.246	4.697	-7.867	-2.109	2.160	5.460	-8.617
5.0	-1.957	2.213	4.586	-7.665	-1.856	2.061	5.218	-8.234
10.0	-1.825	2.199	4.432	-7.398	-1.698	2.111	4.991	-7.958
15.0	-1.738	2.263	4.281	-7.140	-1.586	2.005	4.970	-7.637
20.0	-1.659	2.304	4.262	-7.260	-1.468	2.045	4.748	-7.483

3.6.4 1-Butanol + Ciclohexano

Tabla 3.29. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Ciclohexano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T / K									
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
	$x_1 = 0.1000$					$x_1 = 0.2000$				
0.1	779.5	770.1	760.4	750.6	740.7	781.4	772.0	762.5	752.8	743.0
1.0	780.2	770.8	761.3	751.6	741.7	782.0	772.8	763.3	753.8	744.0
2.0	781.0	771.7	762.2	752.6	742.8	782.9	773.7	764.3	754.8	745.1
5.0	783.5	774.4	765.1	755.6	746.1	785.3	776.3	767.1	757.8	748.3
10.0	787.3	778.5	769.5	760.3	751.1	789.2	780.4	771.5	762.5	753.3
15.0	791.1	782.4	773.6	764.8	755.9	792.8	784.3	775.6	766.9	758.0
20.0	794.5	786.2	777.7	769.0	760.5	796.3	788.0	779.5	771.1	762.5
30.0		793.2	785.1	776.9	768.9		795.0	787.0	779.0	770.8
40.0		799.6	791.9	784.2	776.5		801.4	793.7	786.1	778.3
50.0			798.3	790.8	783.5			800.1	792.8	785.2
60.0			804.2	797.2	790.0			806.0	799.0	791.7
70.0				802.9	796.1				804.6	797.7
80.0				808.6	801.9				810.1	803.3
90.0					807.3					808.7
100.0					812.4					813.8

Tabla 3.29. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Ciclohexano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$). (Continuación).

p/MPa	T/K									
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
	$x_1=0.3003$					$x_1=0.4005$				
0.1	783.9	774.6	765.2	755.6	745.9	786.6	777.6	768.4	758.9	749.4
1.0	784.5	775.3	766.1	756.6	746.9	787.3	778.3	769.2	759.9	750.3
2.0	785.3	776.2	767.0	757.6	748.0	788.1	779.2	770.1	760.8	751.4
5.0	787.7	778.8	769.7	760.5	751.1	790.5	781.7	772.8	763.7	754.5
10.0	791.6	782.9	774.1	765.2	756.1	794.3	785.7	777.1	768.3	759.4
15.0	795.2	786.7	778.2	769.6	760.8	797.8	789.6	781.2	772.7	764.0
20.0	798.6	790.4	782.1	773.7	765.2	801.3	793.2	785.0	776.7	768.4
30.0		797.4	789.4	781.6	773.4		800.2	792.3	784.4	776.4
40.0		803.8	796.2	788.6	780.8		806.5	799.0	791.4	783.8
50.0			802.5	795.1	787.7			805.1	797.9	790.6
60.0			808.4	801.4	794.1			810.9	804.1	797.0
70.0				806.9	800.0				809.6	802.9
80.0				812.3	805.7				815.0	808.4
90.0					810.9					813.7
100.0					816.0					818.7
	$x_1=0.4997$					$x_1=0.6001$				
0.1	789.7	780.9	771.8	762.6	753.1	793.1	784.5	775.7	766.6	757.4
1.0	790.3	781.6	772.7	763.5	754.1	793.7	785.2	776.5	767.5	758.4
2.0	791.1	782.5	773.6	764.5	755.2	794.5	786.0	777.4	768.5	759.4
5.0	793.4	785.0	776.2	767.3	758.2	796.9	788.5	780.0	771.3	762.4
10.0	797.2	788.9	780.5	771.8	763.0	800.5	792.5	784.1	775.7	767.1
15.0	800.8	792.7	784.4	776.1	767.5	804.0	796.1	788.0	779.9	771.5
20.0	804.2	796.3	788.3	780.1	771.8	807.4	799.6	791.8	783.8	775.7
30.0		803.1	795.4	787.7	779.8		806.4	798.9	791.2	783.6
40.0		809.4	802.0	794.6	787.0		812.6	805.3	798.1	790.7
50.0			808.1	801.0	793.7			811.4	804.4	797.2
60.0			813.8	807.0	800.1			817.0	810.5	803.4
70.0				812.6	805.8				815.8	809.2
80.0				817.9	811.3				821.1	814.6
90.0					816.5					819.8
100.0					821.5					824.7

Tabla 3.29. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Ciclohexano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$). (Continuación).

p/MPa	T/K									
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
	$x_1=0.6999$					$x_1=0.7998$				
0.1	796.8	788.5	779.8	771.1	762.1	800.7	792.3	784.3	775.7	767.0
1.0	797.4	789.1	780.6	771.9	763.0	801.3	793.2	785.0	776.6	767.9
2.0	798.2	789.9	781.5	772.9	764.0	802.0	794.1	785.9	777.5	768.9
5.0	800.4	792.4	784.1	775.6	766.9	804.3	796.4	788.4	780.1	771.8
10.0	804.0	796.2	788.1	779.9	771.5	807.9	800.2	792.4	784.4	776.2
15.0	807.5	799.8	791.9	783.9	775.8	811.3	803.8	796.1	788.3	780.4
20.0	810.8	803.3	795.6	787.9	780.0	814.5	807.2	799.8	792.2	784.5
30.0		810.0	802.6	795.2	787.6		813.8	806.6	799.3	792.0
40.0		816.1	809.0	801.8	794.6		819.8	812.9	805.9	798.8
50.0			815.0	808.0	801.1			818.8	812.0	805.2
60.0			820.5	814.0	807.1			824.4	817.9	811.2
70.0				819.3	812.9				823.2	816.8
80.0				824.5	818.3				828.3	822.1
90.0					823.3					827.2
100.0					828.1					831.9
	$x_1=0.8999$									
0.1	805.0	797.1	789.1	780.7	772.4					
1.0	805.6	797.8	789.8	781.6	773.3					
2.0	806.3	798.6	790.7	782.5	774.2					
5.0	808.5	800.9	793.1	785.1	777.0					
10.0	812.0	804.6	797.0	789.2	781.3					
15.0	815.4	808.1	800.6	793.1	785.4					
20.0	818.6	811.5	804.2	796.8	789.4					
30.0		817.9	811.0	803.9	796.7					
40.0		823.8	817.1	810.3	803.4					
50.0			822.9	816.3	809.7					
60.0			828.3	822.1	815.6					
70.0				827.3	821.2					
80.0				832.3	826.3					
90.0					831.3					
100.0					836.0					

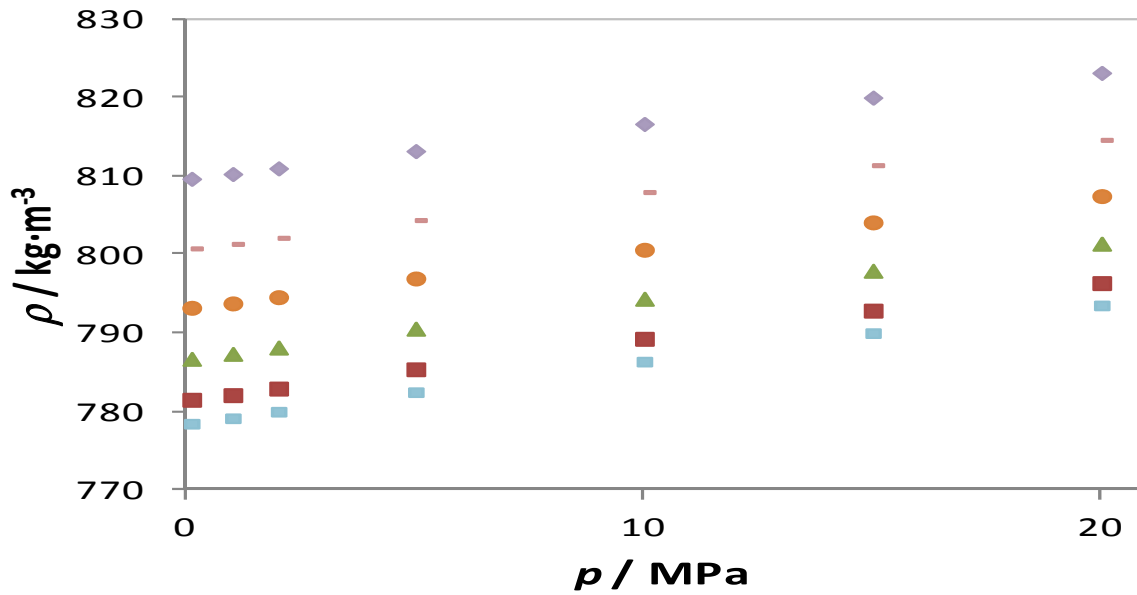


Figura 3.33. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 1-Butanol (x_1) + Ciclohexano ($1-x_1$) a 293.15 K: (\blacklozenge) 1-Butanol, (\blacksquare) $x_1=0.2000$, (\times) $x_1=0.4005$, (\bullet) $x_1=0.6001$, (\blacksquare) $x_1=0.7998$ y (\blacksquare) Ciclohexano.

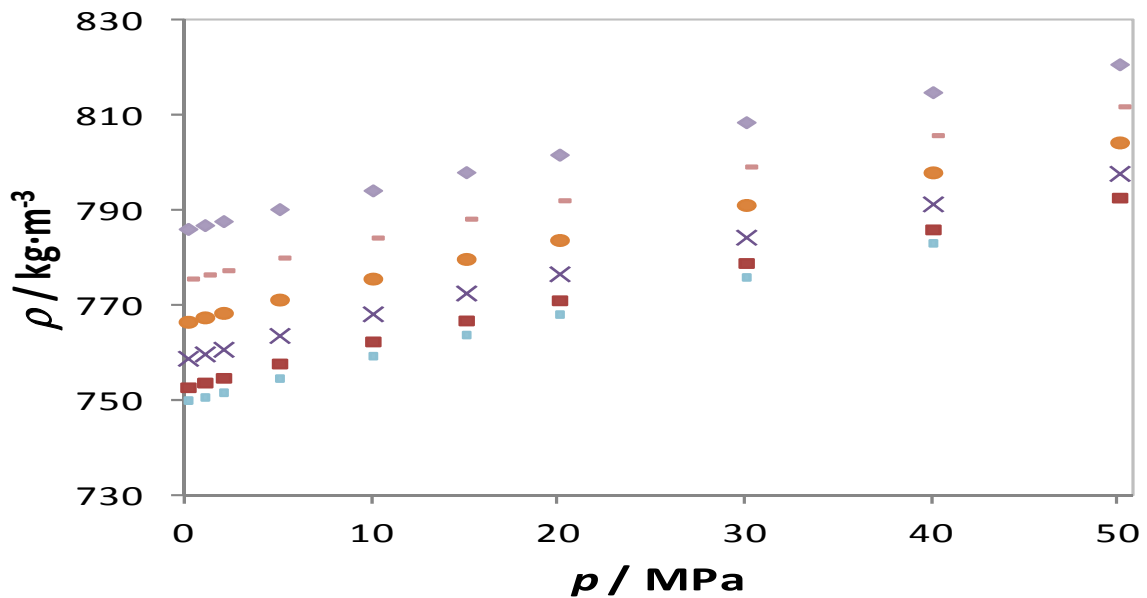


Figura 3.34. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 1-Butanol (x_1) + Ciclohexano ($1-x_1$) a 323.15 K: (\blacklozenge) 1-Butanol, (\blacksquare) $x_1=0.2000$, (\times) $x_1=0.4005$, (\bullet) $x_1=0.6001$, (\blacksquare) $x_1=0.7998$ y (\blacksquare) Ciclohexano.

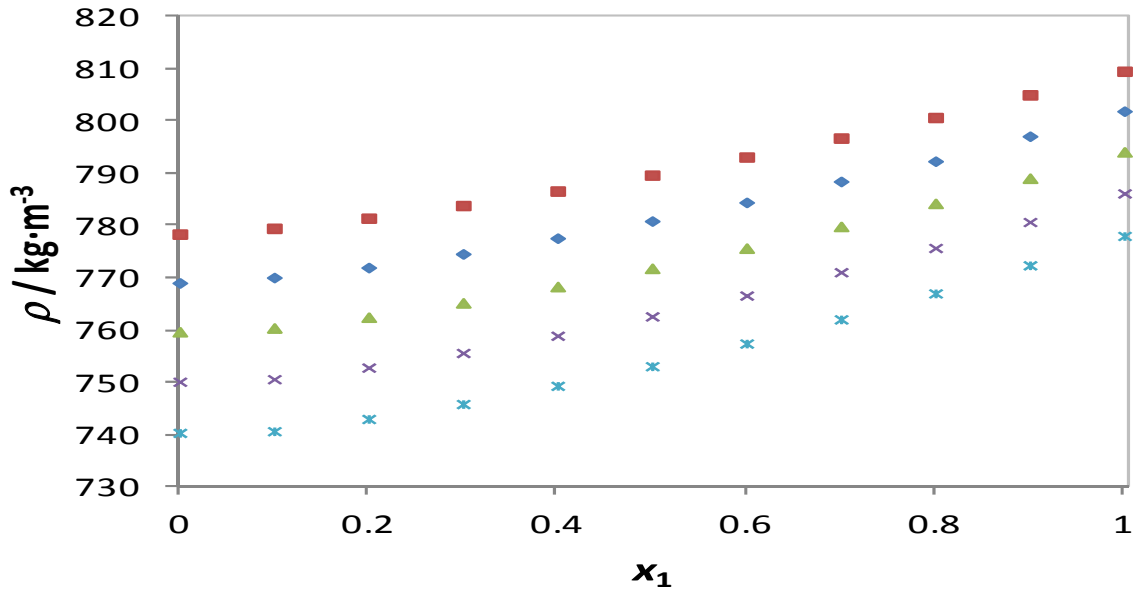


Figura 3.35. Valores experimentales de densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 1-Butanol (x_1) + Ciclohexano ($1-x_1$) a 0.10 MPa: (■) 293.15 K, (◆) 303.15 K, (▲) 313.15 K, (×) 323.15 K y (*) 333.15 K.

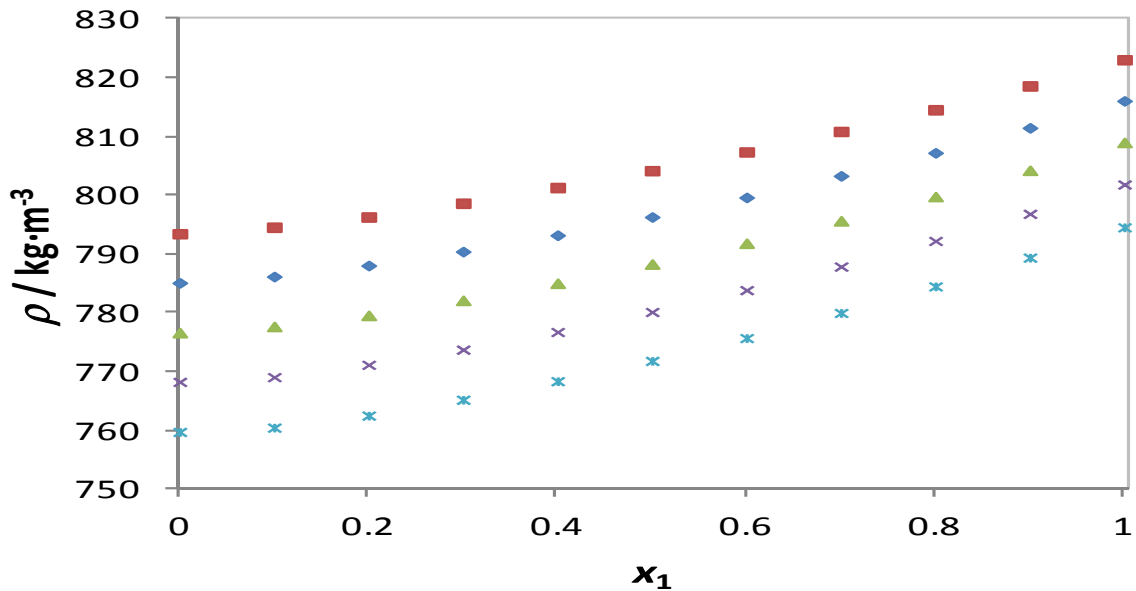


Figura 3.36. Valores experimentales de densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 1-Butanol (x_1) + Ciclohexano ($1-x_1$) a 20.0 MPa: (■) 293.15 K, (◆) 303.15 K, (▲) 313.15 K, (×) 323.15 K y (*) 333.15 K.

Tabla 3.30. Volúmenes molares de exceso (V^E / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Ciclohexano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K									
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
	$x_1=0.1000$					$x_1=0.2000$				
0.1	0.107	0.108	0.109	0.111	0.112	0.105	0.106	0.108	0.109	0.111
1.0	0.107	0.108	0.109	0.111	0.112	0.105	0.106	0.108	0.109	0.110
2.0	0.106	0.108	0.109	0.110	0.112	0.105	0.106	0.107	0.109	0.110
5.0	0.106	0.107	0.109	0.110	0.111	0.105	0.106	0.107	0.108	0.110
10.0	0.106	0.107	0.109	0.109	0.111	0.104	0.105	0.106	0.108	0.109
15.0	0.105	0.106	0.109	0.109	0.110	0.104	0.105	0.106	0.107	0.108
20.0	0.105	0.106	0.109	0.108	0.109	0.103	0.104	0.105	0.107	0.108
30.0		0.105	0.109	0.107	0.108		0.103	0.104	0.105	0.107
40.0		0.104	0.109	0.106	0.107		0.103	0.103	0.105	0.106
50.0			0.109	0.105	0.106			0.103	0.104	0.105
60.0			0.109	0.104	0.105			0.102	0.103	0.104
70.0				0.104	0.104				0.102	0.103
80.0				0.103	0.104				0.101	0.102
90.0					0.103					0.102
100.0					0.102					0.101
	$x_1=0.3003$					$x_1=0.4005$				
0.1	0.104	0.105	0.106	0.107	0.109	0.102	0.103	0.104	0.106	0.107
1.0	0.103	0.105	0.106	0.107	0.109	0.102	0.103	0.104	0.105	0.107
2.0	0.103	0.105	0.106	0.107	0.108	0.102	0.103	0.104	0.105	0.107
5.0	0.103	0.104	0.105	0.107	0.108	0.101	0.103	0.104	0.105	0.106
10.0	0.103	0.104	0.105	0.106	0.107	0.101	0.102	0.103	0.104	0.106
15.0	0.102	0.103	0.104	0.105	0.107	0.100	0.101	0.103	0.104	0.105
20.0	0.102	0.103	0.104	0.105	0.106	0.100	0.101	0.102	0.103	0.104
30.0		0.102	0.103	0.104	0.105		0.100	0.101	0.102	0.103
40.0		0.101	0.102	0.103	0.104		0.099	0.100	0.101	0.102
50.0			0.101	0.102	0.103			0.100	0.100	0.101
60.0			0.100	0.101	0.102			0.099	0.100	0.101
70.0				0.101	0.101				0.099	0.100
80.0				0.100	0.101				0.098	0.099
90.0					0.100					0.098
100.0					0.099					0.098

Tabla 3.30. Volúmenes molares de exceso ($V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Ciclohexano ($1-x_1$) a (Continuación).

p/MPa	T/K									
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
	$x_1=0.4997$					$x_1=0.6001$				
0.1	0.100	0.101	0.103	0.104	0.105	0.099	0.100	0.101	0.102	0.103
1.0	0.100	0.101	0.102	0.104	0.105	0.098	0.100	0.101	0.102	0.103
2.0	0.100	0.101	0.102	0.104	0.105	0.098	0.099	0.101	0.102	0.103
5.0	0.100	0.101	0.102	0.103	0.104	0.098	0.099	0.100	0.101	0.102
10.0	0.099	0.100	0.101	0.103	0.104	0.098	0.099	0.100	0.101	0.102
15.0	0.099	0.100	0.101	0.102	0.103	0.097	0.098	0.099	0.100	0.101
20.0	0.098	0.099	0.100	0.101	0.103	0.097	0.098	0.099	0.100	0.101
30.0		0.099	0.100	0.100	0.101		0.097	0.098	0.099	0.100
40.0		0.098	0.099	0.100	0.101		0.096	0.097	0.098	0.099
50.0			0.098	0.099	0.100			0.096	0.097	0.098
60.0			0.097	0.098	0.099			0.096	0.096	0.097
70.0				0.097	0.098				0.096	0.097
80.0				0.097	0.098				0.095	0.096
90.0					0.097					0.095
100.0					0.096					0.095
	$x_1=0.6999$					$x_1=0.7998$				
0.1	0.097	0.098	0.099	0.100	0.101	0.095	0.096	0.097	0.098	0.099
1.0	0.097	0.098	0.099	0.100	0.101	0.095	0.096	0.097	0.098	0.099
2.0	0.097	0.098	0.099	0.100	0.101	0.095	0.096	0.097	0.098	0.099
5.0	0.096	0.097	0.098	0.099	0.101	0.095	0.096	0.097	0.098	0.099
10.0	0.096	0.097	0.098	0.099	0.100	0.094	0.095	0.096	0.097	0.098
15.0	0.096	0.096	0.097	0.098	0.099	0.094	0.095	0.096	0.097	0.098
20.0	0.095	0.096	0.097	0.098	0.099	0.093	0.094	0.095	0.096	0.097
30.0		0.095	0.096	0.097	0.098		0.094	0.094	0.095	0.096
40.0		0.095	0.095	0.096	0.097		0.093	0.094	0.094	0.095
50.0			0.095	0.095	0.096			0.093	0.094	0.095
60.0			0.094	0.095	0.096			0.092	0.093	0.094
70.0				0.094	0.095				0.092	0.093
80.0				0.094	0.094				0.092	0.093
90.0					0.094					0.092
100.0					0.093					0.092

Tabla 3.30. Volúmenes molares de exceso ($V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + Ciclohexano ($1-x_1$) a (Continuación)

p/MPa	T/K				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
	$x_1 = 0.8999$				
0.1	0.093	0.094	0.095	0.096	0.097
1.0	0.093	0.094	0.095	0.096	0.097
2.0	0.093	0.094	0.095	0.096	0.097
5.0	0.093	0.094	0.095	0.096	0.097
10.0	0.093	0.093	0.094	0.095	0.096
15.0	0.092	0.093	0.094	0.095	0.096
20.0	0.092	0.093	0.093	0.094	0.095
30.0		0.092	0.093	0.093	0.094
40.0		0.091	0.092	0.093	0.094
50.0			0.091	0.092	0.093
60.0			0.091	0.091	0.092
70.0				0.091	0.091
80.0				0.090	0.091
90.0					0.090
100.0					0.090

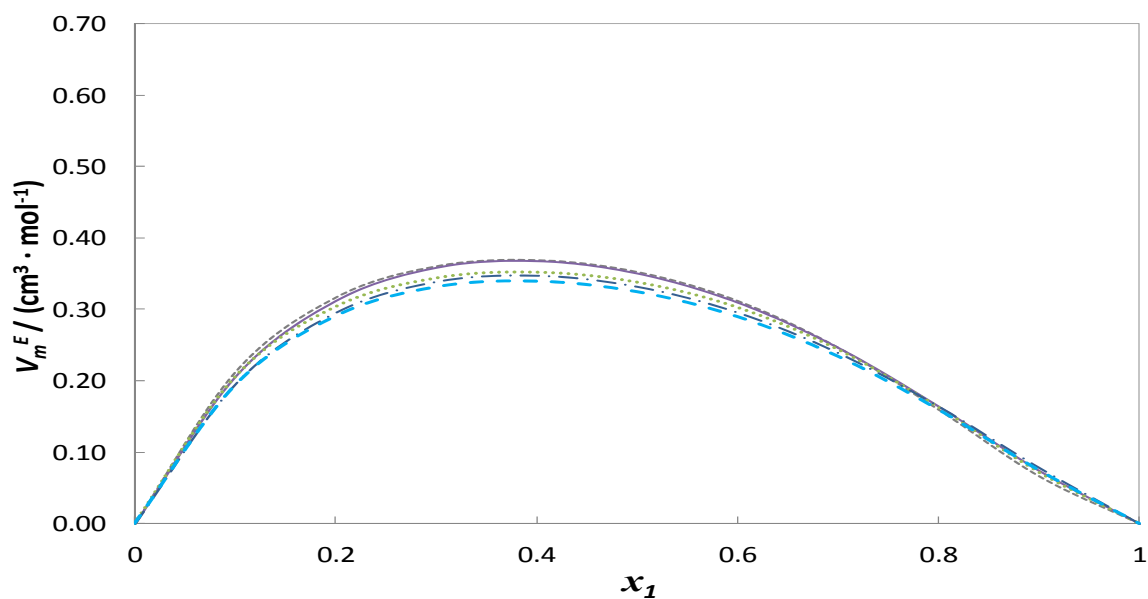


Figura 3.37. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 293.15 K para el sistema binario 1-Butanol + Ciclohexano: (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (.....) $p = 10$ MPa, (— · —) $p = 15$ MPa y (— —) $p = 20$ MPa.

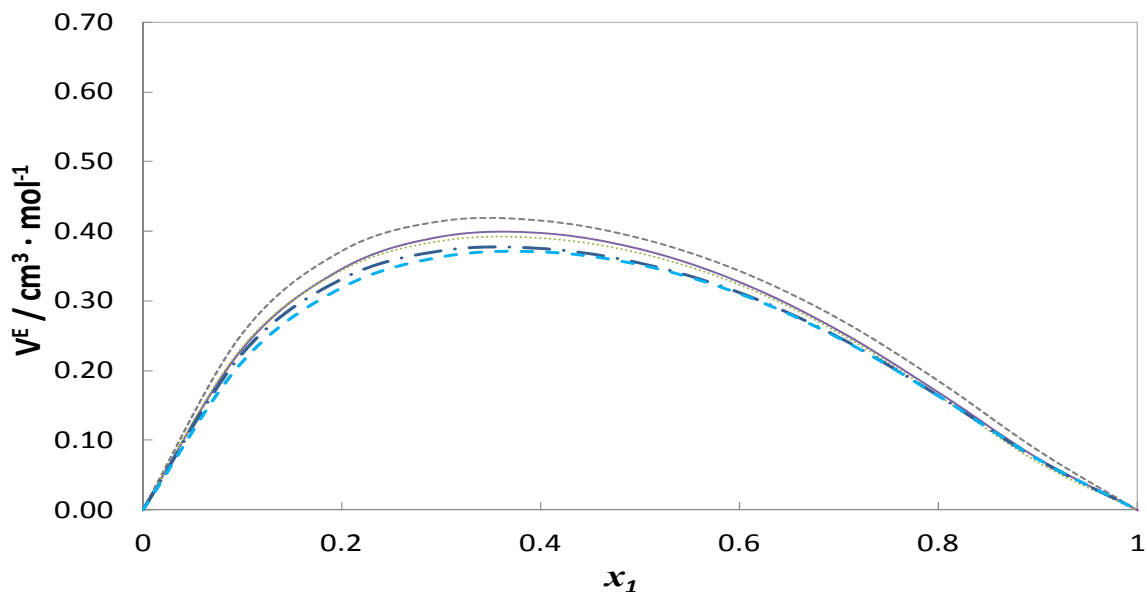


Figura 3.38. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 303.15 K para el sistema binario 1-Butanol + Ciclohexano: (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (····) $p = 10$ MPa, (— · —) $p = 15$ MPa y (— —) $p = 20$ MPa.

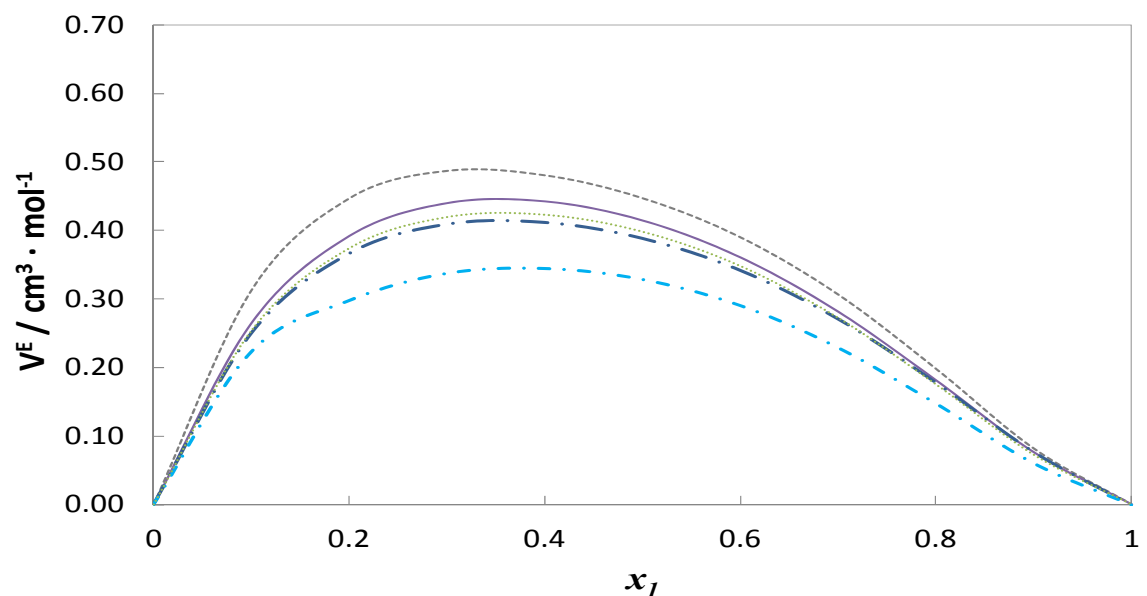


Figura 3.39. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 313.15 K para el sistema binario 1-Butanol + Ciclohexano: (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (····) $p = 10$ MPa, (— · —) $p = 15$ MPa y (— —) $p = 20$ MPa.

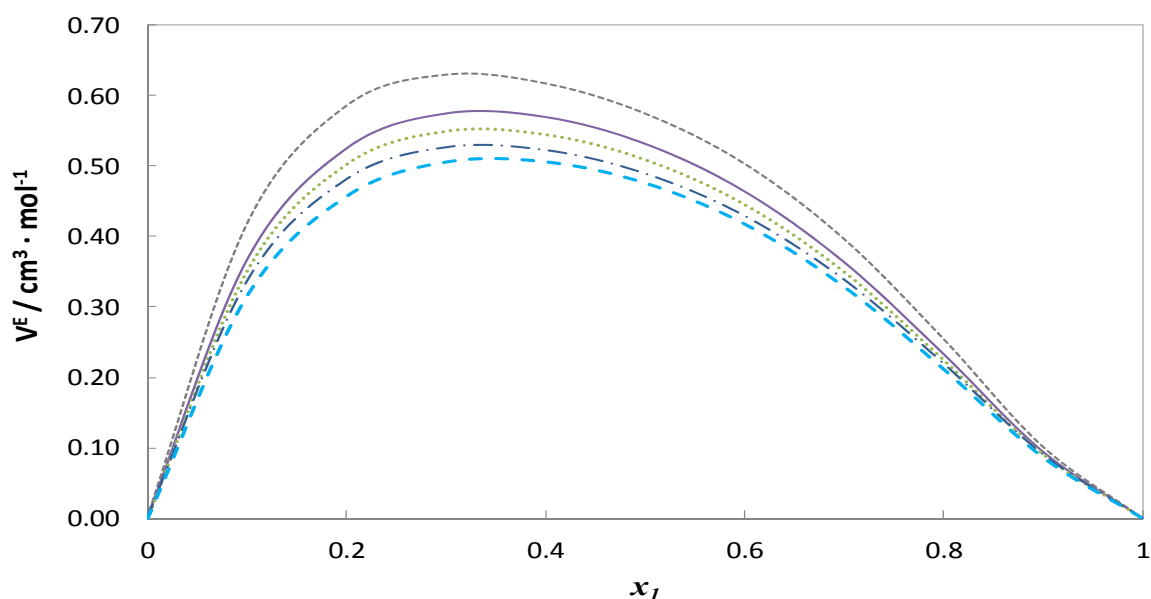


Figura 3.40. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 333.15 K para el sistema binario 1-Butanol + Ciclohexano: (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (····) $p = 10$ MPa, (— · —) $p = 15$ MPa y (— —) $p = 20$ MPa.

Tabla 3.31. Coeficientes de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para los Volúmenes molares de exceso V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol + Ciclohexano a varias temperaturas y diferentes presiones.

p/MPa	$T = 293.15 \text{ K}$				$T = 303.15 \text{ K}$			
	A_0	A_1	A_2	A_3	A_0	A_1	A_2	A_3
0.1	1.408	-0.566	0.221	-0.698	1.559	-0.726	0.498	-0.677
5.0	1.402	-0.586	0.241	-0.513	1.499	-0.710	0.307	-0.590
10.0	1.354	-0.485	0.294	-0.690	1.473	-0.668	0.315	-0.740
15.0	1.327	-0.520	0.303	-0.455	1.416	-0.634	0.363	-0.661
20.0	1.298	-0.496	0.301	-0.514	1.407	-0.603	0.281	-0.572
	$T = 313.15 \text{ K}$				$T = 323.15 \text{ K}$			
0.1	1.789	-0.900	0.630	-1.104	2.027	-1.061	0.911	-1.182
5.0	1.656	-0.822	0.369	-0.763	1.869	-0.899	0.506	-0.997
10.0	1.591	-0.749	0.344	-0.798	1.787	-0.837	0.463	-1.053
15.0	1.553	-0.694	0.412	-0.783	1.713	-0.744	0.552	-1.102
20.0	1.513	-0.706	0.360	-0.690	1.698	-0.792	0.487	-0.920
	$T = 333.15 \text{ K}$							
0.1	2.302	-1.120	0.907	-1.675				
5.0	2.129	-1.046	0.671	-1.310				
10.0	2.038	-0.984	0.657	-1.290				
15.0	1.959	-0.922	0.645	-1.215				
20.0	1.904	-0.876	0.518	-1.121				
30.0	1.796	-0.863	0.420	-0.922				
40.0	1.689	-0.831	0.463	-0.641				

3.6.5 1-Butanol + 1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)

Tabla 3.32. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1,2,4 Trimetilbenceno ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T / K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1 = 0.1005$				$x_1 = 0.2261$			
0.1	886.7	870.2	853.7	836.9	880.3	863.7	847.1	830.2
1.0	887.1	870.8	854.4	837.7	880.5	864.3	847.8	831.0
2.0	887.7	871.4	855.1	838.6	881.1	865.0	848.5	831.8
5.0	889.5	873.4	857.3	841.0	883.0	867.0	850.7	834.4
10.0	892.4	876.6	860.8	844.9	885.9	870.2	854.3	838.3
15.0	895.2	879.7	864.2	848.7	888.7	873.1	857.7	842.1
20.0	897.9	882.6	867.5	852.4	891.4	876.2	861.0	845.8
30.0	903.1	888.3	873.8	859.2	896.7	881.9	867.4	852.8
40.0	908.0	893.7	879.6	865.5	901.7	887.4	873.2	859.2
50.0	912.6	898.7	885.0	871.4	906.3	892.4	878.7	865.1
60.0	917.1	903.5	890.2	877.1	910.9	897.3	883.9	870.8
70.0	921.4	908.3	895.2	882.3	915.1	901.9	888.9	876.2
80.0	925.5	912.6	899.9	887.4	919.3	906.4	893.7	881.2
90.0	929.4	916.8	904.4	892.2	923.2	910.6	898.1	886.0
100.0	933.3	920.8	908.7	896.8	927.1	914.7	902.5	890.7
110.0	937.0	924.8	912.9	901.2	930.8	918.7	906.7	895.3
120.0	940.6	928.6	916.9	905.4	934.5	922.5	910.7	899.4
130.0	944.0	932.3	920.7	909.4	937.9	926.2	914.7	903.5
140.0	947.3	935.6	924.3	913.3	941.3	929.8	918.7	907.6
	$x_1 = 0.2999$				$x_1 = 0.3966$			
0.1	876.4	859.9	843.2	826.1	870.8	854.5	837.7	820.6
1.0	876.7	860.4	843.9	826.9	871.1	855.0	838.4	821.4
2.0	877.4	861.1	844.7	827.7	871.8	855.7	839.2	822.3
5.0	879.2	863.1	846.9	830.3	873.6	857.8	841.5	824.8
10.0	882.1	866.4	850.5	834.2	876.6	861.1	845.1	828.8
15.0	885.0	869.5	853.9	838.1	879.5	864.2	848.5	832.7
20.0	887.7	872.5	857.2	841.8	882.2	867.2	851.9	836.4
30.0	893.0	878.2	863.6	848.7	887.5	873.0	858.3	843.4
40.0	897.9	883.6	869.5	855.2	892.5	878.5	864.1	849.8
50.0	902.7	888.8	875.0	861.1	897.3	883.6	869.7	855.9
60.0	907.2	893.6	880.2	866.8	901.8	888.6	875.0	861.6
70.0	911.4	898.4	885.2	872.2	906.1	893.2	880.0	866.9
80.0	915.6	902.8	890.1	877.2	910.3	897.6	884.8	872.0
90.0	919.6	907.0	894.5	882.1	914.3	901.9	889.2	876.9
100.0	923.4	911.1	898.8	886.7	918.2	906.0	893.6	881.5
110.0	927.2	915.1	903.1	891.2	921.9	910.0	897.8	886.0
120.0	930.8	918.9	907.1	895.4	925.6	913.9	901.9	890.3
130.0	934.3	922.6	911.0	899.5	929.1	917.6	905.8	894.3
140.0	937.7	926.0	914.5	903.3	932.5	921.1	909.6	898.3

Tabla 3.32. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1,2,4 Trimetilbenceno ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$). (Continuación).

p/MPa	T/K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1 = 0.5289$				$x_1 = 0.6367$			
0.1	862.9	846.5	829.9	812.8	855.6	839.4	822.9	805.8
1.0	863.2	847.1	830.6	813.6	855.9	840.0	823.6	806.6
2.0	863.9	847.8	831.4	814.5	856.6	840.7	824.4	807.5
5.0	865.7	849.8	833.7	817.1	858.5	842.8	826.7	810.1
10.0	868.8	853.1	837.3	821.1	861.5	846.1	830.4	814.2
15.0	871.6	856.3	840.8	824.9	864.4	849.2	833.9	818.1
20.0	874.4	859.4	844.1	828.7	867.2	852.3	837.3	821.9
30.0	879.7	865.2	850.6	835.7	872.6	858.2	843.7	828.9
40.0	884.8	870.7	856.5	842.2	877.7	863.7	849.7	835.5
50.0	889.6	875.8	862.1	848.3	882.5	868.9	855.3	841.6
60.0	894.1	880.8	867.4	854.0	887.0	873.8	860.6	847.3
70.0	898.5	885.5	872.5	859.5	891.4	878.6	865.6	852.7
80.0	902.7	890.0	877.3	864.6	895.7	883.0	870.5	857.8
90.0	906.7	894.2	881.9	869.4	899.7	887.4	875.1	862.7
100.0	910.6	898.4	886.2	874.1	903.6	891.5	879.4	867.4
110.0	914.4	902.3	890.4	878.6	907.3	895.5	883.7	871.8
120.0	918.0	906.2	894.5	882.8	911.1	899.3	887.7	876.1
130.0	921.6	909.9	898.4	886.9	914.6	903.1	891.7	880.2
140.0	924.9	913.5	902.2	891.0	918.0	906.7	895.5	884.3
	$x_1 = 0.7249$				$x_1 = 0.7977$			
0.1	849.2	833.1	816.8	799.8		827.5	811.4	794.5
1.0	849.5	833.7	817.5	800.7	843.7	828.1	812.0	795.3
2.0	850.2	834.4	818.3	801.5	844.4	828.8	812.9	796.2
5.0	852.1	836.5	820.6	804.2	846.3	831.0	815.2	798.8
10.0	855.2	839.9	824.3	808.3	849.4	834.3	818.9	803.0
15.0	858.0	843.1	827.8	812.2	852.4	837.5	822.4	806.9
20.0	860.8	846.2	831.2	816.0	855.2	840.6	825.8	810.7
30.0	866.3	852.1	837.7	823.1	860.6	846.5	832.4	817.8
40.0	871.4	857.6	843.7	829.6	865.8	852.1	838.4	824.4
50.0	876.2	862.8	849.4	835.7	870.6	857.3	844.0	830.5
60.0	880.8	867.8	854.7	841.4	875.2	862.3	849.3	836.3
70.0	885.2	872.6	859.8	846.9	879.7	867.0	854.4	841.7
80.0	889.5	877.0	864.6	852.0	883.9	871.6	859.3	846.8
90.0	893.6	881.3	869.1	856.9	888.0	875.9	863.8	851.7
100.0	897.5	885.4	873.5	861.6	891.9	880.0	868.2	856.4
110.0	901.2	889.5	877.8	866.1	895.7	884.1	872.5	860.9
120.0	905.0	893.3	881.8	870.3	899.4	887.9	876.5	865.2
130.0	908.5	897.1	885.7	874.4	902.9	891.6	880.4	869.2
140.0	911.9	900.7	889.6	878.6	906.4	895.4	884.4	873.5

Tabla 3.32. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1,2,4 Trimetilbenceno ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$). (Continuación).

p/MPa	T/K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
$x_1 = 0.9131$				
0.1	833.3	817.8	802.0	785.6
1.0	833.7	818.4	802.8	786.4
2.0	834.4	819.1	803.6	787.3
5.0	836.3	821.3	805.9	789.9
10.0	839.4	824.7	809.7	794.1
15.0	842.4	828.0	813.2	798.1
20.0	845.3	831.1	816.7	801.9
30.0	850.8	837.1	823.2	809.1
40.0	856.0	842.7	829.4	815.6
50.0	860.9	847.9	835.0	821.7
60.0	865.5	852.9	840.3	827.5
70.0	870.1	857.7	845.4	832.9
80.0	874.3	862.3	850.3	838.0
90.0	878.4	866.6	854.8	842.9
100.0	882.3	870.7	859.2	847.6
110.0	886.2	874.8	863.5	852.1
120.0	889.9	878.7	867.5	856.4
130.0	893.4	882.4	871.4	860.4
140.0	896.8	886.1	875.3	864.5

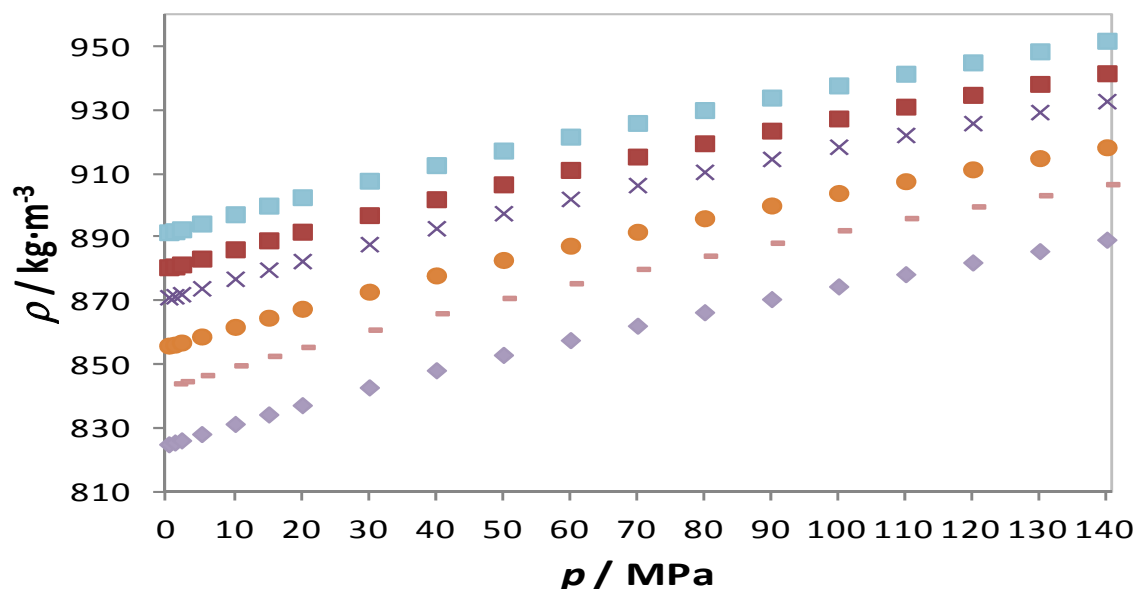


Figura 3.41. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$) a 273.15 K: (\diamond) 1-Butanol, (\blacksquare) $x_1=0.2261$, (\times) $x_1=0.3966$, (\bullet) $x_1=0.6367$, ($-$) $x_1=0.7977$ y (\blacksquare) 1,2,4 trimetilbenceno.

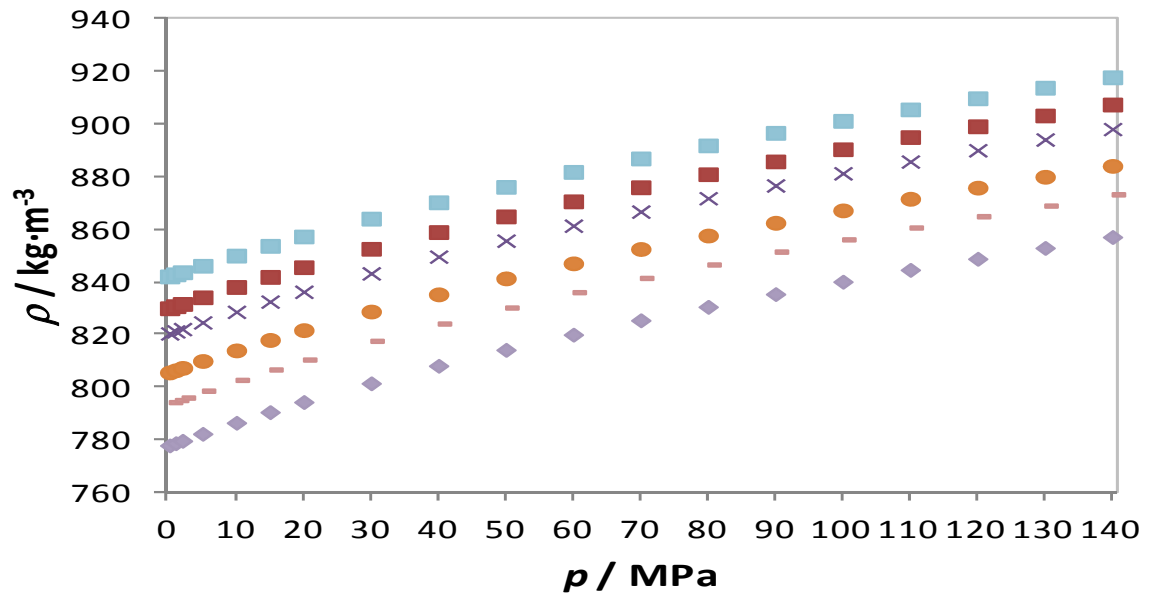


Figura 3.42. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$) a 333.15 K: (♦) 1-Butanol, (■) $x_1=0.2261$, (×) $x_1=0.3966$, (●) $x_1=0.6367$, (◻) $x_1=0.7977$ y (■) 1,2,4 trimetilbenceno.

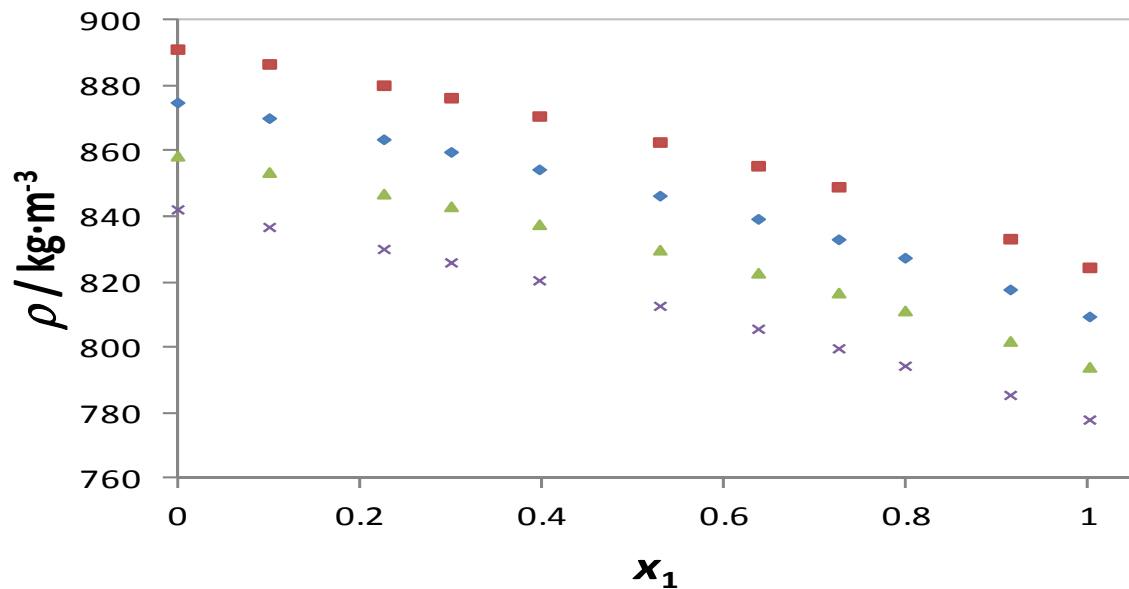


Figura 3.43. Valores experimentales de densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1,2,4 Trimetilbenceno ($1-x_1$) a 0.10 MPa: (■) 273.15 K, (♦) 293.15 K, (▲) 313.15 K y (×) 333.15 K.

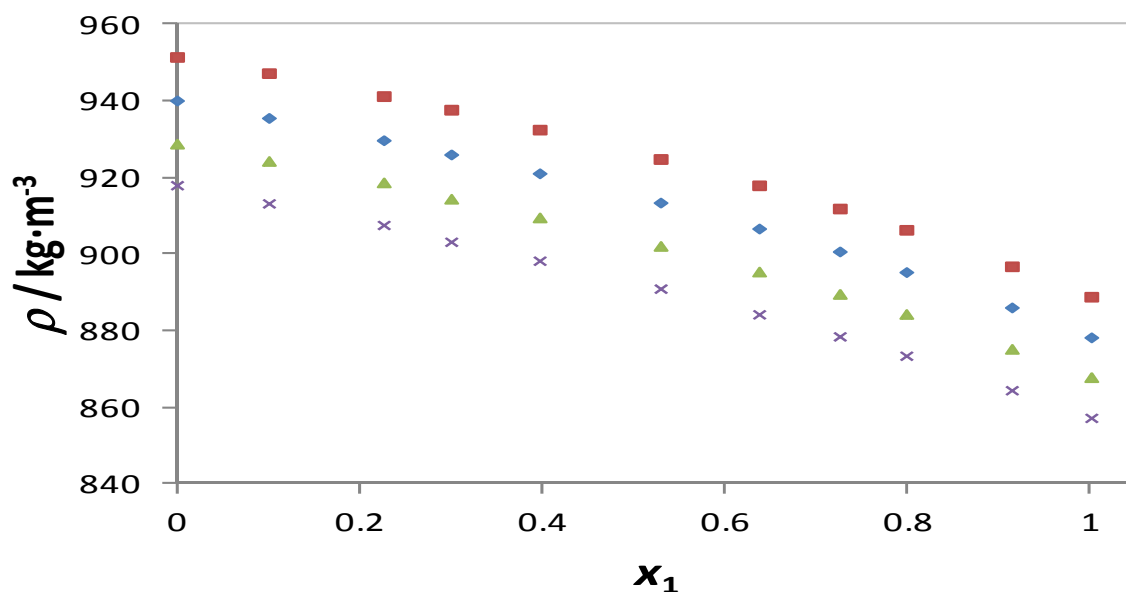


Figura 3.44. Valores experimentales de densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1,2,4 Trimetilbenceno ($1-x_1$) a 140.0 MPa: (■) 273.15 K, (◆) 293.15 K, (▲) 313.15 K y (×) 333.15 K.

Tabla 3.33. Volúmenes molares de exceso ($V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T / K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1 = 0.1005$				$x_1 = 0.2261$			
0.1	0.0124	0.0463	0.0827	0.1531	0.0210	0.0770	0.1485	0.2615
1.0	-0.0010	0.4799	0.5866	0.6878	0.0169	0.5297	0.6747	0.8245
2.0	-0.0015	0.4896	0.5809	0.6870	0.0157	0.5408	0.6689	0.8231
5.0	0.0221	0.0382	0.0794	0.1447	0.0336	0.0729	0.1432	0.2515
10.0	0.0258	0.0412	0.0774	0.1424	0.0383	0.0732	0.1397	0.2461
15.0	0.0252	0.0454	0.0805	0.1294	0.0341	0.0772	0.1431	0.2321
20.0	-0.0022	0.0404	0.0733	0.1227	0.0142	0.0709	0.1353	0.2228
30.0	0.0236	0.0400	0.0694	0.1103	0.0355	0.0650	0.1258	0.2002
40.0	0.0214	0.0265	0.0625	0.1018	0.0357	0.0577	0.1172	0.1908
50.0	0.0133	0.0344	0.0495	0.0963	0.0263	0.0543	0.1019	0.1790
	$x_1 = 0.2999$				$x_1 = 0.3966$			
0.1	0.0199	0.0824	0.1691	0.2939	0.0106	0.0780	0.1779	0.3099
1.0	0.0233	0.5273	0.6825	0.8450	0.0211	0.5080	0.6677	0.8365
2.0	0.0220	0.5380	0.6759	0.8439	0.0195	0.5178	0.6601	0.8359
5.0	0.0317	0.0827	0.1634	0.2840	0.0211	0.0830	0.1723	0.2999
10.0	0.0356	0.0803	0.1599	0.2775	0.0231	0.0779	0.1697	0.2929
15.0	0.0307	0.0839	0.1625	0.2657	0.0194	0.0817	0.1711	0.2843
20.0	0.0210	0.0772	0.1556	0.2563	0.0208	0.0741	0.1655	0.2754
30.0	0.0335	0.0695	0.1438	0.2316	0.0229	0.0667	0.1522	0.2514
40.0	0.0359	0.0669	0.1363	0.2221	0.0284	0.0668	0.1468	0.2411
50.0	0.0272	0.0573	0.1221	0.2079	0.0202	0.0544	0.1343	0.2252

Tabla 3.33. Volúmenes molares de exceso ($V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) +1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p (Continuación).

p/MPa	T/K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1=0.5289$				$x_1=0.6367$			
0.1	-0.0148	0.0569	0.1609	0.2932	-0.0404	0.0339	0.1282	0.2525
1.0	0.0003	0.4617	0.6161	0.7814	-0.0222	0.4235	0.5670	0.7226
2.0	-0.0013	0.4709	0.6081	0.7808	-0.0235	0.4330	0.5598	0.7214
5.0	-0.0031	0.0640	0.1565	0.2823	-0.0241	0.0390	0.1255	0.2417
10.0	-0.0027	0.0589	0.1557	0.2765	-0.0229	0.0376	0.1257	0.2380
15.0	-0.0029	0.0642	0.1570	0.2705	-0.0212	0.0438	0.1288	0.2328
20.0	0.0044	0.0559	0.1525	0.2635	-0.0148	0.0369	0.1253	0.2285
30.0	0.0002	0.0516	0.1399	0.2435	-0.0179	0.0341	0.1149	0.2111
40.0	0.0101	0.0506	0.1363	0.2323	-0.0041	0.0331	0.1106	0.2023
50.0	0.0008	0.0427	0.1262	0.2162	-0.0152	0.0304	0.1034	0.1866
	$x_1=0.7249$				$x_1=0.7977$			
0.1	-0.0579	0.0159	0.0937	0.2038		0.0041	0.0635	0.1551
1.0	-0.0356	0.3969	0.5271	0.6691	-0.0390	0.3867	0.5033	0.6285
2.0	-0.0367	0.4068	0.5209	0.6672	-0.0398	0.3969	0.4977	0.6264
5.0	-0.0368	0.0182	0.0927	0.1948	-0.0408	0.0043	0.0638	0.1488
10.0	-0.0332	0.0212	0.0928	0.1930	-0.0351	0.0105	0.0634	0.1483
15.0	-0.0322	0.0271	0.0984	0.1885	-0.0360	0.0152	0.0707	0.1449
20.0	-0.0272	0.0232	0.0964	0.1871	-0.0311	0.0147	0.0703	0.1458
30.0	-0.0276	0.0194	0.0880	0.1701	-0.0298	0.0088	0.0637	0.1288
40.0	-0.0109	0.0220	0.0819	0.1666	-0.0120	0.0164	0.0561	0.1309
50.0	-0.0229	0.0203	0.0784	0.1514	-0.0236	0.0129	0.0562	0.1167
	$x_1=0.9131$							
0.1	-0.0482	-0.0045	0.0205	0.0676				
1.0	-0.0252	0.3615	0.4443	0.5241				
2.0	-0.0255	0.3700	0.4388	0.5230				
5.0	-0.0289	-0.0058	0.0218	0.0663				
10.0	-0.0225	0.0013	0.0206	0.0668				
15.0	-0.0261	0.0028	0.0274	0.0657				
20.0	-0.0210	0.0061	0.0290	0.0686				
30.0	-0.0196	-0.0014	0.0254	0.0554				
40.0	-0.0062	0.0108	0.0186	0.0631				
50.0	-0.0134	0.0039	0.0223	0.0536				

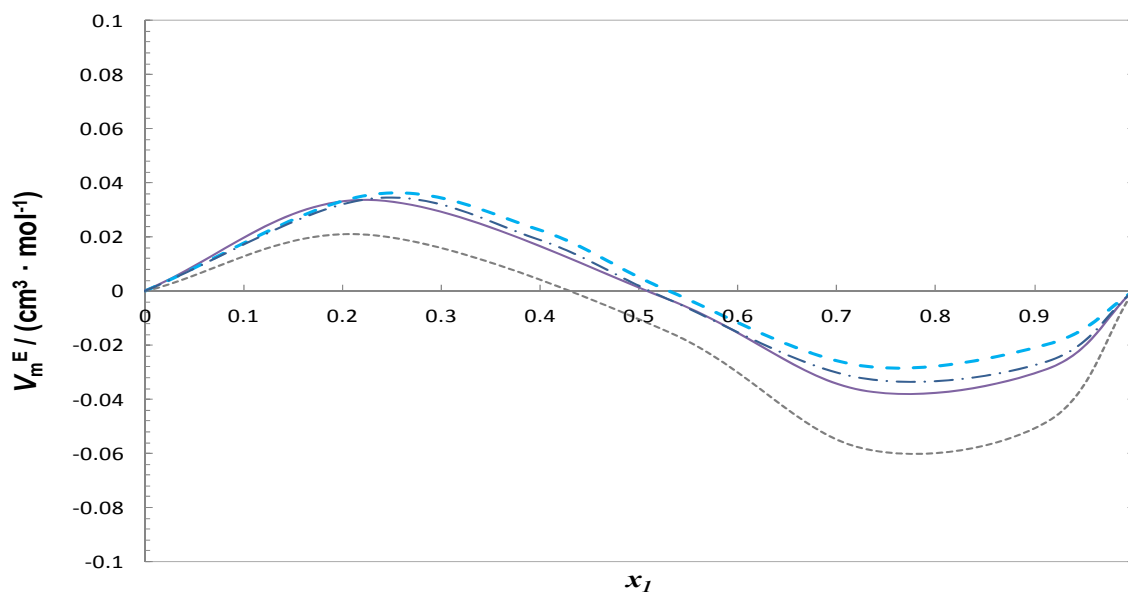


Figura 3.45. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 273.15 K para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1,2,4 Trimetilbenceno ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (- · -) $p = 15$ MPa y (— —) $p = 30$ MPa.

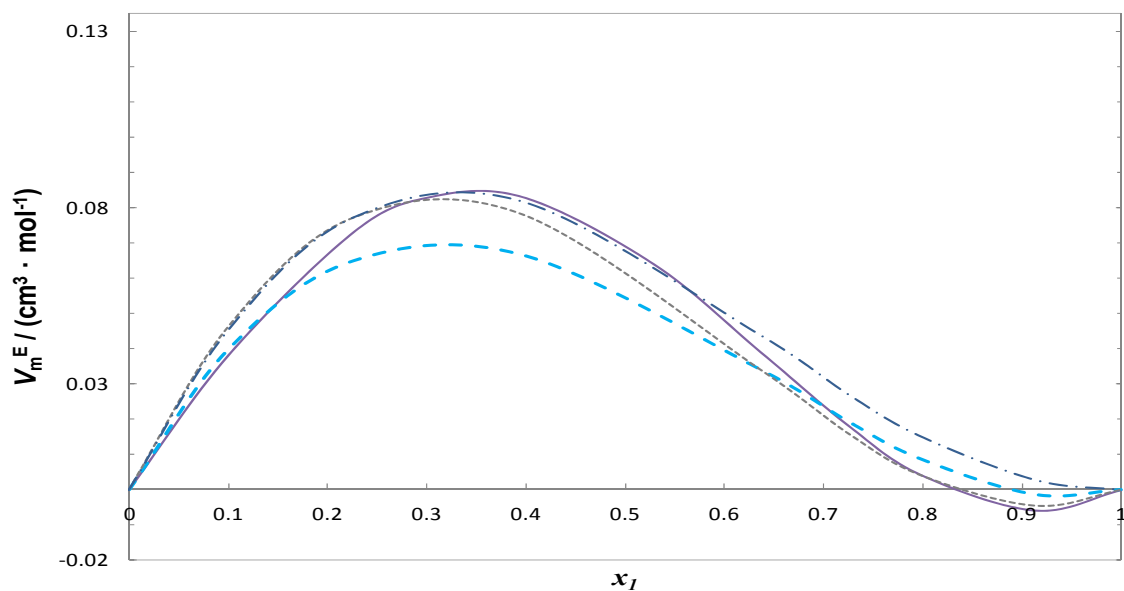


Figura 3.46. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 293.15 K para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1,2,4 Trimetilbenceno ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (- · -) $p = 15$ MPa y (— —) $p = 30$ MPa.

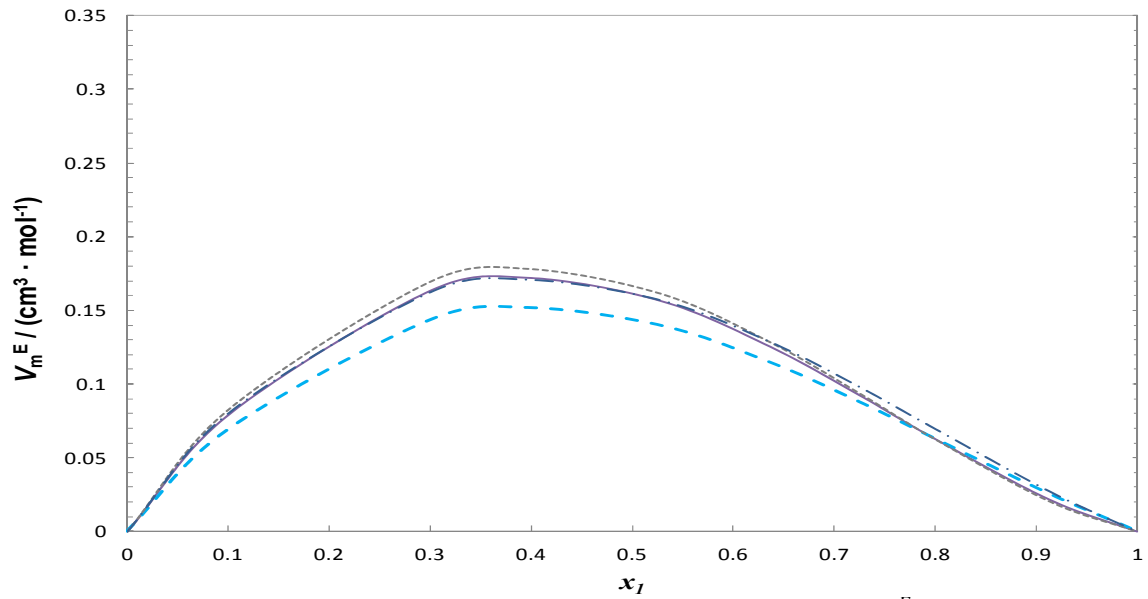


Figura 3.47. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 313.15 K para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1,2,4 Trimetilbenceno ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (- · -) $p = 15$ MPa y (— —) $p = 30$ MPa.

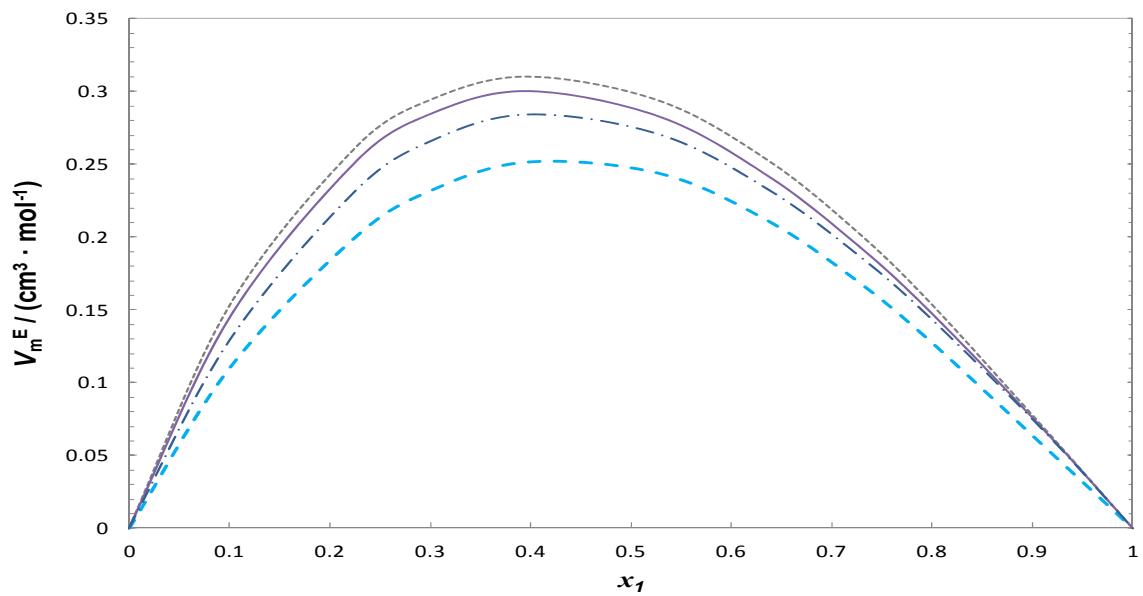


Figura 3.48. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 333.15 K para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1,2,4 Trimetilbenceno ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (- · -) $p = 15$ MPa y (— —) $p = 30$ MPa.

Tabla 3.34. Coeficientes de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para los Volúmenes molares de exceso V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x_1) + 1,2,4 Trimetilbenceno ($1-x_1$) a varias temperaturas y diferentes presiones.

p / MPa	A_0	A_1	A_2	A_3	A_0	A_1	A_2	A_3
	$T = 273.15 \text{ K}$				$T = 293.15 \text{ K}$			
0.1	-0.0333	-0.4342	-0.2949	-0.0242	0.2501	-0.3734	-0.0281	0.0366
5.0	0.0108	-0.3961	-0.1001	0.0362	0.2783	-0.3664	-0.1535	0.0995
10.0	0.0128	-0.4118	-0.0130	0.0937	0.2564	-0.3443	-0.0279	0.1125
15.0	0.0091	-0.3551	-0.0428	-0.0264	0.2761	-0.3192	-0.0061	0.0490
20.0	0.0367	-0.3115	-0.2784	0.2584	0.2427	-0.3233	0.0301	0.1431
30.0	0.0217	-0.3640	-0.0179	0.0779	0.2226	-0.2715	-0.0087	-0.0172
40.0	0.0574	-0.2956	0.0333	0.1534	0.2203	-0.3010	-0.0151	0.3107
50.0	0.0220	-0.3206	-0.0511	0.1931	0.1830	-0.2028	0.0522	-0.0037
	$T = 313.15 \text{ K}$				$T = 333.15 \text{ K}$			
0.1	0.6685	-0.3845	-0.1151	-0.0256	1.2010	-0.4235	0.1236	-0.1483
5.0	0.6493	-0.3620	-0.1027	-0.0105	1.1579	-0.4374	0.1026	-0.0541
10.0	0.6447	-0.3343	-0.1227	-0.0440	1.1331	-0.4110	0.1252	-0.0658
15.0	0.6492	-0.3259	-0.0401	-0.0133	1.1074	1.1074	-0.3811	0.0412
20.0	0.6301	-0.3113	-0.0600	0.0585	1.0772	1.0772	-0.3468	0.0554
30.0	0.5784	-0.2880	-0.0472	0.0201	0.9938	0.9938	-0.2812	-0.0440
40.0	0.5634	-0.2712	-0.1462	-0.0099	0.9488	0.0000	0.9488	-0.2853
50.0	0.5206	-0.2346	-0.1602	0.1137	0.8840	0.0000	0.8840	-0.2824

3.6.6 2-Butanol + 2,2,4 Trimetilpentano (Iso-octano)

Tabla 3.35. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T / K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1 = 0.1000$				$x_1 = 0.1989$			
0.1	713.4	696.7	679.7	661.9	720.2	703.5	686.3	668.3
1.0	714.1	697.9	680.7	663.3	721.0	704.7	687.3	669.6
2.0	715.1	698.9	681.9	664.7	721.9	705.6	688.5	670.9
5.0	717.6	701.9	685.3	668.6	724.5	708.6	691.9	674.9
10.0	721.7	706.5	690.6	674.6	728.5	713.1	697.1	680.8
15.0	725.5	710.7	695.4	680.0	732.3	717.3	701.9	686.1
20.0	729.0	714.8	699.9	685.2	735.8	721.4	706.4	691.3
30.0	735.7	722.2	708.2	694.3	742.6	728.7	714.6	700.6
40.0	742.0	729.0	715.7	702.6	748.7	735.5	722.0	708.7
50.0	747.7	735.2	722.5	710.0	754.5	741.7	728.9	716.1
60.0	753.1	741.0	728.7	716.7	759.8	747.6	735.1	722.9
70.0	758.1	746.4	734.6	723.1	764.8	752.9	740.9	729.3
80.0	762.9	751.5	740.0	728.9	769.5	758.0	746.4	735.0
90.0	767.3	756.2	745.2	734.4	774.0	762.8	751.5	740.5

Tabla 3.35. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$). (Continuación).

p/MPa	T/K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1 = 0.1000$				$x_1 = 0.1989$			
100.0	771.6	760.8	750.0	739.6	778.3	767.5	756.3	745.6
110.0	775.7	765.1	754.5	744.4	782.4	771.8	760.9	750.5
120.0	779.9	769.5	759.1	749.2	786.5	776.1	765.3	755.1
130.0	783.8	773.3	763.2	753.6	790.3	779.9	769.5	759.6
140.0	787.2	777.2	767.1	757.8	794.0	783.9	773.6	763.9
	$x_1 = 0.4002$				$x_1 = 0.5001$			
0.1	736.6	720.2	702.4	684.0	746.8	730.0	712.3	693.9
1.0	737.5	721.1	703.4	685.2	747.6	731.0	713.2	695.1
2.0	738.4	722.1	704.5	686.5	748.5	731.9	714.4	696.3
5.0	740.9	725.0	707.8	690.3	750.9	734.8	717.6	700.1
10.0	744.8	729.4	712.9	696.1	754.8	739.1	722.6	705.8
15.0	748.4	733.5	717.4	701.5	758.4	743.2	727.2	710.9
20.0	752.0	737.5	721.9	706.4	761.8	747.0	731.6	715.8
30.0	758.6	744.7	730.1	715.4	768.4	754.2	739.5	724.7
40.0	764.7	751.4	737.4	723.5	774.3	760.8	746.8	732.8
50.0	770.3	757.5	744.1	730.8	780.0	766.9	753.4	740.1
60.0	775.6	763.2	750.3	737.5	785.3	772.6	759.5	746.7
70.0	780.6	768.6	756.1	743.8	790.2	777.8	765.3	752.9
80.0	785.4	773.6	761.5	749.5	794.8	782.9	770.7	758.7
90.0	789.8	778.4	766.5	755.0	799.3	787.6	775.8	764.2
100.0	794.1	783.0	771.4	760.2	803.5	792.1	780.6	769.2
110.0	798.2	787.2	776.0	765.0	807.6	796.4	785.1	774.1
120.0	802.2	791.5	780.4	769.8	811.7	800.6	789.6	779.0
130.0	806.0	795.5	784.6	774.2	815.6	804.7	793.7	783.4
140.0	809.6	799.3	788.6	778.4	818.9	808.6	797.7	787.4
	$x_1 = 0.5997$				$x_1 = 0.6999$			
0.1	757.6	741.0	723.0	704.3	771.1	754.4	736.7	717.9
1.0	758.4	742.0	724.0	705.5	771.8	755.6	737.6	719.1
2.0	759.3	742.8	725.0	706.8	772.7	756.3	738.7	720.2
5.0	761.7	745.6	728.3	710.5	775.0	759.0	741.8	723.8
10.0	765.5	749.7	733.1	716.0	778.7	763.1	746.5	729.2
15.0	769.0	753.7	737.6	721.1	782.2	767.0	750.9	734.2
20.0	772.4	757.6	741.9	725.9	785.4	770.7	755.0	738.9
30.0	778.8	764.6	749.7	734.6	791.8	777.6	762.7	747.4
40.0	784.7	771.1	756.9	742.6	797.5	784.0	769.7	755.1
50.0	790.3	777.1	763.5	749.7	802.9	789.9	776.2	762.1
60.0	795.4	782.7	769.4	756.3	808.1	795.4	782.2	768.7
70.0	800.2	788.1	775.2	762.5	812.9	800.5	787.8	774.7
80.0	804.9	792.9	780.6	768.2	817.5	805.5	793.0	780.4
90.0	809.3	797.6	785.7	773.6	821.8	810.0	798.0	785.8
100.0	813.6	802.1	790.4	778.7	826.0	814.5	802.7	790.8
110.0	817.6	806.4	794.9	783.5	830.0	818.7	807.2	795.6

Tabla 3.35. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$). (Continuación).

p/MPa	T/K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1=0.5997$				$x_1=0.6999$			
120.0	821.7	810.5	799.3	788.4	834.0	823.0	811.6	800.4
130.0	825.4	814.5	803.6	792.8	837.8	826.7	815.8	804.7
140.0	828.9	818.3	807.4	797.0	841.4	830.6	819.8	808.8
	$x_1=0.7999$				$x_1=0.9000$			
0.1	785.9	769.5	751.8	733.0	802.6	786.6	769.0	750.2
1.0	786.6	770.6	752.7	734.2	803.3	787.6	770.0	751.3
2.0	787.4	771.4	753.8	735.2	804.0	788.2	771.0	752.4
5.0	789.7	773.9	756.7	738.7	806.2	790.7	773.6	755.6
10.0	793.3	777.8	761.2	743.8	809.6	794.5	777.8	760.6
15.0	796.6	781.6	765.4	748.6	812.8	798.1	781.9	765.1
20.0	799.8	785.2	769.5	753.2	816.0	801.6	785.8	769.6
30.0	805.9	791.8	776.9	761.4	821.9	808.1	793.0	777.5
40.0	811.6	798.0	783.7	768.9	827.5	814.1	799.6	784.9
50.0	816.9	803.8	790.0	775.8	832.7	819.8	805.9	791.5
60.0	821.9	809.2	795.9	782.2	837.6	825.0	811.5	797.8
70.0	826.7	814.3	801.3	788.1	842.1	830.0	817.0	803.6
80.0	831.1	819.1	806.6	793.8	846.6	834.8	822.1	809.1
90.0	835.4	823.7	811.4	799.0	850.8	839.2	826.9	814.3
100.0	839.5	828.0	816.2	804.1	854.9	843.5	831.5	819.3
110.0	843.5	832.2	820.5	808.7	858.8	847.6	835.8	823.9
120.0	847.5	836.3	824.8	813.6	862.8	851.9	840.2	828.5
130.0	851.1	840.2	829.1	817.7	866.5	855.5	844.1	832.8
140.0	854.6	843.8	832.8	822.0	869.9	859.3	848.0	836.9

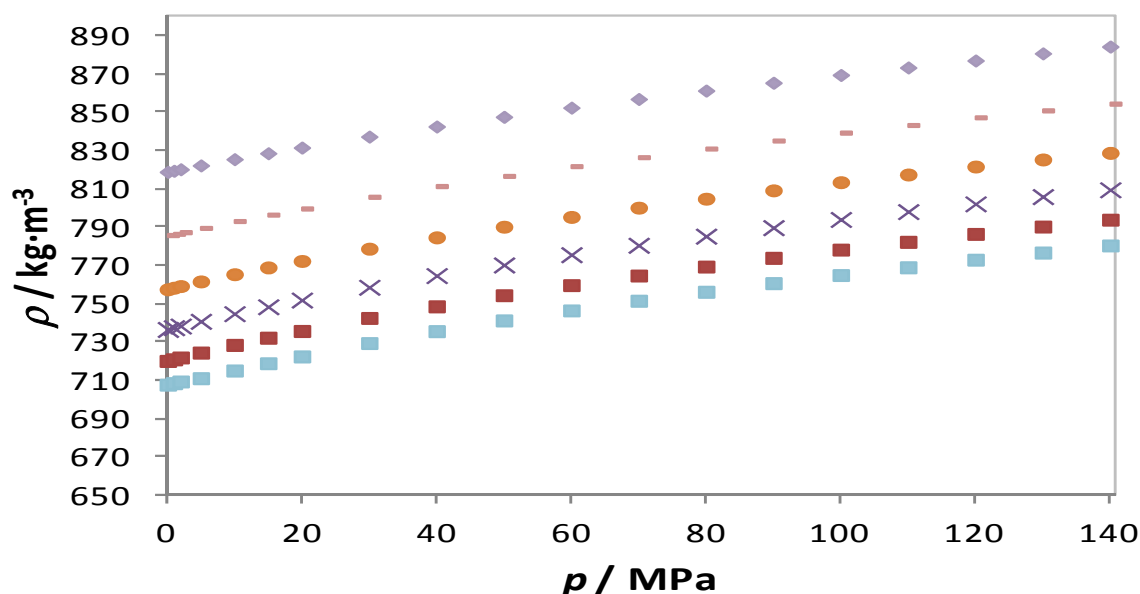


Figura 3.49. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 2-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1-x_1$) a 273.15 K: (\diamond) 2-Butanol, (\bullet) $x_1=0.1989$, (\times) $x_1=0.4002$, (\circ) $x_1=0.5997$, (\blacksquare) $x_1=0.7999$ y (\blacksquare) Iso-octano.

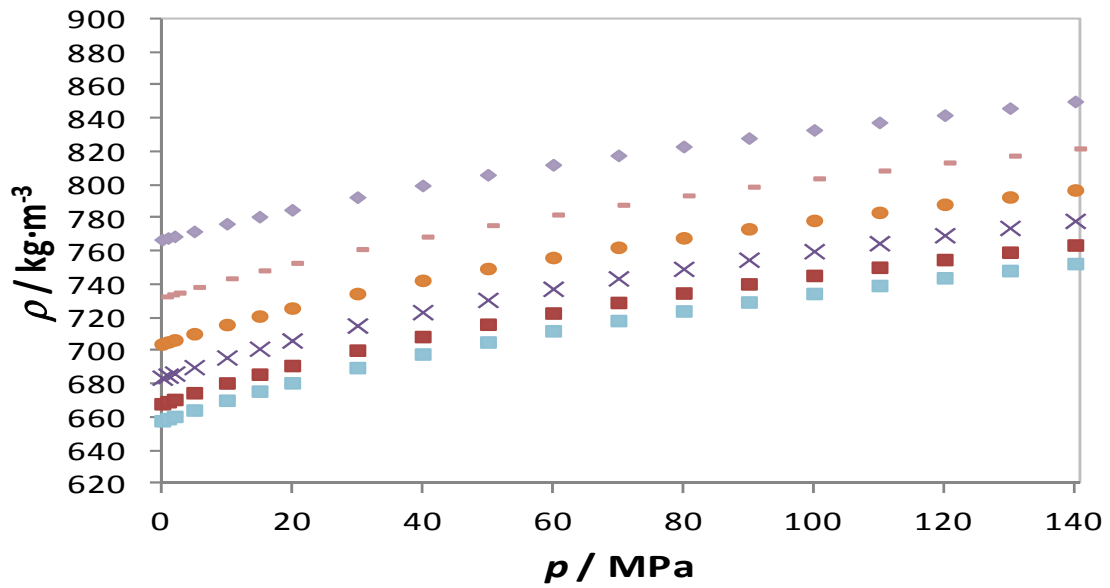


Figura 3.50. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 2-Butanol (x_1) + Iso-octano ($1-x_1$) a 333.15 K: (\blacklozenge) 2-Butanol, (\blacksquare) $x_1=0.1989$, (\times) $x_1=0.4002$, (\bullet) $x_1=0.5997$, (\blacksquare) $x_1=0.7999$ y (\blacksquare) Iso-octano.

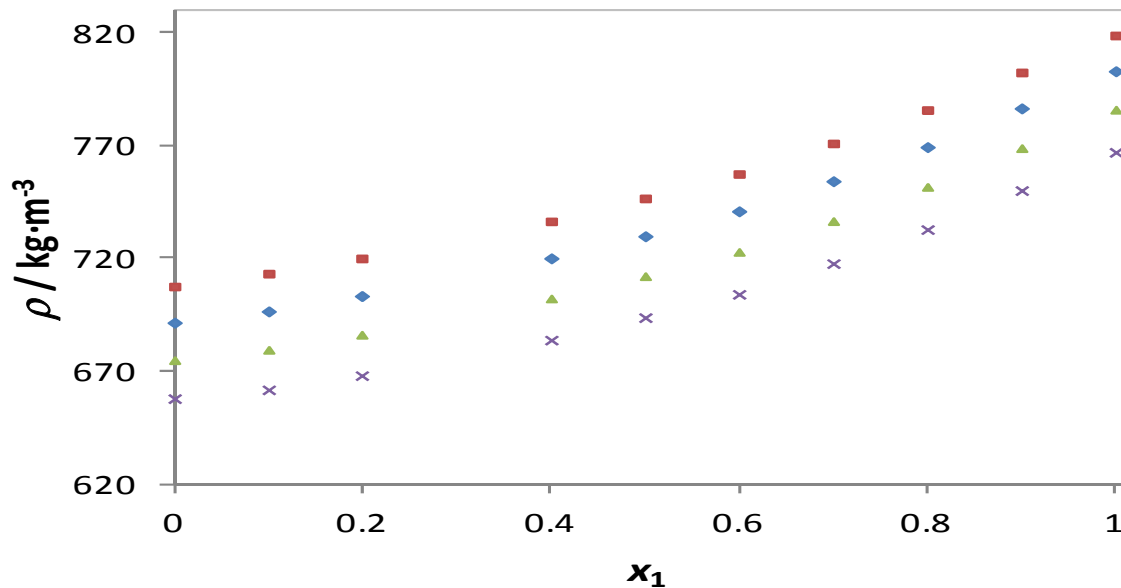


Figura 3.51. Valores experimentales de densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 2-Butanol (x_1) + Iso-Octano ($1-x_1$) a 0.10 MPa: (\blacksquare) 273.15 K, (\blacklozenge) 293.15 K, (\blacktriangle) 313.15 K y (\times) 333.15 K.

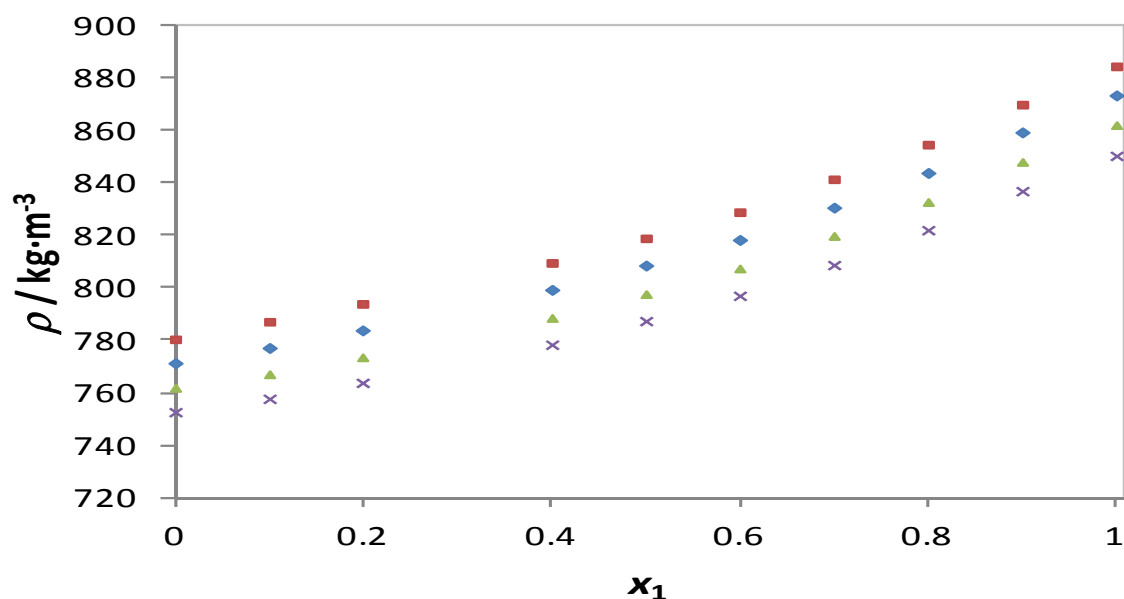


Figura 3.52. Valores experimentales de densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 2-Butanol (x_1) + Iso-Octano ($1-x_1$) a 140.0 MPa: (■) 273.15 K, (◆) 293.15 K, (▲) 313.15 K y (×) 333.15 K.

Tabla 3.36. Volúmenes molares de exceso ($V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + Iso-Octano ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T / K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1 = 0.1000$				$x_1 = 0.2002$			
0.1	0.2249	0.3651	0.4583	0.6336	0.3431	0.4848	0.6370	0.8653
1.0	0.2105	0.2839	0.4556	0.6069	0.3304	0.4024	0.6304	0.8351
2.0	0.2003	0.2896	0.4430	0.5977	0.3111	0.4068	0.6131	0.8287
5.0	0.0383	0.2643	0.3992	0.5514	0.1296	0.3765	0.5664	0.7677
10.0	0.0301	0.2510	0.3772	0.5023	0.1087	0.3604	0.5378	0.7061
15.0	0.0156	0.2431	0.3638	0.5046	0.1029	0.3412	0.5252	0.6961
20.0	0.0264	0.2128	0.3408	0.4400	0.0997	0.3050	0.4911	0.6324
30.0	0.0573	0.1834	0.3086	0.4169	0.1211	0.2714	0.4503	0.5843
40.0	0.0409	0.1743	0.2881	0.3842	0.1087	0.2511	0.4168	0.5419
50.0	0.0117	0.1671	0.2435	0.3394	0.0700	0.2353	0.3569	0.4834
	$x_1 = 0.4001$				$x_1 = 0.5001$			
0.1	0.3955	0.4974	0.7001	0.9143	0.3502	0.4766	0.6805	0.8802
1.0	0.3542	0.4572	0.6970	0.8954	0.3186	0.4399	0.6809	0.8635
2.0	0.3485	0.4601	0.6806	0.8962	0.3102	0.4466	0.6669	0.8645
5.0	0.2311	0.4370	0.6422	0.8431	0.2116	0.4258	0.6255	0.8181
10.0	0.2039	0.4241	0.6136	0.7910	0.1920	0.4150	0.5987	0.7715
15.0	0.2093	0.3971	0.6028	0.7589	0.1911	0.3924	0.5840	0.7386
20.0	0.1893	0.3691	0.5667	0.7294	0.1778	0.3679	0.5527	0.7126
30.0	0.1898	0.3403	0.5273	0.6676	0.1781	0.3392	0.5144	0.6619
40.0	0.1857	0.3134	0.4845	0.6159	0.1748	0.3170	0.4736	0.6054
50.0	0.1508	0.2888	0.4358	0.5642	0.1440	0.2934	0.4347	0.5603

Tabla 3.36. Volúmenes molares de exceso ($V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + Iso-Octano ($1 - x_1$) a varias diferentes temperaturas, T , y presiones, p (Continuación).

p/MPa	T/K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1 = 0.6002$				$x_1 = 0.6999$			
0.1	0.3805	0.4300	0.6215	0.8057	0.2170	0.3382	0.5038	0.6632
1.0	0.3475	0.3846	0.6218	0.7873	0.2005	0.2828	0.4983	0.6413
2.0	0.3371	0.3975	0.6102	0.7885	0.1863	0.3017	0.4892	0.6447
5.0	0.2480	0.3772	0.5671	0.7468	0.1074	0.2817	0.4528	0.6066
10.0	0.2352	0.3692	0.5444	0.7044	0.1055	0.2779	0.4376	0.5695
15.0	0.2274	0.3530	0.5257	0.6769	0.0924	0.2667	0.4184	0.5507
20.0	0.2183	0.3311	0.5015	0.6476	0.0953	0.2484	0.4026	0.5201
30.0	0.2235	0.3035	0.4656	0.6127	0.0886	0.2267	0.3730	0.4989
40.0	0.2079	0.2876	0.4306	0.5562	0.0931	0.2157	0.3467	0.4516
50.0	0.1788	0.2672	0.3977	0.5175	0.0714	0.1992	0.3153	0.4202
	$x_1 = 0.7999$				$x_1 = 0.9000$			
0.1	0.1221	0.1992	0.3247	0.4421	0.0903	0.0521	0.1223	0.1809
1.0	0.1025	0.1445	0.3099	0.4189	0.0547	0.0166	0.1035	0.1635
2.0	0.0906	0.1659	0.3033	0.4265	0.0563	0.0331	0.0999	0.1733
5.0	0.0484	0.1485	0.2846	0.3939	0.0379	0.0222	0.1015	0.1521
10.0	0.0384	0.1498	0.2796	0.3659	0.0367	0.0268	0.1049	0.1376
15.0	0.0387	0.1408	0.2655	0.3554	0.0371	0.0192	0.0997	0.1333
20.0	0.0343	0.1286	0.2583	0.3326	0.0316	0.0147	0.0991	0.1259
30.0	0.0386	0.1182	0.2396	0.3191	0.0279	0.0162	0.0932	0.1159
40.0	0.0405	0.1094	0.2237	0.2909	0.0207	0.0087	0.0872	0.1096
50.0	0.0285	0.0967	0.1926	0.2691	0.0130	0.0006	0.0625	0.0993

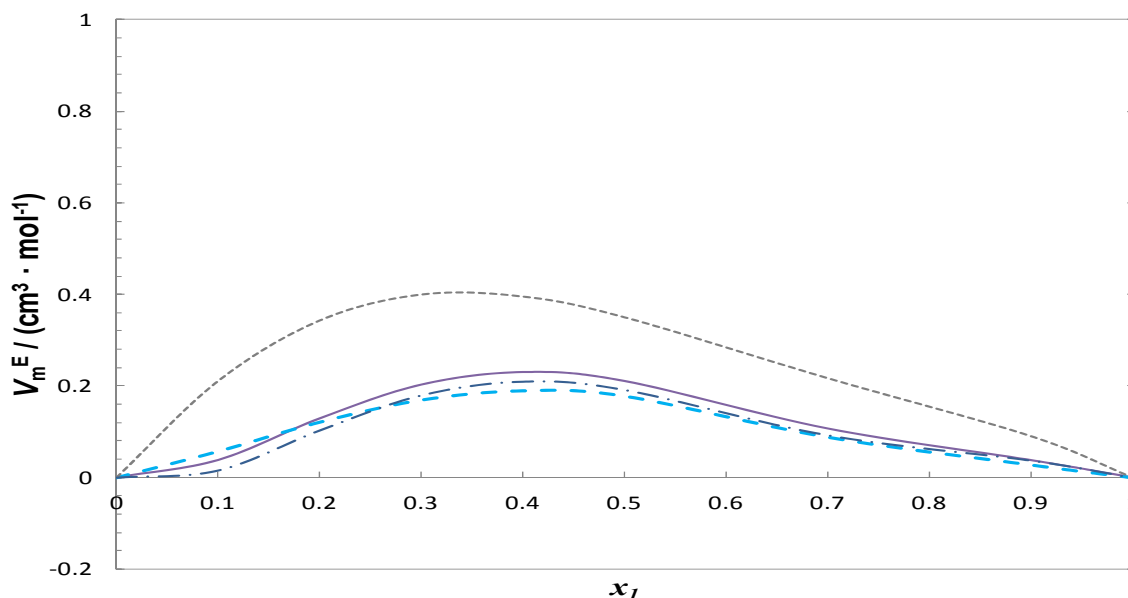


Figura 3.53. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 273.15 K para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + Iso-Octano ($1 - x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (— · —) $p = 15$ MPa y (— —) $p = 30$ MPa.

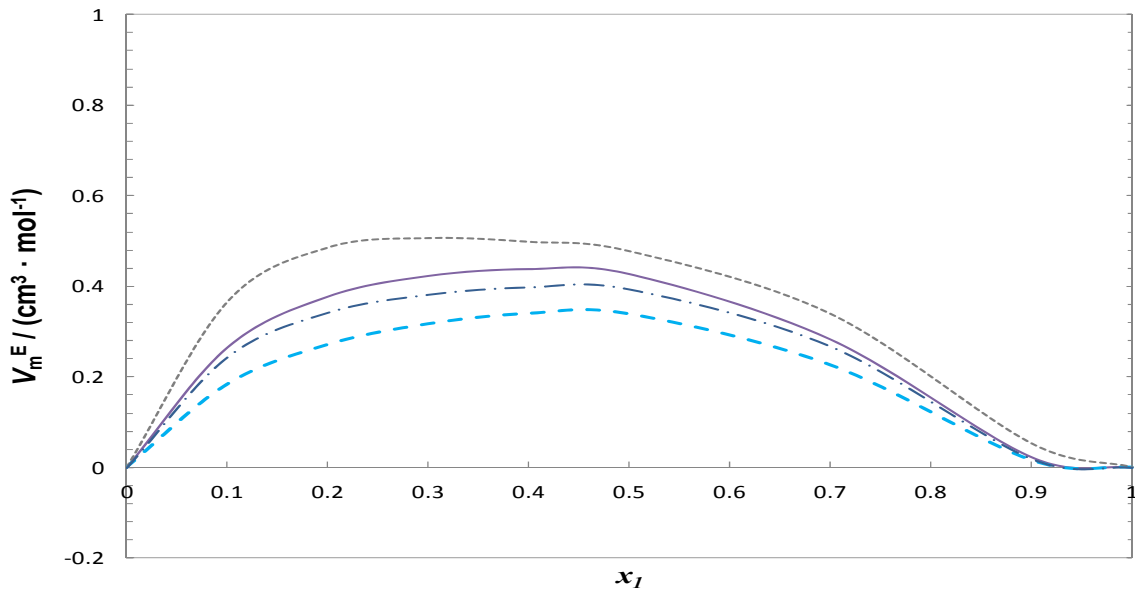


Figura 3.54. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 293.15 K para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + Iso-Octano ($1 - x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (- · -) $p = 15$ MPa y (- -) $p = 30$ MPa.

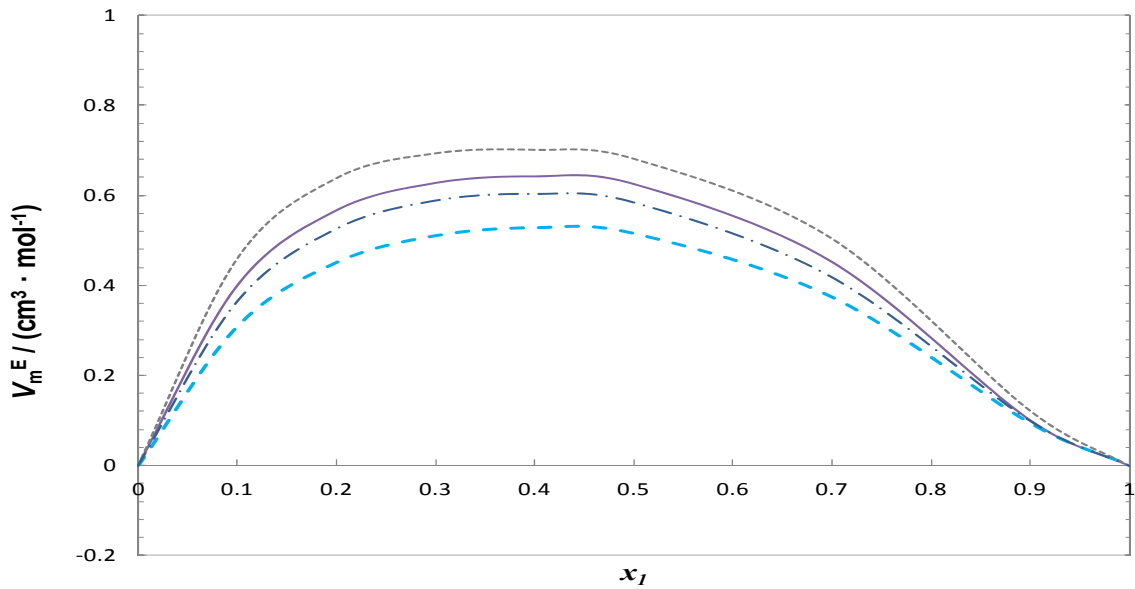


Figura 3.55. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 313.15 K para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + Iso-Octano ($1 - x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (- · -) $p = 15$ MPa y (- -) $p = 30$ MPa.

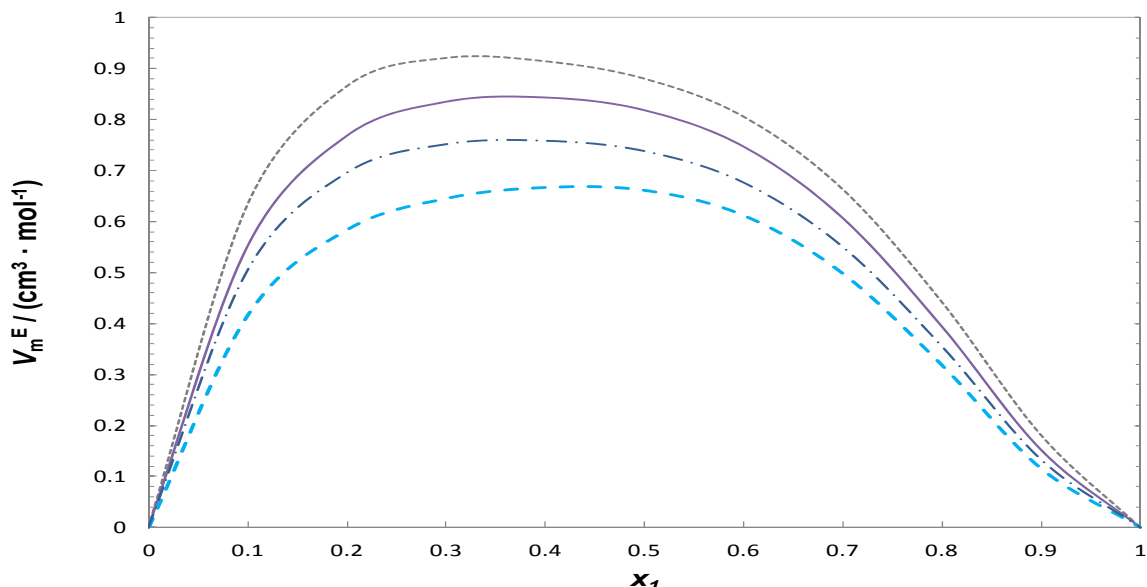


Figura 3.56. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 333.15 K para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + Iso-Octano ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa; (—) $p = 5$ MPa; (- · -) $p = 15$ MPa; (- - -) $p = 30$ MPa.

Tabla 3.37. Coeficientes de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para los Volúmenes molares de exceso V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + Iso-Octano ($1-x_1$) a cuatro temperaturas y diferentes presiones.

p / MPa	A_0	A_1	A_2	A_3	A_0	A_1	A_2	A_3
	$T = 273.15 \text{ K}$				$T = 293.15 \text{ K}$			
0.1	1.4006	-1.1720	0.4257	0.5224	1.9063	-0.6046	0.6423	-2.4517
5.0	0.8463	-0.7632	-0.6604	1.1886	1.7033	-0.5526	-0.1741	-1.7629
10.0	0.7681	-0.5709	-0.6201	0.9635	1.6600	-0.5064	-0.1825	-1.6407
15.0	0.7646	-0.7395	-0.7367	1.3890	1.5697	-0.3872	-0.1759	-1.8237
20.0	0.7111	-0.5455	-0.6081	0.9088	1.4717	-0.3310	-0.3245	-1.6323
30.0	0.7263	-4.1036	9.9026	-5.8703	1.3569	-0.3317	-0.3874	-1.2952
40.0	0.6991	-0.5082	-0.5578	0.5740	1.2679	-0.2093	-0.3926	-1.4694
50.0	0.5761	-0.4248	-0.6857	0.6772	1.1735	-0.1625	-0.3778	-1.5535
	$T = 313.15 \text{ K}$				$T = 333.15 \text{ K}$			
0.1	2.7218	-0.7181	0.7871	-2.5238	3.5207	-0.9971	1.5689	-3.3536
5.0	2.5019	-0.6969	0.4372	-2.1414	3.2725	-0.8851	0.9934	-2.9501
10.0	2.3949	-0.6424	0.4421	-1.9510	3.0861	-0.7933	0.7325	-2.7179
15.0	2.3360	-0.7337	0.3741	-1.7191	2.9546	-0.7393	0.9204	-2.8742
20.0	2.2107	-0.6127	0.3643	-1.6649	2.8506	-0.7636	0.4584	-2.2155
30.0	2.0576	-0.5854	0.2727	-1.4222	2.6477	-0.4700	0.4875	-2.5315
40.0	1.8944	-0.5059	0.2981	-1.3891	2.4218	-0.5364	0.5024	-2.1422
50.0	1.7390	-0.3400	-0.0604	-1.4326	2.2411	-0.4080	0.3070	-1.9679

3.6.7 2-Butanol + 1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)

Tabla 3.38. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T/K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1 = 0.1000$				$x_1 = 0.1989$			
0.1	882.5	866.0	849.3	832.2	876.8	860.3	843.2	825.7
1.0	883.1	866.8	849.9	833.0	877.5	861.1	843.9	826.5
2.0	883.7	867.4	850.7	833.9	878.2	861.7	844.7	827.4
5.0	885.6	869.5	853.0	836.5	880.0	863.8	847.0	830.0
10.0	888.5	872.7	856.6	840.4	882.9	867.0	850.6	834.1
15.0	891.3	875.8	860.0	844.2	885.8	870.2	854.1	837.9
20.0	894.0	878.8	863.3	847.9	888.5	873.2	857.5	841.6
30.0	899.3	884.5	869.5	854.7	893.8	879.0	863.8	848.6
40.0	904.2	889.9	875.4	861.1	898.9	884.4	869.7	855.1
50.0	909.0	895.0	881.0	867.1	903.7	889.6	875.4	861.1
60.0	913.5	899.9	886.2	872.7	908.2	894.6	880.6	866.8
70.0	917.8	904.5	891.2	878.0	912.5	899.2	885.6	872.2
80.0	921.9	909.0	895.9	883.1	916.7	903.6	890.5	877.3
90.0	925.9	913.2	900.4	887.9	920.8	907.9	895.0	882.2
100.0	929.8	917.3	904.9	892.6	924.7	912.1	899.4	886.9
110.0	933.6	921.2	909.0	896.9	928.4	916.1	903.6	891.3
120.0	937.2	925.0	912.9	901.2	932.1	919.8	907.5	895.7
130.0	940.8	928.6	916.8	905.3	935.7	923.4	911.4	899.8
140.0	944.0	932.2	920.4	909.1	939.0	927.0	915.1	903.8
	$x_1 = 0.3011$				$x_1 = 0.4002$			
0.1	870.9	860.3	843.2	825.7	865.0	848.2	830.7	812.5
1.0	871.5	861.1	843.9	826.5	865.6	849.0	831.4	813.3
2.0	872.2	861.7	844.7	827.4	866.3	849.6	832.2	814.2
5.0	874.1	863.8	847.0	830.0	868.2	851.8	834.6	816.9
10.0	877.1	867.0	850.6	834.1	871.3	855.1	838.3	821.1
15.0	879.9	870.2	854.1	837.9	874.1	858.3	841.9	825.1
20.0	882.7	873.2	857.5	841.6	877.0	861.4	845.4	828.9
30.0	888.1	879.0	863.8	848.6	882.4	867.3	851.9	836.1
40.0	893.2	884.4	869.7	855.1	887.5	872.9	857.9	842.8
50.0	898.0	889.6	875.4	861.1	892.4	878.1	863.6	848.9
60.0	902.6	894.6	880.6	866.8	897.0	883.1	869.0	854.8
70.0	906.9	899.2	885.6	872.2	901.4	887.9	874.1	860.2
80.0	911.1	903.6	890.5	877.3	905.7	892.4	879.0	865.5
90.0	915.2	907.9	895.0	882.2	909.7	896.8	883.6	870.4
100.0	919.1	912.1	899.4	886.9	913.6	900.9	888.0	875.2
110.0	922.9	916.1	903.6	891.3	917.5	904.9	892.3	879.7
120.0	926.6	919.8	907.5	895.7	921.1	908.8	896.3	884.0
130.0	930.2	923.4	911.4	899.8	924.8	912.4	900.2	888.2
140.0	933.2	927.0	915.1	903.8	927.8	915.8	903.7	892.0

Tabla 3.38. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$). (Continuación).

p/MPa	T/K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1 = 0.5001$				$x_1 = 0.5997$			
0.1	858.7	841.7	824.2	806.3	852.0	835.0	817.3	798.7
1.0	859.3	842.5	824.9	807.2	852.7	835.8	818.0	799.6
2.0	860.0	843.2	825.7	808.1	853.4	836.5	818.8	800.5
5.0	862.0	845.4	828.2	810.9	855.3	838.8	821.3	803.3
10.0	865.0	848.7	832.0	815.2	858.4	842.1	825.1	807.7
15.0	867.9	852.0	835.6	819.2	861.4	845.4	828.8	811.8
20.0	870.8	855.2	839.1	823.1	864.2	848.6	832.3	815.7
30.0	876.3	861.2	845.7	830.4	869.8	854.6	839.0	823.1
40.0	881.4	866.8	851.9	837.1	874.9	860.2	845.2	829.9
50.0	886.3	872.1	857.6	843.4	879.9	865.6	851.0	836.2
60.0	890.9	877.1	863.0	849.3	884.6	870.6	856.4	842.2
70.0	895.4	881.9	868.2	854.7	889.0	875.4	861.6	847.7
80.0	899.6	886.4	873.1	860.0	893.3	879.9	866.6	853.1
90.0	903.7	890.7	877.8	865.1	897.3	884.4	871.2	858.1
100.0	907.7	895.0	882.3	869.8	901.3	888.6	875.7	862.9
110.0	911.5	899.0	886.5	874.3	905.1	892.7	880.0	867.4
120.0	915.2	902.9	890.6	878.8	908.9	896.6	884.1	871.9
130.0	918.8	906.6	894.6	882.9	912.6	900.3	888.1	876.1
140.0	922.2	910.1	898.5	886.7	915.8	903.8	891.9	880.3
	$x_1 = 0.6999$				$x_1 = 0.7999$			
0.1	844.3	827.9	810.1	791.2	837.0	820.3	802.7	783.6
1.0	845.4	828.7	810.8	792.1	837.7	821.2	803.4	784.6
2.0	846.2	829.4	811.7	793.1	838.4	821.9	804.2	785.5
5.0	848.1	831.7	814.2	795.9	840.3	824.1	806.8	788.4
10.0	851.3	835.1	818.1	800.4	843.5	827.6	810.7	792.9
15.0	854.3	838.4	821.8	804.5	846.6	831.0	814.4	797.1
20.0	857.1	841.6	825.3	808.5	849.4	834.2	818.1	801.1
30.0	862.7	847.7	832.1	815.9	855.1	840.4	824.8	808.6
40.0	867.9	853.4	838.3	822.8	860.3	846.0	831.1	815.6
50.0	872.9	858.8	844.2	829.1	865.3	851.4	837.0	822.0
60.0	877.6	863.8	849.6	835.1	870.0	856.6	842.5	828.0
70.0	882.1	868.7	854.8	840.6	874.4	861.4	847.7	833.7
80.0	886.3	873.2	859.7	846.0	878.8	865.9	852.7	838.9
90.0	890.4	877.6	864.4	851.1	882.9	870.4	857.3	844.0
100.0	894.5	881.8	869.0	855.8	886.9	874.6	861.9	848.8
110.0	898.2	885.9	873.2	860.5	890.7	878.7	866.2	853.4
120.0	902.0	889.8	877.3	864.9	894.5	882.6	870.2	857.9

Tabla 3.38. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$). (Continuación).

p/MPa	T/K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
$x_1 = 0.9000$				
0.1	828.1	812.1	794.6	775.6
1.0	829.0	813.0	795.3	776.5
2.0	829.8	813.6	796.2	777.5
5.0	831.8	816.0	798.8	780.5
10.0	835.0	819.5	802.8	785.0
15.0	838.1	822.8	806.5	789.3
20.0	841.0	826.1	810.2	793.4
30.0	846.6	832.3	817.0	800.9
40.0	851.9	838.0	823.3	807.9
50.0	856.9	843.4	829.2	814.3
60.0	861.7	848.6	834.7	820.3
70.0	866.2	853.3	839.9	825.9
80.0	870.5	858.0	844.9	831.3
90.0	874.6	862.4	849.6	836.4
100.0	878.7	866.7	854.2	841.3
110.0	882.5	870.7	858.5	845.9
120.0	886.2	874.7	862.5	850.3
130.0	889.9	878.4	866.5	854.4
140.0	893.0	881.8	870.0	858.1

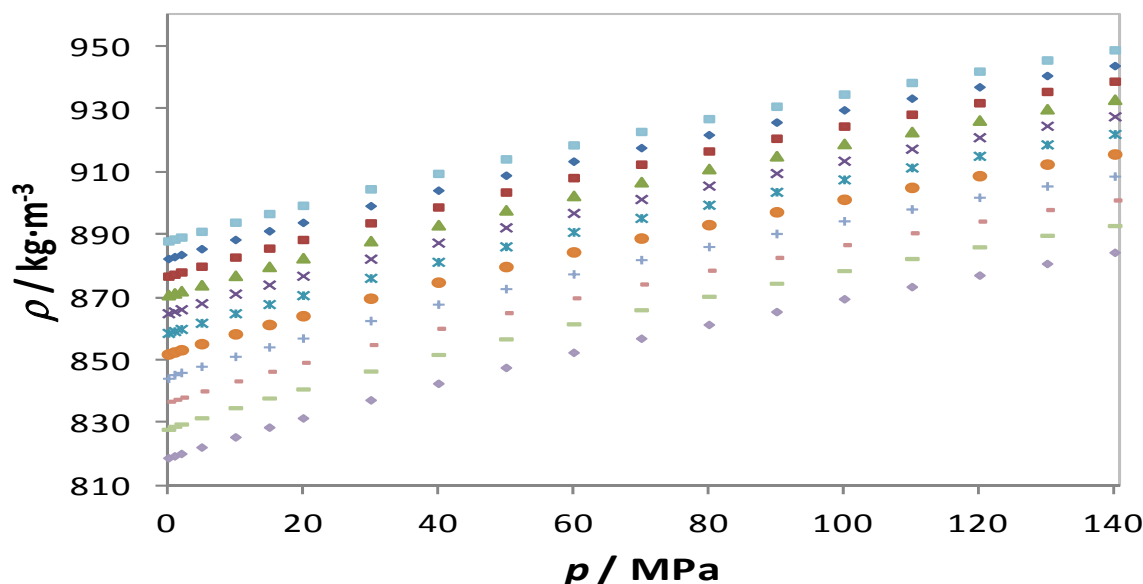


Figura 3.57. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 2-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$) a 273.15 K: (\blacklozenge) 2-Butanol, (\blacklozenge) $x_1=0.1000$, (\blacksquare) $x_1=0.1989$, (\blacktriangle) $x_1=0.3011$, (\times) $x_1=0.4002$, (\ast) $x_1=0.5001$, (\bullet) $x_1=0.5997$, ($+$) $x_1=0.6999$, ($-$) $x_1=0.7999$, ($-$) $x_1=0.9000$ y (\blacksquare) 1,2,4 trimetilbenceno.

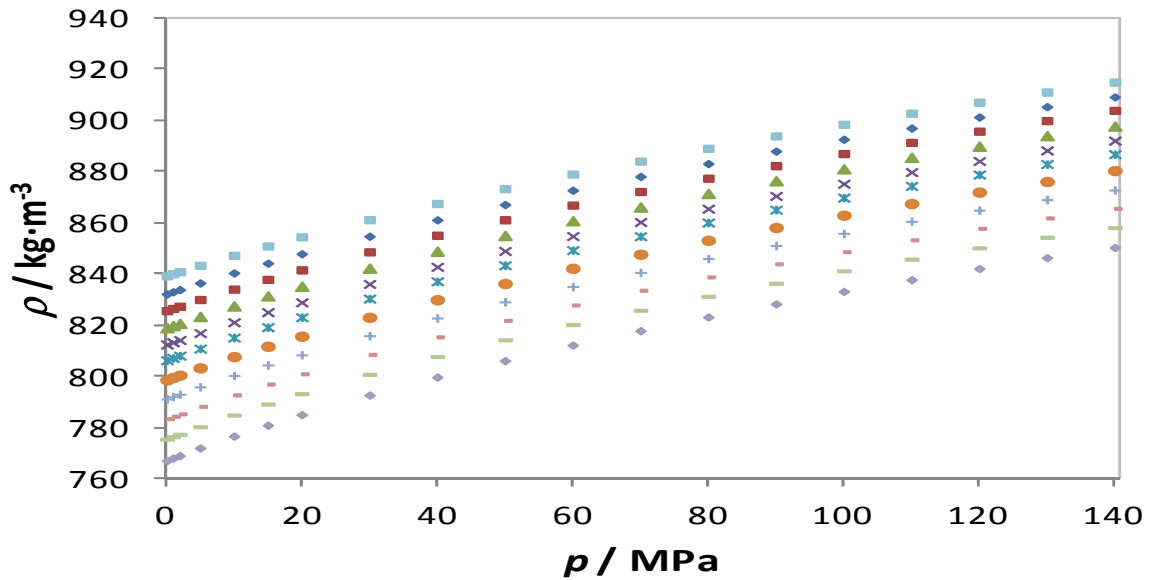


Figura 3.58. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para diferentes fracciones molares del sistema binario 2-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$) a 333.15 K: (\blacklozenge) 2-Butanol, (\blacklozenge) $x_1=0.1000$, (\blacksquare) $x_1=0.1989$, (\blacktriangle) $x_1=0.3011$, (\times) $x_1=0.4002$, (\times) $x_1=0.5001$, (\bullet) $x_1=0.5997$, ($+$) $x_1=0.6999$, ($+$) $x_1=0.7999$, ($-$) $x_1=0.9000$ y (\blacksquare) 1,2,4 trimetilbenceno.

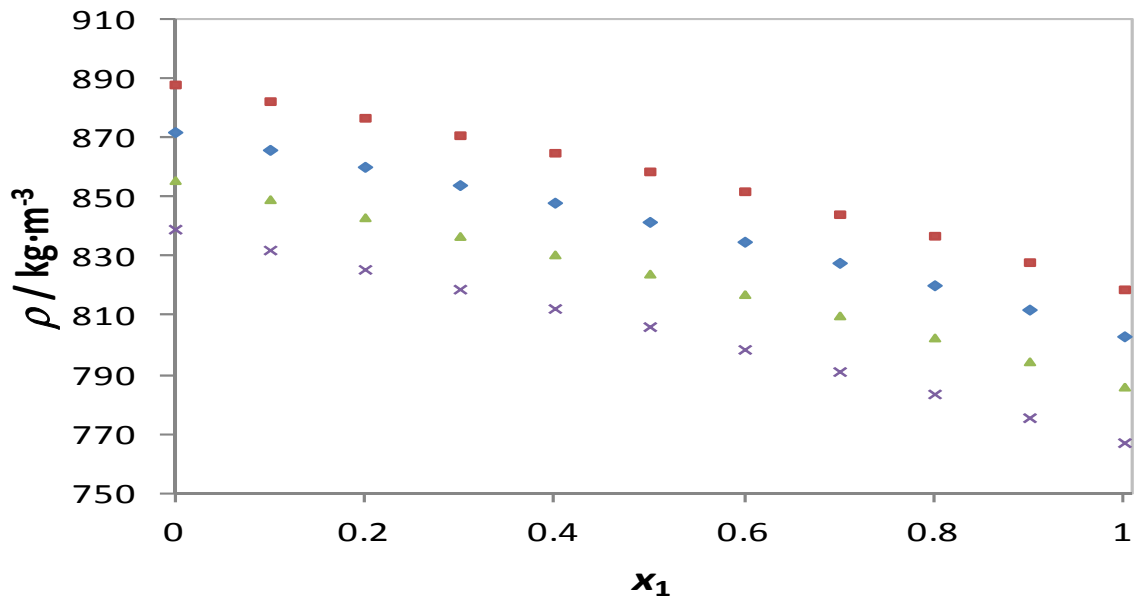


Figura 3.59. Valores experimentales de densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 2-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$) a 0.1 MPa: (\blacksquare) 273.15 K, (\blacklozenge) 293.15 K, (\blacktriangle) 313.15 K y (\times) 333.15 K.

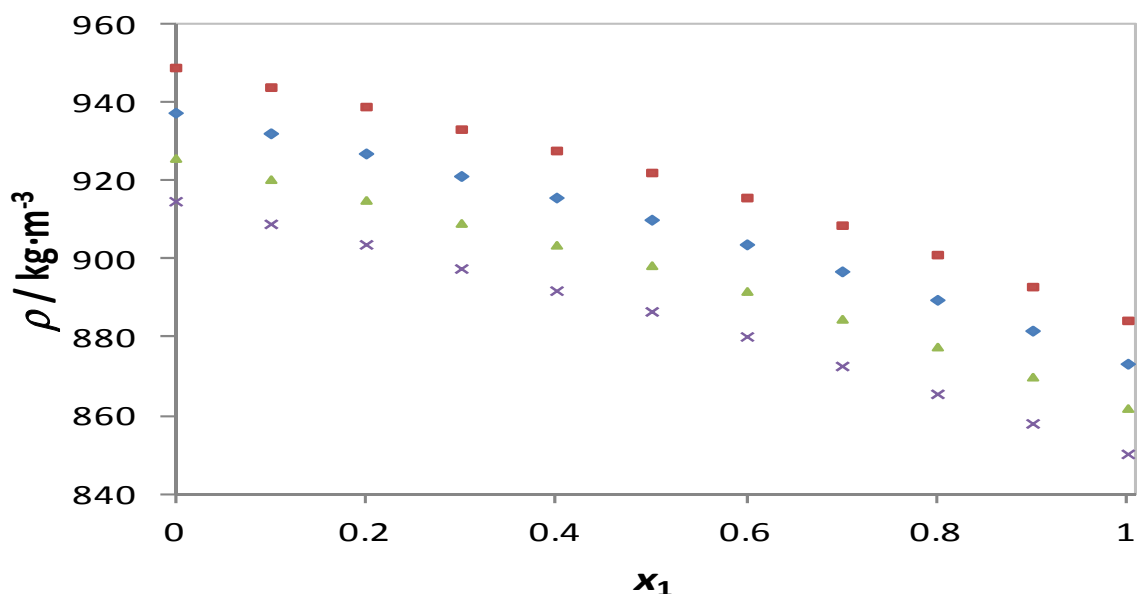


Figura 3.60. Valores experimentales de densidad $\rho(x_1)$ del sistema binario 2-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$) a 140.0 MPa: (■) 273.15 K, (◆) 293.15 K, (▲) 313.15 K y (×) 333.15 K.

Tabla 3.39. Volúmenes molares de exceso ($V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$) a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1 = 0.1000$				$x_1 = 0.1989$			
0.1	0.1474	0.2062	0.2774	0.3681	0.2778	0.3719	0.4889	0.6249
1.0	0.1376	0.2002	0.2796	0.3660	0.2713	0.3634	0.4918	0.6219
2.0	0.1335	0.1985	0.2773	0.3613	0.2656	0.3632	0.4873	0.6167
5.0	0.1315	0.1914	0.2757	0.3525	0.2617	0.3534	0.4794	0.6050
10.0	0.1348	0.1937	0.2681	0.3476	0.2641	0.3521	0.4678	0.5917
15.0	0.1307	0.1868	0.2590	0.3351	0.2581	0.3399	0.4575	0.5741
20.0	0.1275	0.1818	0.2593	0.3236	0.2497	0.3328	0.4528	0.5581
30.0	0.1337	0.1757	0.2489	0.3044	0.2366	0.3210	0.4348	0.5307
40.0	0.1203	0.1644	0.2380	0.2899	0.2325	0.3039	0.4170	0.5055
50.0	0.1079	0.1602	0.2149	0.2756	0.2189	0.2962	0.3858	0.4806
	$x_1 = 0.3011$				$x_1 = 0.4002$			
0.1	0.3543	0.4721	0.6164	0.7676	0.3825	0.5157	0.6750	0.8262
1.0	0.3512	0.4628	0.6187	0.7637	0.3761	0.5053	0.6760	0.8210
2.0	0.3458	0.4638	0.6131	0.7591	0.3716	0.5066	0.6704	0.8169
5.0	0.3406	0.4534	0.5998	0.7464	0.3660	0.4957	0.6544	0.8030
10.0	0.3405	0.4484	0.5869	0.7260	0.3634	0.4894	0.6417	0.7787
15.0	0.3339	0.4327	0.5761	0.7075	0.3567	0.4719	0.6291	0.7607
20.0	0.3224	0.4254	0.5667	0.6902	0.3456	0.4652	0.6170	0.7434
30.0	0.3030	0.4093	0.5433	0.6590	0.3350	0.4467	0.5903	0.7098
40.0	0.2989	0.3892	0.5212	0.6268	0.3209	0.4253	0.5658	0.6740
50.0	0.2856	0.3788	0.4891	0.5964	0.3058	0.4127	0.5350	0.6423

Tabla 3.39. Volúmenes molares de exceso ($V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$) a (Continuación).

p/MPa	T/K							
	273.15	293.15	313.15	333.15	273.15	293.15	313.15	333.15
	$x_1 = 0.5001$				$x_1 = 0.5997$			
0.1	0.3896	0.5282	0.6945	0.8430	0.4040	0.5343	0.7016	0.8514
1.0	0.3714	0.5152	0.6945	0.8361	0.3684	0.5167	0.7014	0.8429
2.0	0.3679	0.5166	0.6896	0.8323	0.3654	0.5191	0.6975	0.8397
5.0	0.3626	0.5045	0.6729	0.8161	0.3608	0.5053	0.6806	0.8207
10.0	0.3582	0.4986	0.6612	0.7910	0.3556	0.5004	0.6696	0.7967
15.0	0.3512	0.4814	0.6458	0.7737	0.3480	0.4853	0.6528	0.7798
20.0	0.3434	0.4748	0.6332	0.7571	0.3445	0.4779	0.6409	0.7646
30.0	0.3419	0.4561	0.6051	0.7218	0.3377	0.4606	0.6133	0.7294
40.0	0.3208	0.4349	0.5801	0.6848	0.3241	0.4413	0.5898	0.6931
50.0	0.3022	0.4203	0.5499	0.6544	0.3030	0.4251	0.5590	0.6647
	$x_1 = 0.6999$				$x_1 = 0.7999$			
0.1	0.4349	0.5407	0.7013	0.8554	0.4519	0.5192	0.6588	0.8086
1.0	0.3827	0.5178	0.7019	0.8461	0.3926	0.4932	0.6608	0.8000
2.0	0.3796	0.5230	0.6988	0.8444	0.3893	0.5019	0.6583	0.8006
5.0	0.3755	0.5077	0.6811	0.8234	0.3857	0.4869	0.6397	0.7804
10.0	0.3706	0.5028	0.6707	0.8013	0.3818	0.4807	0.6301	0.7610
15.0	0.3622	0.4913	0.6558	0.7848	0.3733	0.4738	0.6210	0.7461
20.0	0.3622	0.4822	0.6443	0.7722	0.3744	0.4634	0.6099	0.7376
30.0	0.3365	0.4674	0.6196	0.7404	0.3419	0.4520	0.5904	0.7135
40.0	0.3419	0.4522	0.5996	0.7066	0.3529	0.4427	0.5762	0.6847
50.0	0.3221	0.4351	0.5681	0.6799	0.3395	0.4266	0.5467	0.6603
	$x_1 = 0.9000$							
0.1	0.3641	0.3891	0.4814	0.5933				
1.0	0.3183	0.3679	0.4840	0.5877				
2.0	0.3154	0.3772	0.4822	0.5899				
5.0	0.3128	0.3664	0.4667	0.5758				
10.0	0.3105	0.3600	0.4596	0.5621				
15.0	0.3040	0.3574	0.4579	0.5519				
20.0	0.3043	0.3486	0.4489	0.5482				
30.0	0.3166	0.3418	0.4374	0.5356				
40.0	0.2854	0.3386	0.4303	0.5168				
50.0	0.2812	0.3273	0.4096	0.4988				

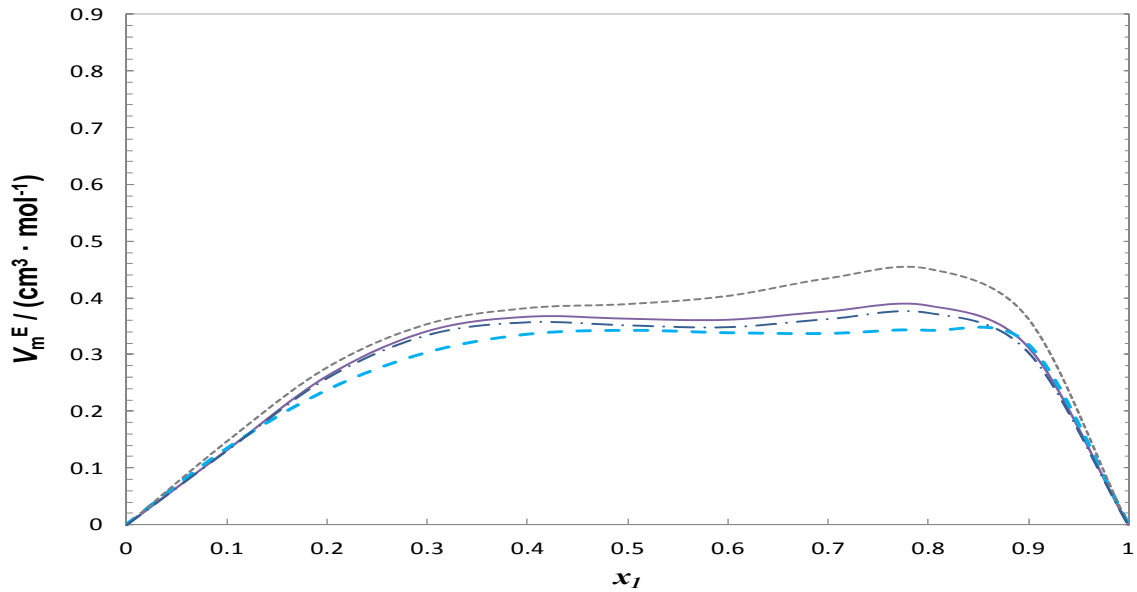


Figura 3.61. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 273.15 K para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (- · -) $p = 15$ MPa y (- -) $p = 30$ MPa.

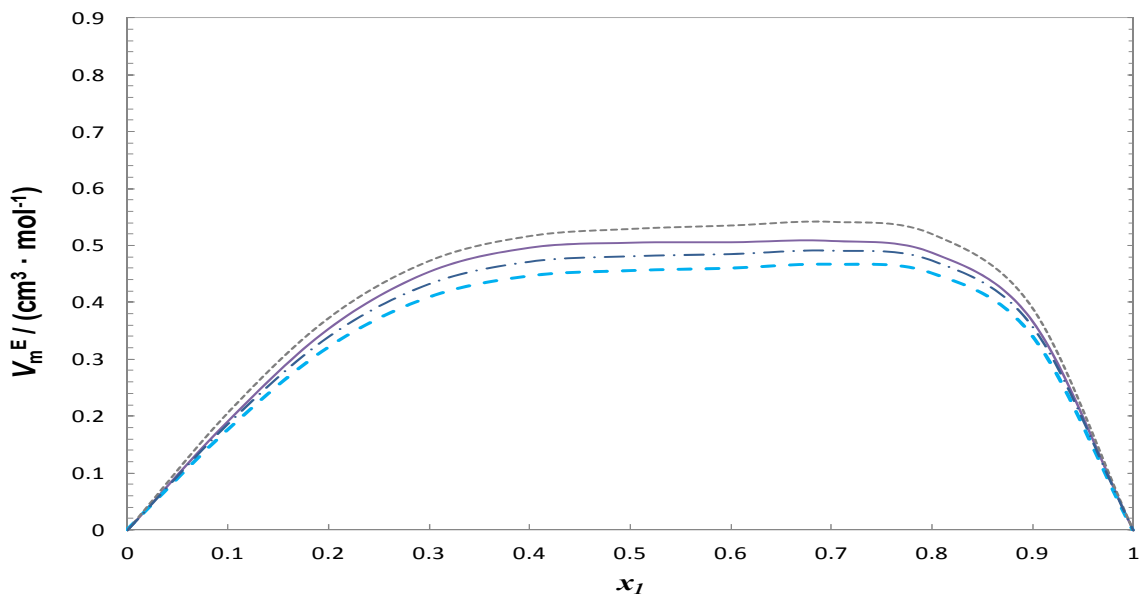


Figura 3.62. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 293.15 K para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (- · -) $p = 15$ MPa y (- -) $p = 30$ MPa.

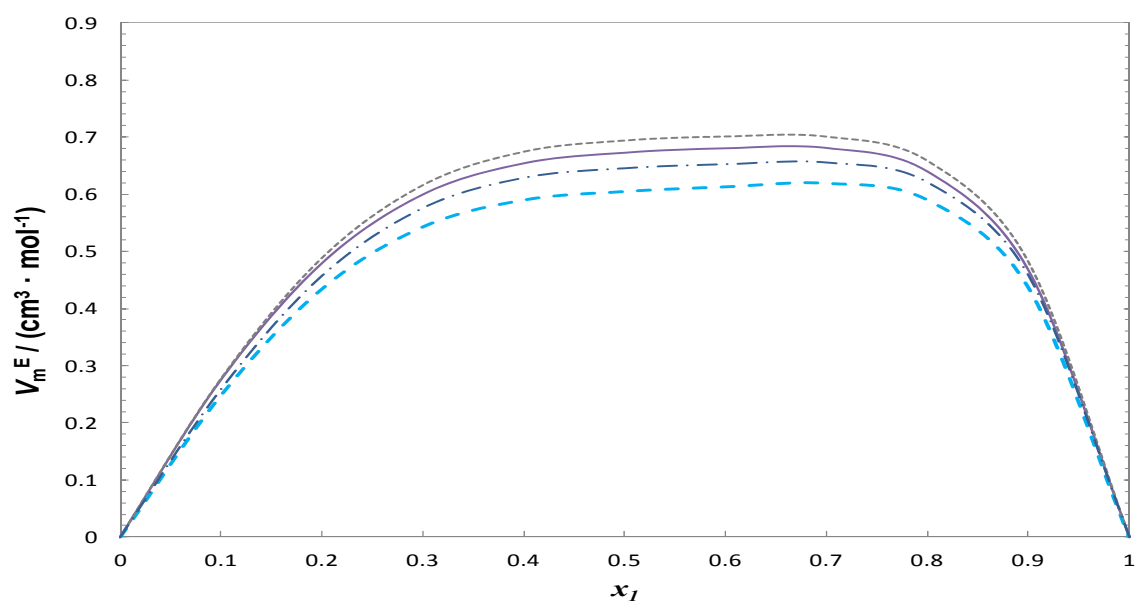


Figura 3.63. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 313.15 K para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (- · -) $p = 15$ MPa y (- -) $p = 30$ MPa.

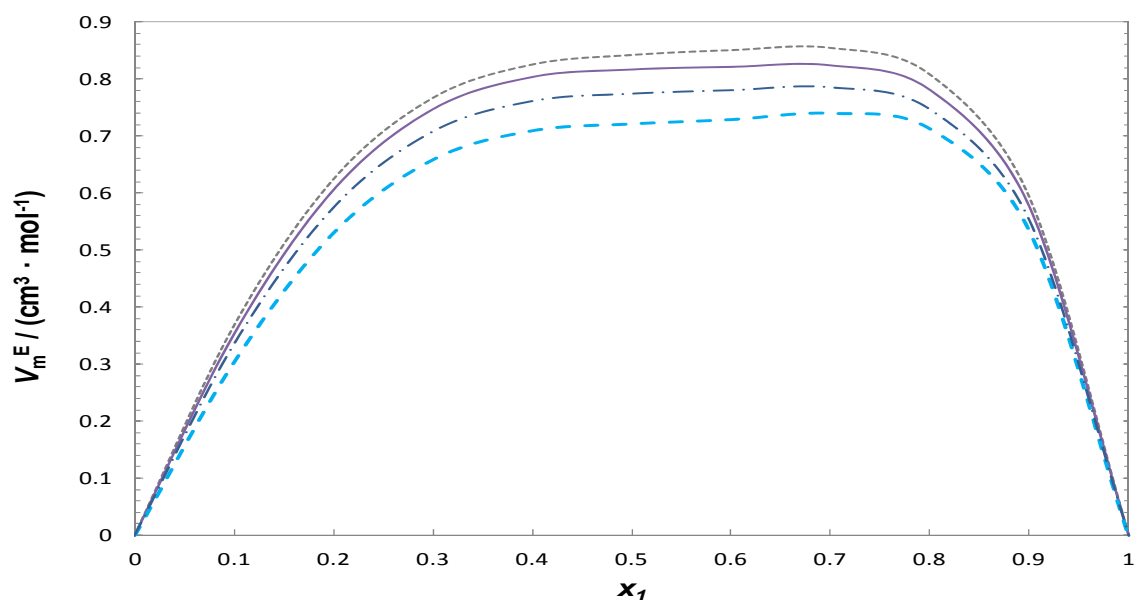


Figura 3.64. Valores experimentales del volumen molar de exceso, V_m^E , a la temperatura de 333.15 K para el sistema binario 2-Butanol (x_1) + 1,2,4 trimetilbenceno ($1-x_1$): (---) $p = 0.1$ MPa, (—) $p = 5$ MPa, (- · -) $p = 15$ MPa y (- -) $p = 30$ MPa.

Tabla 3.40. Coeficientes de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para los Volúmenes molares de exceso V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para el sistema binario 2-Butanol + 1,2,4 trimetilbenceno a cuatro temperaturas y diferentes presiones.

p / MPa	A_0	A_1	A_6	A_7	A_0	A_1	A_6	A_7
	$T = 273.15 \text{ K}$				$T = 293.15 \text{ K}$			
0.1	1.5584	0.1379	2.0053	2.1366	2.1129	0.1214	1.8660	1.7945
5.0	1.4506	-0.1425	1.5908	2.1898	2.0180	0.0257	1.6888	1.8592
10.0	1.4327	-0.1684	1.6268	2.1701	1.9945	0.0461	1.6895	1.7327
15.0	1.4050	-0.1761	1.5779	2.1556	1.9257	0.0702	1.7143	1.7415
20.0	1.3736	-0.0937	1.6027	2.0649	1.8993	0.0647	1.6357	1.7088
30.0	1.5759	-0.0845	1.5224	2.0478	1.8245	0.0765	1.6416	1.6833
40.0	1.2831	-0.0410	1.5171	1.8561	1.7395	0.0964	1.6489	1.7392
50.0	1.2088	-0.1118	1.4889	2.0555	1.6810	0.0604	1.6050	1.7186
	$T = 313.15 \text{ K}$				$T = 333.15 \text{ K}$			
0.1	2.7780	0.2015	2.2457	1.8982	3.3719	0.1759	3.0769	2.1689
5.0	2.6916	0.2031	2.2382	1.7551	3.2645	0.0938	2.9575	2.2770
10.0	2.6446	0.2215	2.1845	1.7327	3.1640	0.1007	2.9537	2.1701
15.0	2.5832	0.1720	2.1866	1.8886	3.0947	0.1115	2.8645	2.1788
20.0	2.5330	0.1775	2.1894	1.7799	3.0283	0.1311	2.8353	2.2323
30.0	2.4205	0.1691	2.1757	1.7819	2.8871	0.1107	2.7804	2.3365
40.0	2.3204	0.1775	2.1759	1.8099	2.7392	0.1079	2.7232	2.2934
50.0	2.1997	0.1764	1.9844	1.8371	2.6176	0.1461	2.6325	2.1929

3.7 Biodiesel y sus mezclas

Aunque los biodiesel utilizados en este estudio no cumplen con la definición de compuesto puro, ya que por definición son combustibles sintéticos producidos por procesos de esterificación y transesterificación de aceites vegetales o grasas animales. Se debe tener en cuenta que hay que conocer sus propiedades características que les hacen aptos para poder usarse como combustible y por lo tanto hacen que sea de nuestro interés realizarle la caracterización termofísica. Es por ello, que se disponen las propiedades de los biodiesel suministrados por BioCyL en la Tabla 3.19.

Conviene subrayar que una de las principales desventajas del combustible diesel es la precipitación de la cera a bajas temperaturas. Esto provoca que los cristales de cera precipiten fuera del combustible y obstruyan los filtros del combustible, ocasionando el fallo del motor; o bien, puede producir la solidificación del combustible en las instalaciones del transporte, lo cual puede bloquear sus conductos.

Para evitar los problemas derivados de la solidificación de las parafinas que contienen los gasóleos en general, éstos contienen aditivos depresores del POF que modifican la forma y comportamiento de los cristales de parafina que se forman cuando la temperatura es baja. Sin embargo, según las características suministradas por el fabricante de ambos biodiesel estudiados, dicho depresor no se ha añadido a las muestras, por lo que se espera una posible formación de ceras o incluso teniendo en cuenta la situación más desfavorable, la solidificación del biocombustible a bajas temperaturas.

Tabla 3.41. Propiedades de los biodiesel suministrados por BioCyL

Propiedad	Norma	Biodiesel-1	Biodiesel-2
Contenido en éster, % (m/m)	UNE ISO 14103:2003	94.8	94.6
Densidad a 15°C, (kg/m ³)	UNE-EN ISO 12185:1999	882	883
Viscosidad a 40°C, (mm ² /s)	UNE EN ISO 3104:1996	4.73	4.73
Punto de inflamación, (°C)	ISO 3679:2002	176	176
Contenido en azufre, (mg/kg)	ISO 20846:2004	9.0	9.0
Acidez, mg KOH/g	UNE EN 14104:2003	0.18	0.26
Residuo de carbón-Micro método, % (m/m)	ISO 10370:1996	0.28	0.29
Contenido de cenizas sulfatadas, % (m/m)	ISO 3987:1994	< 0.01	< 0.01
Contenido en agua, mg/kg	UNE EN ISO 12937:2001	351	386
Contaminación total, (mg/kg)	UNE EN 12662:2008	18.0	15.0
Corrosión a la tira de cobre (3h a 50°C)	EN ISO 2160:1999	1A	1A
Estabilidad a la oxidación, (horas)	UNE EN 14112:2003	10.0	10.0
Índice de yodo, (g de yodo/ 100 g)	UNE EN 14111:2003	103.6	103.6
Éster de metilo de ácido linolénico, % (m/m)	UNE EN 14103:2003	0.40	0.50

Tabla 3.41. Propiedades de los biodiesel suministrados por BioCyL (Continuación)

Propiedad	Norma	Biodiesel-1	Biodiesel-2
Éster de metilo de poliinsaturados, % (m/m)	EN 15779:2009	0.90	0.90
Contenido de metanol, % (m/m)	UNE EN 14110:2003	< 0.01	< 0.01
Contenido en monoglicéridos, % (m/m)	UNE EN 14105:2003	0.67	0.61
Contenido en diglicéridos, % (m/m)	UNE EN 14105:2003	0.11	0.12
Contenido en triglicéridos, % (m/m)	UNE EN 14105:2003	< 0.05	< 0.05
Glicerol libre, % (m/m)	UNE EN 14105:2003	0.00	0.00
Glicerol total, % (m/m)	UNE EN 14105:2003	0.19	0.18
Contenido en metales grupo I, Na+K, (mg/kg)	EN 14538:2006	3.0	3.0
Contenido en metales grupo II, Ca+Mg, (mg/kg)	EN 14538:2006	< 2.0	< 2.0
POFF, (°C)	EN 116:1998	-1.0	-1.0
Índice de cetano calculado		52.0	52.0
Contenido en fósforo, (mg/kg)	UNE EN 14107:2003	3.9	3.9

Debido a que el 1-butanol actualmente está teniendo una gran trascendencia en el mercado de los combustibles, tanto en el de gasolinas como en el de diesel, se ha estudiado de manera generalizada la combinación de biodiesel con dicho compuesto. Obteniéndose así las combinaciones:

- Biodiesel-1 + 1-Butanol
- Biodiesel-2 + 1-Butanol.

Hay que señalar que en la literatura (Miers et al. 2008, Rakopoulos et al. 2010, Dogan 2011), existen varios estudios con mezclas entre diesel y butanol a diferentes composiciones que demuestran que hasta un 25% de butanol, un motor diesel calibrado para 100% de combustible puede ser operado eficazmente sin que exista una separación de fases en la mezcla. De esta manera se reducen considerablemente las emisiones de CO y de partículas sin incrementar el NO_x.

Sin embargo, según Yao et al. (Yao et al. 2010), aunque el incremento de la fracción de butanol pueda representar una reducción en la cantidad de emisiones de partículas que se producen, también afecta las características de inyección en el motor. Por lo tanto, se decide preparar dichas mezclas al 20% peso del alcohol que corresponden aproximadamente a la composición que brinda la mayor eficiencia mencionada anteriormente.

De igual manera que en el apartado anterior, a continuación se presentan tabulados, cada uno de los valores experimentales de la densidad obtenidos para las mezclas que contengan los biodiesel. Finalmente, se incluye una breve discusión general del comportamiento de las densidades de todas las mezclas estudiadas.

3.8 Densidades de los biodiesel. Mezclas

3.8.1 Biodiesel-1

Tabla 3.42. Valores experimentales de densidad (ρ / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el Biodiesel-1 a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T/K				
	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15
0.1	892.0	884.8	877.3	870.1	862.7
1.0	892.5	885.3	878.0	870.7	863.4
2.0	893.1	885.9	878.6	871.4	864.1
5.0	894.8	887.6	880.5	873.3	866.1
10.0	898.7	890.4	883.2	876.2	869.2
15.0	901.9	892.9	886.0	879.1	872.1
20.0	908.7	895.5	888.7	881.9	875.1
25.0	912.3	898.1	891.3	884.7	877.8
30.0	915.5	900.6	893.9	887.3	880.7
40.0	921.3	905.3	898.6	892.2	885.9
50.0	926.7	909.7	903.3	897.1	890.8
60.0	931.7	914.1	907.9	901.7	895.5
70.0	936.1	919.4	911.9	906.0	900.0
80.0	940.4	928.3	916.0	910.2	904.4
90.0	944.5	933.8	919.9	914.3	908.5
100.0	948.5	938.5	923.8	918.2	912.6
110.0	952.1	943.0	927.4	921.9	916.4
120.0	955.6	947.0	930.9	925.6	920.0
130.0	958.9	950.7	934.9	929.1	923.6
140.0	962.1	954.2	939.9	932.5	927.0
	323.15	333.15	343.15	353.15	363.15
0.1	855.5	848.0	840.7	833.6	826.0
1.0	856.2	848.9	841.6	834.2	826.8
2.0	856.9	849.6	842.4	835.0	827.6
5.0	858.9	851.8	844.6	837.4	830.1
10.0	862.1	855.2	848.2	841.1	834.0
15.0	865.2	858.4	851.6	844.6	837.7
20.0	868.2	861.6	854.8	848.1	841.3
25.0	871.1	864.6	858.1	851.4	844.8
30.0	874.0	867.6	861.1	854.6	848.1
40.0	879.5	873.2	867.0	860.8	854.4
50.0	884.6	878.5	872.5	866.4	860.3
60.0	889.6	883.6	877.6	871.8	865.7
70.0	894.1	888.3	882.5	876.9	871.1
80.0	898.6	893.0	887.3	881.7	876.0
90.0	902.9	897.3	891.9	886.3	880.8
100.0	906.9	901.6	896.1	890.7	885.4
110.0	910.9	905.6	900.3	895.0	889.7
120.0	914.6	909.6	904.2	899.0	894.0
130.0	918.3	913.3	908.2	903.0	897.9
140.0	921.9	917.0	911.8	906.9	901.8

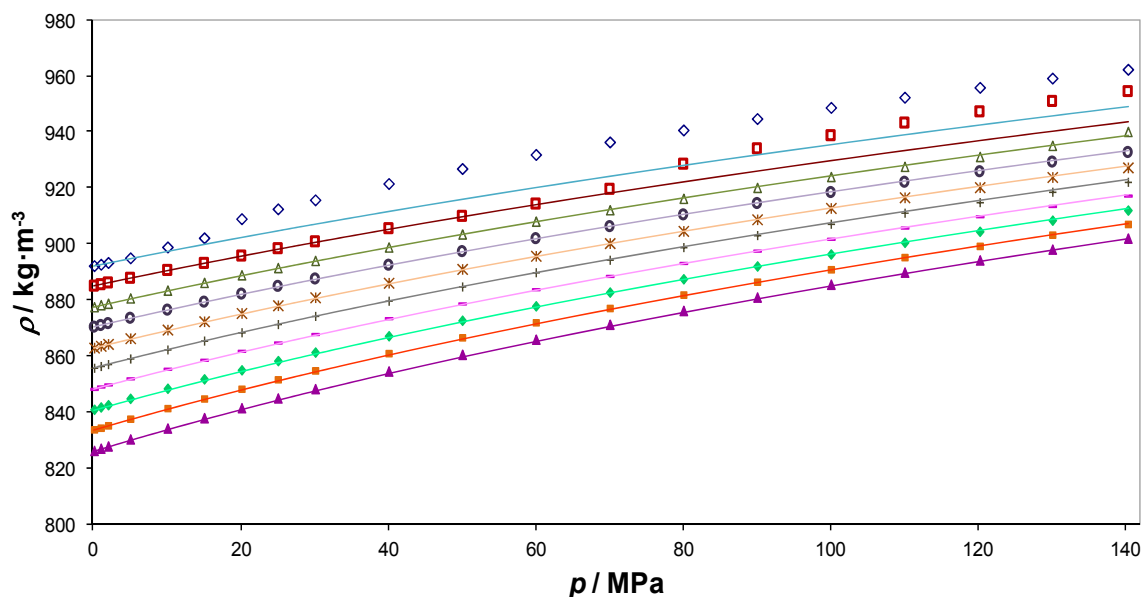


Figura 3.65. Valores experimentales de densidad ρ (p) para el Biodiesel-1 a diferentes temperaturas: (\diamond) 273.15 K, (\square) 283.15 K, (\triangle) 293.15 K, (\circ) 303.15 K, (\times) 313.15 K, (+) 323.15 K, (-) 333.15 K, (\blacklozenge) 343.15 K, (\blacksquare) 353.15 K y (\blacktriangle) 363.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en esta investigación.

Tabla 3.43. Coeficientes de ajuste de la ecuación de Tamman-Tait modificada, obtenidos para el Biodiesel-1 en esta investigación.

	Biodiesel-1
$A_0 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.089
$A_1 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	$-7.2\cdot 10^{-4}$
$A_2 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2})$	$-2.7\cdot 10^{-8}$
$B_0 / (\text{MPa})$	549.732
$B_1 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	-2.037
$B_2 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	0.002
C	0.093
Desviación estándar promedio/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.31
Desviación Máxima /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.44

3.8.2 Biodiesel-2

Tabla 3.44. Valores experimentales de densidad (ρ / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el Biodiesel-2 a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T/K					
	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15
0.1	894.7	887.4	880.2	872.8	865.8	858.6
1.0	895.0	888.0	881.0	873.5	866.3	859.3
2.0	895.6	888.7	881.5	874.2	867.0	860.1
3.0	896.2	889.2	882.0	874.8	867.7	860.7
4.0	896.8	889.7	882.7	875.5	868.4	861.3
5.0	897.3	890.3	883.3	876.1	869.1	862.1
6.0	897.8	890.8	883.8	876.7	869.6	862.7
7.0	898.4	891.4	884.4	877.3	870.2	863.4
8.0	899.0	892.0	885.0	877.9	870.9	864.1
9.0	899.5	892.5	885.6	878.5	871.5	864.7
10.0	900.1	893.1	886.1	879.0	872.1	865.3
15.0	902.7	895.7	889.0	882.0	875.2	868.5
20.0	905.8	898.4	891.6	884.8	878.1	871.5
25.0	908.9	900.9	894.3	887.6	881.0	874.5
30.0	912.0	903.4	896.8	890.2	883.7	877.4
35.0	915.4	905.8	899.2	892.8	886.4	880.1
40.0	918.8	908.1	901.6	895.2	889.0	882.8
45.0	921.8	910.4	904.0	897.6	891.5	885.4
50.0	927.7	912.6	906.3	900.1	894.0	888.0
55.0	930.7	914.7	908.6	902.4	896.4	890.4
60.0	933.3	916.9	910.8	904.7	898.7	892.9
65.0	935.8	919.0	912.9	906.9	901.1	895.2
70.0	938.2	921.1	915.0	909.1	903.3	897.5
75.0	940.5	923.2	917.1	911.1	905.4	899.8
80.0	942.6	925.7	919.1	913.3	907.6	902.0
85.0	944.8	928.2	921.1	915.4	909.7	904.1
90.0	946.8	931.0	923.0	917.3	911.8	906.3
95.0	948.8	933.5	925.0	919.3	913.8	908.4
100.0	950.8	936.1	926.8	921.2	915.8	910.3
105.0	952.6	939.7	928.7	923.1	917.7	912.3
110.0	954.4	943.4	930.5	924.9	919.6	914.3
115.0	956.3	945.8	932.4	927.0	921.6	916.3
120.0	958.1	948.1	934.2	928.7	923.4	918.3
125.0	959.9	950.6	935.8	930.6	925.2	920.1
130.0	961.7	952.6	937.4	932.3	927.0	922.0
135.0	963.2	954.4	939.2	933.9	928.8	923.6
140.0	964.8	956.2	940.9	935.5	930.5	925.4

Tabla 3.44. Valores experimentales de densidad ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para el Biodiesel-2 a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$). (Continuación).

p/MPa	T/K					
	333.15	343.15	353.15	363.15	373.15	383.15
0.1	851.4	844.3	837.2	830.0	823.7	817.5
1.0	852.2	845.1	837.9	830.9	824.4	818.2
2.0	852.9	845.9	838.7	831.7	824.5	817.1
3.0	853.6	846.7	839.6	832.5	825.1	818.2
4.0	854.4	847.3	840.4	833.4	826.0	818.9
5.0	855.1	848.1	841.1	834.3	826.9	819.8
6.0	855.7	848.8	841.9	835.0	827.6	820.6
7.0	856.6	849.6	842.7	835.8	828.5	821.6
8.0	857.2	850.4	843.3	836.6	829.2	822.5
9.0	857.8	851.0	844.1	837.4	830.1	823.3
10.0	858.5	851.7	844.9	838.1	830.9	824.1
15.0	861.8	855.1	848.5	841.8	834.8	828.3
20.0	865.0	858.5	852.0	845.4	838.6	832.3
25.0	868.1	861.7	855.3	849.0	842.3	836.0
30.0	871.0	864.8	858.5	852.3	845.9	839.6
35.0	873.9	867.7	861.6	855.6	849.4	843.0
40.0	876.7	870.6	864.7	858.7	852.6	846.4
45.0	879.4	873.4	867.5	861.6	855.7	849.7
50.0	882.0	876.2	870.3	864.6	858.8	852.8
55.0	884.6	878.8	873.0	867.4	861.6	855.7
60.0	887.1	881.4	875.6	870.1	864.4	858.7
65.0	889.5	883.9	878.4	872.8	867.2	861.5
70.0	891.8	886.3	880.8	875.4	870.0	864.3
75.0	894.2	888.7	883.3	877.8	872.5	866.9
80.0	896.5	891.0	885.6	880.3	875.1	869.4
85.0	898.7	893.3	888.0	882.8	877.4	872.0
90.0	900.9	895.6	890.3	885.1	879.8	874.5
95.0	903.1	897.8	892.6	887.5	882.2	877.0
100.0	905.1	899.9	894.7	889.8	884.5	879.3
105.0	907.1	902.0	896.9	892.0	886.8	881.7
110.0	909.1	904.0	899.0	894.2	889.0	884.0
115.0	911.2	906.1	901.1	896.3	891.4	886.2
120.0	913.3	908.1	903.3	898.6	893.5	888.4
125.0	914.9	910.2	905.2	900.4	895.6	890.5
130.0	917.0	912.2	907.2	902.5	897.8	892.7
135.0	918.7	913.9	909.1	904.3	899.5	894.8
140.0	920.5	915.6	910.9	906.3	901.6	896.7

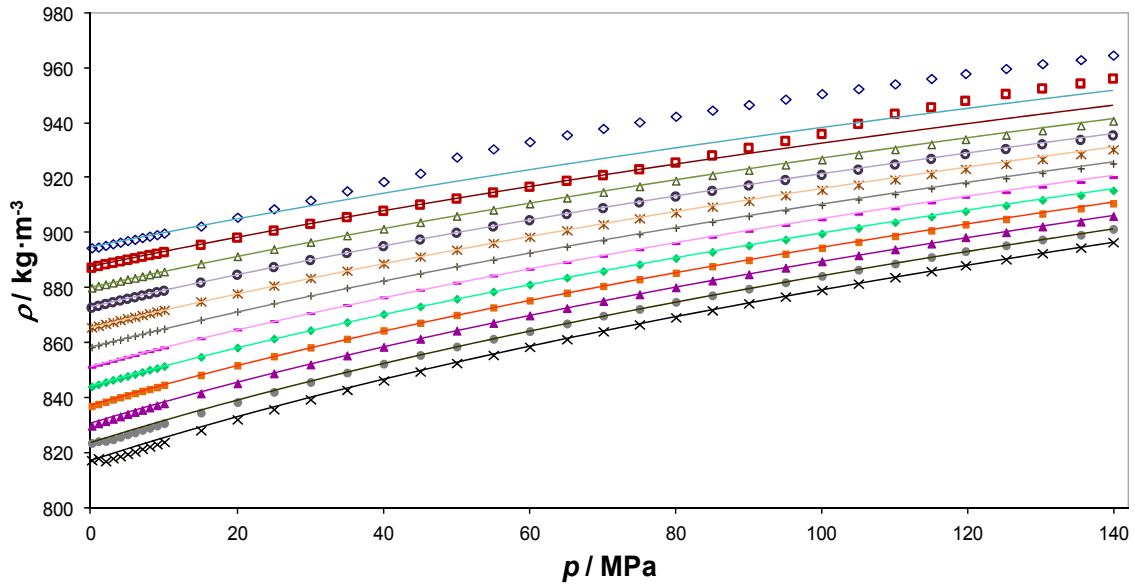


Figura 3.66. Valores experimentales de densidad ρ (p) para el Biodiesel-2 a diferentes temperaturas: (\diamond) 273.15 K, (\square) 283.15 K, (\triangle) 293.15 K, (\circ) 303.15 K, (\times) 313.15 K, ($+$) 323.15 K, ($-$) 333.15 K, (\blacklozenge) 343.15 K, (\blacksquare) 353.15 K, (\blacktriangle) 363.15 K, (\bullet) 373.15 K y (\times) 383.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en esta investigación.

Tabla 3.45. Coeficientes de ajuste de la ecuación de Tamman-Tait modificada, obtenidos para el Biodiesel-2 en esta investigación.

	Biodiesel-2
$A_0 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.1269
$A_1 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	$-9.5\cdot 10^{-4}$
$A_2 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2})$	$3.7\cdot 10^{-7}$
$B_0 / (\text{MPa})$	549.732
$B_1 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	-2.037
$B_2 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	0.002
C	0.093
Desviación estándar promedio/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.34
Desviación Máxima /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.58

3.8.3 Biodiesel-1 + 1-Butanol

Tabla 3.46. Valores experimentales de densidad (ρ / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para la mezcla de Biodiesel-1 + 1-Butanol al 18.32% en peso en alcohol a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T/K					
	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15
0.1	880.8	873.3	865.8	858.4	850.8	843.3
1.0	881.2	874.0	866.6	859.1	851.5	844.1
2.0	881.8	874.5	867.1	859.8	852.2	844.8
3.0	882.3	875.2	867.8	860.4	852.9	845.5
4.0	882.8	875.7	868.3	861.1	853.6	846.2
5.0	883.5	876.3	869.0	861.7	854.2	846.9
6.0	884.0	876.9	869.5	862.4	854.9	847.6
7.0	884.6	877.5	870.2	863.0	855.5	848.3
8.0	885.1	878.1	870.8	863.6	856.2	849.0
9.0	885.6	878.6	871.4	864.3	856.8	849.6
10.0	886.2	879.2	872.0	864.8	857.5	850.3
15.0	888.9	881.9	874.9	867.9	860.6	853.7
20.0	891.4	884.6	877.7	870.9	863.7	856.8
25.0	894.0	887.3	880.4	873.7	866.7	859.9
30.0	896.8	889.7	883.1	876.5	869.6	862.8
35.0	899.8	892.2	885.6	879.1	872.3	865.7
40.0	905.7	894.6	888.1	881.7	875.0	868.5
45.0	908.9	897.0	890.5	884.3	877.6	871.2
50.0	911.7	899.3	892.9	886.8	880.1	873.9
55.0	914.5	901.5	895.2	889.1	882.7	876.4
60.0	917.3	903.7	897.5	891.4	885.0	878.9
65.0	919.7	905.8	899.7	893.8	887.4	881.3
70.0	922.2	907.9	901.8	896.0	889.7	883.7
75.0	924.5	910.0	903.9	898.3	891.9	886.0
80.0	926.7	911.9	906.0	900.4	894.1	888.3
85.0	928.8	913.9	908.0	902.4	896.3	890.5
90.0	930.9	916.1	910.0	904.5	898.4	892.7
95.0	933.0	918.4	912.0	906.6	900.5	894.8
100.0	935.0	920.8	913.9	908.5	902.5	896.9
105.0	936.9	924.6	915.8	910.4	904.5	898.9
110.0	938.8	928.3	917.6	912.3	906.5	900.9
115.0	940.8	931.0	919.5	914.3	908.5	903.1
120.0	942.6	933.4	921.4	916.3	910.4	904.8
125.0	944.5	935.6	923.2	918.1	912.2	906.9
130.0	946.2	937.7	924.9	920.1	914.0	908.7
135.0	947.8	939.6	926.6	921.7	915.8	910.5
140.0	949.4	941.6	928.3	923.4	917.5	912.3

Tabla 3.46. Valores experimentales de densidad (ρ / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para la mezcla de Biodiesel-1 + 1-Butanol al 18.32% en peso en alcohol a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$). (Continuación).

p/MPa	T/K					
	333.15	343.15	353.15	363.15	373.15	383.15
0.1	835.7	828.1	820.5	812.6	805.6	788.9
1.0	836.5	828.9	821.2	813.6	806.3	789.8
2.0	837.2	829.8	822.1	814.4	806.5	790.2
3.0	838.0	830.6	823.0	815.4	807.2	791.3
4.0	838.8	831.4	823.9	816.2	808.3	792.3
5.0	839.6	832.2	824.6	817.0	809.2	793.4
6.0	840.3	833.0	825.5	817.9	810.0	794.4
7.0	841.1	833.7	826.3	818.7	810.9	795.4
8.0	841.7	834.5	827.0	819.6	811.7	796.3
9.0	842.4	835.2	827.8	820.4	812.7	797.4
10.0	843.2	836.0	828.6	821.2	813.5	798.6
15.0	846.7	839.6	832.4	825.2	817.7	803.2
20.0	850.0	843.0	836.1	829.1	821.7	807.6
25.0	853.2	846.4	839.7	832.7	825.7	811.8
30.0	856.3	849.7	842.9	836.2	829.4	815.9
35.0	859.3	852.8	846.3	839.7	833.0	819.7
40.0	862.2	855.7	849.3	842.8	836.4	823.4
45.0	865.0	858.6	852.3	846.1	839.7	826.9
50.0	867.7	861.5	855.2	849.1	842.9	830.2
55.0	870.3	864.2	858.1	852.0	845.9	833.6
60.0	872.9	866.9	860.7	854.8	848.8	836.7
65.0	875.4	869.6	863.6	857.8	851.7	839.8
70.0	877.8	872.1	866.1	860.3	854.7	842.8
75.0	880.3	874.4	868.7	862.9	857.3	845.7
80.0	882.6	877.0	871.2	865.6	859.9	848.5
85.0	884.9	879.2	873.6	868.0	862.5	851.3
90.0	887.1	881.6	876.0	870.4	865.0	854.0
95.0	889.4	883.8	878.3	872.9	867.5	856.6
100.0	891.5	886.0	880.6	875.2	869.9	859.2
105.0	893.5	888.1	882.8	877.4	872.3	861.6
110.0	895.6	890.3	885.0	879.7	874.6	864.0
115.0	897.8	892.5	887.1	882.1	877.1	866.4
120.0	899.8	894.5	889.3	884.3	879.2	869.0
125.0	901.7	896.4	891.2	886.5	881.4	871.1
130.0	903.7	898.5	893.5	888.3	883.6	873.3
135.0	905.3	900.6	895.3	890.2	885.5	875.5
140.0	907.4	902.3	897.4	892.3	887.8	877.6

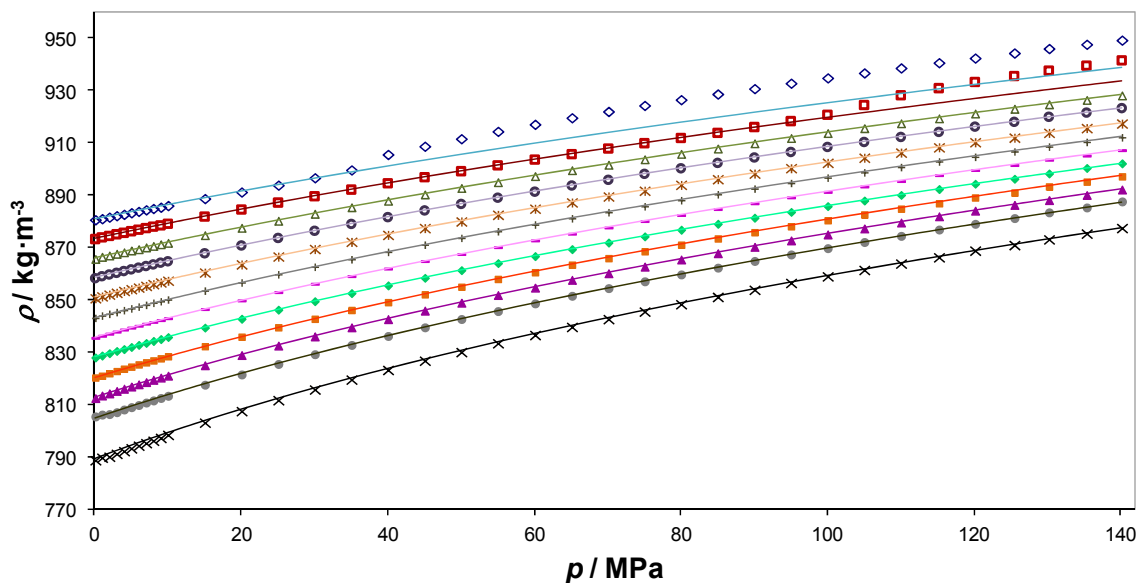


Figura 3.67. Valores experimentales de densidad $\rho(p)$ para la mezcla del 18.32% en peso en alcohol de Biodiesel-1 + 1-Butanol a diferentes temperaturas: (\diamond) 273.15 K, (\square) 283.15 K, (\triangle) 293.15 K, (\circ) 303.15 K, (\times) 313.15 K, ($+$) 323.15 K, ($-$) 333.15 K, (\blacklozenge) 343.15 K, (\blacksquare) 353.15 K, (\blacktriangle) 363.15 K, (\bullet) 373.15 K y (\times) 393.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en esta investigación.

Tabla 3.47. Coeficientes de ajuste de la ecuación de Tamman-Tait modificada, obtenidos para el Biodiesel-1+ 1-Butanol en esta investigación.

	Biodiesel-1+ 1-Butanol
$A_0 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.065
$A_1 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	$-6.2\cdot 10^{-4}$
$A_2 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2})$	$-2.2\cdot 10^{-7}$
$B_0 / (\text{MPa})$	444.020
$B_1 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	-1.494
$B_2 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	0.001
C	0.088
Desviación estándar promedio / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.20
Maximum deviation / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.07

3.8.4 Biodiesel-2 + 1-Butanol.

Tabla 3.48. Valores experimentales de densidad (ρ / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para la mezcla de Biodiesel-2 + 1-Butanol al 20.49% en peso en alcohol a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$).

p/MPa	T/K					
	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15
0.1	880.0	873.0	865.6	858.0	850.7	842.9
1.0	880.6	873.5	866.2	858.6	851.1	843.7
2.0	881.3	874.1	866.7	859.3	851.8	844.5
3.0	881.9	874.7	867.4	860.0	852.5	845.1
4.0	882.5	875.3	868.0	860.7	853.2	845.8
5.0	883.1	875.9	868.6	861.3	853.9	846.5
6.0	883.6	876.5	869.1	861.9	854.6	847.2
7.0	884.2	877.1	869.8	862.5	855.2	847.9
8.0	884.7	877.7	870.4	863.2	855.8	848.6
9.0	885.1	878.2	870.9	863.8	856.5	849.2
10.0	885.7	878.8	871.5	864.4	857.2	849.8
15.0	888.4	881.5	874.4	867.5	860.3	853.3
20.0	891.0	884.2	877.3	870.4	863.3	856.4
25.0	893.6	886.9	880.0	873.3	866.3	859.5
30.0	896.0	889.4	882.6	876.0	869.2	862.4
35.0	898.8	891.9	885.1	878.7	871.9	865.4
40.0	901.5	894.2	887.6	881.2	874.6	868.1
45.0	904.1	896.6	890.1	883.8	877.2	870.8
50.0	907.0	898.9	892.4	886.3	879.8	873.4
55.0	909.7	901.1	894.7	888.7	882.2	876.0
60.0	912.4	903.3	897.0	890.9	884.7	878.5
65.0	915.1	905.5	899.2	893.2	887.0	881.0
70.0	920.6	907.6	901.3	895.6	889.3	883.3
75.0	923.1	909.6	903.5	897.7	891.6	885.6
80.0	925.5	911.5	905.5	899.9	893.8	887.9
85.0	927.9	913.5	907.6	902.0	895.9	890.2
90.0	930.1	915.6	909.5	904.0	898.1	892.3
95.0	932.3	917.5	911.5	906.1	900.1	894.4
100.0	934.4	919.7	913.4	908.0	902.2	896.5
105.0	936.3	921.9	915.4	909.9	904.1	898.5
110.0	938.3	924.1	917.4	911.9	906.1	900.6
115.0	940.3	926.7	919.1	914.0	907.9	902.6
120.0	942.2	928.9	921.1	915.8	910.0	904.5
125.0	943.8	931.2	922.8	917.6	911.7	906.5
130.0	945.8	933.3	924.4	919.4	913.8	908.5
135.0	945.1	937.8	926.0	921.1	915.4	910.1
140.0	949.2	940.1	927.7	922.7	917.1	911.8

Tabla 3.48. Valores experimentales de densidad (ρ / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) para la mezcla de Biodiesel-2 + 1-Butanol al 20.49% en peso en alcohol a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . Incertidumbre estimada de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k=2$). (Continuación)

p/MPa	T/K					
	333.15	343.15	353.15	363.15	373.15	383.15
0.1	835.3	827.7	820.1	812.2	805.2	788.6
1.0	836.1	828.5	820.9	813.1	805.9	789.6
2.0	836.9	829.3	821.9	814.0	806.2	789.9
3.0	837.7	830.1	822.8	815.0	806.9	791.0
4.0	838.4	830.8	823.6	815.8	807.8	792.0
5.0	839.2	831.8	824.3	816.7	808.7	793.1
6.0	839.9	832.5	825.1	817.6	809.6	794.1
7.0	840.7	833.3	825.9	818.4	810.6	795.0
8.0	841.4	834.1	826.6	819.2	811.4	796.1
9.0	842.0	834.8	827.5	820.1	812.3	797.0
10.0	842.8	835.6	828.3	820.8	813.1	798.2
15.0	846.3	839.2	832.0	824.8	817.3	803.0
20.0	849.6	842.7	835.7	828.7	821.3	807.4
25.0	852.8	846.1	839.3	832.4	825.3	811.6
30.0	855.9	849.2	842.7	835.9	829.1	815.6
35.0	858.9	852.4	845.9	839.3	832.7	819.4
40.0	861.8	855.4	848.9	842.5	836.0	823.1
45.0	864.6	858.3	852.0	845.7	839.3	826.7
50.0	867.3	861.2	854.9	848.7	842.5	830.0
55.0	869.9	863.9	857.8	851.6	845.6	833.3
60.0	872.5	866.5	860.5	854.4	848.5	836.4
65.0	875.0	869.1	863.2	857.3	851.3	839.6
70.0	877.4	871.6	865.8	860.0	854.2	842.5
75.0	879.9	874.1	868.4	862.5	856.9	845.4
80.0	882.2	876.5	870.8	865.2	859.5	848.2
85.0	884.5	878.9	873.2	867.6	862.0	850.9
90.0	886.7	881.2	875.6	870.1	864.6	853.6
95.0	888.9	883.4	877.9	872.5	867.0	856.2
100.0	891.0	885.6	880.2	874.8	869.5	858.8
105.0	893.1	887.7	882.5	877.1	871.8	861.2
110.0	895.2	889.8	884.9	879.3	874.1	863.6
115.0	897.3	892.2	886.8	881.6	876.6	866.2
120.0	899.5	894.1	889.0	884.0	878.8	868.6
125.0	901.3	896.1	891.0	886.1	880.9	870.9
130.0	903.1	898.2	893.0	888.1	883.3	872.9
135.0	905.0	900.0	895.1	889.8	885.0	875.1
140.0	906.8	901.8	897.1	891.8	887.0	877.2

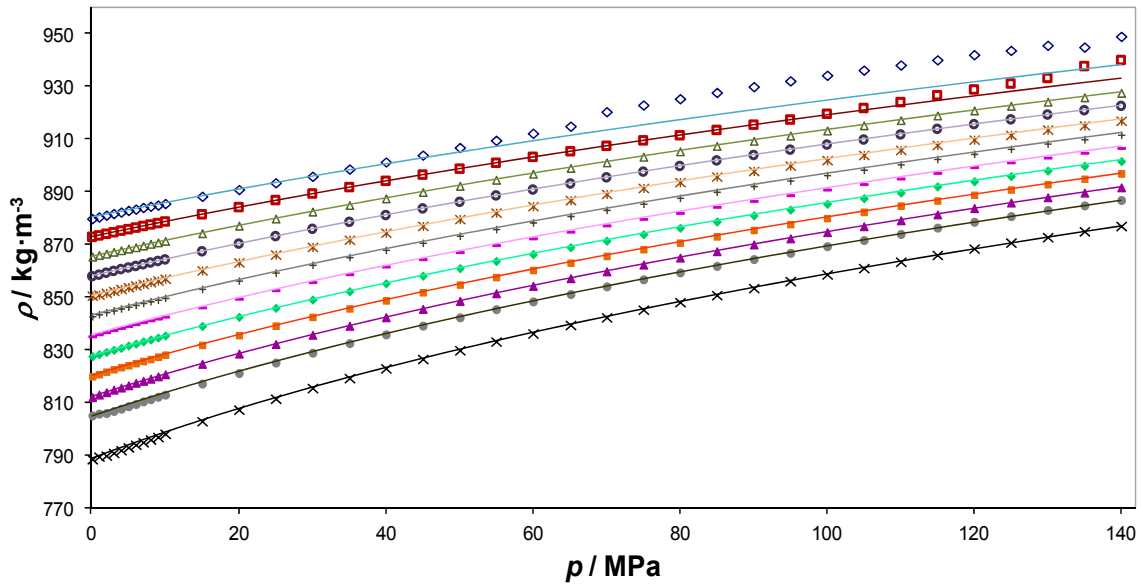


Figura 3.68. Valores experimentales de densidad ρ (p) para la mezcla del 20.49% en peso en alcohol de Biodiesel-2 + 1-Butanol a diferentes temperaturas: (\diamond) 273.15 K, (\square) 283.15 K, (\triangle) 293.15 K, (\circ) 303.15 K, (\times) 313.15 K, (+) 323.15 K, (-) 333.15 K, (\diamond) 343.15 K, (\square) 353.15 K, (\blacktriangle) 363.15 K, (\bullet) 373.15 K y (\times) 393.15 K. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación de Tamman-Tait modificada obtenidos en esta investigación.

Tabla 3.49. Coeficientes de ajuste de la ecuación de Tamman-Tait modificada, obtenidos para el Biodiesel-2+1-Butanol en esta investigación.

	Biodiesel-2+ 1-Butanol
$A_0 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.059
$A_1 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	$-5.8\cdot 10^{-4}$
$A_2 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2})$	$-2.7\cdot 10^{-7}$
$B_0 / (\text{MPa})$	435.105
$B_1 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	-1.436
$B_2 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	0.001
C	0.088
Desviación estándar promedio/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.18
Desviación Máxima /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.87

3.9 Discusión de resultados

En este trabajo se han determinado con el densímetro las densidades de ocho compuestos puros, para siete isoterms (273.15, 283.15, 293.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15) K y diecinueve presiones en el rango de (0.1 a 140) MPa. Con la excepción del Ciclohexano, medido en el rango de presiones de (0.1 a 40) MPa debido a que según Penoncello et al (Penoncello et al. 1995), solidifica a la presión de 42-45 MPa a la temperatura a la que se encuentra el transductor de presión. Así como también como excepción el heptano se ha medido sólo hasta 50 MPa.

Los valores experimentales muestran una tendencia de la densidad creciente con la presión y decreciente cuando la temperatura aumenta. Estos valores tienen coherencia con la incertidumbre y para todos los compuestos puros presentan un buen ajuste a la presión de Tammann-Tait modificada.

En las figuras donde se presentan los valores de densidad de todos los sistemas, se puede observar que como el intervalo de temperatura considerado en el estudio es lo suficientemente grande, la variación de la densidad en función de la temperatura no es lineal, lo que justifica el uso de la ecuación (3.4). Siguiendo el mismo análisis, la forma de las curvas isotérmicas de la densidad en comparación con la presión es compatible con la relación logarítmica utilizada en la relación de Tammann-Tait para modelar la influencia de la presión sobre ésta.

Ambas afirmaciones se ven reflejadas en las tablas donde se expresan los valores de los coeficientes de ajuste para todos los compuestos puros. La desviación estándar promedio y la desviación máxima de la densidad experimental, ya que la desviación máxima obtenida entre los ajustes de la ecuación Tammann-Tait modificada con respecto a los datos experimentales obtenidos fue de $0.67 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para el iso-octano, se puede afirmar que dicho valor está cubierto por la incertidumbre.

Una vez obtenidos el ajuste de los datos experimentales, la comparación de los valores experimentales de la densidad de los compuestos puros con la mayoría de los recogidos en la literatura es satisfactoria ya que poseen una desviación inferior a la incertidumbre estimada de la medida. Ejemplificando, el promedio de las desviaciones absolutas relativas entre los datos de densidad presentados en esta investigación y los de Aminabhavi et al. (Aminabhavi et al. 1994), Tojo y Díaz.(Tojo and Diaz 1995), Padua et al. (Padua et al. 1996), Indraswati et al.(Indraswati et al. 2001), Comuñas (Perez Comuñas 2002), Langa et al.(Langa et al. 2006) y Yang et al. (Yang et al. 2007), son del orden de (0.09, 0.09, 0.06, 0.06, 0.19, 0.09, 0.11)% respectivamente. Comparando estos valores con la incertidumbre, se puede notar que las desviaciones obtenidas están cubiertas por ésta.

Por otro lado, al igual que con los compuestos puros, se han medido con el densímetro, las densidades de cinco mezclas binarias en cuatro isotermas (273.15, 293.15, 313.15, 333.15) K y diecinueve presiones en el rango de (0.1 a 140) MPa. Con la excepción de la mezcla 1-Butanol + Ciclohexano, medido a cinco isotermas (293.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15) K en el rango de presiones de (0.1 a 100) MPa, dependiendo de la temperatura evaluada.

De igual modo, los valores experimentales de los sistemas binarios muestran una tendencia de la densidad igual a la de sus compuestos puros, incrementándose con la presión y decreciendo al aumentar la temperatura, generándose un buen ajuste a la ecuación de Tammann-Tait modificada.

Al comparar todos los sistemas binarios medidos en este capítulo, se obtiene que para las mezclas equimolares del 1-butanol con los hidrocarburos de referencia a temperatura constante, se tiene que tal y como se muestra en la Figura 3.69, se pueden ordenar los valores de densidad experimentales, de la siguiente manera:

$$\rho_{\text{heptano}} < \rho_{\text{iso-octano}} < \rho_{1\text{-hexeno}} < \rho_{\text{ciclohexano}} < \rho_{\text{pseudocumeno}}$$

donde se puede observar que la densidad aumenta en el sentido de los compuestos alifáticos, seguido por los cíclicos y por último los aromáticos. Esto se debe probablemente a la falta de interacciones fuertes entre el heptano y el butanol, ya que solo posee fuerzas intermoleculares de dispersión, haciendo que la densidad de su mezcla sea menor a la obtenida para el sistema pseudocumeno+1-butanol, el cual tiene mayor interacción molecular gracias a la estabilidad de la estructura electrónica (resonancia) que poseen los aromáticos.

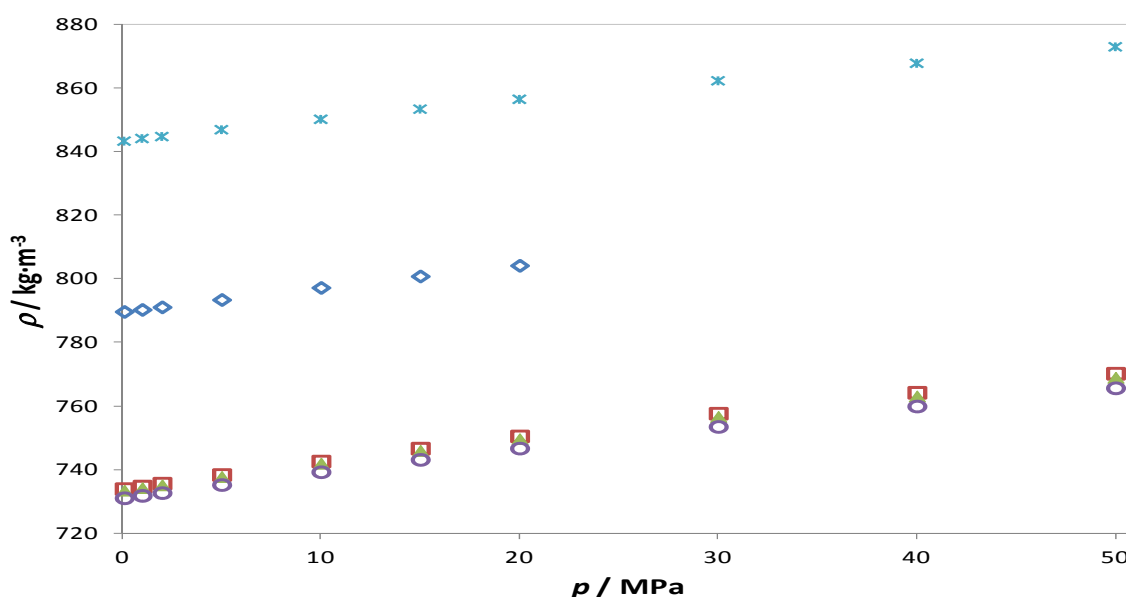


Figura 3.69. Densidades de la composición ($x_{1\text{-Butanol}} = 0.5$) de 1-Butanol mezclado con: (◇) Ciclohexano, (◻) 1-Hexeno, (○) Heptano, (▲) Iso-octano y (x) 1,2,4 Trimetilbenceno a 293.15 K.

Considerando ahora la comparación de mezclas del mismo hidrocarburo de referencia con ambos alcoholes a temperatura constante en un rango de temperaturas de (273.15 a 333.15) K, se puede observar que en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se obtiene que para cualquier hidrocarburo medido la relación entre las mezclas siempre es: $\rho_{2-Butanol} < \rho_{1-Butanol}$, observándose que la densidad decrece con el alcohol de cadena ramificada en el caso del 2-Butanol.

Este hecho se puede atribuir a la isomería del compuesto, ya que el volumen molar en la mezcla de moléculas lineales (1-butanol) es menor al volumen intersticial ocupado por las moléculas ramificadas (2-butanol). Estos resultados coinciden con los publicados por varios autores (Rodríguez et al. 2001, Pan et al. 2004, Zúñiga-Moreno et al. 2007, Ranjith Kumar et al. 2008, Outcalt et al. 2010) para el caso del butanol.

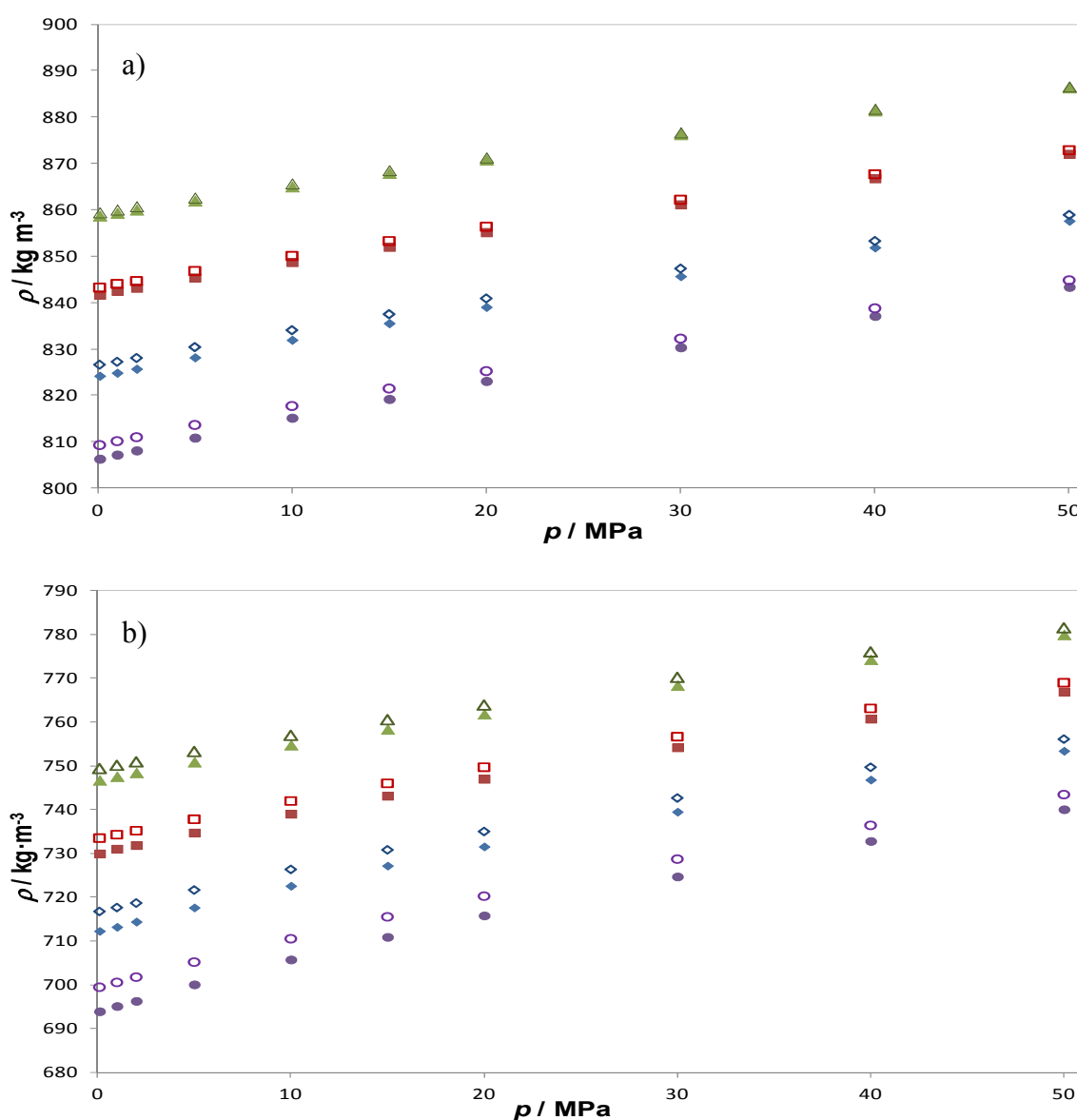


Figura 3.70. Densidades de la composición ($x_{\text{alcohol}} = 0.5$) de: a) 1,2,4 trimetilbenceno y b) iso-octano, respectivamente con: (vacíos) 1-Butanol y (reellenos) 2-Butanol a las temperaturas: (triangulo) 273.15 K, (cuadrado) 293.15 K, (rombo) 313.15 K, (circulo) 333.15 K.

En otras palabras, en la Figura anterior se advierte que la variación con la temperatura de la densidad es mayor para el 2-Butanol que para su isómero, notándose que para la mezcla con 1,2,4 Trimetilbenceno a 273.15 K se comporta similar a la mezcla con el 1-butanol. Estas variaciones con la temperatura llegan a ser hasta el 0.4% para el caso de la mezcla alcohol con 1,2,4 Trimetilbenceno mientras que con iso-octano esta diferencia alcanza el 0.8%, tomando siempre al 1-butanol como referencia por ser el alifático lineal.

Hay que mencionar, además que se han medido dos biodiesel y dos de sus respectivas mezclas con 1-butanol, en un máximo de trece isoterms (273.15, 283.15, 293.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15, 343.15, 353.15, 363.15, 373.15, 383.15, 393.15) K y treinta y siete presiones en el rango de (0.1 a 140) MPa, donde los valores experimentales muestran una tendencia de la densidad creciente con la presión y decreciente cuando la temperatura aumenta.

En las figuras donde se presentan los valores de densidad de todos los sistemas que contienen los biodiesel, se puede observar que a temperaturas por debajo del 293.15 K, los datos experimentales no coinciden con el ajuste obtenido por la ecuación de Tammann-Tait modificada.

Por consiguiente y según lo mencionado anteriormente en la sección 3.7 sobre los biodiesel, aunque las composiciones químicas no sean iguales, se infiere que a dichas temperaturas hay una posible creación de ceras o solidificación de los combustibles estudiados. De ahí que dichas temperaturas no se tengan en cuenta para realizar el ajuste con la ecuación anteriormente mencionada en ninguno de los sistemas con biodiesel, porque aunque la ecuación de Tammann-Tait es la relación más satisfactoria para representar datos de densidad de líquidos en un amplio rango de presiones, cuando existe un cambio de fase, no se ajusta a los datos obtenidos.

En lo referente a las mezclas de los biodiesel con el 1-Butanol, al tener una composición del 81.68% en peso de biodiesel-1 y un 79.51% en peso del biodiesel-2, respectivamente, poseen un comportamiento similar al obtenido por los biodiesel. Lo que conlleva a que al igual que en los casos anteriores, las temperaturas tomadas en cuenta para el ajuste con la ecuación de Tammann-Tait modificada hayan sido las temperaturas superiores a 293.15 K.

Ahora bien, para los sistemas binarios de los compuestos puros citados anteriormente se calcularon los volúmenes molares de exceso en todo intervalo de temperaturas, composiciones medidas y en un rango de presiones de (0.1 a 50) MPa usando la expresión fundamental (ecuación (3.10) y después ajustando estos valores con la ecuación de Redlich Kister (ecuación (3.11).

De la observación del conjunto de figuras de V_m^E en función de las fracciones molares, se deducen que estas mezclas poseen dos comportamientos distintivos que se describirán a continuación.

En primer lugar, para los sistemas binarios compuestos por iso-octano + 1-butanol y 1-butanol + 1,2,4 trimetilbenceno, se observa un comportamiento sigmoïdal que va disminuyendo a medida que se incrementa la temperatura, convirtiéndose en una curva parabólica. Se puede notar que estos cambios en el signo del volumen molar de exceso se realizan a diferentes composiciones, y que a medida que la temperatura varía, el máximo de las curvas se hace mayor.

Un ejemplo de esto se observa al estudiar el cambio de signo que se produce en el volumen molar de exceso a medida que varía la composición a la presión de 30MPa en todas las temperaturas estudiadas; donde para el sistema de 1-Butanol, varia de una composición de alcohol de 0.57 a 273.15 K a un valor de 0.89 a 333.15 K, mientras que para el sistema que contiene 2-Butanol se observa una variación en el signo a una composición de 0.69 a 293.15 K llegando a un valor de 0.78 a 333.15 K.

Estos resultados pueden ser explicados en términos de los efectos de empaquetamiento, la ruptura de puentes de hidrógenos y las diferencias en las fuerzas de dispersión de las moléculas. La contribución negativa de la idealidad podría ser debido al ajuste geométrico entre los componentes, como se sugiere en Wang et al. (Wang et al. 2005) que conducen a una compresión de la estructura molecular y que sólo puede aparecer en una fracción molar suficientemente alta de alcohol, ya que debe haber suficientes moléculas de alcohol para crear esta estructura de enlaces de hidrógeno.

En efecto, al elevar la presión, hay menos espacio disponible en los intersticios del alcohol para acomodar las moléculas del alcano, mientras que el incremento de la temperatura produce el efecto contrario. Siendo este ajuste geométrico la causa por la que se observa que los valores del volumen molar de exceso son mayores para el 2-butanol que para su isómero.

En segundo lugar, para el sistema binario 1-Butanol + 1-Hexeno se observa un comportamiento sigmoïdal en el volumen molar de exceso que se mantiene invariable a medida que aumenta la temperatura, con pequeñas variaciones en la composición en la que cambia de signo para todas las temperaturas.

Esta simetría se explica en Treszczanowicz et al. (Treszczanowicz et al. 2010), como resultado de la superposición de la contribución relacionada con los efectos negativos de las interacciones $\text{OH}\cdots\pi$ y al volumen libre, con los efectos positivos de la auto-asociación del alcohol y las interacciones no específicas residuales debidas a la alteración del orden de los componentes puros (que no sean auto-asociación).

En última instancia, para el resto de los sistemas i.e. los sistemas binarios 2-butanol + 1,2,4 Trimetilbenceno, 2-butanol + iso-octano, 1-butanol + heptano y 1-butanol+ciclohexano, se observa que los volúmenes molares de exceso son positivos en todo el rango de composiciones a todas las temperaturas estudiadas, decrecientes con la presión y crecientes con la temperatura. De forma general, esto se debe a que hay mayor influencia de las fuerzas de dispersión entre moléculas y a la ruptura de los puentes de hidrógeno.

Según Mascato et al. (Mascato et al. 2001), el efecto de expansión representada en el volumen molar de exceso de este tipo de sistemas, se puede describir fácilmente como resultado de la combinación de varios efectos. En primer lugar, la ruptura de enlaces de auto-asociación entre las moléculas de alcohol, y la promoción de enlaces entre moléculas diferentes, produciendo un aumento en el volumen de la mezcla. El efecto de la ruptura de los enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo es más pronunciado a concentraciones bajas de alcohol, como la probabilidad de contacto, y la posterior interacción con otras moléculas, es mayor. Esto hace que la forma del volumen de exceso molar sea asimétrica, con el máximo hacia composiciones bajas del alcohol.

Los valores grandes en los volúmenes de exceso son producto de las diferencias del tamaño entre las moléculas que forman la mezcla, por lo que el impedimento estérico, deben ser tomado en cuenta en todas las mezclas.

En contraste con lo anterior, los biodieseles utilizados se producen a partir de aceite vegetal usado, por lo que su composición no puede estimarse por ningún método conocido, y por lo tanto se desconoce su masa molar. Por esta razón, sin tener al menos una estimación de ésta, la expresión fundamental establecida en la ecuación (3.10 no puede llevarse a cabo para estimar el volumen molar de exceso de la mezcla.

3.10 Referencias bibliográficas

- Alaoui, F., Montero, E., Bazile, J. P., Comunas, M. J. P., Galliero, G. and Boned, C. Liquid density of 1-butanol at pressures up to 140 MPa and from 293.15 K to 403.15 K. *Fluid Phase Equilibria* 301, no. 2 (2011): 131-136.
- Aminabhavi, T. M., Aralaguppi, M. I., Bindu, G. and Khinnavar, R. S. Densities, Shear Viscosities, Refractive Indices, and Speeds of Sound of Bis(2-methoxyethyl) Ether with Hexane, Heptane, Octane, and 2,2,4-Trimethylpentane in the Temperature Interval 298.15-318.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 39, no. 3 (1994): 522-528.
- Aminabhavi, T. M. and Gopalakrishna, B. Density, Viscosity, Refractive-Index, And Speed Of Sound In Binary-Mixtures Of 2-Ethoxyethanol With N-Alkanes (C-6 To C-12), 2,2,4-Trimethylpentane, And Cyclohexane In The Temperature Interval 298.15-313.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 40, no. 3 (1995): 632-641.
- Aralaguppi, M. I., Jadar, C. V. and Aminabhavi, T. M. Density, Refractive Index, Viscosity, and Speed of Sound in Binary Mixtures of Cyclohexanone with Hexane, Heptane, Octane, Nonane, Decane, Dodecane, and 2,2,4-Trimethylpentane. *Journal of Chemical & Engineering Data* 44, no. 3 (1999): 435-440.
- Assael, M. J., Avelino, H. M. T., Dalaouti, N. K., Fareleira, J. M. N. A. and Harris, K. R. Reference Correlation for the Viscosity of Liquid Toluene from 213 to 373 K at Pressures to 250 MPa. *International Journal of Thermophysics* 22, no. 3 (2001): 789-799.
- Awwad, A. M. and Abu-Daabes, M. A. Densities, viscosities, and excess properties of (N-methylmorpholine plus cyclohexane, plus benzene, and plus toluene) at T = (298.15,303.15,313.15,323.15) K. *Journal of Chemical Thermodynamics* 40, no. 4 (2008): 645-652.
- Bahadur, N. P., Boocock, D. G. B. and Konar, S. K. Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties. *Energy & Fuels* 9, no. 2 (1995): 248-256.
- Beg, S. A., Tukur, N. M. and Alharbi, D. K. Densities and excess volumes of cyclohexane plus hexane between 298.15 K and 473.15 K. *Fluid Phase Equilibria* 113, no. 1-2 (1995): 173-184.

- Bravo-Sánchez, M. G., Iglesias-Silva, G. A., Estrada-Baltazar, A. and Hall, K. R. Densities and Viscosities of Binary Mixtures of n-Butanol with 2-Butanol, Isobutanol, and tert-Butanol from (303.15 to 343.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55, no. 6 (2010): 2310-2315.
- Cibulka, I. and Hnědkovský, L. Liquid densities at elevated pressures of n-alkanes from C5 to C16: A critical evaluation of experimental data. *Journal of Chemical and Engineering Data* 41, no. 4 (1996): 657-668.
- Cibulka, I. and Takagi, T. P- ρ -T data of liquids: summarization and evaluation. 5. Aromatic hydrocarbons. *Journal of Chemical and Engineering Data* 44, no. 3 (1999): 411-429.
- Cibulka, I. and Zikova, M. Liquid densities at elevated pressures of 1-alkanols from C1 to C10: a critical evaluation of experimental data. *Journal of Chemical and Engineering Data* 39, no. 4 (1994): 876-886.
- Dogan, O. The influence of n-butanol/diesel fuel blends utilization on a small diesel engine performance and emissions. *Fuel* 90, no. 7 (2011): 2467-2472.
- Dreisbach, R. R. Physical properties of chemical compounds. Vol. 1. Washington, DC: American Chemical Society, 1955.
- Hayward, A. T. J. Compressibility equations for liquids; a comparative study. *British Journal of Applied Physics* 18, (1967): 965-977.
- He, Y., Jiang, R., Zhu, F., Luan, T., Huang, Z. and Ouyang, G. Excess Molar Volumes and Surface Tensions of 1,2,4-Trimethylbenzene and 1,3,5-Trimethylbenzene with Isopropyl Acetate and Isobutyl Acetate at (298.15, 308.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 53, no. 5 (2008): 1186-1191.
- Indraswati, N., Mudjijati, Wicaksana, F., Hindarso, B. and Ismadji, S. Measurements of density and viscosity of binary mixtures of several flavor compounds with 1-butanol and 1-pentanol at 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K, and 323.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 46, no. 3 (2001): 696-702.
- Jonas, J., Hasha, D. and Huang, S. G. Density effects on transport-properties in liquid cyclohexane. *Journal of Physical Chemistry* 84, no. 1 (1980): 109-112.
- Langa, E., Mainar, A. M., Pardo, J. I. and Urieta, J. S. Excess enthalpy, density, and speed of sound for the mixtures beta-pinene plus 1-butanol or 2-butanol at (283.15, 298.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 51, no. 2 (2006): 392-397.
-

- Le Neindre, B. and Osugi, J. Property Data at High Pressures: Some Aspects of International Cooperation, a Report of the CODATA Task Group on Property Data of High Pressure Phases, Edited by CODATA. Task Group on Property Data of High Pressure Phases: Pergamon Press, 1987.
- Malhotra, R. and Woolf, L. A. Thermodynamic Properties of 2,2,4-Trimethylpentane. *International Journal of Thermophysics* 11, no. 6 (1990): 1059-1073.
- Mascato, E., Mosteiro, L., Piñeiro, M. M., García, J., Iglesias, T. P. and Legido, J. L. Thermodynamic properties of mixing for (1-alkanol + an-alkane + a cyclic alkane) at $T=298.15$ K. I. (n-Hexane + cyclohexane + 1-butanol). *The Journal of Chemical Thermodynamics* 33, no. 3 (2001): 269-285.
- Masui, R. Development of a Magnetic Suspension Densimeter and Measurement of the Density of Toluene. *International Journal of Thermophysics* 23, no. 4 (2002): 921-935.
- Miers, S. A., Carlson, R. W., McConnell, S. S., Ng, H. K., Wallner, T. and LeFeber Esper, J. Drive cycle analysis of butanol/diesel blends in a light-duty vehicle. In *Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting*, edited by SAE Technical Paper. Chicago, Illinois, United States 2008.
- Mutalik, V., Manjeshwar, L. S., Sairam, M. and Aminabhavi, T. M. Thermodynamic interactions in binary mixtures of anisole with ethanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, and 3-methylbutan-1-ol at $T=(298.15, 303.15, \text{ and } 308.15)$ K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38, no. 12 (2006): 1620-1628.
- Nanda, V. S. and Simha, R. Equation of state of polymer liquids and glasses at elevated pressures. *The Journal of Chemical Physics* 41, no. 12 (1964): 3870-3878.
- Okano, T., Ogawa, H. and Murakami, S. Molar excess volumes, isentropic compressions, and isobaric heat capacities of methanol - isomeric butanol systems at 298.15 K. *Canadian Journal of Chemistry* 66, no. 4 (1988): 713-717.
- Outcalt, S. L., Laesecke, A. and Fortin, T. J. Density and speed of sound measurements of 1- and 2-butanol. *Journal of Molecular Liquids* 151, no. 1 (2010): 50-59.
- Padua, A. A. H., Fareleira, J., Calado, J. C. G. and Wakeham, W. A. Validation of an accurate vibrating-wire densimeter: Density and viscosity of liquids over wide ranges of temperature and pressure. *International Journal of Thermophysics* 17, no. 4 (1996): 781-802.

- Pan, C., Ouyang, G., Lin, J., Rao, Y., Zhen, X., Lu, G. and Huang, Z. Excess Molar Volumes and Surface Tensions of 1,2,4-Trimethylbenzene and 1,3,5-Trimethylbenzene with 1-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Butanol, and 2-Methyl-2-propanol at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 49, no. 6 (2004): 1744-1747.
- Pardo JM; Tovar CA; Cerdeirina CA; Carballo, E. R., L. Excess quantities of dialkyl carbonate plus cyclohexane mixtures at a variable temperature *Fluid Phase Equilibria* 179, no. 1-2 (2001): 151-163.
- Penoncello, S. G., Jacobsen, R. T. and Goodwin, A. R. H. A Thermodynamic Property Formulation For Cyclohexane. *International Journal of Thermophysics* 16, no. 2 (1995): 519-531.
- Perez Comuñas, M. J. Densidades y Viscosidades a Alta Presión de nuevos lubricantes sintéticos y de las mezclas lubricante + HFC-13a. Medidas y Modelización. Universidad de Santiago de Compostela y Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2002.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and de Azevedo, E. G. Termodinámica molecular de los equilibrios de fase: Pearson Educación, 2000.
- Prigogine, I., Bellemans, A. and Mathot, V. *The Molecular Theory of Solutions*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company,, 1957.
- Rakopoulos, D. C., Rakopoulos, C. D., Giakoumis, E. G., Dimaratos, A. M. and Kyritsis, D. C. Effects of butanol-diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed DI diesel engine. *Energy Conversion and Management* 51, no. 10 (2010): 1989-1997.
- Ranjith Kumar, B., Murali Krishna, P., Sathyanarayana, B., Savitha Jyostna, T. and Sathyanarayana, N. Densities, viscosities and speed of sound of binary mixtures of phenylacetonitrile with some aliphatic alcohols at 308.15 K. *Indian Journal of Chemistry* 47, no. A (2008): 1026-1031.
- Rathnam, M. V., Mankumare, S. and Kumar, M. S. S. Density, Viscosity, and Speed of Sound of (Methyl Benzoate + Cyclohexane), (Methyl Benzoate + n-Hexane), (Methyl Benzoate + Heptane), and (Methyl Benzoate + Octane) at Temperatures of (303.15, 308.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55, no. 3 (2009): 1354-1358.

- Rodríguez, A., Canosa, J. and Tojo, J. Density, refractive index, and speed of sound of binary mixtures (diethyl carbonate plus alcohols) at several temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data* 46, no. 6 (2001): 1506-1515.
- Rowlinson, J. S. and Swinton, F. L. Liquids and liquid mixtures: Butterworth Scientific, 1982.
- Schilling, G., Kleinrahm, R. and Wagner, W. Measurement and correlation of the (p , ρ , T) relation of liquid n-heptane, n-nonane, 2,4-dichlorotoluene, and bromobenzene in the temperature range from (233.15 to 473.15) K at pressures up to 30 MPa for use as density reference liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 40, no. 7 (2008): 1095-1105.
- Silva, A. A., Reis, R. A. and Paredes, M. L. L. Density and Viscosity of Decalin, Cyclohexane, and Toluene Binary Mixtures at (283.15, 293.15, 303.15, 313.15, and 323.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 54, no. 7 (2009): 2067-2072.
- Sommer, D., Kleinrahm, R., Span, R. and Wagner, W. Measurement and correlation of the (p , ρ , T) relation of liquid cyclohexane, toluene, and ethanol in the temperature range from 233.15 K to 473.15 K at pressures up to 30 MPa for use as density reference liquids. *Journal of Chemical Thermodynamics* 43, no. 2 (2011): 117-132.
- Sun, T. F., Kortbeek, P. J., Trappeniers, N. J. and Biswas, S. N. Acoustic and Thermodynamic Properties of Benzene and Cyclohexane as a Function of Pressure and Temperature. *Physics and Chemistry of Liquids* 16, no. 3 (1987): 163-178.
- Tait, P. G. Report on some of the Physical Properties of Fresh Water and of Sea Water. In *Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S. Challenger.*, edited by Knt. The Superintendent Of The Late Sir C. Wyville Thomson, F.R.S., II., 1-76. Edinburgh, London: Her Majesty's Stationery Office 1888.
- Takagi, T., Sakura, T. and Guedes, H. J. R. Speed of sound in liquid cyclic alkanes at temperatures between (283 and 343) K and pressures up to 20 MPa. *Journal of Chemical Thermodynamics* 34, no. 12 (2002): 1943-1957.
- Tammann, G. Tamman compressibility equation for liquids. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal Of Research In Physical Chemistry & Chemical Physics* 17, (1895): 620.
- Tanaka, Y., Hosokawa, H., Kubota, H. and Makita, T. Viscosity and Density of Binary-Mixtures of Cyclohexane with n-Octane, n-Dodecane, and n-Hexadecane under

- High-Pressures. *International Journal of Thermophysics* 12, no. 2 (1991): 245-264.
- Tat, M. and Gerpen, J. The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77, no. 2 (2000): 115-119.
- Thermodynamics Research Center, T. E. E. S. TRC Thermodynamic Tables. Non-Hydrocarbons. TX: Thermodynamics Research Center, Texas Engineering Experiment Station, Texas A & M University System, 1966.
- Timmermans, J. Physico-chemical constants of pure organic compounds. Vol. 1. New York: Elsevier Pub. Co. , 1950. Reprint, Vol. 2 1965.
- Tojo, J. and Diaz, C. Densities and Refractive-Indexes for 1-Hexene plus O-Xylene, plus m-Xylene, plus p-Xylene, and plus Ethylbenzene. *Journal of Chemical and Engineering Data* 40, no. 1 (1995): 96-98.
- Trenzado, J. L., Matos, J. S. and Alcalde, R. Volumetric properties and viscosities of the methyl butanoate + n-heptane + cyclo-octane ternary system at 283.15 and 313.15 K and its binary constituents in the temperature range from 283.15 to 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria* 200, no. 2 (2002): 295-315.
- Treszczanowicz, A. J., Pawłowski, T. S. and Treszczanowicz, T. Temperature dependence of the excess molar volume of 1-hexanol + 1-alkene systems in terms of an association and equation of state model. *Fluid Phase Equilibria* 295, no. 2 (2010): 155-162.
- Vallés, C., Pérez, E., Cardoso, M., Domínguez, M. and Mainar, A. M. Excess enthalpy, density, viscosity, and speed of sound for the mixture tetrahydropyran+1-butanol at (283.15, 298.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 49, no. 5 (2004): 1460-1464.
- Van Ness, H. C., Smith, J. M. and Abbott, M. M. Introduction to chemical engineering thermodynamics 5th ed.: McGraw-Hill, 1996.
- Vega-Maza, D., Martín, M. C., Martín Trusler, J. P. and Segovia, J. J. Heat capacities and densities of the binary mixtures containing ethanol, cyclohexane or 1-hexene at high pressures. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 57, (2013): 550-557.
- Vega Maza, D. Thermodynamic characterization of new generation liquid fuels with renewable components using a new high pressure isobaric calorimeter and volumetric measurements. PhD. Thesis, Universidad de Valladolid, 2009.
-

- Wang, C. C., Chen, H. W. and Tu, C. H. Densities, viscosities, and refractive indices for binary and ternary mixtures of ethanol, 2-methylpropan-2-ol, and 2,2,4-trimethylpentane. *Journal of Chemical and Engineering Data* 50, no. 5 (2005): 1687-1693.
- Wilhelm, E., Inglese, A., Roux, A. H. and Grolier, J. P. E. Excess enthalpy, excess heat capacity and excess volume of 1,2,4-trimethylbenzene +, and 1-methylnaphthalene + an n-alkane. *Fluid Phase Equilibria* 34, no. 1 (1987): 49-67.
- Wohl, A. Untersuchungen über die Zustandsgleichung. IV. Die kompressionsgleichung der flüssigkeiten (Zustandsgleichung stark verdichteter stoffe). *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal Of Research In Physical Chemistry & Chemical Physics* 99, (1921): 226-233.
- Yang, C., Xu, W. and Ma, P. Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of p-Xylene with Cyclohexane, Heptane, Octane, and N-Methyl-2-pyrrolidone at Several Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data* 49, no. 6 (2004): 1794-1801.
- Yang, C. S., Liu, Z. G., Lai, H. X. and Ma, P. S. Thermodynamic properties of binary mixtures of N-methyl-2-pyrrolidinone with cyclohexane, benzene, toluene at (303.15 to 353.15) K and atmospheric pressure. *Journal of Chemical Thermodynamics* 39, no. 1 (2007): 28-38.
- Yao, M., Wang, H., Zheng, Z. and Yue, Y. Experimental study of n-butanol additive and multi-injection on HD diesel engine performance and emissions. *Fuel* 89, no. 9 (2010): 2191-2201.
- Zúñiga-Moreno, A., Galicia-Luna, L. A. and Camacho-Camacho, L. E. Compressed liquid densities of 1-butanol and 2-butanol at temperatures from 313 K to 363 K and pressures up to 25 MPa. *Journal of Chemical Thermodynamics* 39, no. 2 (2007): 254-260.

CAPÍTULO 4.

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DERIVADAS DE LA DENSIDAD A ALTAS PRESIONES

4.1.	Introducción.....	149
4.2.	Técnicas usadas para la determinación de las propiedades derivadas.....	150
4.2.1.	Transitiometría	150
4.2.1.1	Principio de Funcionamiento	150
4.2.1.2	Descripción del equipo	151
4.2.1.3	Celda Transitiométrica.....	153
4.2.1.4	Detectores	153
4.2.1.5	Sistema Termostático.....	153
4.2.1.6	Sistema de Presurización	154
4.2.1.7	Procedimiento Experimental.....	155
4.2.1.8	Calibración del equipo	161
4.2.1.9	Validación experimental del equipo	163
4.2.1.10	Expresión de la incertidumbre en la medida.....	164

4.2.2.	Determinación a partir de medidas densimétricas.....	169
4.2.2.1	Expansión Térmica Isobárica.....	170
4.2.2.2	Compresibilidad Isotérmica.....	172
4.2.2.3	Presión Interna.....	172
4.3.	Resultados obtenidos.....	173
4.3.1.	Tolueno.....	173
4.3.1.1	Expansión Térmica Isobárica.....	173
4.3.1.2	Compresibilidad Isotérmica.....	176
4.3.1.3	Presión interna.....	178
4.3.2.	Ciclohexano.....	180
4.3.2.1	Expansión Térmica Isobárica.....	180
4.3.2.2	Compresibilidad Isotérmica.....	181
4.3.2.3	Presión interna.....	182
4.3.3.	1-Hexeno.....	183
4.3.3.1	Expansión Térmica Isobárica.....	183
4.3.3.2	Compresibilidad Isotérmica.....	185
4.3.3.3	Presión interna.....	186
4.3.4.	2,2,4 Trimetilpentano (Iso-octano).....	187
4.3.4.1	Expansión Térmica Isobárica.....	187
4.3.4.2	Compresibilidad Isotérmica.....	189
4.3.4.3	Presión interna.....	191
4.3.5.	1,2,4 trimetilbenceno (Pseudocumeno).....	194
4.3.5.1	Expansión Térmica Isobárica.....	194
4.3.5.2	Compresibilidad Isotérmica.....	197
4.3.5.3	Presión interna.....	199
4.3.6.	1-Butanol.....	201
4.3.6.1	Expansión Térmica Isobárica.....	201
4.3.6.2	Compresibilidad Isotérmica.....	204
4.3.6.3	Presión interna.....	206
4.3.7.	2-Butanol.....	209
4.3.7.1	Expansión Térmica Isobárica.....	209
4.3.7.2	Compresibilidad Isotérmica.....	210
4.3.7.3	Presión interna.....	211

4.3.8.	Biodiesel-1	213
4.3.8.1	Expansión Térmica Isobárica.....	213
4.3.8.2	Compresibilidad Isotérmica	218
4.3.8.3	Presión interna	219
4.3.9.	Biodiesel-2	222
4.3.9.1	Expansión Térmica Isobárica.....	222
4.3.9.2	Compresibilidad Isotérmica	227
4.3.9.3	Presión interna	229
4.4.	Discusión de resultados	232
4.5.	Referencias Bibliográficas.....	237

4.1. Introducción

Recapitulando lo expresado en el Capítulo 2, el conocimiento de las propiedades termodinámicas de los fluidos poseen gran trascendencia tanto para el avance de la ciencia y para uso a nivel industrial. Es por ello, que siempre que se obtiene una magnitud física capaz de generar propiedades derivadas de ésta, se determina el cálculo necesario para obtener toda la información termodinámica que se pueda conseguir.

En el caso particular de la densidad, se calcula el volumen de exceso de las mezclas binarias, descrito y analizado en el capítulo anterior. Sin embargo, también es posible evaluar la relación existente entre la temperatura y la presión mediante sus derivadas.

Estas derivadas se convierten en diferentes propiedades termofísicas como lo son: la expansión térmica isobárica, α_p , la compresibilidad isotérmica, κ_T , o la presión interna, π , que es la relación entre las dos anteriores. Por lo que éstas son las propiedades derivadas que estudiaremos en esta sección de la investigación.

En el presente capítulo se expone la determinación de cada una de las propiedades derivadas de la densidad. Para el caso de la expansión térmica isobárica, se describe la determinación por dos métodos distintos: el directo y el indirecto. La obtención experimental se efectúa por medio de las medidas realizadas en el equipo de transiometría en el laboratorio de Termodinámica de Polímeros y Soluciones de la Universidad Blaise Pascal, mientras que la obtención analítica se establece a partir de los datos experimentales de la densidad reportados en el capítulo anterior.

Para las mediciones directas se describe el principio de funcionamiento del equipo, se estudia el método de calibración, y se expone el cálculo de las incertidumbres del transiómetro. Por otro lado, para la determinación indirecta se describen todos los posibles métodos de cálculo para la obtención de la expansión térmica isobárica y se obtiene un método en el que se minimizan las diferencias entre los datos obtenidos y los experimentales, basándonos en una característica propia de esta propiedad, su punto de cruce. Posteriormente, se grafican los datos obtenidos a través de ambas técnicas en función de la presión y se realiza un ajuste de los cálculos obtenidos.

Para el resto de las propiedades derivadas, se describe su determinación a partir de los datos experimentales de la densidad y se grafican en función de la presión en el caso de las compresibilidades y en función del volumen molar a varias presiones y temperaturas en el caso de las presiones internas. Se realiza una comparación de los datos obtenidos con datos encontrados en la literatura, en los casos en los que ésta exista. Por último, se reseña la bibliografía utilizada.

4.2. Técnicas usadas para la determinación de las propiedades derivadas

A continuación se describe cada una de las técnicas utilizadas para la obtención de los coeficientes antes mencionados.

4.2.1. Transitiometría

4.2.1.1 Principio de Funcionamiento

La transitiometría constituye una técnica de aparición reciente que engloba la calorimetría y cubre la perturbación de un parámetro de estado, de un sistema asociado a un efecto térmico (Randzio 2007). El principio de la transitiometría consiste en la variación controlada de una variable termodinámica independiente (p , V o T), para inducir una transición o un cambio de estado de una sustancia bajo investigación, mientras que la otra variable independiente se mantiene constante.

En el escaneo de las variables independientes elegidas, se debe mantener el sistema tan cerca como sea posible del equilibrio, asegurando así la validez de las relaciones termodinámicas y un proceso reversible. En el curso del escaneo se registra simultáneamente como señales de salida, la variación de la variable dependiente y su señal calorimétrica asociada, por lo que el investigador puede ver simultáneamente las cuatro variables del proceso (p , V , T , Q) que se están estudiando.

Dependiendo de la elección de las variables independientes, un par de derivadas termodinámicas (siempre una térmica y la otra mecánica) se determinan simultáneamente en cada situación, como se muestra en la Figura 4.1.

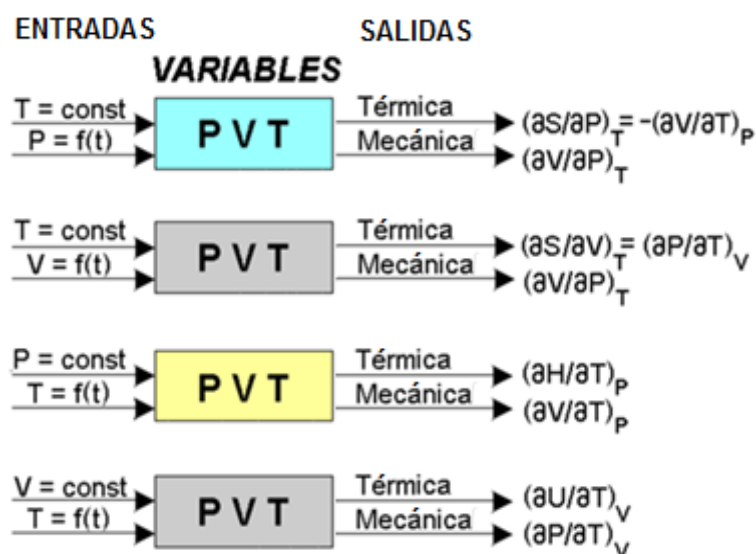


Figura 4.1. Esquema del funcionamiento termodinámico de la técnica transitiométrica.(Randzio 1996)

De una manera más general, las medidas transitiométricas nos permiten obtener medidas simultáneas de las ecuaciones térmicas y mecánicas del estado de una sustancia bajo cualquier cambio que ocurra en su potencial termodinámico, a unas condiciones específicas.

Esto es debido a que se trabaja en el equilibrio termodinámico y por lo tanto es posible aplicar las ecuaciones de Maxwell para pasar de una variable termodinámica a otra sin que se vea afectada la validez del estudio y consecuentemente se puede obtener cualquier variable que se desee.

En este trabajo la temperatura se mantendrá constante mientras la presión varía. La determinación experimental nos permite determinar directamente el coeficiente de expansión térmica isobárica sobre un amplio rango de presión y temperatura para una variedad de líquidos. De esta manera, se puede ver la influencia de la presión sobre las funciones de exceso.

4.2.1.2 Descripción del equipo

El transitiómetro consiste en un calorímetro capaz de trabajar en un rango de temperaturas de (173 a 673) K, y presiones de (0.1 a 400) MPa, equipado con celdas de alta presión, un sistema (p, V, T) que presenta dos detectores calorimétricos equivalentes, uno para la muestra y el otro como referencia, y un software. Estos detectores se colocan en un bloque metálico, al cual llamaremos bloque calorimétrico, que está rodeado por un sistema termostático donde fluye la calefacción y la refrigeración del sistema. La señal calorimétrica (CS) obtenida a través del programa, es la diferencia entre el flujo de calor proveniente de estos detectores, que en ausencia de transformaciones dentro de la celda de medida (manteniendo las variables termodinámicas constantes) se puede observar una línea base en esta señal.

El control de la temperatura, se realiza con un bucle de retroalimentación totalmente digital y con calentadores alojados en la superficie exterior del bloque calorimétrico y del sistema termostático (Randzio et al. 2003). Para la variación de la presión, se usa una bomba de pistón, que es impulsada por un motor paso a paso que comprime o descomprime el fluido que se encuentra en la celda de medida.

El software elaborado para el control del equipo se ha hecho con el lenguaje LabView V y se utiliza como un instrumento virtual. Una visión esquemática de la instalación experimental se muestra en la Figura 4.2 para identificar los principales componentes.

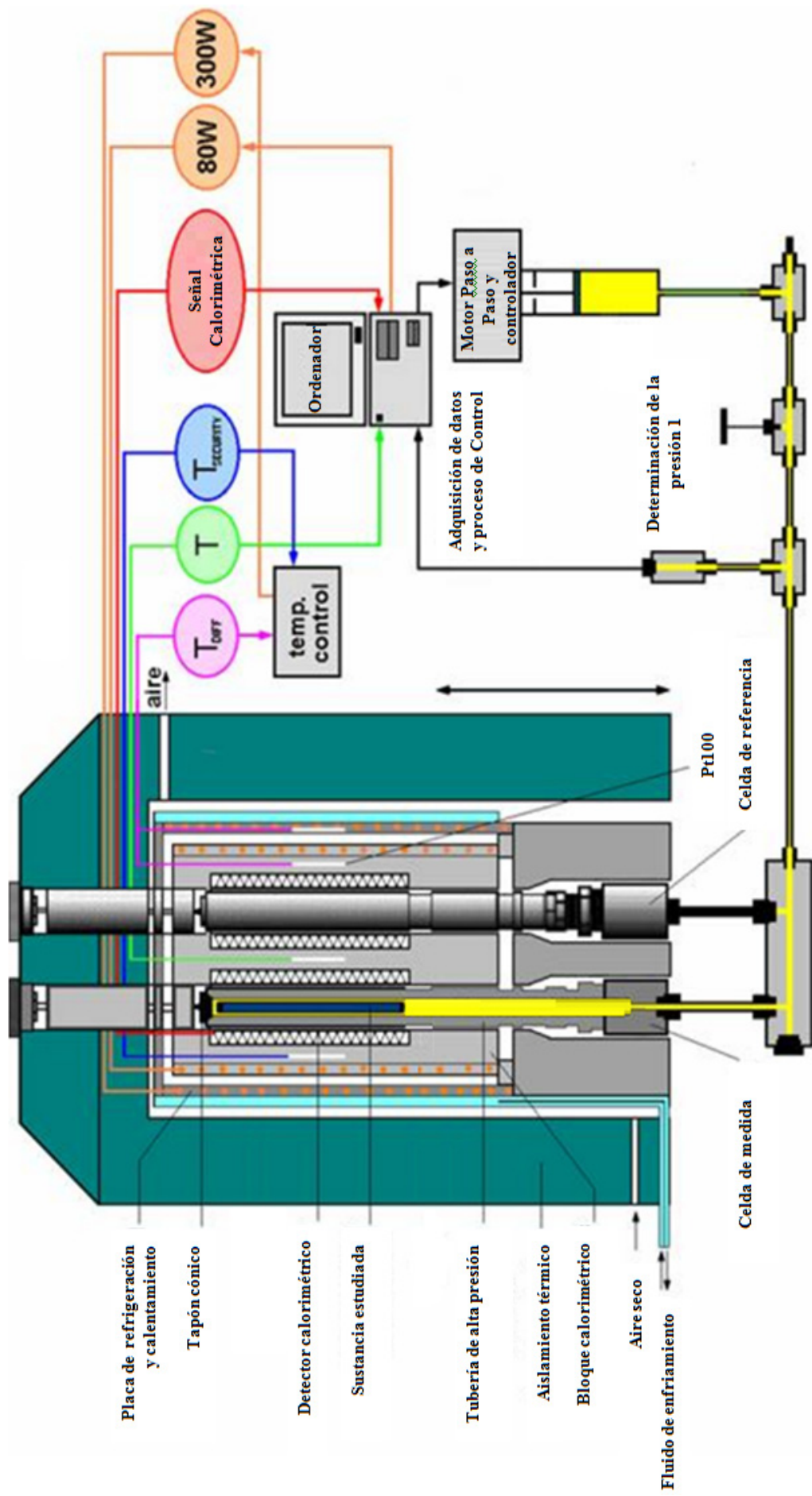


Figura 4.1. Visión esquemática de la instalación experimental del transiómetro.

4.2.1.3 Celda Transitiométrica

Un diagrama de la celda transitiométrica, donde la celda de medida y la de referencia son exactamente iguales, se muestra en la Figura 4.3. Son elaboradas en acero inoxidable tipo 316 con un diámetro interno de 0.48 cm y un volumen total de 8 cm³.

Ambas celdas se cierran con un tapón cónico y se fijan en su lugar por una tapa internamente roscada que sirve también como un intercambiador de calor entre las celdas y los detectores calorimétricos. Cabe resaltar que la celda de referencia sólo sirve como referencia térmica dentro del sistema.

Las celdas están conectadas a través de un reductor de alta presión dentro del termostato calorímetro a un tubo capilar (del mismo material y de 6.35 mm de diámetro exterior, 1.59 mm de diámetro interior). El capilar conecta a la celda calorimétrica de medida con el sistema de generación de presión. Es por ello, que estas celdas se fijan en una mesa de montaje unida a la base del equipo.

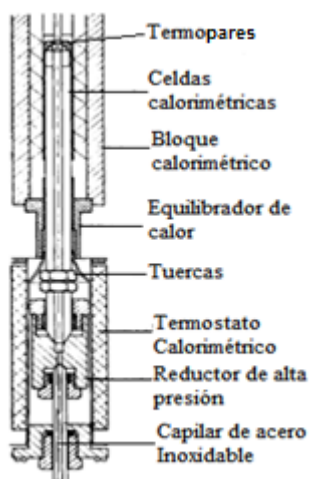


Figura 4.3. Diagrama esquematizado de la celda calorimétrica utilizada en la transitiometría.

4.2.1.4 Detectores

Los detectores calorimétricos, son cilíndricos con un diámetro de 17 mm y una longitud de 80 mm, cada uno de ellos hecho de 622 termopares tipo K montados diferencialmente y conectados a un amplificador de nanovoltios.

4.2.1.5 Sistema Termostático

El control de la temperatura, permite obtener una estabilidad de 10⁻⁴ K, se realiza con un bucle de retroalimentación totalmente digital de 22 bits de resolución que es parte del software del transitiómetro y con calentadores que están homogéneamente alojados en

la superficie exterior del bloque calorimétrico y del sistema termostático. Con la ayuda de un controlador analógico adicional, la diferencia de temperatura entre el bloque y el sistema termostático permanece constante a (5, 10, 20 o 30) K (Randzio et al. 2003). Las mediciones de temperatura, tanto absoluta como diferencial, se realizan con un termómetro calibrado de resistencia de platino de 100 Ω . Todo el conjunto se coloca dentro del aislamiento térmico integrado en un cuerpo cilíndrico de acero inoxidable (Figura 4.4). Éste se coloca en posición vertical para permitirle al calorímetro moverse hacia arriba y hacia abajo sobre las celdas del calorímetro.



Figura 4.4. Bloque calorimétrico sobre las celdas en su posición más baja.

4.2.1.6 Sistema de Presurización

Para la variación de la presión, existe una bomba de pistón con 9 cm³ de desplazamiento total volumétrico, que es impulsada por un motor paso a paso, controlado ya sea manualmente o por el software del transiómetro. Cada paso del motor corresponde a un volumen de desplazamiento de $(5.240 \pm 0.004) 10^{-6} \text{ cm}^3$.

Los detectores de presión, denominados PS1 y PS2 en la Figura 4.5, tienen una escala completa de 400MPa y una exactitud del 0.15%. Una tarjeta multifunción NI PCI-MIO-16XE-50 está conectada a los detectores de presión, la salida del amplificador y el motor paso a paso, a través de un bloque de conectores por un NI SCB-68. Las mediciones de temperatura y el control digital del bloque calorimétrico se llevan a cabo a través de un puerto serie.

La parte hidráulica del sistema se llena de mercurio para que su nivel se pueda mover de arriba hacia abajo desplazando el émbolo del pistón. Sobre el mercurio, se coloca el fluido al que se desea medir las propiedades termodinámicas para luego poder cerrar la celda de medida.



Figura 4.5. Detectores de la presión, PS1 y PS2, en el transitiómetro.

4.2.1.7 Procedimiento Experimental

El procedimiento experimental se divide en tres partes: la preparación de la muestra, puesta a punto del experimento, y los cálculos necesarios para obtener la expansividad térmica isobárica de la sustancia bajo investigación.

La muestra a medir se desgasifica en un baño de ultrasonido y se inyecta en la celda una cantidad aproximada de 3.70 g.

Antes de introducir la muestra en la celda de medida se verifica la posición del mercurio dentro del capilar. Para ello, se realiza un circuito eléctrico y se evalúa rápidamente el valor de la resistencia creada por la superficie del mercurio. Una muestra de este procedimiento se puede observar en la Figura 4.6.

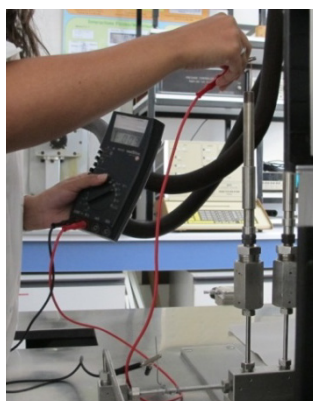


Figura 4.6. Circuito eléctrico para la evaluación de la posición del mercurio dentro de la celda de medida.

Si la posición del mercurio no es lo suficientemente baja, se debe mover el fluido con la ayuda de la bomba de pistón, a través del controlador y del programador de presión (Figura 4.7).

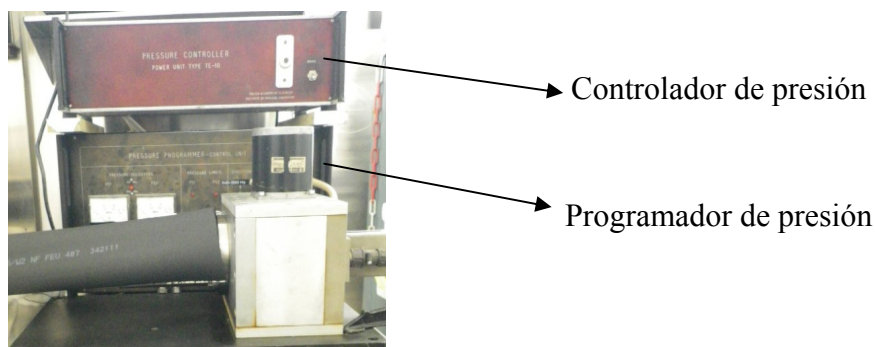


Figura 4.7. Controlador y programador de presión del sistema transitiométrico.

El controlador de presión debe estar encendido siempre que se desee mover el pistón, mientras que el programador de presión debe estar en el modo manual para poder cambiar la posición del pistón. Esta posición se puede cambiar pulsando el botón de "high" para comprimir o "low" para descomprimir el fluido. El programador de presión presenta dos frecuencias para la gestión de los pasos de la bomba: la frecuencia más baja ($f = 0-50$ MHz) funciona para hacer pequeños cambios en la presión, mientras que la mayor frecuencia ($f = 0-500$ MHz) funciona para hacer grandes cambios en la presión.

Una vez que la posición del mercurio es lo suficientemente baja, se coloca la aguja de metal en el borde interno de la celda de medida para evitar crear burbujas de aire dentro de ésta. Se presiona poco a poco el émbolo de la jeringa, siempre tocando el borde interior con la aguja hasta que el menisco de la muestra coincida con el borde donde va colocado el cono para cerrar la celda, tal y como se muestra en la Figura 4.8.

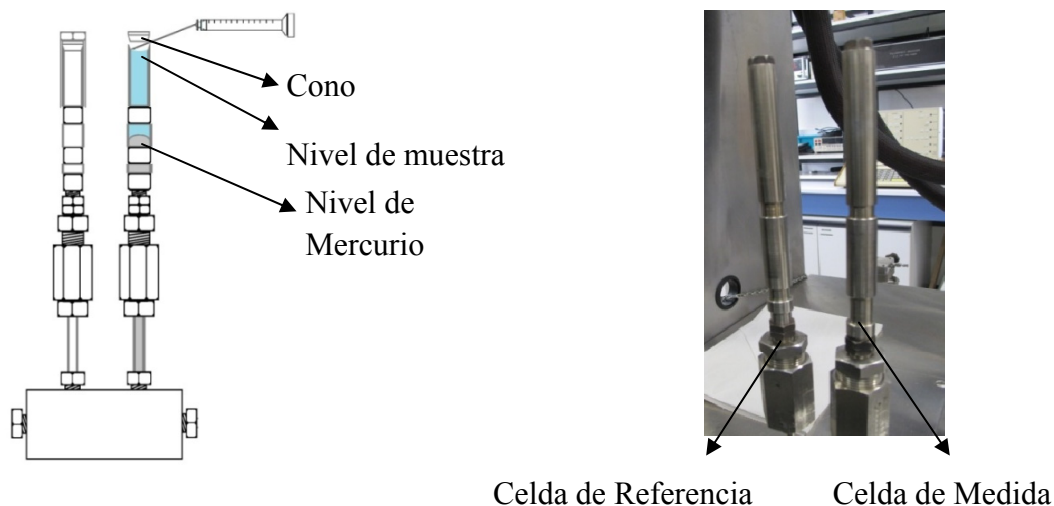


Figura 4.8. Esquema de llenado y fotografía de las celdas del transitiómetro.

Una vez que la muestra ya se ha puesto en la celda de medida, se procede a cerrar manual y cuidadosamente, mediante un cono y una tapa internamente roscada. Para verificar que la celda está bien cerrada se coloca un tornillo en la parte superior de la celda y éste debe poder atornillarse y desatornillarse fácilmente sin poner resistencia alguna, quedando como en la Figura 4.9.

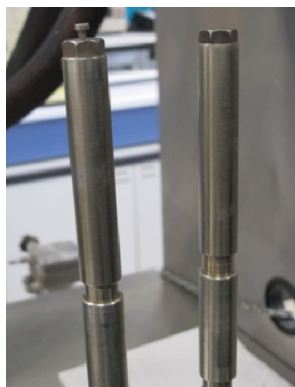


Figura 4.9. Verificación del cierre correcto de la celda de medida.

Una estructura metálica se coloca cuidadosamente a ambos lados de las celdas de alta presión, manteniendo ambas celdas en su posición correcta. Para el cierre de la celda de medida, se cuenta con una pieza de metal llamada nivelador que evita que se mueva la celda mientras se cierra con la ayuda de una llave dinamométrica. (Figura 4.10).

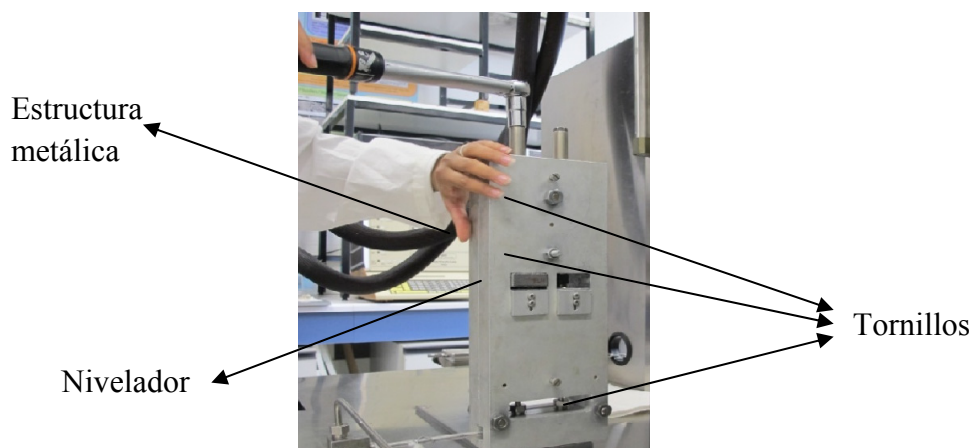


Figura 4.10. Cierre hermético de la celda de medida con la llave dinamométrica.

Antes de iniciar un experimento, se tara el manómetro con la presión atmosférica (0.24 MPa) como se muestra en la Figura 4.11. Una vez que la tara se ha hecho, la presión del sistema se aumenta hasta 170 MPa en varios pasos para comprobar si existe alguna fuga. Si la fuga no existe, el bloque calorimétrico puede bajarse hasta cubrir las celdas completamente. En la Figura 4.4 puede observarse la posición del equipo cuando está listo para realizar el estudio transitiométrico.



Figura 4.11. Tara del manómetro.

Para iniciar el experimento, es necesario indicar los parámetros en los que se va a realizar el estudio termodinámico. Para ello, se inicia el programa LabVIEW 5.0 y se introducen los parámetros iniciales. En este menú, se coloca la variación de la temperatura con respecto al tiempo, y la variación de presión respecto al tiempo. Esta descripción se puede observar en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Parámetros iniciales colocados en el programa del transiómetro

Tiempo (s)	Temperatura (K)	Tiempo (s)	Presión (MPa)
0	$T_{transiómetro}$	0	170
51100	$T_{transiómetro}$	10000	170
		10100	150
		14100	150
		14200	130
		18200	130
		18300	110
		22300	110
		22400	90
		26400	90
		26500	70
		30500	70
		30600	55
		34600	55
		34700	40
		38700	40
		38800	20
		42800	20
		42900	10
		46900	10
		51100	2
		55100	2

Sin embargo, para poner la temperatura en el programa, es necesario conocer el comportamiento del intercambiador de calor entre el bloque y las celdas. Para ello, se calibran los termopares a presión ambiente usando muestras sólidas patrones de temperatura. El comportamiento del intercambiador de calor, se puede describir entonces con una relación lineal entre la temperatura deseada para hacer el experimento, T_{real} , y la temperatura que usa el programa del transiómetro, $T_{transit}$, de acuerdo a la siguiente relación:

$$T_{real} = 7.013 + 0.979 * T_{transit} \quad (4.1)$$

Resolviendo la ecuación anterior para varias temperaturas, es posible fijar algunas de la temperaturas que van a ser utilizadas en nuestro estudio (ver Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Relación de intercambio de calor entre el bloque calorimétrico y las celdas del transiómetro

$T_{real} (^{\circ}C)$	$T_{transi\acute{o}metro} (K)$
-50	220.66
-40	230.87
-30	241.01
-20	251.29
-10	261.49
0	271.76
20	292.12
30	302.18
40	312.54
50	322.93
60	332.96
80	353.38
90	363.59
100	374.01
120	394.21
150	424.21

Para realizar el experimento, es necesaria la estabilización de la temperatura y la presión, obteniendo así el equilibrio térmico y mecánico. En estas condiciones el programa se restablece, manteniendo los parámetros iniciales mostrados en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Parámetros de control fijados en la ventana de medida

K_{p_p}	$50 \text{ W} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$
α	0.20 K^{-1}
f_{\max}	300 MHz
Ganancia	Auto
Velocidad de muestreo	10 s^{-1}

Realizada la experiencia, en el modo de descompresión, la señal calorimétrica (CS) registrada por el transiómetro tiene que ser normalizada para disminuir la incertidumbre en el sistema, para lo que se divide por la ganancia:

$$CS_{normal} = \frac{CS_{sf}}{CS_{gan}} \cdot 10 \quad (4.2)$$

Donde CS_{normal} es la CS normalizada, CS_{sf} es la CS sin filtrar y la CS_{gan} es la ganancia aplicada a la CS. Una vez normalizada la CS para todos los datos registrados, se procede a representar la CS normalizada y la presión en función del tiempo para poder obtener los picos que posteriormente se estudiarán, tal y como se proyecta en la Figura 4.12.

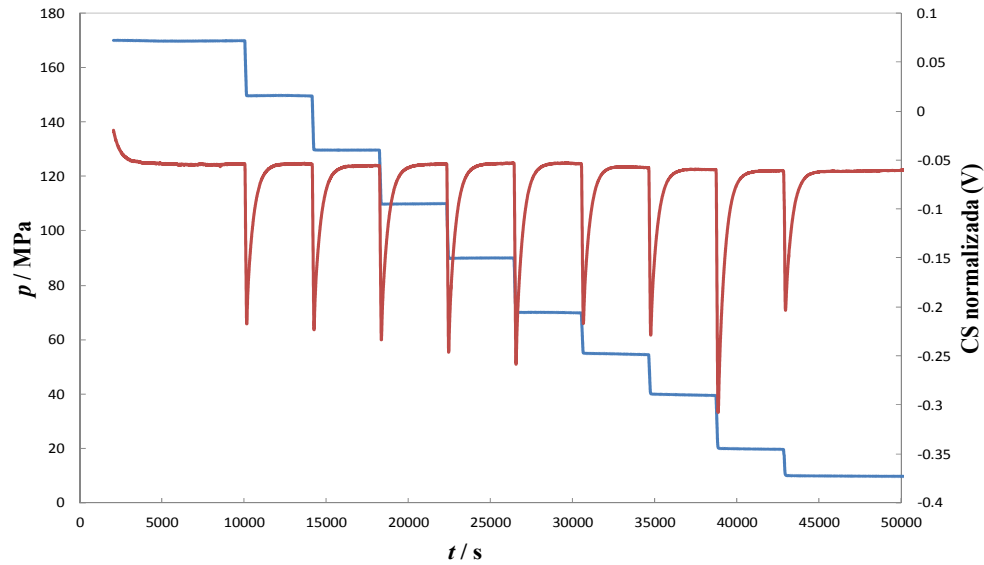


Figura 4.12. Señal calorimétrica normalizada y variación de la presión en función del tiempo obtenida por transitometría para el n-hexano a 303.15 K.

Sin embargo, para obtener la expansión térmica isobárica directamente, es necesario aplicar la relación:

$$\alpha_p = \alpha_{ss} - \frac{K \cdot I}{T \cdot \Delta p} \quad (4.3)$$

Donde α_p es el coeficiente de expansión térmica isobárica en K^{-1} , el α_{ss} es el coeficiente de expansión del acero inoxidable que es una constante con el valor de $5.1 \cdot 10^{-5} K^{-1}$, I es la integral de cada pico en $V \cdot s^{-1}$, K es la constante de calibración en $W \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, T es la temperatura en K, y Δp es la caída de presión en MPa existente en cada paso.

Dada la importancia del cálculo del área de cada pico, se establece un procedimiento para el cálculo del área que consiste en representar cada uno de los picos normalizados en función del tiempo por separado. El área del pico se obtiene de la integral de superficie obtenida desde el principio del pico hasta el final, usando un programa llamado UN-SCAN-IT (USI), Version 4.0 de Silk Scientific Corporation para tomar nota de los límites superior e inferior del área y para el cálculo de la integral por el método trapezoidal.

Si la línea base no cambia de manera significativa, con ayuda del programa se determina el punto exacto donde comienza el pico y se toma como referencia el quinto punto anterior al inicio del pico, tomando nota del valor de CS normalizada, que será el límite inferior de la integral para el cálculo del área. Al finalizar el pico, se busca el primer punto que tenga el mismo valor de CS normalizada que el inicial, que se toma como límite superior de la integral. Con los dos límites de la integral y con ayuda del programa, se resuelve la integral del área. (Figura 4.13)

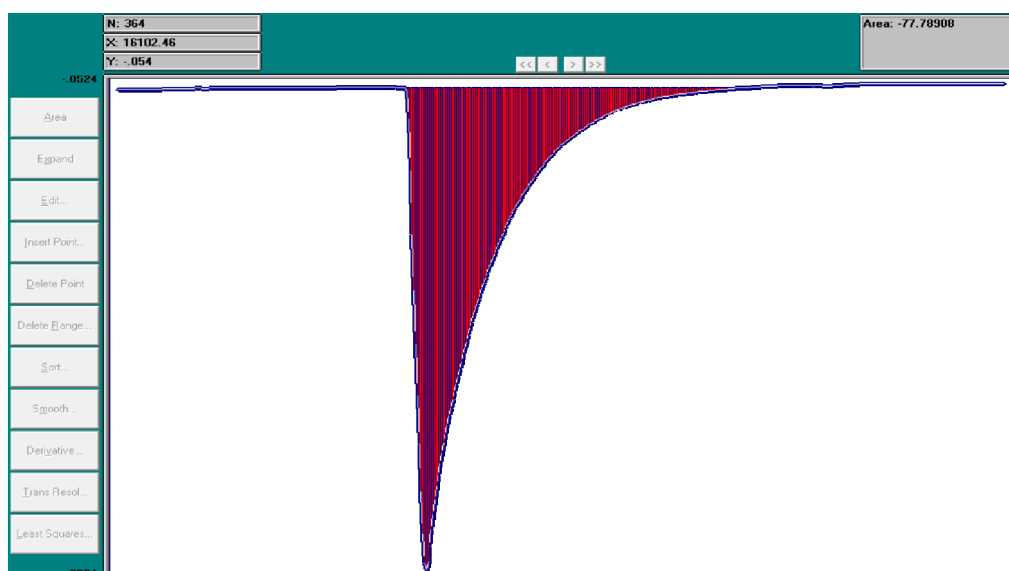


Figura 4.13. Programa USI para el cálculo del área de un pico.

Para la caída de presión en el sistema, Δp , se tiene en cuenta el valor promedio de la presión antes de obtener el equilibrio termodinámico. Para ello se realiza un estudio estadístico de los puntos antes de la caída de la presión y se toman en cuenta los puntos en los que se había conseguido el equilibrio termodinámico, tal y como se demuestra en la Figura 4.14.

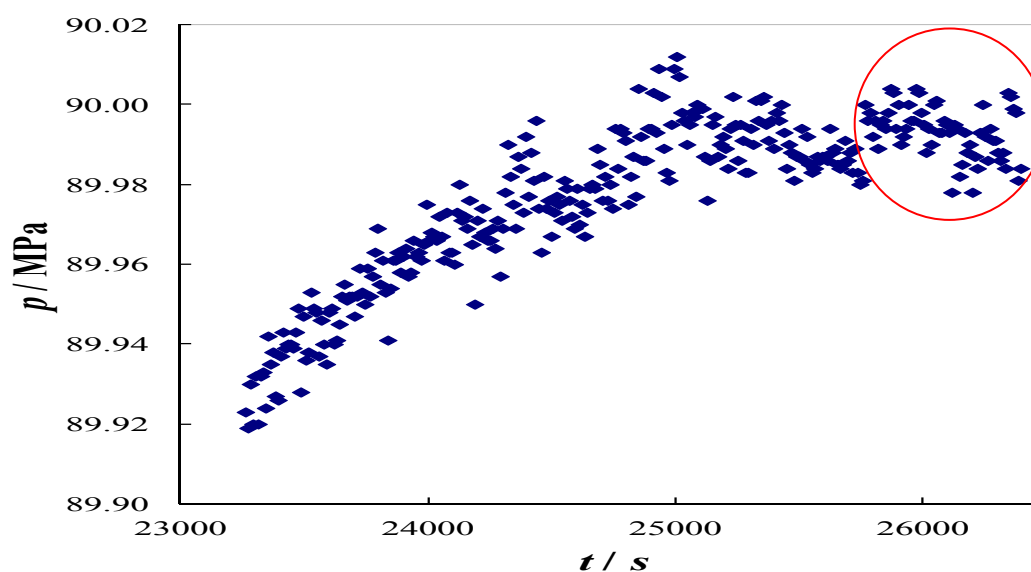


Figura 4.14. Estudio estadístico de la presión en el equilibrio termodinámico.

4.2.1.8 Calibración del equipo

Como ya se ha descrito anteriormente el transitiómetro empleado en esta investigación depende de cinco variables: el coeficiente de expansión del acero inoxidable, α_{ss} , la integral de cada pico, I , la temperatura, T , la caída de presión existente en cada paso, Δp , y la constante de calibración, K que es función de la temperatura. Por lo que el

coeficiente de expansión térmica isobárica puede expresarse en función de estas variables, como:

$$\alpha_p = \alpha_{ss} - \frac{K(T) \cdot I}{T \cdot \Delta p} \quad (4.4)$$

donde $K(T)$ es determinado a través de una sustancia de referencia.

Para la elección de la sustancia de referencia se tiene en cuenta que el coeficiente de expansión térmico isobárico debe ser conocido en el rango (T,p) considerado para el estudio. Es por esto, que teniendo en cuenta la bibliografía encontrada para el n-hexano, se propone a este compuesto puro como fluido de calibración. (Randzio et al. 1994, Randzio et al. 1997)

En la Figura 4.15 se expone el comportamiento de la constante de calibración, K , en función de la temperatura.

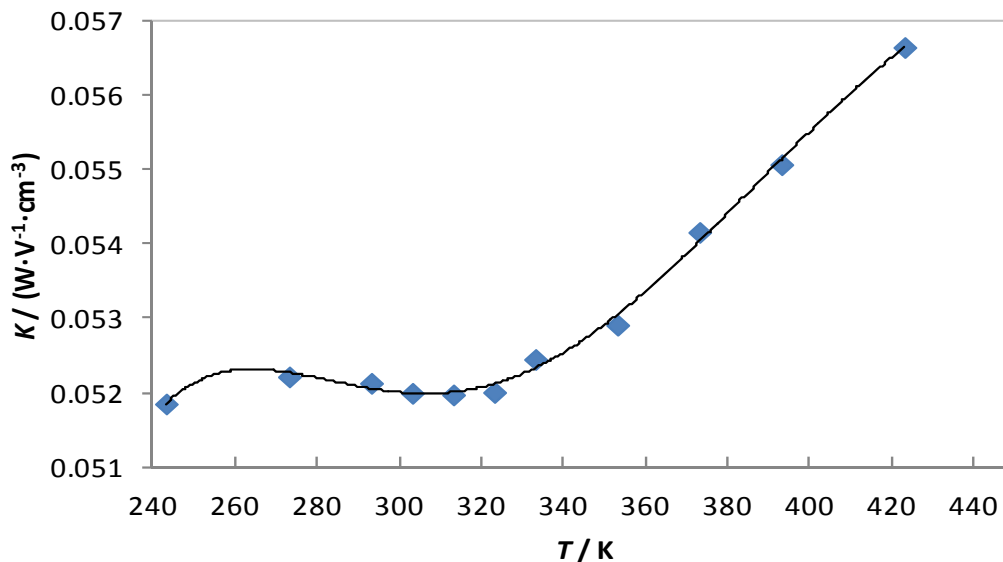


Figura 4.15. Variación de la constante de calibración frente a la temperatura de evaluación.

Este resultado se ha ajustado polinómicamente para obtener la siguiente relación:

$$K(T) = -1.81298389 + 2.8142547 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1.6779 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 4.94216 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 0.71973 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 + 4.15333 \cdot 10^{-13} \cdot T^5 \quad (4.5)$$

De este modo el comportamiento del coeficiente de expansión térmico isobárico de un fluido se puede conocer con la utilización de una única sustancia de referencia para la calibración del transiómetro a diferentes temperaturas.

4.2.1.9 Validación experimental del equipo

Usando la ecuación 4.5 para calcular el valor de la constante de calibración, K , se procedió a calcular la expansión térmica isobárica del tolueno a cuatro temperaturas en el rango de (273.15 a 373.15) K para luego comparar con la literatura encontrada. Estos datos experimentales se pueden observar en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / \text{K}^{-1}$) del tolueno determinada experimentalmente con el transitiómetro a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p / MPa	$T=273.15 \text{ K}$	p / MPa	$T=303.15 \text{ K}$
169.990	6.5	168.584	6.3
149.620	6.7	149.173	6.6
129.625	7.0	129.297	6.9
109.645	7.3	109.445	7.3
89.658	7.7	89.534	7.7
69.485	8.2	69.626	8.2
54.661	8.5	54.956	8.6
39.654	9.0	39.722	9.1
19.324	9.7	19.980	10.0
p / MPa	$T=323.15 \text{ K}$	p / MPa	$T=373.15 \text{ K}$
169.275	6.2	169.784	5.9
149.112	6.5	149.410	6.2
129.303	6.8	129.560	6.6
109.474	7.2	109.677	7.0
89.574	7.6	89.763	7.5
69.692	8.2	69.856	8.1
54.752	8.7	54.863	8.7
39.867	9.2	39.877	9.5
19.859	10.2	19.798	10.9

Al comparar los resultados obtenidos del coeficiente de expansión térmico isobárico para el tolueno en esta investigación con un trabajo previo publicado por Chorążewski et al. (Chorążewski et al. 2010), usando el mismo equipo para obtener los datos directos, se obtiene una desviación máxima del 1,5% (Ver Figura 4.16), lo que se encuentra dentro de la incertidumbre calculada para el equipo.

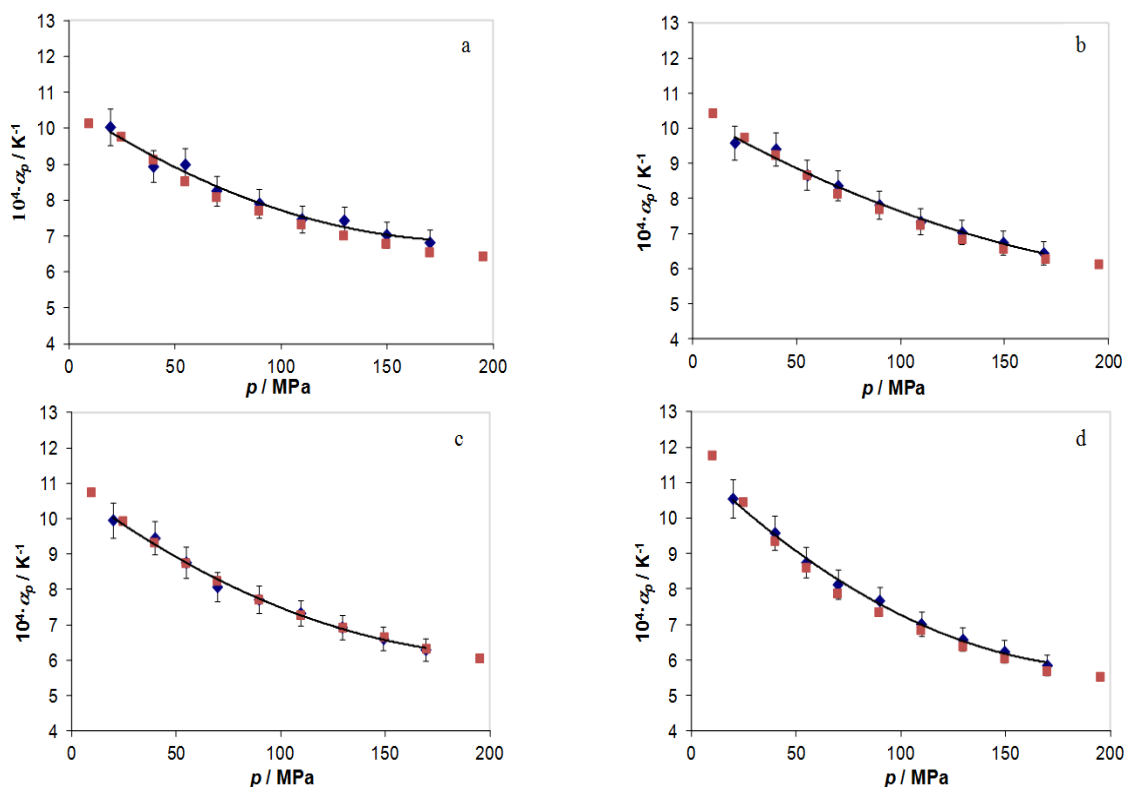


Figura 4.16. Diferencias en las medidas experimentales entre (■) Chorazewski et al. (Chorazewski et al. 2010) y (◆) este trabajo para el Tolueno a: a) $T = 273.15 \text{ K}$, b) $T = 303.15 \text{ K}$, c) $T = 323.15 \text{ K}$ y d) $T = 373.15 \text{ K}$.

Se han encontrado mayores discrepancias para el coeficiente de expansión térmico isobárico obtenido con otras técnicas. Comparando con los resultados obtenidos por Ter Minassian et al. (Ter Minassian et al. 1988) por medio de la técnica piezotérmica, el porcentaje de desviación obtenido a bajas temperaturas corresponden a valores de hasta el 10%, mientras que a altas temperaturas tiene una desviación máxima del 3.5%. En cambio si se compara con Zéberg-Mikkelsen et al. (Zéberg-Mikkelsen et al. 2005) cuyos valores se obtienen a través de la técnica de densimetría por tubo vibrante, las desviaciones se vuelven más aceptables con valores máximos del 4.5% respectivamente. Estas discrepancias están en relación a la mayor incertidumbre de estas técnicas.

4.2.1.10 Expresión de la incertidumbre en la medida

La incertidumbres de medida del transiómetro se calculan por dos métodos: primero mediante el método de propagación de incertidumbres de acuerdo al documento EA-4/02, que es la guía para el cálculo de incertidumbres de medida del BIPM, IEC, IUPAC, FICC, ISO OIML, IUPAP (European Cooperation for accreditation 1999), y segundo, mediante el cálculo por el Método de Monte Carlo definido en el suplemento 1 de la Guía de expresión de la incertidumbre de medida (BIPM et al. 2008).

Para desarrollar el método de propagación de incertidumbres, se debe tener en cuenta que la ecuación base para el cálculo de la propiedad es la (4.4), que establece una relación entre el coeficiente de expansión térmica isobárica y la constante de calibración, definida en la ecuación (4.5).

La ley de propagación de incertidumbres aplicada en base a estas expresiones permite calcular la incertidumbre en todas las variables que intervienen en el proceso, así como la incertidumbre de la expansión térmica isobárica, de la siguiente manera:

🖼 Para la constante de calibración $K(T)$ descrita anteriormente en la ecuación (4.5), la incertidumbre expandida ($k=2$) es:

$$U(K(T)) = 2 \left[\left(\frac{\partial K(T)}{\partial T} \right)^2 u(T)^2 \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

$$U(K(T)) = 2 \left[(2.8142547 \cdot 10^{-2} - 3.33558 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1482648 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 2.87892 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 20.76665 \cdot 10^{-13} \cdot T^4)^2 u(T)^2 \right]^{1/2} \quad (4.7)$$

🖼 Para el coeficiente de expansión térmico isobárico $\alpha_p(T,p)$, descrito en la ecuación (4.4), la incertidumbre expandida ($k=2$) se calcula de la siguiente manera:

$$U(\alpha_p(T,p)) = 2 \left[\left(\frac{\partial \alpha_p(T,p)}{\partial T} \right)^2 u(T)^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p(T,p)}{\partial p} \right)^2 u(p)^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p(T,p)}{\partial I} \right)^2 u(I)^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p(T,p)}{\partial K(T)} \right)^2 u(K(T))^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p(T,p)}{\partial \alpha_{ss}} \right)^2 u(\alpha_{ss})^2 \right]^{1/2} \quad (4.8)$$

$$U(\alpha_p(T,p)) = 2 \left[\left(\frac{K \cdot I}{T^2 \cdot \Delta p} - \frac{(\partial K(T)/\partial T)}{T \cdot \Delta p} \right)^2 u(T)^2 + \left(\frac{K \cdot I}{T \cdot \Delta p^2} \right)^2 u(p)^2 + \left(\frac{-K}{T \cdot \Delta p} \right)^2 u(I)^2 + \left(\frac{-I}{T \cdot \Delta p} \right)^2 u(K(T))^2 \right]^{1/2} \quad (4.9)$$

Así por ejemplo, en base a estos cálculos, en la Tabla 4.5 pueden estudiarse las incertidumbres asociadas a las variables que influyen en el proceso a las condiciones de una caída de presión a los 170 MPa cuando se encuentra en un rango de temperaturas de (273.15 a 423.15) K.

Tabla 4.5. Cálculo de la incertidumbre asociada a la constante de calibración. Usando EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999) en un rango de temperaturas de (273.15 a 423.15) K y presión de 170 MPa con una caída de presión de 20 MPa.

		Unidad	Estimación	Divisor	u(x)
$u(\alpha_{ss})$	Referencia material	K^{-1}	$1 \cdot 10^{-6}$	1	$1.00 \cdot 10^{-6}$
	Repetibilidad cálculo		0.5	1	$3.44 \cdot 10^{-6}$
$u(I)$	Repetibilidad del equipo	$V \cdot s^{-1}$	0.5	$\sqrt{3}$	$1.97 \cdot 10^{-6}$
	Resolución		0.5	$\sqrt{3}$	$1.99 \cdot 10^{-6}$
	Calibración		0.1	2	$-7.98 \cdot 10^{-8}$
	Homogeneidad		0.001	$\sqrt{3}$	$-9.21 \cdot 10^{-10}$
$u(T)$	Resolución	K	0.001	$2\sqrt{3}$	$-4.61 \cdot 10^{-10}$
	Estabilidad		0.002	1	$-3.19 \cdot 10^{-9}$
	Deriva		0.1	$\sqrt{3}$	$-9.21 \cdot 10^{-8}$
	Repetibilidad		0.007	$\sqrt{3}$	$-6.19 \cdot 10^{-9}$
	Calibración		0.1	2	$-1.54 \cdot 10^{-6}$
	Homogeneidad		0.013	$\sqrt{3}$	$-2.32 \cdot 10^{-7}$
$u(p)$	Resolución	MPa	0.001	$2\sqrt{3}$	$-8.91 \cdot 10^{-9}$
	Estabilidad		0.09	1	$-2.78 \cdot 10^{-6}$
	Deriva		0.1	$\sqrt{3}$	$-1.78 \cdot 10^{-6}$
	Repetibilidad		0.0003	$\sqrt{3}$	$-5.10 \cdot 10^{-9}$
$U(K(T))$		$W \cdot V^{-1} \cdot cm^{-3}$		k=2	$5.1 \cdot 10^{-8}$

En la Tabla 4.6 se refleja la incertidumbre asociada con la medida de la expansión térmica isobárica a las condiciones antes mencionadas. Donde la incertidumbre expandida con factor de cobertura k igual a 2 (nivel de confianza del 95% asumida distribución normal) en la medida experimental es de $1.2 \cdot 10^{-5} K^{-1}$.

Tabla 4.6. Cálculo de la incertidumbre asociada al coeficiente de expansión térmico isobárico experimental usando EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999) y en un rango de temperaturas de (273.15 a 423.15) K y presión de 170 MPa con una caída de presión de 20 MPa.

		Unidad	Estimación	Divisor	u (x)
$u(\alpha_{ss})$	Referencia material	K^{-1}	$1 \cdot 10^{-6}$	1	$1.00 \cdot 10^{-6}$
	Repetibilidad cálculo		0.5	1	$3.44 \cdot 10^{-6}$
$u(I)$	Repetibilidad del equipo	$V \cdot s^{-1}$	0.5	$\sqrt{3}$	$1.97 \cdot 10^{-6}$
	Resolución		0.5	$\sqrt{3}$	$1.99 \cdot 10^{-6}$
	Calibración		0.1	2	$-7.98 \cdot 10^{-8}$
	Homogeneidad		0.001	$\sqrt{3}$	$-9.21 \cdot 10^{-10}$
$u(T)$	Resolución	K	0.001	$2\sqrt{3}$	$-4.61 \cdot 10^{-10}$
	Estabilidad		0.002	1	$-3.19 \cdot 10^{-9}$
	Deriva		0.1	$\sqrt{3}$	$-9.21 \cdot 10^{-8}$
	Repetibilidad		0.007	$\sqrt{3}$	$-6.19 \cdot 10^{-9}$
	Calibración		0.1	2	$-1.54 \cdot 10^{-6}$
	Homogeneidad		0.013	$\sqrt{3}$	$-2.32 \cdot 10^{-7}$
$u(p)$	Resolución	MPa	0.001	$2\sqrt{3}$	$-8.91 \cdot 10^{-9}$
	Estabilidad		0.09	1	$-2.78 \cdot 10^{-6}$
	Deriva		0.1	$\sqrt{3}$	$-1.78 \cdot 10^{-6}$
	Repetibilidad		0.0003	$\sqrt{3}$	$-5.10 \cdot 10^{-9}$
$u(K(T))$		$W \cdot V \cdot cm^{-3}$	$5.03 \cdot 10^{-8}$	2	$1.00 \cdot 10^{-7}$
$u(\alpha_p(T,p))$	K^{-1}			(k=1)	$5.83 \cdot 10^{-6}$
$U(\alpha_p(T,p))$	K^{-1}			(k=2)	$1.2 \cdot 10^{-5}$
			$(\alpha_p = 7.0 \cdot 10^{-4} K^{-1})$		2.0 %

Por otra parte, en la Tabla 4.7, se pueden ver cada una de las incertidumbres obtenidas para cada una de las presiones estudiadas. Llegados a este punto, se puede observar que la mayor incertidumbre es la de $5.03 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ conseguida a la menor presión medida.

La razón de esto se debe a que la mayor contribución a esta incertidumbre proviene de la variable de presión, que al trabajar a bajas presiones, disminuye su estabilidad y su repetibilidad.

Para ser más específicos, aunque el equipo trabaje aproximadamente a las mismas caídas de presiones durante todo el experimento, llega un punto en que hay que disminuir esta caída de presión para poder obtener puntos por debajo de los 10 MPa,

consiguiendo bajar esta variación de presión a la mitad de las anteriormente trabajadas. De esta forma el coeficiente de sensibilidad al evaluar a la presión, aumenta cuando se utiliza el equipo a bajas presiones y por lo tanto esto afecta a la incertidumbre expandida.

Tabla 4.7. Incertidumbre expandida ($k=2$) asociada al coeficiente de expansión térmico isobárico experimental usando EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999) para un rango de temperaturas de (273 a 423.15) K y un rango de presiones de (0.1 a 170) MPa.

p / MPa	Δp / MPa	$U(x)$
170.000	20.000	$1.2 \cdot 10^{-5}$
150.000	20.000	$1.2 \cdot 10^{-5}$
130.000	20.000	$1.2 \cdot 10^{-5}$
110.000	20.000	$1.3 \cdot 10^{-5}$
90.000	20.000	$1.4 \cdot 10^{-5}$
70.000	15.000	$1.9 \cdot 10^{-5}$
55.000	15.000	$2.0 \cdot 10^{-5}$
40.000	15.000	$2.1 \cdot 10^{-5}$
25.000	15.000	$2.4 \cdot 10^{-5}$
10.000	8.000	$5.1 \cdot 10^{-5}$

En consonancia con lo anteriormente obtenido, al realizar el cálculo de la incertidumbre por el Método de Monte Carlo, se ha elegido el test Chi-cuadrado (χ^2), para comprobar la normalidad de nuestra función de distribución de probabilidad de salida. De acuerdo a Ruiz González en su tesis doctoral, aún cuando el test de normalidad arroje como resultado una falta de normalidad de la función de distribución de probabilidad, la simple observación de un gráfico de la distribución de frecuencias estimadas permite definir la aproximación a una normal.

La aplicación del método de Monte Carlo se hace mediante la utilización de un programa en Microsoft Excel llamado “Montecarlo_r00” que ha sido desarrollado a partir de los generadores de números aleatorios y los programas de cálculo desarrollados por el NRC-CNRC de Canadá sobre la base de los trabajos de Alan Steele.

El cálculo se lleva a cabo para una medida de presión de 170 MPa, considerando como valores de entrada los que figuran en la Tabla 4.6, sobre una muestra de 100,000 valores.

Al realizar la prueba χ^2 se obtiene el cumplimiento de normalidad, quedando caracterizada la función en el intervalo [$6.34 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $6.55 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$] con un valor central de $6.45 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, para el intervalo de confianza del 95.45%. Los resultados son coincidentes con los obtenidos mediante el método de propagación de incertidumbres (Figura 4.17).

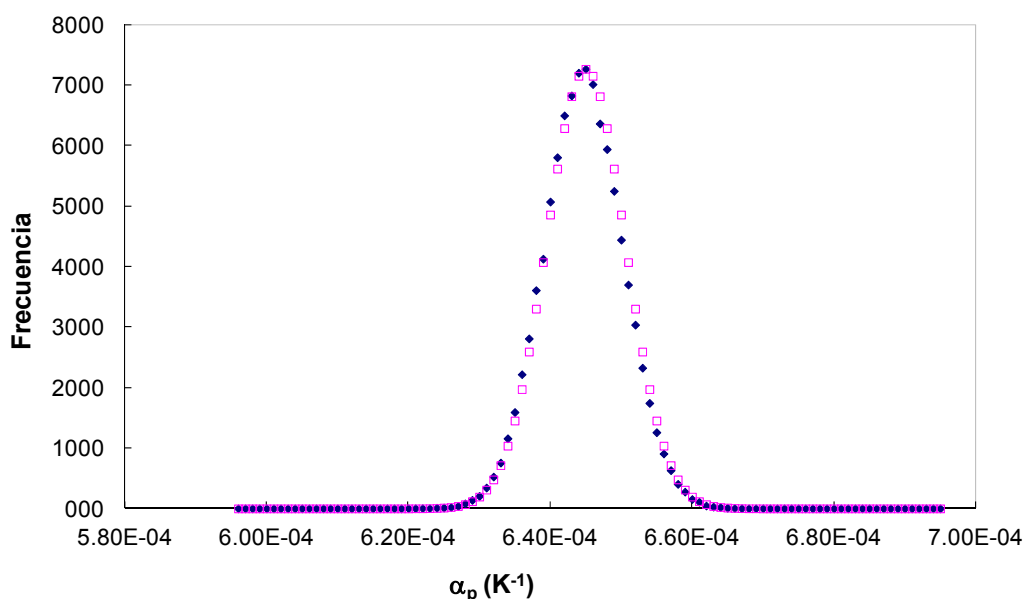


Figura 4.17. Función de Distribución de Probabilidad de la expansión térmica isobárica a 423.15 K y 170 MPa de presión, teniendo una variación de esta última de 20 MPa. Magnitud de salida del (◆) Método de simulación Monte Carlo y (□) función normal.

4.2.2. Determinación a partir de medidas densimétricas

La siguiente sección se basa en la obtención de las diferentes propiedades derivadas de la densidad para los compuestos puros y los biodiesel a los cuales se ya se les ha descrito anteriormente a partir de la técnica densimétrica. La determinación indirecta de estas propiedades, se lleva a cabo por medio de la relación existente entre la densidad, la temperatura y la presión medidas en el Laboratorio de Ingeniería Energética y Fluidomecánica de la Universidad de Valladolid.

Como se ha dicho anteriormente, los valores experimentales de la densidad se pueden derivar para obtener magnitudes importantes como la expansión térmica isobárica (α_p), la compresibilidad isotérmica (κ_T) y la presión interna (π). Estas propiedades se pueden relacionar con la densidad de la siguiente manera:

$$\alpha_p(T, p) = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (4.10)$$

$$\kappa_T(T, p) = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (4.11)$$

$$\pi(T, p) = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (4.12)$$

Sin embargo, comenzaremos a explicar en detalle, cada una de ellas.

4.2.2.1 Expansión Térmica Isobárica

Basándonos en la ecuación 4.10, podemos observar que al ser un cálculo derivado a partir de la densidad, se puede obtener de varias formas matemáticamente hablando: por resolución numérica o de forma analítica.

Avanzando en el análisis y teniendo en cuenta que este cálculo depende estrictamente del ajuste que se le realice a la densidad, este podrá estar de acuerdo a la correlación de Tammann-Tait modificada o a una función polinómica de grado n respecto a la temperatura o la presión. Sin embargo, no es hasta que evaluemos cada una de las opciones que podremos saber cuál es la más efectiva.

En otras palabras, el método utilizado para evaluar el coeficiente de expansión térmica isobárica puede afectar la precisión de los valores. Jacquemin (*Jacquemin et al. 2007*) señaló que las diferencias encontradas a veces para los valores de la literatura de este coeficiente son debidas no sólo a las diferencias en valores de densidad, sino también a las ecuaciones de ajuste.

Mediante la derivación analítica de la densidad (ρ), estimada con la correlación de Tammann-Tait modificada, expresada en la ecuación (3.3), se obtiene la siguiente expresión:

$$\alpha_p(T, p) = \left(\frac{\partial \rho_0(T)}{\partial T} \cdot \frac{1}{\rho_0(T)} \right) - \left(\frac{C(p_0(T) - p)}{[B(T) + p][B(T) + p_0][1 - C \text{Ln} \left(\frac{B(T) + p}{B(T) + p_0} \right)]} \cdot \frac{dB(T)}{dT} \right) \quad (4.13)$$

De manera analítica la ecuación anterior se transforma en:

$$\alpha_p(T, p) = \frac{\sum_{i=1}^n (i) A_i T^{i-1}}{\sum_{i=0}^n A_i T^i} - \frac{C(p_0(T) - p)}{[B(T) + p][B(T) + p_0]} \cdot \frac{\sum_{j=1}^m j B_j T^{j-1}}{1 - C \text{Ln} \left(\frac{B(T) + p}{B(T) + p_0} \right)} \quad (4.14)$$

Ahora bien, según Cerdeiriña (*Cerdeirina et al. 2001*) y Troncoso (*Troncoso et al. 2003*), la expansión térmica isobárica depende en algunos casos de las funciones $B(T)$ y $\rho_0(T)$ utilizadas, generando una alta sensibilidad. Por ello, proponen no calcular α_p , por derivación analítica de la densidad considerada a partir de la correlación de *Tait*, sino por derivación de la densidad medida a presión constante.

Por consiguiente, la determinación de α_p utilizando la ecuación de Tammann-Tait modificada se descarta y se procede considerar que la densidad se ajusta a una función polinómica de grado n .

En primer lugar, se considera que la densidad se ajusta a un polinomio de grado 2. Esto se debe a que al observar las gráficas obtenidas en el Capítulo 3 para los compuestos puros, el rango de presiones es tan amplio que se obtiene una ligera curvatura por lo que una ecuación lineal no es conveniente.

Adicionalmente, para eliminar cualquier fluctuación que puedan obtener los puntos experimentales, se ajustan los valores de densidad en función de la presión a temperatura constante, utilizando la siguiente función:

$$\rho_{exp}(p) = a_0 + a_1p + a_2p^2 \quad (4.15)$$

Esto nos permite tener no sólo los valores discretos, sino también cualquier valor de presión al que se desee evaluar la función, disminuyendo de esta forma los errores aleatorios que posean los puntos experimentales unos con otros.

Considerando que la densidad depende no sólo de la presión, sino también de la temperatura, se procede a ajustar los valores obtenidos anteriormente según la función:

$$\rho(T) = b_0 + b_1T + b_2T^2 \quad (4.16)$$

Y, en consecuencia, su derivada tendrá la forma:

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_p = b'_1 + 2b'T \quad (4.17)$$

Para cada presión se obtiene un conjunto de valores (a_0, a_1, a_2) mediante un ajuste por mínimos cuadrados. Mediante la inserción de la densidad diferenciada y la densidad calculada $\rho(T)$ en la ecuación (4.17), la expansión térmica isobárica a diferentes condiciones de T y p para cada mezcla se obtiene como:

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_p = -\frac{b'_1 + 2b'T}{b_0 + b_1T + b_2T^2} \quad (4.18)$$

Para cada valor de presión se tienen los valores correspondientes a α_p a diferentes temperaturas, convirtiéndose éstos a su vez en nuevos puntos discretos. Esto se explica porque al cambiar de una presión a la otra, la función que corresponde a su α_p es distinta a la anterior. Como se ha señalado recientemente en similares estudios de densidades a alta presión (Watson et al. 2006, Boned et al. 2008, Comuñas et al. 2008, Miyake et al. 2008), se estima en $\pm 3 \%$ las incertidumbres de los valores de α_p .

Aunque para poder observar los cambios que existen en la expansión térmica isobárica con respecto a la presión, en un amplio rango de presiones y temperaturas, en esta investigación se ha considerado que éstos deben ser ajustados en función de la temperatura a presión constante, siendo la relación de la forma:

$$\alpha_p = C_0 + C_1T + C_2T^2 \quad (4.19)$$

Esta relación nos permite obtener la expansión térmica isobárica en un amplio rango de presión y temperatura.

4.2.2.2 Compresibilidad Isotérmica

Al igual que para la propiedad de la sección anterior, basándonos en la ecuación 4.11, la compresibilidad isotérmica se puede determinar matemáticamente de varias formas. Sin embargo, según lo afirmado por Rowlinson y Swinton (Rowlinson and Swinton 1982), la diferenciación analítica de la ecuación de Tammann-Tait respecto a la presión es ciertamente la manera más directa y fiables de obtener datos de esta propiedad.

Por esta razón, en esta investigación se ha determinado este coeficiente mediante la derivación analítica de la densidad, estimada con la correlación de Tammann-Tait modificada, expresada en la ecuación (3.3). Tomando en cuenta la ecuación 4.11, se obtiene la siguiente expresión:

$$k_T(T, p) = \frac{C}{[B(T) + p] \left[1 - C \operatorname{Ln} \left(\frac{B(T) + p}{B(T) + p_0} \right) \right]} \quad (4.20)$$

Se ha indicado recientemente que a partir de los datos de densidades a altas presiones se estima un 1% de incertidumbre para el valor calculado del coeficiente. (Watson et al. 2006)

4.2.2.3 Presión Interna

Esta propiedad ha sido definida anteriormente por Ramos (Ramos 1989) como una propiedad macroscópica usada para representar la parte de dispersión de la cohesión de los líquidos y para reflejar la presencia del orden molecular.

En otras palabras, la presión interna es una medida de la variación de la energía interna de una sustancia a medida que experimenta una expansión isotérmica pequeña. Como un cambio diferencial en volumen no necesariamente interrumpe todas las interacciones intermoleculares en igual medida, las interacciones más afectadas son la repulsión, la dispersión y las interacciones entre los dipolos. Esto quiere decir que de las relaciones $\rho p T$ estudiadas hasta ahora, la presión interna (π) definida en la ecuación 4.12, es la que según varios autores (Barton 1974, Ramos 1989, Kolker et al. 2005, Verdier and Andersen 2005), nos brinda información esencial sobre la intensidad de las interacciones intermoleculares, representando las fuerzas polares y de dispersión entre las moléculas.

Ahora bien, la ecuación 4.12 se puede desarrollar termodinámicamente, para dar lugar a la relación:

$$\pi = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \frac{\alpha_p}{k_T} - p \quad (4.21)$$

Donde α_p es la expansión térmica isobárica calculada anteriormente y k_T es la compresibilidad isotérmica obtenida en la sección anterior.

Esta relación nos permite obtener la presión interna de los compuestos puros en un amplio rango de presión y temperatura, ya que este cálculo está derivado de los anteriormente realizados en este capítulo. La incertidumbre estimada en π es menor a 1 MPa sobre toda la presión y el rango de temperatura.

4.3. Resultados obtenidos

En esta sección se expondrán los resultados obtenidos de las tres propiedades analizadas anteriormente para los compuestos puros y los biodiesel estudiados hasta ahora.

En el caso del coeficiente de expansión térmico isobárico, se obtendrán usando la técnica de densimetría mediante la ecuación 4.18, excepto para el tolueno, el 1-butanol y los biodieseles en estudio que adicionalmente se obtendrán por transitiometría mediante la ecuación 4.4. Para estos casos particulares se hacen las comparaciones pertinentes de la obtención de dicha propiedad por el método analítico y por el método experimental.

Para el caso del coeficiente de compresibilidad isotérmico, se obtendrán mediante la técnica de densimetría usando la ecuación 4.20. Finalmente, al ser una combinación de las propiedades anteriores, la presión interna se obtendrá usando la ecuación 4.21 a partir de las propiedades densimétricas siempre y cuando no se tenga el α_p experimentalmente por transitiometría.

4.3.1. Tolueno

4.3.1.1 Expansión Térmica Isobárica

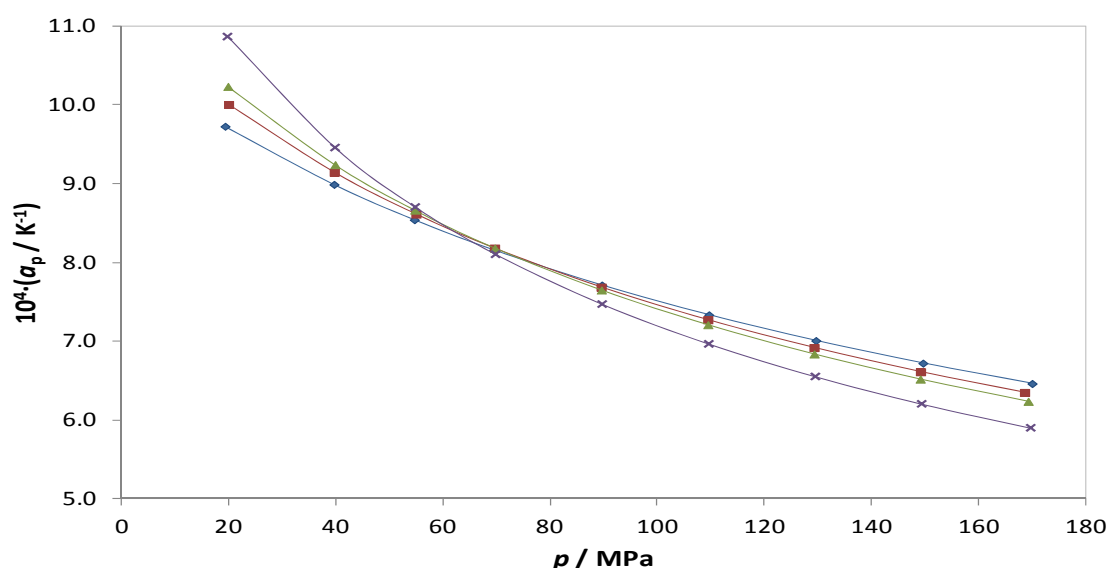


Figura 4.18. Datos experimentales obtenidos por transitiometría de la expansión térmica isobárica del Tolueno en función de la presión a las temperaturas: (◆) 273.15 K, (■) 303.15 K, (▲) 323.15 K y (×) 373.15 K. Valores en Tabla 4.4.

Tabla 4.8. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / \text{K}^{-1}$) del tolueno calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K			
	273.15	283.15	293.15	303.15
1.0	10.3	10.5	10.6	10.8
2.0	10.3	10.4	10.6	10.8
5.0	10.1	10.3	10.4	10.6
10.0	9.9	10.0	10.2	10.3
15.0	9.7	9.8	9.9	10.1
20.0	9.5	9.6	9.7	9.8
30.0	9.1	9.2	9.3	9.4
40.0	8.8	8.8	8.9	8.9
50.0	8.4	8.5	8.5	8.6
60.0	8.2	8.2	8.2	8.2
70.0	7.9	7.9	7.9	7.9
80.0	7.7	7.7	7.7	7.7
90.0	7.5	7.5	7.5	7.4
100.0	7.3	7.3	7.3	7.3
110.0	7.2	7.2	7.1	7.1
120.0	7.1	7.1	7.0	7.0
130.0	7.0	7.0	6.9	6.9
140.0	7.0	6.9	6.9	6.8
	313.15	323.15	333.15	343.15
0.1	11.5	12.2	13.0	13.7
1.0	11.0	11.2	11.3	11.5
2.0	10.9	11.1	11.3	11.4
5.0	10.7	10.9	11.1	11.2
10.0	10.5	10.6	10.8	10.9
15.0	10.2	10.3	10.4	10.6
20.0	9.9	10.0	10.2	10.3
30.0	9.5	9.5	9.6	9.7
40.0	9.0	9.1	9.1	9.2
50.0	8.6	8.7	8.7	8.7
60.0	8.3	8.3	8.3	8.3
70.0	7.9	8.0	8.0	8.0
80.0	7.7	7.7	7.6	7.6
90.0	7.4	7.4	7.4	7.4
100.0	7.2	7.2	7.2	7.1
110.0	7.1	7.0	7.0	6.9
120.0	6.9	6.9	6.8	6.8
130.0	6.8	6.8	6.7	6.7
140.0	6.8	6.7	6.7	6.6

Tabla 4.8. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / \text{K}^{-1}$) del tolueno calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . (Continuación)

p/MPa	T/K	
	353.15	363.15
0.1	14.5	15.3
1.0	11.7	11.9
2.0	11.6	11.8
5.0	11.4	11.6
10.0	11.1	11.2
15.0	10.7	10.9
20.0	10.4	10.5
30.0	9.8	9.9
40.0	9.3	9.3
50.0	8.8	8.8
60.0	8.4	8.4
70.0	8.0	8.0
80.0	7.6	7.6
90.0	7.3	7.3
100.0	7.1	7.1
110.0	6.9	6.9
120.0	6.7	6.7
130.0	6.6	6.6
140.0	6.5	6.5

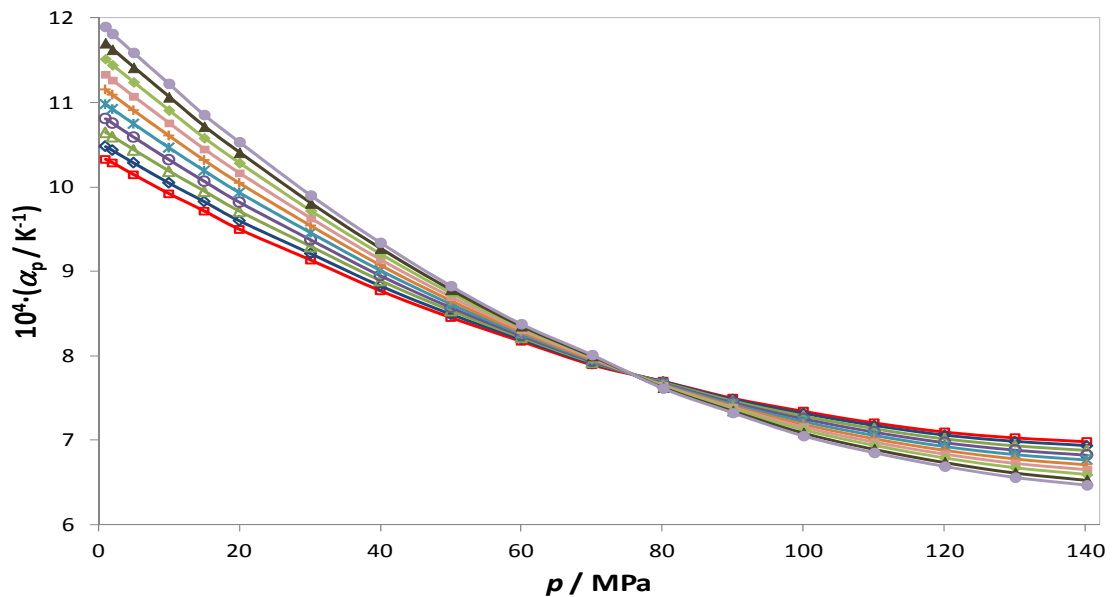


Figura 4.19. Expansión térmica isobárica del tolueno obtenido a partir de la densimetría a varias presiones a las temperaturas: (□) 273.15 K, (◇) 283.15 K, (△) 293.15 K, (○) 303.15 K, (×) 313.15 K, (+) 323.15 K, (■) 333.15 K, (◆) 343.15 K, (▲) 353.15 K y (●) 363.15 K.

Tabla 4.9. Parámetros del ajuste polinómico obtenido para la expansión térmica isobárica (α_p / K^{-1}) del tolueno a varias presiones, según la ecuación 4.19.

p/MPa	C_0	$10^3 \cdot C_1$	$10^6 \cdot C_2$	$10^9 \cdot \text{rms}$	p/MPa	C_0	$10^3 \cdot C_1$	$10^6 \cdot C_2$	$10^9 \cdot \text{rms}$
1.0	7.6366	4.11	20.9	160	60.0	7.5435	2.27	0.05	0.1
2.0	7.6432	4.13	20.2	140	70.0	7.4406	1.89	-0.89	0.2
5.0	7.6043	4.17	18.7	120	80.0	7.6270	1.12	-3.19	1.0
10.0	7.5625	4.19	16.2	78	90.0	7.6094	0.68	-4.03	1.2
15.0	7.5785	4.13	13.4	47	100.0	7.7003	0.11	-5.24	1.4
20.0	7.5079	4.07	11.7	33	110.0	7.6986	-0.24	-5.76	1.3
30.0	7.5456	3.72	7.58	10	120.0	7.7103	-0.56	-6.21	1.2
40.0	7.4994	3.33	4.77	3.0	130.0	7.7733	-0.88	-6.78	1.1
50.0	7.5185	2.82	2.15	0.3	140.0	7.8256	-1.12	-7.20	1.0

4.3.1.2 Compresibilidad Isotérmica

Tabla 4.10. Compresibilidad isotérmica ($10^4 \cdot \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$) del tolueno calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T / K				
	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15
0.1	7.40	7.99	8.63	9.34	10.11
1.0	7.35	7.93	8.57	9.26	10.02
2.0	7.29	7.87	8.49	9.17	9.92
5.0	7.14	7.68	8.28	8.93	9.63
10.0	6.89	7.40	7.95	8.54	9.18
15.0	6.66	7.13	7.64	8.19	8.78
20.0	6.44	6.89	7.36	7.87	8.41
30.0	6.05	6.45	6.86	7.30	7.77
40.0	5.72	6.06	6.43	6.81	7.22
50.0	5.41	5.72	6.05	6.39	6.74
60.0	5.14	5.42	5.71	6.02	6.33
70.0	4.90	5.15	5.41	5.69	5.96
80.0	4.67	4.90	5.15	5.39	5.65
90.0	4.48	4.69	4.91	5.13	5.36
100.0	4.29	4.49	4.69	4.90	5.11
110.0	4.12	4.30	4.49	4.68	4.87
120.0	3.97	4.14	4.31	4.48	4.66
130.0	3.83	3.98	4.14	4.31	4.47
140.0	3.69	3.84	3.99	4.14	4.29

Tabla 4.10. Compresibilidad isotérmica ($10^4 \cdot \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$) del tolueno calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p (Continuación).

p/MPa	T/K				
	323.15	333.15	343.15	353.15	363.15
0.1	10.95	11.85	12.82	13.84	14.91
1.0	10.84	11.72	12.67	13.67	14.71
2.0	10.72	11.59	12.51	13.48	14.49
5.0	10.39	11.20	12.05	12.96	13.88
10.0	9.87	10.60	11.36	12.16	12.98
15.0	9.41	10.07	10.75	11.47	12.19
20.0	8.98	9.58	10.21	10.85	11.50
30.0	8.25	8.76	9.28	9.81	10.34
40.0	7.64	8.07	8.51	8.96	9.40
50.0	7.11	7.49	7.87	8.25	8.62
60.0	6.66	6.99	7.32	7.65	7.97
70.0	6.26	6.55	6.84	7.13	7.42
80.0	5.91	6.17	6.43	6.68	6.94
90.0	5.60	5.83	6.07	6.30	6.52
100.0	5.32	5.53	5.74	5.95	6.15
110.0	5.07	5.26	5.46	5.64	5.82
120.0	4.84	5.02	5.19	5.37	5.53
130.0	4.63	4.80	4.96	5.12	5.27
140.0	4.44	4.60	4.75	4.89	5.03

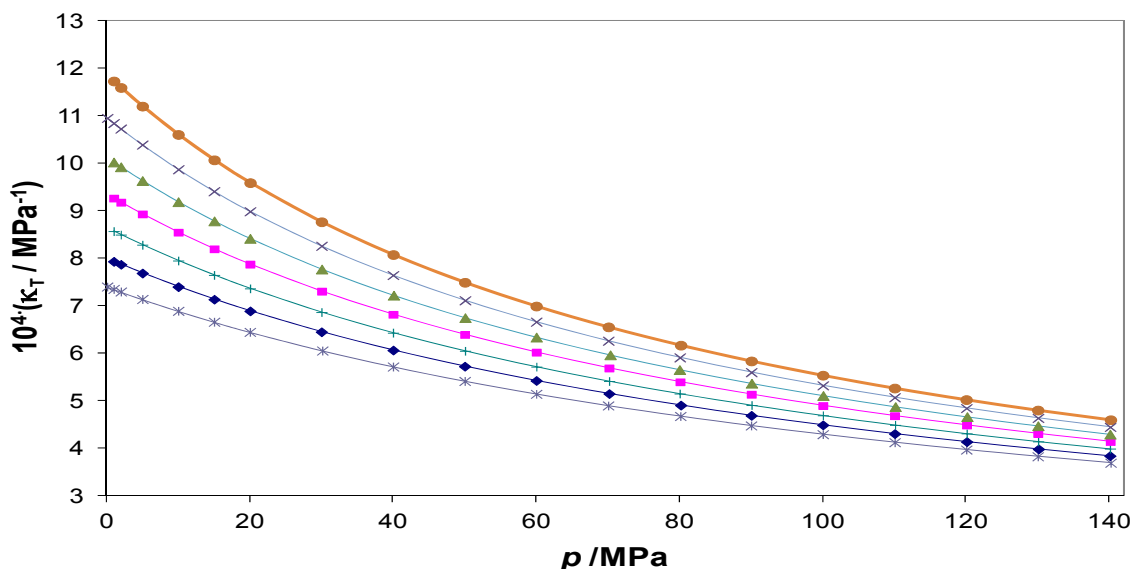


Figura 4.20. Compresibilidad isotérmica del tolueno obtenido a partir de la densimetría a varias presiones a las temperaturas: (*) 273.15 K, (◆) 283.15 K, (+) 293.15 K, (■) 303.15 K, (▲) 313.15 K, (×) 323.15 K y (●) 333.15 K.

4.3.1.3 Presión interna

Tabla 4.11. Presión interna (π /MPa) del tolueno calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p /MPa	T /K				
	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15
0.1	399.7	385.9	374.1	361.8	349.5
1.0	396.7	385.8	374.0	362.0	349.5
2.0	396.7	385.8	374.0	362.0	349.6
5.0	396.5	385.7	374.0	362.1	349.9
10.0	396.0	385.3	373.9	362.1	350.1
15.0	395.5	384.9	373.6	362.0	350.4
20.0	394.9	384.5	373.3	361.9	350.4
30.0	393.7	383.4	372.4	361.5	350.5
40.0	392.2	382.1	371.4	360.7	350.2
50.0	390.5	380.6	370.1	359.7	349.5
60.0	388.5	378.9	368.6	358.5	348.6
70.0	386.6	377.0	366.9	357.1	347.5
80.0	384.4	375.0	365.0	355.5	346.4
90.0	382.2	372.9	363.0	353.6	344.8
100.0	379.8	370.5	360.8	351.8	343.1
110.0	377.3	368.1	358.5	349.5	341.4
120.0	374.7	365.6	356.1	347.3	339.3
130.0	371.9	362.9	353.6	344.8	337.2
140.0	368.3	359.2	349.8	341.0	333.5
	323.15	333.15	343.15	353.15	363.15
0.1	337.0	324.5	312.5	301.5	291.0
1.0	337.2	325.0	313.3	302.1	291.7
2.0	337.3	325.2	313.7	302.7	292.5
5.0	337.8	326.0	314.8	304.4	294.7
10.0	338.4	327.0	316.5	306.9	298.4
15.0	338.9	328.0	318.1	309.3	301.9
20.0	339.4	329.0	319.7	311.5	305.1
30.0	340.0	330.4	322.2	315.8	311.2
40.0	340.2	331.4	324.4	319.3	316.8
50.0	340.2	332.2	326.1	322.6	322.0
60.0	340.1	332.7	327.7	325.6	327.0
70.0	339.3	332.8	329.0	328.0	331.3
80.0	338.6	332.7	329.8	330.4	335.4
90.0	337.5	332.4	330.5	332.3	339.2
100.0	336.4	331.9	331.0	334.0	342.8
110.0	335.0	331.3	331.3	335.9	346.1
120.0	333.4	330.3	331.3	337.1	349.2
130.0	331.7	329.2	331.2	338.1	352.2
140.0	328.3	326.5	329.2	338.8	353.9

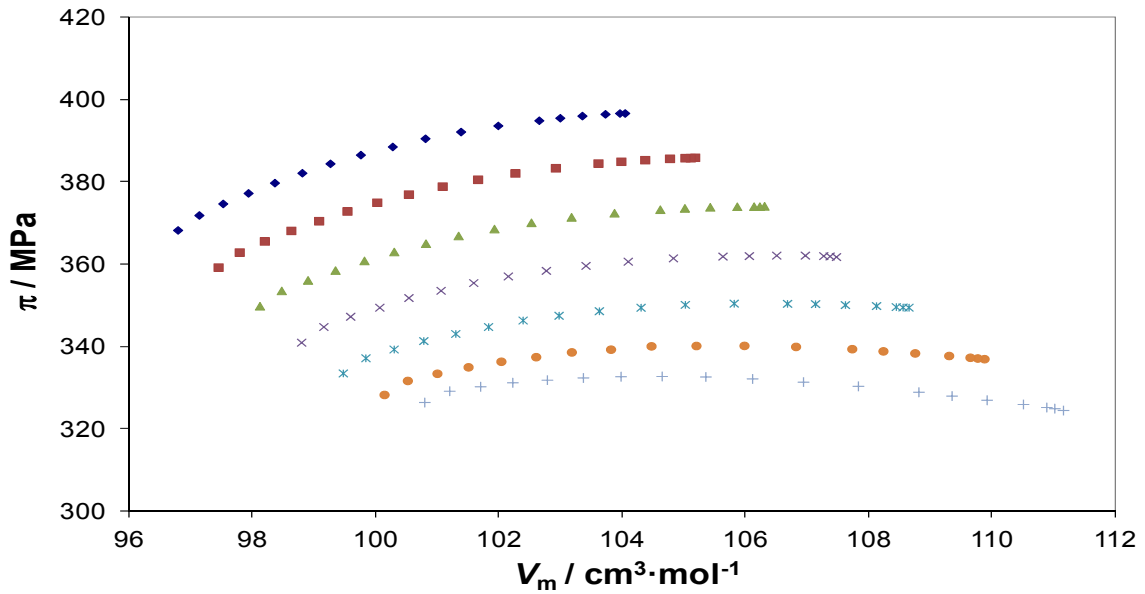


Figura 4.21. Presión interna del tolueno obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (◆) 273.15 K, (■) 283.15 K, (▲) 293.15 K, (×) 303.15 K, (✱) 313.15 K, (●) 323.15 K y (+) 333.15 K.

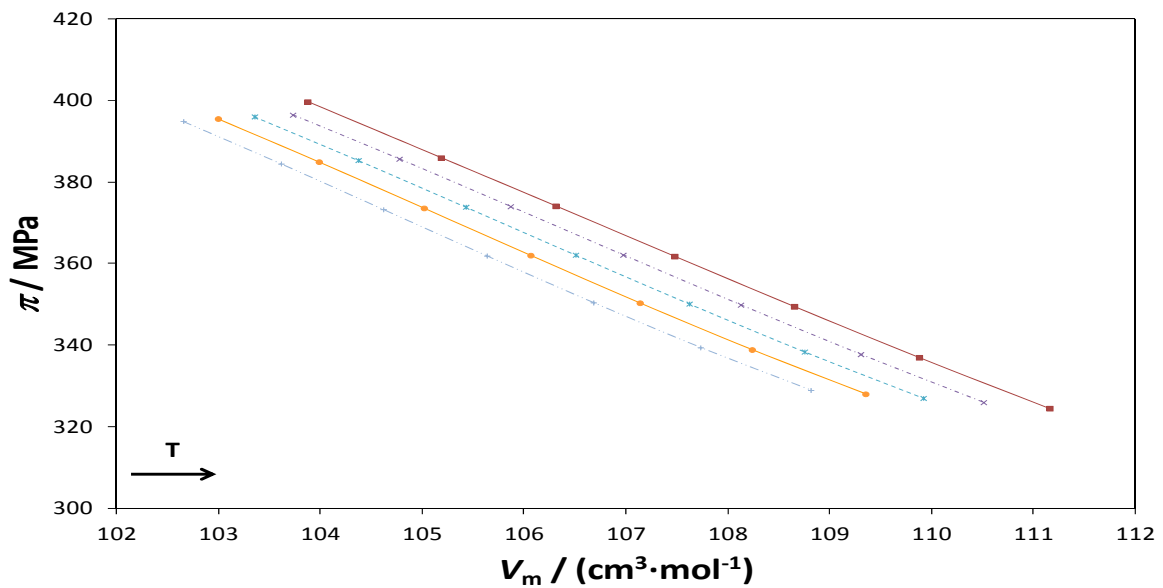


Figura 4.22. Presión interna del Tolueno obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las presiones:(■) 0.1 MPa, (×) 5 MPa, (✱) 10 MPa, (●) 15 MPa y (+) 20 MPa.

4.3.2. Ciclohexano

4.3.2.1 Expansión Térmica Isobárica

Tabla 4.12. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / \text{K}^{-1}$) del ciclohexano calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	11.9	12.2	12.5	12.9	13.2
1.0	11.9	12.2	12.5	12.8	13.1
2.0	11.8	12.1	12.4	12.6	12.9
5.0	11.6	11.9	12.1	12.3	12.6
10.0	11.3	11.5	11.7	11.8	12.0
15.0	10.9	11.1	11.2	11.4	11.5
20.0	10.6	10.7	10.8	11.0	11.2
30.0		10.1	10.2	10.3	10.3
40.0		9.5	9.6	9.7	9.9

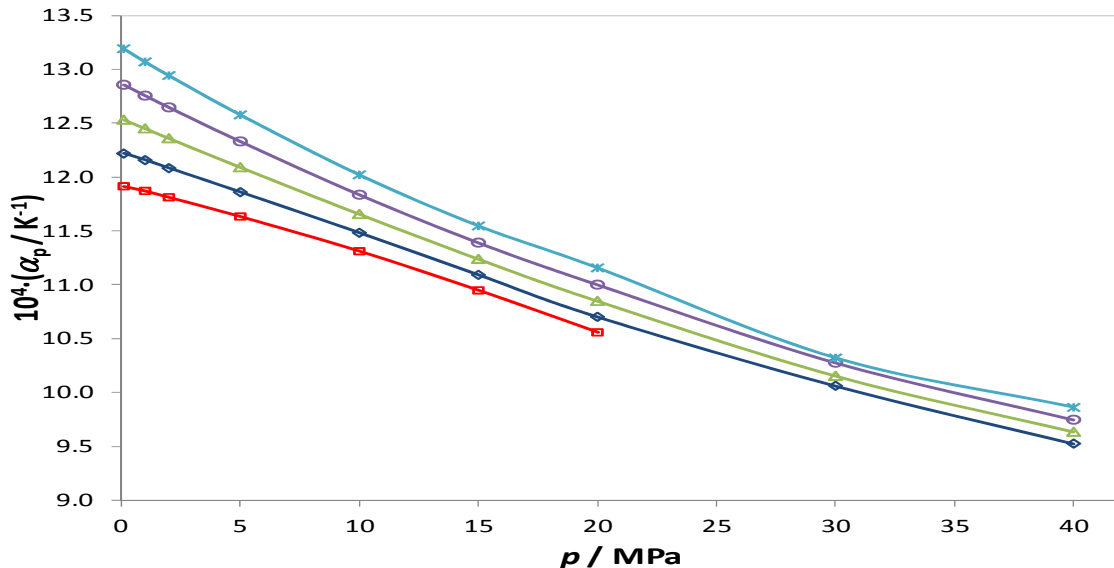


Figura 4.23. Expansión térmica isobárica del ciclohexano obtenido a partir de la densimetría en función de la presión a las temperaturas: (□) 293.15 K, (◇) 303.15 K, (△) 313.15 K, (○) 323.15 K y (×) 333.15 K.

Tabla 4.13. Parámetros del ajuste polinómico obtenido para la expansión térmica isobárica (α_p / K^{-1}) del ciclohexano a varias presiones, según la ecuación 4.19.

p/MPa	C_0	$10^3 \cdot C_1$	$10^5 \cdot C_2$	rms
1.0	7.46	0.497	5.02	$1.1 \cdot 10^{-7}$
2.0	7.61	0.958	4.63	$9.0 \cdot 10^{-8}$
5.0	7.73	1.359	4.29	$7.3 \cdot 10^{-8}$
10.0	8.03	2.329	3.39	$3.8 \cdot 10^{-8}$
15.0	8.37	3.276	2.30	$1.3 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.13. Parámetros del ajuste polinómico obtenido para la expansión térmica isobárica (α_p / K^{-1}) del ciclohexano a varias presiones, según la ecuación 4.19 (Continuación).

p/MPa	C_0	$10^3 \cdot C_1$	$10^5 \cdot C_2$	rms
20.0	8.33	3.610	1.81	$7.0 \cdot 10^{-9}$
30.0	7.93	3.710	1.80	$6.9 \cdot 10^{-9}$
40.0	9.02	3.522	0.12	$3.1 \cdot 10^{-14}$

4.3.2.2 Compresibilidad Isotérmica

Tabla 4.14. Compresibilidad isotérmica ($10^4 \cdot \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$) del ciclohexano calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	10.60	11.38	12.29	13.37	14.68
1.0	10.50	11.26	12.16	13.22	14.50
2.0	10.40	11.14	12.02	13.05	14.30
5.0	10.09	10.79	11.61	12.58	13.73
10.0	9.62	10.26	11.00	11.86	12.88
15.0	9.20	9.78	10.45	11.23	12.13
20.0	8.81	9.35	9.96	10.66	11.48
30.0		8.59	9.10	9.69	10.36
40.0		7.95	8.39	8.89	9.45

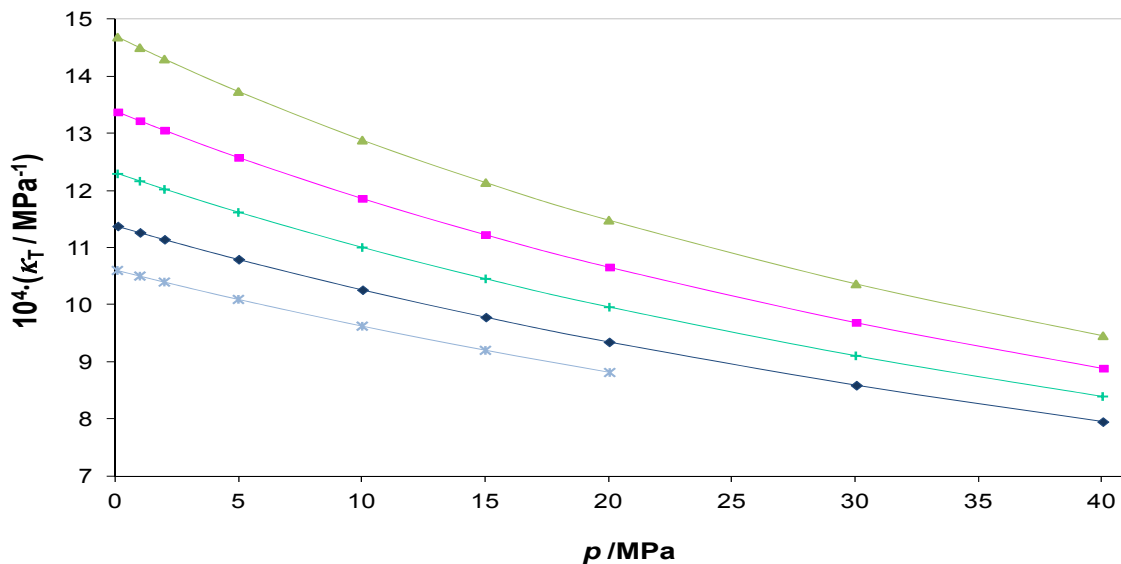


Figura 4.24. Compresibilidad isotérmica del ciclohexano obtenido a partir de la densimetría a varias presiones a las temperaturas: (*) 293.15 K, (◆) 303.15 K, (+) 313.15 K, (■) 323.15 K y (▲) 333.15 K.

4.3.2.3 Presión interna

Tabla 4.15. Presión interna (π / MPa) del ciclohexano calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	332.6	323.4	316.2	310.5	305.6
1.0	332.9	323.6	316.1	310.3	305.5
2.0	333.3	323.9	316.4	310.5	305.6
5.0	334.7	325.0	317.2	311.0	305.9
10.0	336.7	326.6	318.3	311.7	306.0
15.0	338.4	327.9	319.2	312.2	306.1
20.0	340.1	329.2	320.1	312.7	305.9
30.0		331.5	321.5	313.0	305.2
40.0		333.0	322.3	312.8	303.8

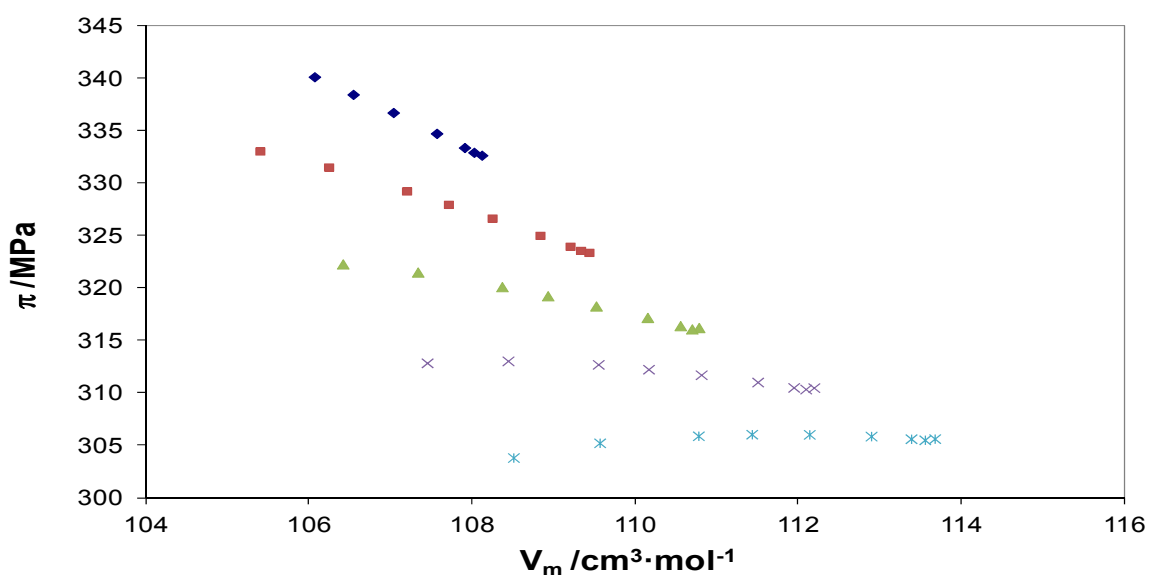


Figura 4.25. Presión interna del ciclohexano obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (◆) 293.15 K, (■) 303.15 K, (▲) 313.15 K, (×) 323.15 K y (✱) 333.15 K.

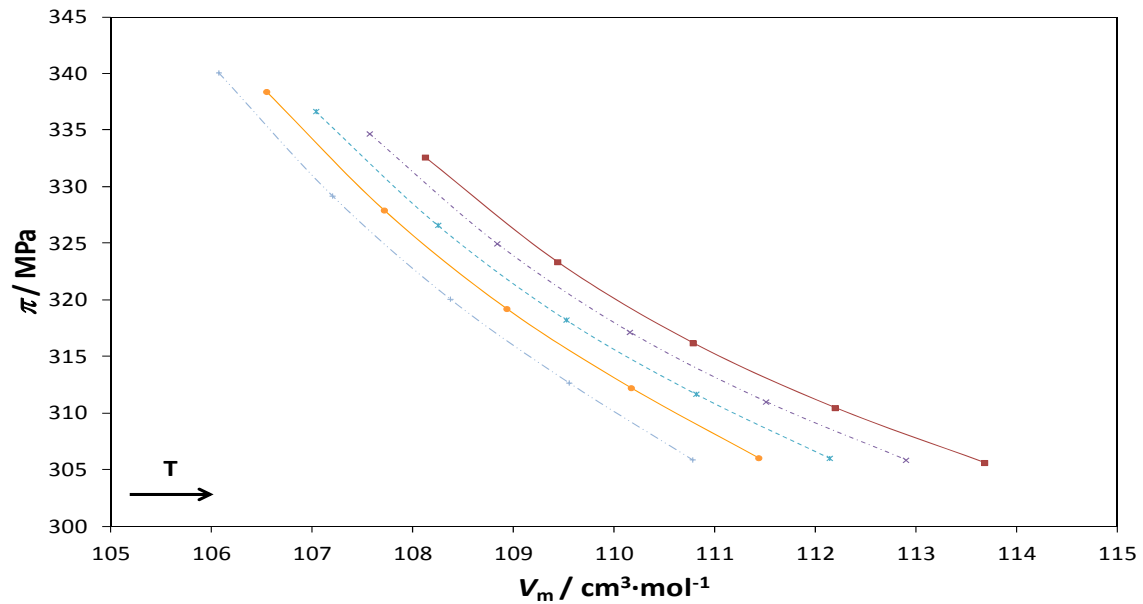


Figura 4.26. Presión interna del ciclohexano obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las presiones:(■) 0.1 MPa, (×) 5 MPa, (✱) 10 MPa, (●) 15 MPa y (+) 20 MPa.

4.3.3. 1-Hexeno

4.3.3.1 Expansión Térmica Isobárica

Tabla 4.16. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / K^{-1}$) del 1-hexeno calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
0.1	13.1	13.9	14.7	15.7
1.0	13.0	13.7	14.6	15.5
2.0	12.8	13.6	14.4	15.3
5.0	12.6	13.2	13.9	14.7
10.0	12.1	12.6	13.2	13.8
15.0	11.6	12.1	12.5	13.0
20.0	11.2	11.6	11.9	12.3
30.0	10.5	10.7	10.9	11.1
40.0	9.9	10.0	10.2	10.3
50.0	9.5	9.5	9.6	9.7
60.0	9.2	9.2	9.3	9.3
70.0	9.0	9.1	9.1	9.2

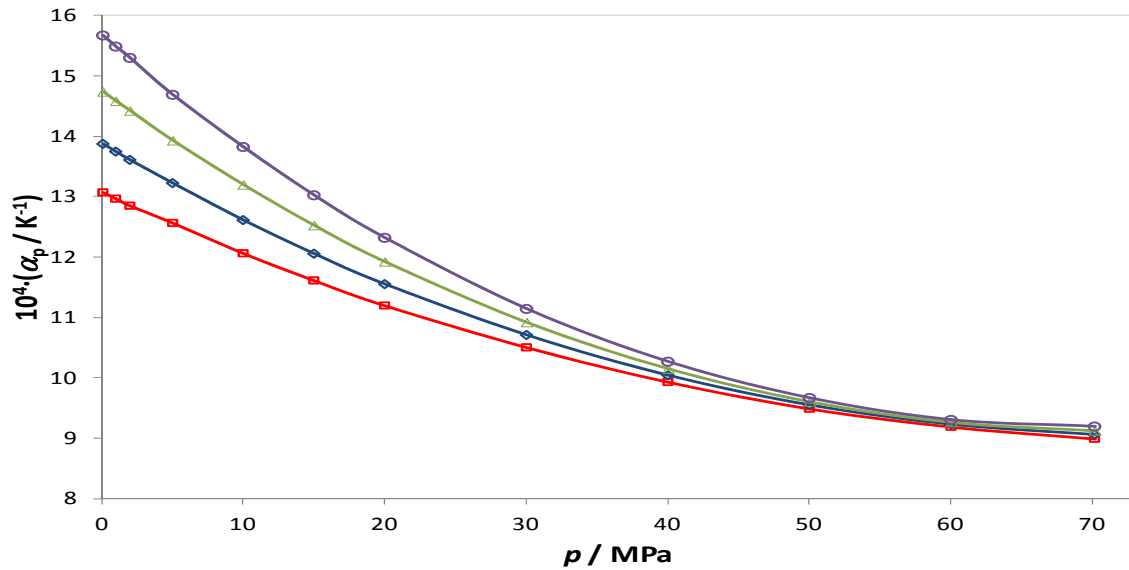


Figura 4.27. Expansión térmica isobárica del 1-hexeno obtenido a partir de la densimetría en función de la presión a las temperaturas: (□) 273.15 K, (◇) 293.15 K, (△) 313.15 K y (○) 333.15 K.

Tabla 4.17. Parámetros del ajuste polinómico obtenido para la expansión térmica isobárica (α_p / K^{-1}) del 1-hexeno a varias presiones, según la ecuación 4.19.

p/MPa	C_0	$10^3 \cdot C_1$	$10^6 \cdot C_2$	rms
1.0	8.33	-3.480	74.9	$2.6 \cdot 10^{-6}$
2.0	8.26	-2.850	71.9	$2.4 \cdot 10^{-6}$
5.0	8.32	-0.709	59.5	$1.4 \cdot 10^{-6}$
10.0	8.24	1.428	46.0	$7.0 \cdot 10^{-7}$
15.0	8.29	2.870	34.0	$3.1 \cdot 10^{-7}$
20.0	8.35	3.650	24.8	$1.3 \cdot 10^{-7}$
30.0	8.60	4.010	10.8	$1.4 \cdot 10^{-8}$
40.0	8.71	3.580	3.3	$4.8 \cdot 10^{-10}$
50.0	8.68	3.040	-0.2	$1.4 \cdot 10^{-10}$
60.0	8.55	2.700	-1.3	$4.0 \cdot 10^{-10}$
70.0	8.15	2.860	0.8	$5.5 \cdot 10^{-13}$

4.3.3.2 Compresibilidad Isotérmica

Tabla 4.18. Compresibilidad isotérmica ($10^4 \cdot \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$) del 1-hexeno calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
0.1	13.30	16.03	19.56	24.16
1.0	13.14	15.79	19.21	23.63
2.0	12.97	15.54	18.84	23.08
5.0	12.47	14.84	17.82	21.56
10.0	11.74	13.81	16.36	19.47
15.0	11.08	12.92	15.12	17.75
20.0	10.50	12.14	14.07	16.33
30.0	9.51	10.84	12.37	14.09
40.0	8.70	9.81	11.05	12.42
50.0	8.02	8.96	10.00	11.12

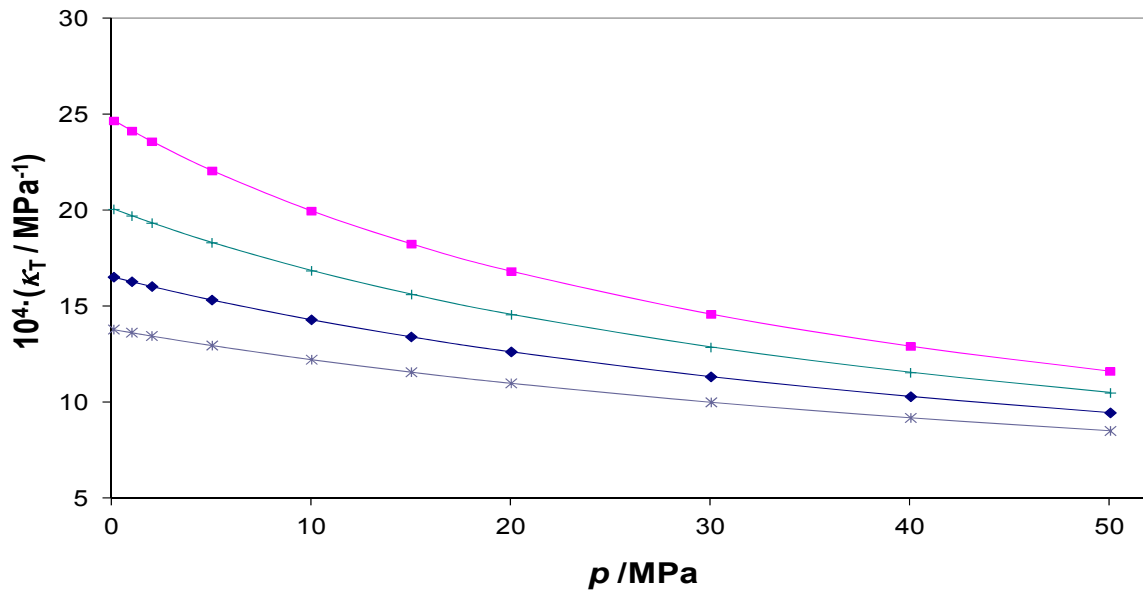


Figura 4.28. Compresibilidad isotérmica del 1-hexeno obtenido a partir de la densimetría a varias presiones a las temperaturas: (*) 273.15 K, (◆) 293.15 K, (+) 313.15 K, (■) 333.15 K y (▲) 333.15 K.

4.3.3.3 Presión interna

Tabla 4.19. Presión interna (π / MPa) del 1-hexeno calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p /MPa	T /K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
0.1	274.6	254.9	237.0	220.8
1.0	274.5	255.2	237.5	221.5
2.0	274.8	255.5	238.0	222.4
5.0	275.7	256.6	239.5	224.9
10.0	276.9	258.1	241.8	228.5
15.0	278.0	259.5	243.8	231.9
20.0	278.9	260.6	245.6	235.0
30.0	280.5	262.6	248.8	240.6
40.0	281.7	264.1	251.3	245.3
50.0	282.5	265.2	253.3	249.3

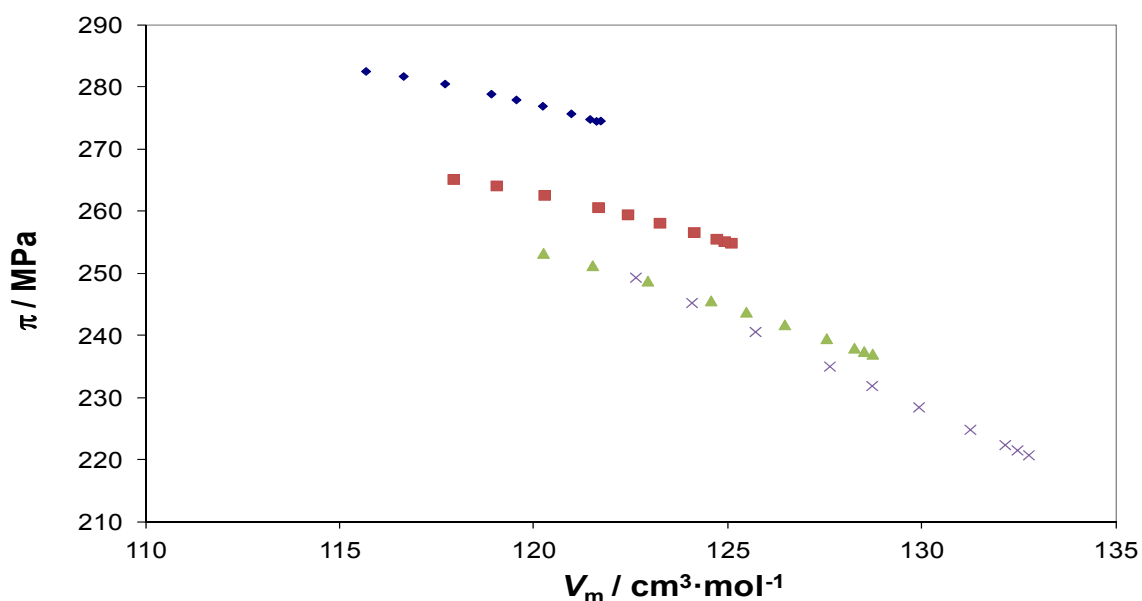


Figura 4.29. Presión interna del 1-hexeno obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (♦) 273.15 K, (■) 283.15 K, (▲) 293.15 K, (×) 303.15 K, (✱) 313.15 K, (●) 323.15 K y (+) 333.15 K.

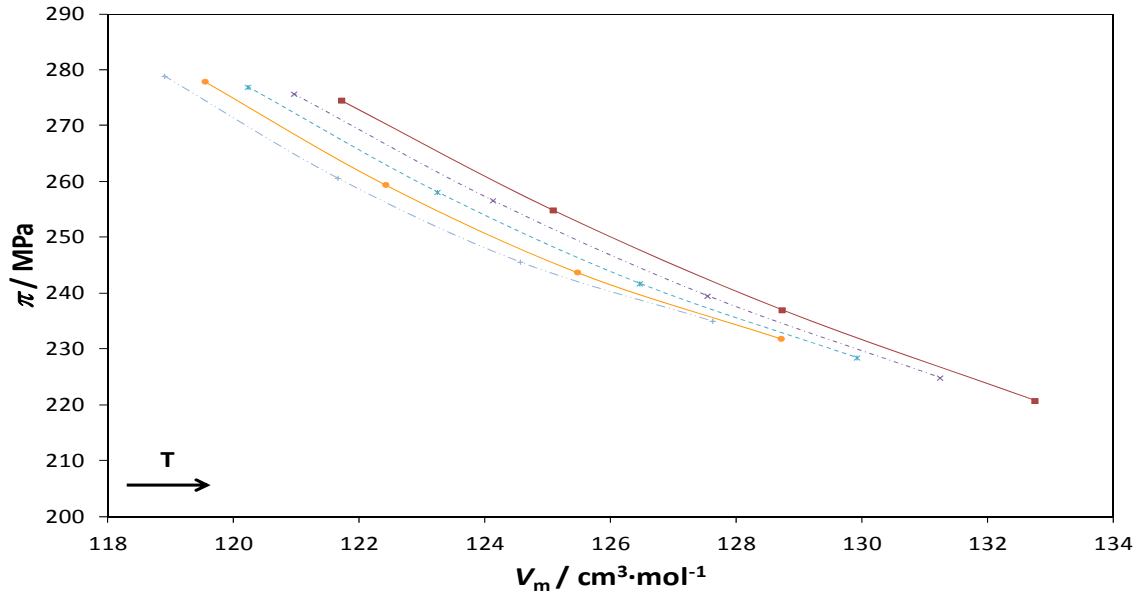


Figura 4.30. Presión interna del 1-hexeno obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las presiones:(■) 0.1 MPa, (×) 5 MPa, (*) 10 MPa, (●) 15 MPa y (+) 20 MPa.

4.3.4. 2,2,4 Trimetilpentano (Iso-octano)

4.3.4.1 Expansión Térmica Isobárica

Tabla 4.20. Coeficiente de expansión térmico isobárico ($10^4 \cdot \alpha_p / K^{-1}$) del iso-octano calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T / K			
	273.15	283.15	293.15	303.15
0.1	10.0	10.6	11.2	11.8
1.0	9.3	10.1	10.9	11.7
2.0	9.2	10.0	10.8	11.6
5.0	9.0	9.8	10.6	11.4
10.0	8.7	9.4	10.2	10.9
15.0	8.4	9.1	9.8	10.6
20.0	8.1	8.8	9.5	10.2
30.0	7.6	8.2	8.9	9.5
40.0	7.1	7.7	8.3	8.9
50.0	6.7	7.2	7.8	8.4
60.0	6.3	6.8	7.3	7.9
70.0	6.0	6.5	7.0	7.5
80.0	5.7	6.2	6.7	7.1
90.0	5.5	5.9	6.4	6.8
100.0	5.3	5.8	6.2	6.6
110.0	5.2	5.6	6.0	6.4
120.0	5.0	5.4	5.8	6.2
130.0	5.0	5.4	5.8	6.2
140.0	5.0	5.4	5.8	6.2

Tabla 4.20. Coeficiente de expansión térmico isobárico ($10^4 \cdot \alpha_p / \text{K}^{-1}$) del iso-octano calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p (Continuación).

p/MPa	T/K		
	313.15	323.15	333.15
0.1	12.4	13.0	13.7
1.0	12.6	13.4	14.3
2.0	12.5	13.3	14.2
5.0	12.2	13.0	13.9
10.0	11.7	12.5	13.4
15.0	11.3	12.1	12.9
20.0	10.9	11.7	12.4
30.0	10.2	10.9	11.6
40.0	9.5	10.1	10.8
50.0	8.9	9.5	10.1
60.0	8.4	9.0	9.5
70.0	8.0	8.5	9.0
80.0	7.6	8.1	8.6
90.0	7.3	7.8	8.3
100.0	7.1	7.5	8.0
110.0	6.9	7.3	7.8
120.0	6.7	7.1	7.5
130.0	6.6	7.0	7.5
140.0	6.6	7.0	7.4

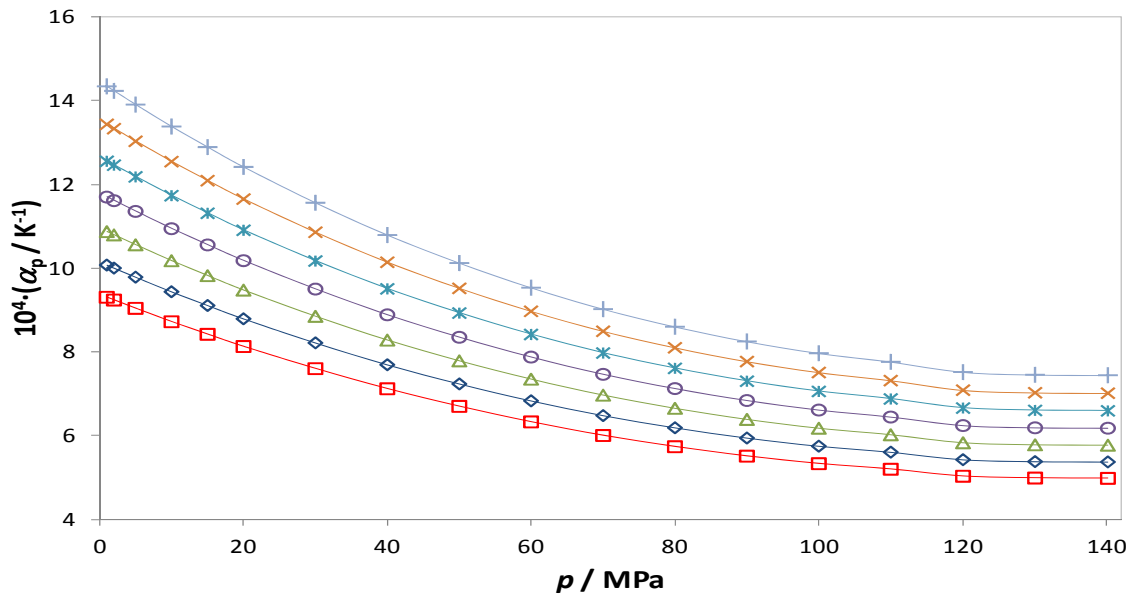


Figura 4.31. Expansión térmica isobárica del iso-Octano obtenido a partir de la densimetría en función de la presión a las temperaturas: (\square) 273.15 K, (\diamond) 283.15 K, (\triangle) 293.15 K, (\circ) 303.15 K, (\times) 313.15 K, (\times) 323.15 K y ($+$) 333.15 K.

Tabla 4.21. Parámetros del ajuste polinómico obtenido para la expansión térmica isobárica (α_p / K^{-1}) del iso-octano a varias presiones, según la ecuación 4.19.

p/MPa	C_0	$10^3 \cdot C_1$	$10^5 \cdot C_2$	$10^6 \cdot \text{rms}$	p/MPa	C_0	$10^3 \cdot C_1$	$10^5 \cdot C_2$	$10^6 \cdot \text{rms}$
1.0	-0.91	-0.77	14.0	45	60.0	-2.73	16.6	6.1	6.5
2.0	-0.98	-0.18	13.8	44	70.0	-2.79	17.4	5.4	5.1
5.0	-1.17	1.55	13.1	39	80.0	-2.82	17.8	4.9	4.1
10.0	-1.46	4.14	12.1	33	90.0	-2.83	18.2	4.5	3.4
15.0	-1.70	6.36	11.2	27	100.0	-2.84	18.4	4.2	2.9
20.0	-1.92	8.33	10.4	23	110.0	-2.83	18.5	4.0	2.5
30.0	-2.24	11.44	9.0	16	120.0	-2.87	18.6	3.8	2.2
40.0	-2.48	13.80	7.8	12	130.0	-2.87	18.7	3.7	2.1
50.0	-2.63	15.36	6.9	8.6	140.0	-2.87	18.7	3.7	2.1

4.3.4.2 Compresibilidad Isotérmica

Tabla 4.22. Compresibilidad isotérmica ($10^4 \cdot \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$) del iso-octano calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K			
	273.15	283.15	293.15	303.15
0.1	12.04	13.12	14.32	15.65
1.0	11.90	12.96	14.13	15.42
2.0	11.75	12.78	13.92	15.17
5.0	11.32	12.28	13.32	14.47
10.0	10.68	11.52	12.44	13.43
15.0	10.11	10.86	11.67	12.55
20.0	9.60	10.28	11.00	11.77
30.0	8.72	9.28	9.88	10.50
40.0	8.00	8.47	8.97	9.48
50.0	7.40	7.80	8.22	8.64
60.0	6.88	7.23	7.59	7.95
70.0	6.43	6.74	7.05	7.37
80.0	6.05	6.32	6.59	6.87
90.0	5.70	5.95	6.19	6.44
100.0	5.40	5.62	5.84	6.06
110.0	5.13	5.32	5.53	5.73
120.0	4.88	5.06	5.24	5.42
130.0	4.66	4.83	4.99	5.16
140.0	4.46	4.61	4.76	4.92

Tabla 4.22. Compresibilidad isotérmica ($10^4 \cdot \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$) del iso-octano calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p (Continuación).

p/MPa	T/K		
	313.15	323.15	333.15
0.1	17.11	18.71	20.71
1.0	16.83	18.37	20.03
2.0	16.54	18.02	19.61
5.0	15.71	17.04	18.45
10.0	14.49	15.63	16.81
15.0	13.47	14.44	15.45
20.0	12.58	13.43	14.30
30.0	11.14	11.80	12.47
40.0	10.00	10.54	11.07
50.0	9.09	9.53	9.97
60.0	8.33	8.71	9.08
70.0	7.69	8.01	8.34
80.0	7.16	7.44	7.71
90.0	6.69	6.94	7.18
100.0	6.28	6.50	6.72
110.0	5.93	6.12	6.32
120.0	5.61	5.78	5.96
130.0	5.32	5.49	5.65
140.0	5.07	5.22	5.36

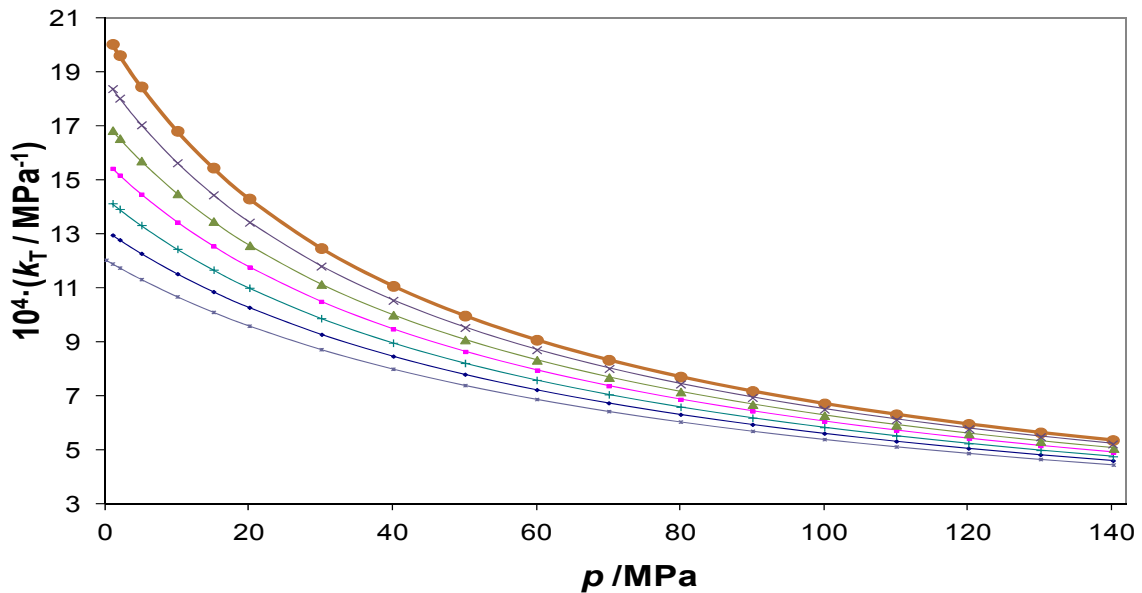


Figura 4.32. Compresibilidad isotérmica del iso-octano obtenido a partir de la densimetría a varias presiones a las temperaturas: (×) 273.15 K, (◆) 283.15 K, (+) 293.15 K, (■) 303.15 K, (▲) 313.15 K, (×) 323.15 K y (●) 333.15 K.

4.3.4.3 Presión interna

Tabla 4.23. Presión interna (π / MPa) del iso-octano calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p /MPa	T /K			
	273.15	283.15	293.15	303.15
0.1	252.0	247.3	241.6	235.1
1.0	251.9	247.2	241.6	235.2
2.0	251.9	247.3	241.8	235.6
5.0	250.7	247.4	242.2	236.3
10.0	250.2	247.4	242.7	237.3
15.0	249.6	247.2	243.0	238.2
20.0	248.9	246.9	243.2	238.9
30.0	247.5	246.0	243.1	239.9
40.0	245.6	244.9	242.8	240.6
50.0	243.1	243.3	242.1	240.8
60.0	240.4	241.4	241.1	240.7
70.0	237.7	239.4	239.8	240.3
80.0	234.7	237.1	238.2	239.6
90.0	231.5	234.6	236.4	238.6
100.0	228.1	231.8	234.4	237.3
110.0	224.5	228.9	232.2	235.9
120.0	220.9	225.8	229.8	234.3
130.0	217.0	222.6	227.1	232.4
140.0	213.0	219.1	224.4	230.4
	313.15	323.15	333.15	
0.1	228.0	220.5	210.3	
1.0	228.3	221.1	213.8	
2.0	228.8	221.7	214.6	
5.0	229.9	223.3	216.9	
10.0	231.7	225.8	220.4	
15.0	233.2	228.2	223.8	
20.0	234.5	230.3	226.9	
30.0	236.8	234.2	232.6	
40.0	238.6	237.4	237.7	
50.0	239.9	240.0	242.1	
60.0	240.9	242.6	246.1	
70.0	241.6	244.3	249.6	
80.0	242.0	245.9	252.9	
90.0	241.8	247.1	255.7	
100.0	241.6	248.1	258.4	
110.0	241.2	248.9	260.8	
120.0	240.4	249.4	262.8	
130.0	239.5	249.6	264.6	
140.0	238.4	249.8	266.2	

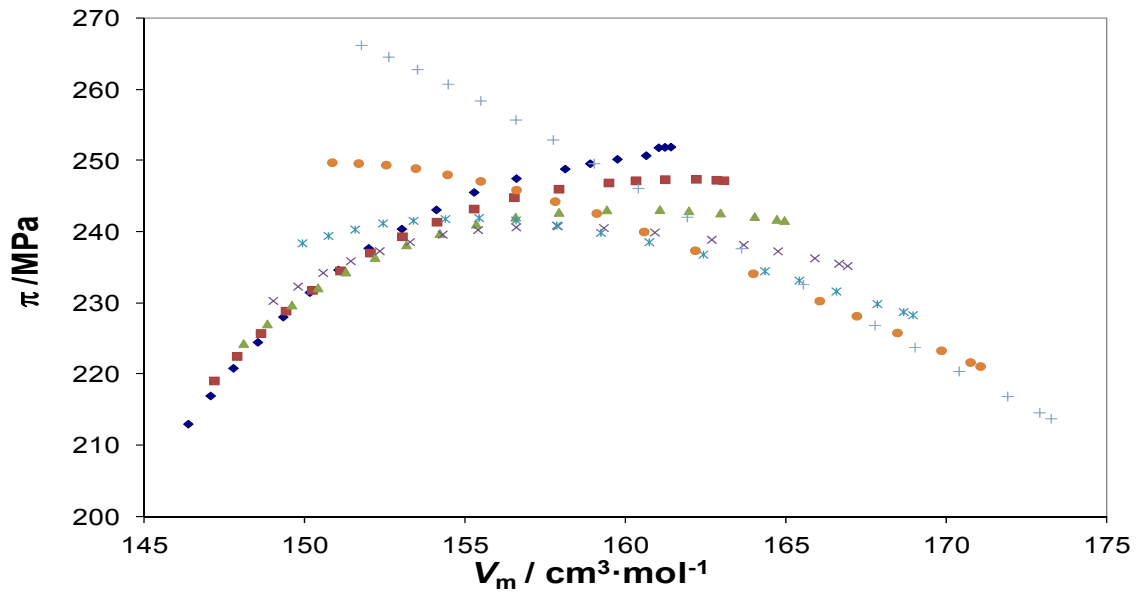


Figura 4.33. Presión interna del iso-octano obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (◆) 273.15 K, (■) 283.15 K, (▲) 293.15 K, (×) 303.15 K, (*) 313.15 K, (●) 323.15 K y (+) 333.15 K.

En la Figura 4.33 se grafican todas las temperaturas a las que se sometió la muestra de iso-octano. Considerando que se observan varios comportamientos a lo largo que la temperatura varía, se procede a detallar el comportamiento de la presión interna estudiando estas isotermas de modo separado.

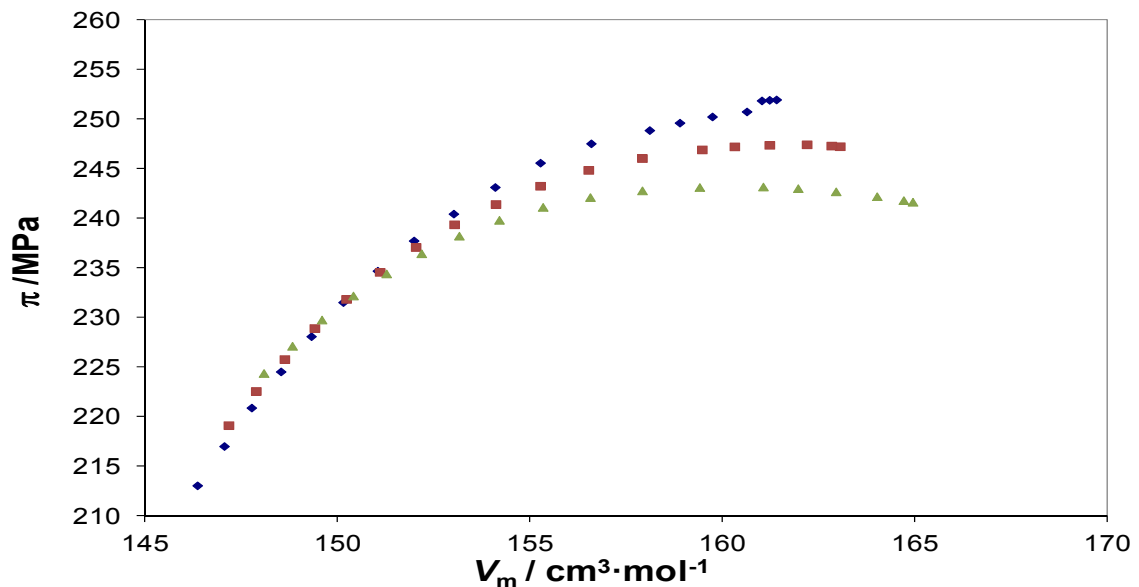


Figura 4.34. Presión interna del iso-octano obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (◆) 273.15 K, (■) 283.15 K y (▲) 293.15 K.

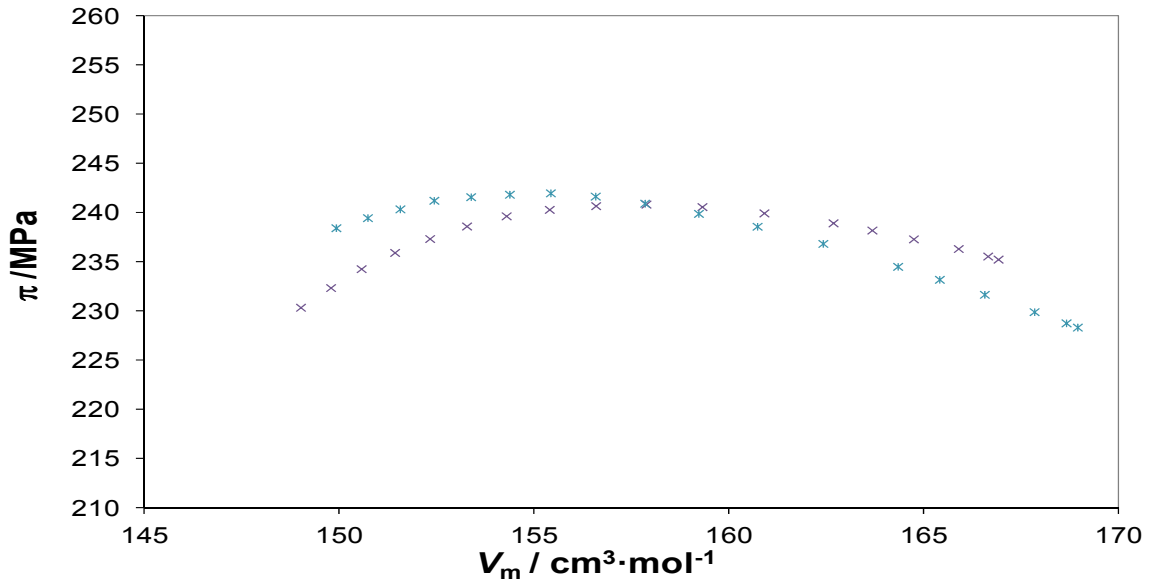


Figura 4.35. Presión interna del iso-octano obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (x) 303.15 K y (*) 313.15 K.

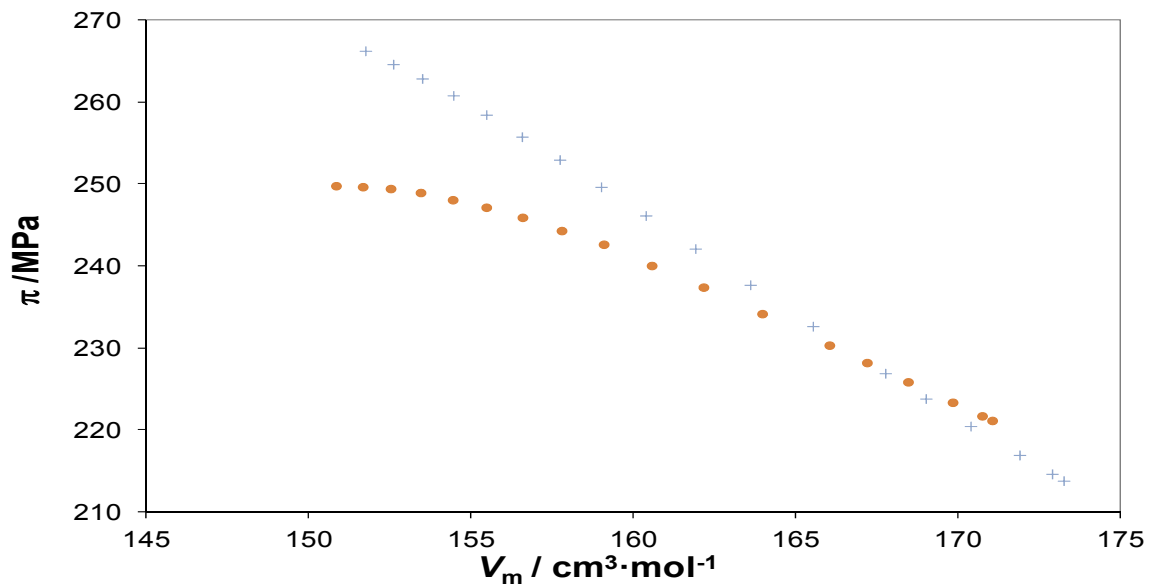


Figura 4.36. Presión interna del iso-octano obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (●) 323.15 K y (+) 333.15 K.

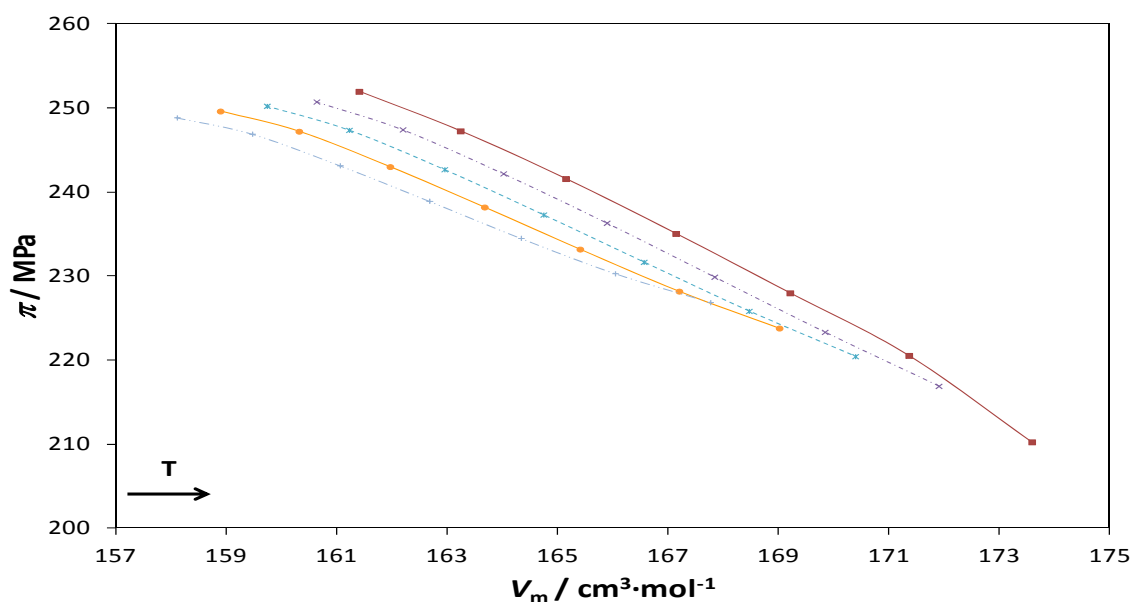


Figura 4.37. Presión interna del iso-octano obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las presiones: (■) 0.1 MPa, (×) 5 MPa, (*) 10 MPa, (●) 15 MPa y (+) 20 MPa.

4.3.5. 1,2,4 trimetilbenceno (Pseudocumeno)

4.3.5.1 Expansión Térmica Isobárica

Tabla 4.24. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / \text{K}^{-1}$) del pseudocumeno calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K		
	273.15	283.15	293.15
0.1	9.1	9.2	9.2
1.0	8.7	8.8	8.9
2.0	8.7	8.8	8.8
5.0	8.6	8.6	8.7
10.0	8.4	8.4	8.5
15.0	8.2	8.2	8.3
20.0	8.0	8.1	8.1
30.0	7.7	7.7	7.8
40.0	7.3	7.4	7.4
50.0	7.0	7.1	7.1
60.0	6.8	6.8	6.9
70.0	6.6	6.6	6.6
80.0	6.3	6.4	6.4
90.0	6.2	6.2	6.2
100.0	6.0	6.0	6.1
110.0	5.9	5.9	5.9
120.0	5.7	5.8	5.8
130.0	5.7	5.7	5.7
140.0	5.6	5.6	5.6

Tabla 4.24. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / \text{K}^{-1}$) del pseudocemento calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p (Continuación).

p/MPa	T/K		
	303.15	313.15	323.15
0.1	9.3	9.4	9.5
1.0	9.0	9.0	9.1
2.0	8.9	9.0	9.1
5.0	8.8	8.9	8.9
10.0	8.6	8.7	8.7
15.0	8.4	8.5	8.5
20.0	8.2	8.3	8.3
30.0	7.8	7.9	8.0
40.0	7.5	7.6	7.6
50.0	7.2	7.3	7.3
60.0	6.9	7.0	7.0
70.0	6.7	6.7	6.8
80.0	6.5	6.5	6.6
90.0	6.3	6.3	6.4
100.0	6.1	6.1	6.2
110.0	6.0	6.0	6.0
120.0	5.8	5.9	5.9
130.0	5.8	5.8	5.8
140.0	5.7	5.7	5.7
	333.15	343.15	353.15
0.1	9.6	9.7	9.8
1.0	9.2	9.3	9.4
2.0	9.2	9.2	9.3
5.0	9.0	9.1	9.2
10.0	8.8	8.9	9.0
15.0	8.6	8.7	8.7
20.0	8.4	8.5	8.5
30.0	8.0	8.1	8.2
40.0	7.7	7.7	7.8
50.0	7.4	7.4	7.5
60.0	7.1	7.1	7.2
70.0	6.8	6.9	6.9
80.0	6.6	6.6	6.7
90.0	6.4	6.4	6.5
100.0	6.2	6.3	6.3
110.0	6.1	6.1	6.1
120.0	6.0	6.0	6.0
130.0	5.9	5.9	5.9
140.0	5.8	5.8	5.8

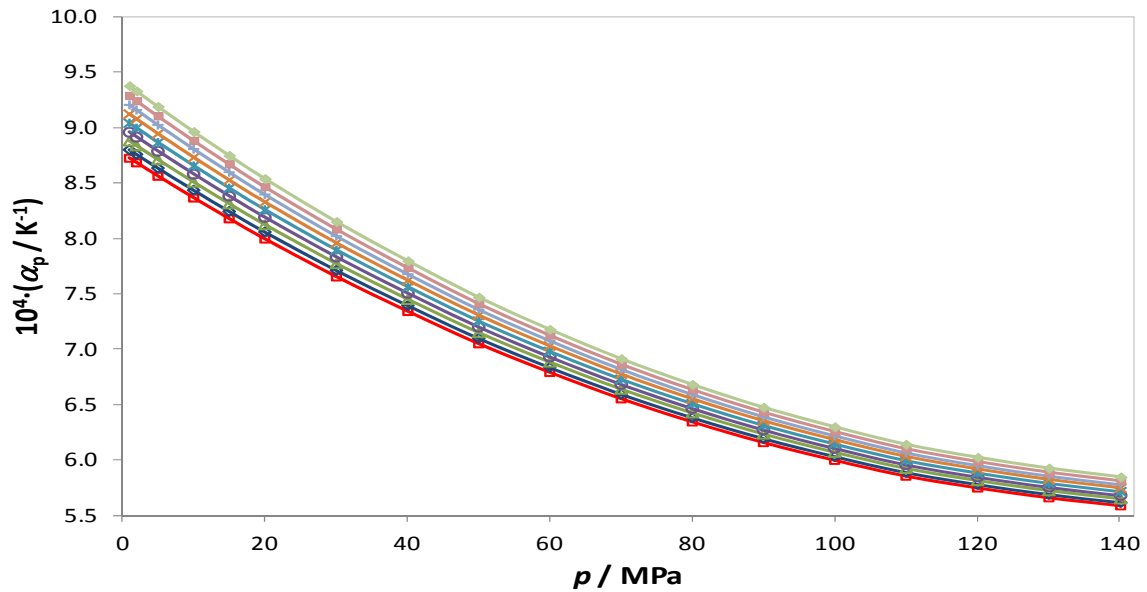


Figura 4.38. Expansión térmica isobárica del pseudocumeno obtenido a partir de la densimetría en función de la presión a las temperaturas: (□) 273.15 K, (◇) 283.15 K, (△) 293.15 K, (○) 303.15 K, (×) 313.15 K, (✕) 323.15 K, (+) 333.15 K, (■) 343.15 K y (◆) 353.15 K.

Tabla 4.25. Parámetros del ajuste polinómico obtenido para la expansión térmica isobárica (α_p / K^{-1}) del pseudocumeno a varias presiones, según la ecuación 4.19.

p/MPa	C_0	$10^3 \cdot C_1$	$10^6 \cdot C_2$	$10^{10} \cdot \text{rms}$	p/MPa	C_0	$10^3 \cdot C_1$	$10^6 \cdot C_2$	$10^{10} \cdot \text{rms}$
1.0	7.18	3.67	7.19	90	60.0	5.78	2.79	3.33	11.5
2.0	7.16	3.65	7.09	86	70.0	5.60	2.66	2.99	8.6
5.0	7.07	3.61	6.79	77	80.0	5.45	2.54	2.70	6.6
10.0	6.93	3.53	6.32	64	90.0	5.31	2.44	2.47	5.2
15.0	6.79	3.46	5.89	53	100.0	5.18	2.35	2.28	4.2
20.0	6.66	3.38	5.50	44	110.0	5.08	2.27	2.12	3.4
30.0	6.41	3.22	4.81	31	120.0	4.99	2.21	2.00	3.0
40.0	6.19	3.07	4.23	22	130.0	4.93	2.16	1.91	2.6
50.0	5.97	2.92	3.73	16	140.0	4.87	2.12	1.83	2.3

4.3.5.2 Compresibilidad Isotérmica

Tabla 4.26. Compresibilidad isotérmica ($10^4 \cdot \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$) del pseudocumeno calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K		
	273.15	283.15	293.15
0.1	6.68	7.10	7.57
1.0	6.63	7.06	7.51
2.0	6.59	7.01	7.45
5.0	6.45	6.85	7.28
10.0	6.24	6.61	7.01
15.0	6.04	6.39	6.76
20.0	5.86	6.19	6.53
30.0	5.52	5.81	6.12
40.0	5.22	5.48	5.76
50.0	4.96	5.19	5.44
60.0	4.72	4.93	5.15
70.0	4.50	4.70	4.90
80.0	4.31	4.48	4.67
90.0	4.13	4.29	4.46
100.0	3.97	4.12	4.27
110.0	3.81	3.95	4.10
120.0	3.67	3.80	3.94
130.0	3.55	3.67	3.79
140.0	3.43	3.54	3.65
	303.15	313.15	323.15
0.1	8.06	8.60	9.18
1.0	8.00	8.53	9.10
2.0	7.94	8.46	9.01
5.0	7.74	8.24	8.76
10.0	7.44	7.89	8.38
15.0	7.16	7.58	8.02
20.0	6.90	7.29	7.71
30.0	6.44	6.78	7.14
40.0	6.04	6.34	6.65
50.0	5.69	5.96	6.23
60.0	5.38	5.61	5.86
70.0	5.10	5.32	5.54
80.0	4.86	5.05	5.25
90.0	4.63	4.81	4.99
100.0	4.43	4.59	4.75
110.0	4.24	4.39	4.54
120.0	4.07	4.21	4.35
130.0	3.91	4.04	4.17
140.0	3.77	3.89	4.01

Tabla 4.26. Compresibilidad isotérmica ($10^4 \cdot \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$) del pseudocemento calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p (Continuación).

p/MPa	T/K		
	333.15	343.15	353.15
0.1	9.80	10.47	11.17
1.0	9.71	10.36	11.06
2.0	9.61	10.25	10.93
5.0	9.33	9.93	10.56
10.0	8.89	9.44	10.01
15.0	8.50	8.99	9.51
20.0	8.14	8.59	9.07
30.0	7.51	7.89	8.29
40.0	6.97	7.31	7.65
50.0	6.51	6.80	7.10
60.0	6.10	6.37	6.62
70.0	5.76	5.99	6.22
80.0	5.45	5.65	5.86
90.0	5.17	5.35	5.54
100.0	4.92	5.09	5.25
110.0	4.69	4.84	5.00
120.0	4.49	4.63	4.77
130.0	4.30	4.43	4.56
140.0	4.13	4.25	4.36

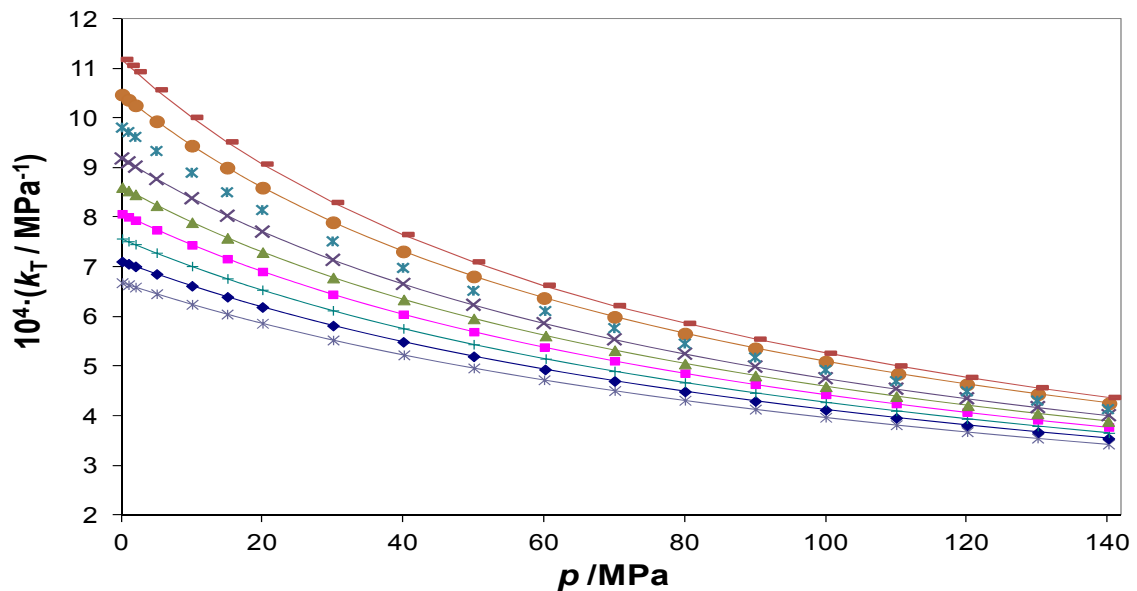


Figura 4.39. Compresibilidad isotérmica del pseudocemento obtenido a partir de la densimetría a varias presiones a las temperaturas: (*) 273.15 K, (◆) 283.15 K, (+) 293.15 K, (■) 303.15 K, (▲) 313.15 K, (×) 323.15 K, (*) 333.15 K, (●) 343.15 K y (-) 353.15 K.

4.3.5.3 Presión interna

Tabla 4.27. Presión interna (π / MPa) del pseudocemento calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p /MPa	T /K		
	273.15	283.15	293.15
0.1	390.9	377.4	363.5
1.0	390.6	377.4	363.4
2.0	390.7	377.5	363.5
5.0	391.0	377.8	363.6
10.0	391.4	378.0	363.8
15.0	391.6	378.2	363.8
20.0	391.8	378.3	363.9
30.0	392.1	378.4	363.8
40.0	392.2	378.3	363.5
50.0	392.1	378.1	363.0
60.0	391.8	377.5	362.3
70.0	391.6	377.1	361.5
80.0	391.1	376.6	360.7
90.0	390.5	375.8	359.7
100.0	389.9	374.8	358.4
110.0	389.2	373.8	357.1
120.0	388.3	372.9	355.9
130.0	387.5	371.6	354.3
140.0	386.3	370.2	352.8
	303.15	313.15	323.15
0.1	348.9	333.7	318.3
1.0	348.8	333.7	318.4
2.0	348.9	333.7	318.4
5.0	348.9	333.7	318.3
10.0	349.0	333.6	318.0
15.0	348.9	333.5	317.8
20.0	348.8	333.3	317.4
30.0	348.5	332.7	316.6
40.0	348.0	331.8	315.5
50.0	347.2	330.7	314.1
60.0	346.2	329.4	312.5
70.0	345.3	328.1	310.8
80.0	344.1	326.6	308.9
90.0	342.6	324.8	306.7
100.0	341.1	322.8	304.5
110.0	339.4	320.9	302.2
120.0	337.8	318.7	299.8
130.0	335.8	316.5	297.0
140.0	333.8	314.3	294.4

Tabla 4.27. Presión interna del pseudocumeno calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . (Continuación).

p/MPa	T/K		
	333.15	343.15	353.15
0.1	302.9	290.7	274.8
1.0	302.9	290.7	274.8
2.0	302.8	290.7	274.7
5.0	302.7	290.6	274.5
10.0	302.4	290.2	274.2
15.0	302.0	289.7	273.6
20.0	301.5	289.2	273.0
30.0	300.4	287.9	271.6
40.0	298.9	286.4	269.8
50.0	297.3	284.4	267.7
60.0	295.4	282.5	265.5
70.0	293.4	280.3	262.9
80.0	291.1	277.8	260.3
90.0	288.7	275.1	257.3
100.0	286.2	272.3	254.2
110.0	283.5	269.2	251.1
120.0	280.6	266.3	247.7
130.0	277.6	263.0	244.2
140.0	274.6	259.4	240.5

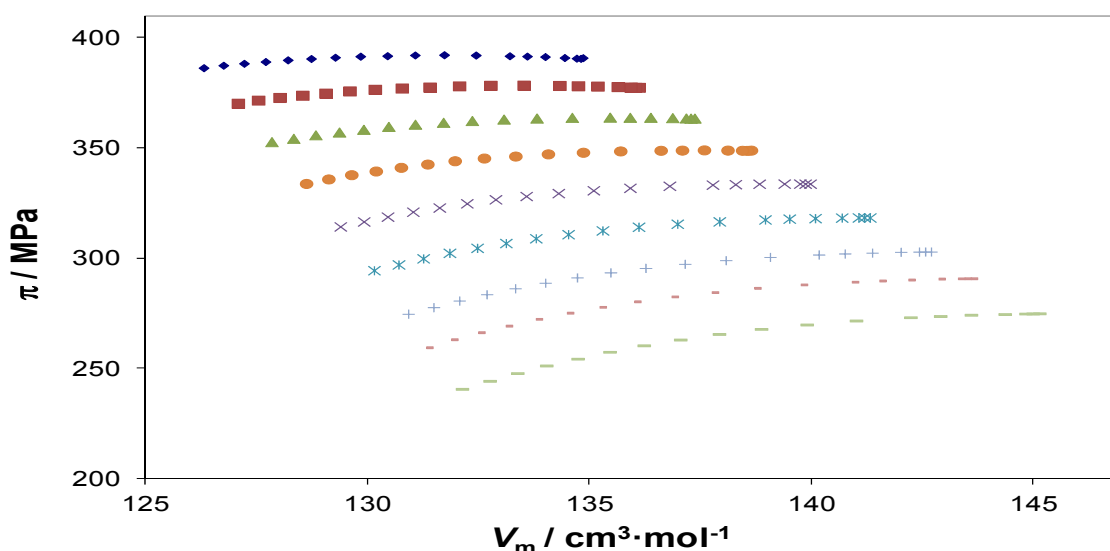


Figura 4.40. Presión interna del pseudocumeno obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (◆) 273.15 K, (■) 283.15 K, (▲) 293.15 K, (●) 303.15 K, (×) 313.15 K, (*) 323.15 K, (+) 333.15 K, (-) 343.15 K y (—) 353.15 K.

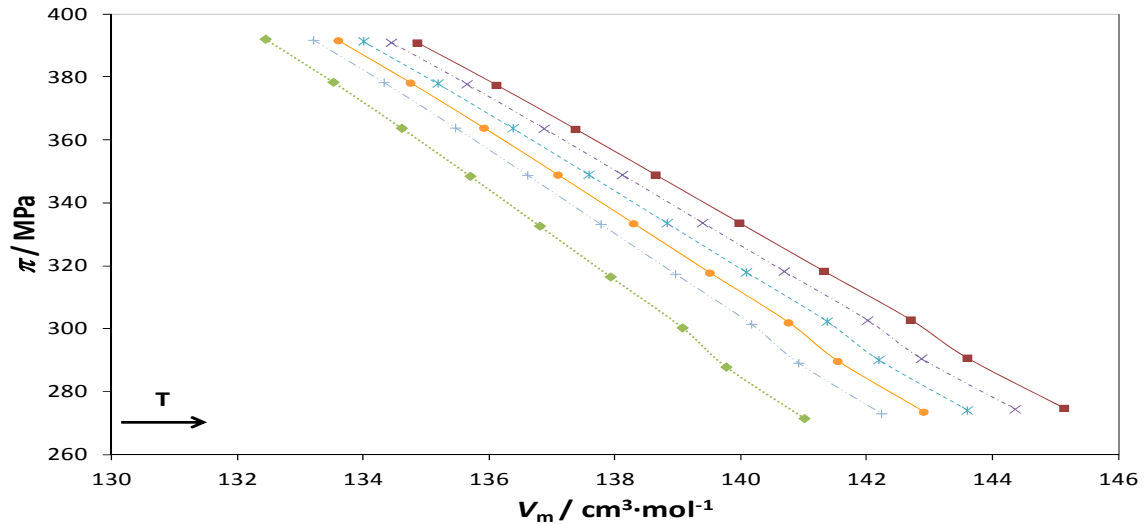


Figura 4.41. Presión interna del pseudocumeno obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las presiones: (■) 0.1 MPa, (×) 5 MPa, (×) 10 MPa, (●) 15 MPa y (+) 20 MPa.

4.3.6. 1-Butanol

4.3.6.1 Expansión Térmica Isobárica

Tabla 4.28. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / \text{K}^{-1}$) del 1-butanol determinada experimentalmente con el transitiómetro a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p / MPa	$T=273.15 \text{ K}$	p / MPa	$T=303.15 \text{ K}$	p / MPa	$T=333.15 \text{ K}$
169.993	5.8	169.603	5.8	169.838	6.0
149.582	6.0	149.192	6.1	149.536	6.2
129.594	6.3	129.303	6.3	129.583	6.5
109.568	6.5	109.406	6.7	109.647	6.8
89.595	6.8	89.671	7.0	89.699	7.3
69.711	7.2	69.906	7.3	69.942	7.6
54.735	7.7	54.677	7.8	54.767	8.1
39.739	8.1	39.720	8.2	39.782	8.6
24.710	8.6	24.706	8.8	24.990	9.3
9.804	9.3	9.861	9.4	9.875	10.3
p / MPa	$T=363.15 \text{ K}$	p / MPa	$T=393.15 \text{ K}$	p / MPa	$T=423.15 \text{ K}$
169.598	6.1	169.982	6.4	169.980	6.5
149.490	6.5	149.664	6.6	149.666	6.8
129.635	6.8	129.937	7.0	129.938	7.1
109.694	7.2	109.700	7.5	109.699	7.8
89.785	7.7	89.762	7.9	89.761	8.2
69.984	8.2	69.866	8.6	69.866	9.3
54.838	8.7	54.903	9.2	54.904	10.0
39.819	9.5	39.906	10.2	39.902	11.0
24.885	10.4	24.897	11.6	24.897	12.7
9.971	11.3	9.949	13.3	9.950	14.8

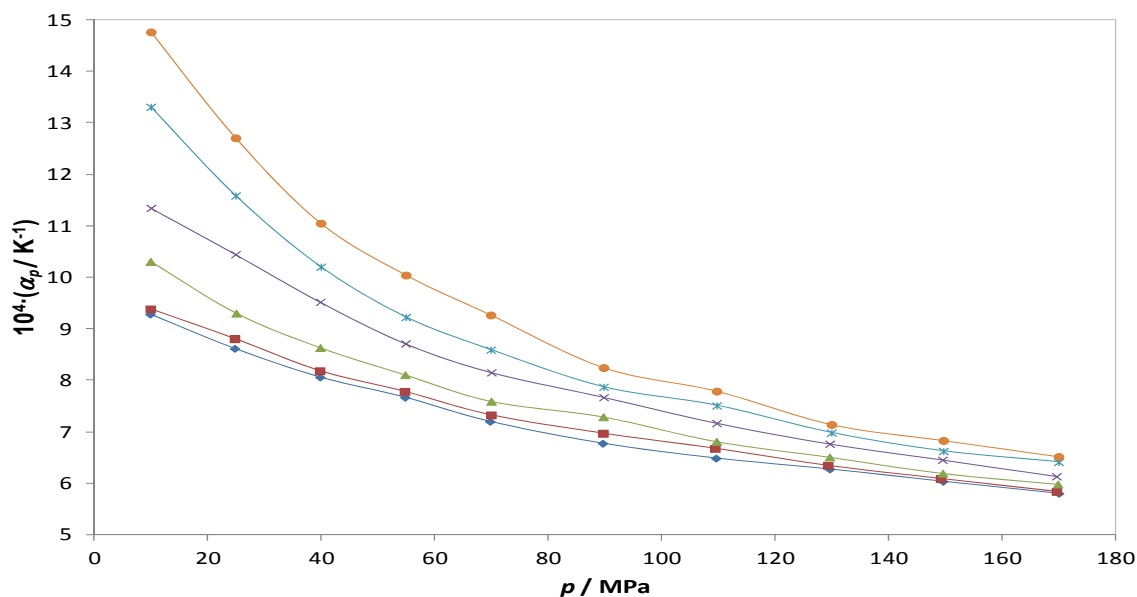


Figura 4.42. Datos experimentales obtenidos por transitometría de la expansión térmica isobárica del 1-butanol en función de la presión a las temperaturas: (♦) 273.15 K, (■) 303.15 K, (▲) 333.15 K, (×) 363.15 K, (*) 393.15 K y (●) 423.15 K.

Por otra parte, la expansión térmica isobárica también se determina usando la técnica de densimetría, Estos valores obtenidos, se muestran en la Tabla 4.29 y se grafican en la Figura 4.43.

Tabla 4.29. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / K^{-1}$) del 1-butanol calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K			
	273.15	283.15	293.15	303.15
1.0	8.8	9.1	9.3	9.6
2.0	8.8	9.0	9.3	9.5
5.0	8.7	8.9	9.2	9.4
10.0	8.5	8.7	8.9	9.2
15.0	8.4	8.5	8.7	8.9
20.0	8.2	8.4	8.5	8.7
30.0	7.9	8.1	8.2	8.3
40.0	7.6	7.8	7.9	8.0
50.0	7.4	7.4	7.6	7.7
60.0	7.1	7.2	7.3	7.4
70.0	6.9	6.9	7.0	7.1
80.0	6.7	6.7	6.8	6.8
90.0	6.5	6.5	6.6	6.6
100.0	6.3	6.4	6.4	6.4
110.0	6.2	6.2	6.2	6.3
120.0	6.0	6.0	6.1	6.1
130.0	5.9	5.9	6.0	6.0
140.0	5.8	5.8	5.9	5.9

Tabla 4.29. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / \text{K}^{-1}$) del 1-butanol calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p (Continuación).

p/MPa	T/K		
	313.15	323.15	333.15
1.0	9.8	10.1	10.3
2.0	9.8	10.0	10.2
5.0	9.6	9.8	10.1
10.0	9.4	9.6	9.8
15.0	9.1	9.3	9.5
20.0	8.9	9.1	9.3
30.0	8.5	8.6	8.8
40.0	8.1	8.2	8.3
50.0	7.8	7.9	8.0
60.0	7.5	7.5	7.6
70.0	7.2	7.2	7.3
80.0	6.9	7.0	7.0
90.0	6.7	6.7	6.8
100.0	6.5	6.5	6.5
110.0	6.3	6.3	6.4
120.0	6.1	6.2	6.2
130.0	6.0	6.0	6.1
140.0	5.9	5.9	5.9

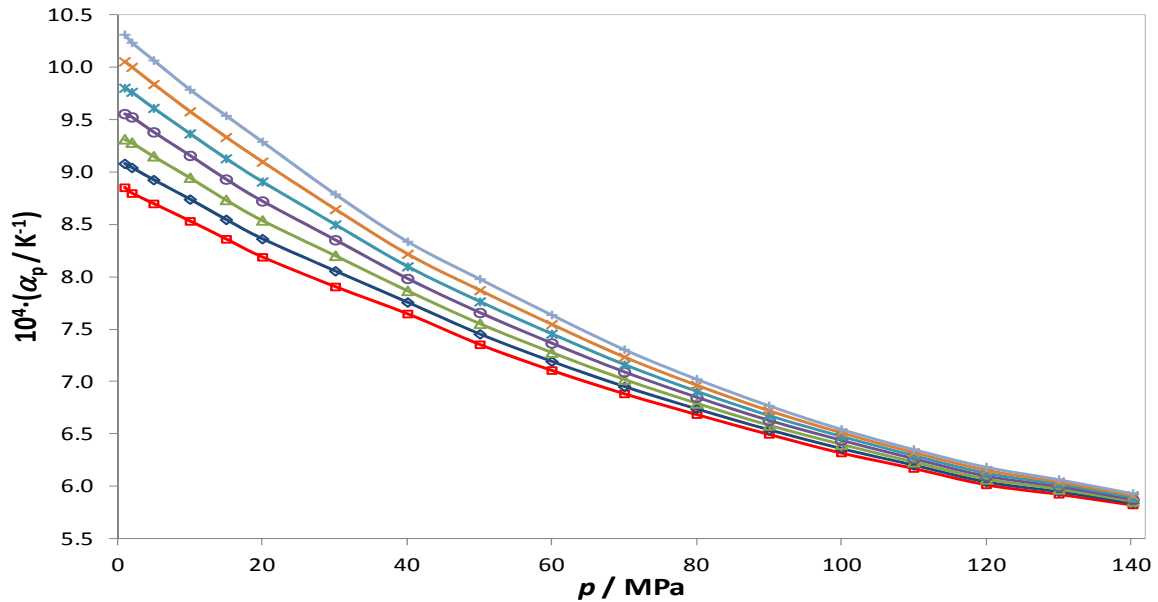


Figura 4.43. Expansión térmica isobárica del 1-butanol obtenido a partir de la densimetría en función de la presión a las temperaturas: (\square) 273.15 K, (\diamond) 283.15 K, (\triangle) 293.15 K, (\circ) 303.15 K, (\times) 313.15 K, (\times) 323.15 K y ($+$) 333.15 K.

Tabla 4.30. Parámetros del ajuste polinómico obtenido para la expansión térmica isobárica (α_p / K^{-1}) del 1-butanol a varias presiones, según la ecuación 4.19.

p/MPa	C_0	$10^3 \cdot C_1$	$10^6 \cdot C_2$	$10^6 \cdot \text{rms}$	p/MPa	C_0	$10^3 \cdot C_1$	$10^6 \cdot C_2$	$10^6 \cdot \text{rms}$
1.0	4.98	5.82	30.6	0.5	60.0	5.40	4.13	7.77	0.02
2.0	1.54	28.69	-7.8	120	70.0	5.48	3.55	5.75	0.06
5.0	2.60	21.90	1.5	590	80.0	5.93	0.40	8.65	17
10.0	3.09	19.08	3.1	400	90.0	5.89	0.27	7.06	14
15.0	4.96	6.53	2.2	1.3	100.0	4.78	7.13	-5.55	52
20.0	4.96	6.44	19.7	1.1	110.0	5.49	2.04	1.62	1.2
30.0	3.48	17.37	-4.4	330	120.0	5.79	-0.81	5.97	17
40.0	5.53	4.68	11.2	0.03	130.0	5.38	1.66	1.13	0.52
50.0	5.51	3.68	11.2	1.7	140.0	5.90	-2.06	6.41	410

4.3.6.2 Compresibilidad Isotérmica

Tabla 4.31. Compresibilidad isotérmica ($10^4 \cdot \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$) del 1-butanol calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T / K			
	273.15	283.15	293.15	303.15
0.1	7.94	8.43	8.97	9.55
1.0	7.88	8.37	8.89	9.46
2.0	7.82	8.30	8.81	9.37
5.0	7.64	8.09	8.58	9.11
10.0	7.35	7.76	8.22	8.70
15.0	7.08	7.47	7.88	8.33
20.0	6.83	7.19	7.58	7.99
30.0	6.39	6.71	7.04	7.39
40.0	6.00	6.28	6.57	6.88
50.0	5.66	5.91	6.17	6.44
60.0	5.36	5.58	5.82	6.06
70.0	5.09	5.29	5.50	5.72
80.0	4.85	5.03	5.22	5.42
90.0	4.63	4.80	4.97	5.15
100.0	4.43	4.58	4.74	4.90
110.0	4.25	4.39	4.53	4.68
120.0	4.08	4.21	4.35	4.48
130.0	3.93	4.05	4.17	4.30
140.0	3.78	3.89	4.01	4.13

Tabla 4.31. Compresibilidad isotérmica ($10^4 \cdot \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$) del 1-butanol calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p (Continuación).

p/MPa	T/K		
	313.15	323.15	333.15
0.1	10.18	10.87	11.62
1.0	10.08	10.76	11.50
2.0	9.98	10.64	11.36
5.0	9.68	10.30	10.98
10.0	9.22	9.79	10.39
15.0	8.81	9.32	9.87
20.0	8.43	8.89	9.40
30.0	7.77	8.16	8.59
40.0	7.21	7.55	7.90
50.0	6.73	7.03	7.34
60.0	6.31	6.57	6.84
70.0	5.94	6.17	6.42
80.0	5.62	5.83	6.04
90.0	5.33	5.52	5.71
100.0	5.07	5.24	5.42
110.0	4.84	4.99	5.15
120.0	4.62	4.77	4.91
130.0	4.43	4.56	4.70
140.0	4.24	4.37	4.49

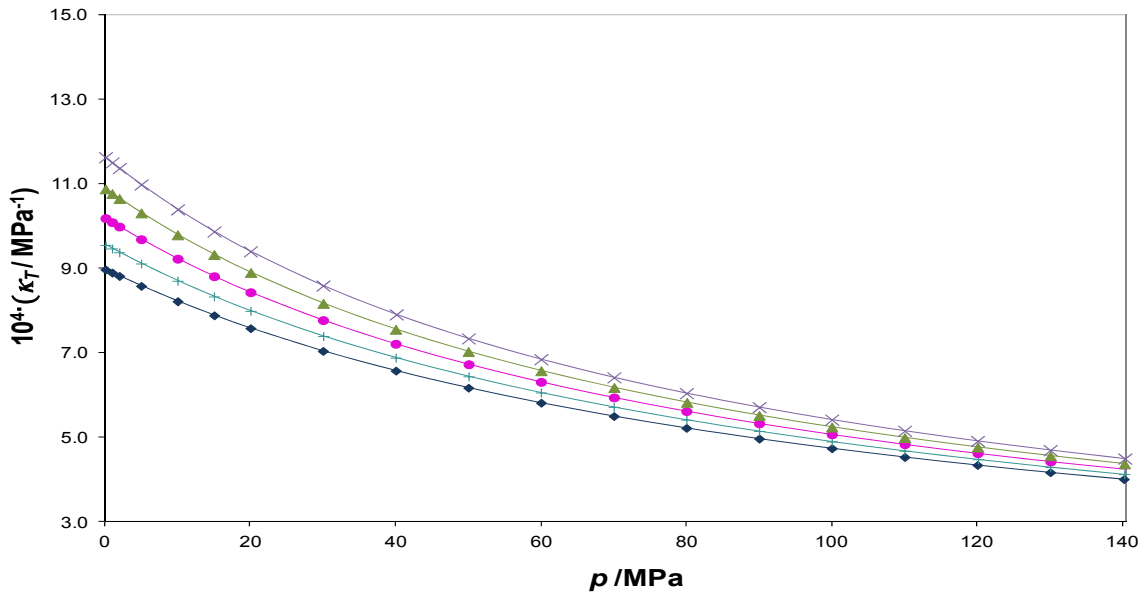


Figura 4.44. Compresibilidad isotérmica del 1-butanol obtenido a partir de la densimetría a varias presiones a las temperaturas: (◆) 293.15 K, (+) 303.15 K, (■) 313.15 K, (▲) 323.15 K y (×) 333.15 K.

4.3.6.3 Presión interna

Tabla 4.32. Presión interna (π / MPa) del 1-butanol calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p /MPa	T / K			
	273.15	283.15	293.15	303.15
0.1	309.1	307.8	306.6	305.6
1.0	309.0	307.7	306.6	305.6
2.0	309.0	307.7	306.6	305.7
5.0	308.8	307.7	306.8	306.0
10.0	308.4	307.5	306.8	306.4
15.0	307.9	307.3	306.8	306.8
20.0	307.3	306.9	306.7	307.0
30.0	306.0	306.0	306.3	307.3
40.0	304.8	305.0	305.8	307.3
50.0	303.0	303.6	304.9	306.9
60.0	301.2	302.2	303.9	306.6
70.0	299.3	300.7	302.8	306.0
80.0	297.1	298.9	301.5	305.2
90.0	294.9	297.0	300.0	304.1
100.0	292.7	295.2	298.4	303.0
110.0	290.4	293.1	296.8	301.9
120.0	287.9	290.8	294.9	300.4
130.0	285.2	288.5	293.0	298.9
140.0	282.6	286.2	291.1	297.5
	313.15	323.15	333.15	
0.1	304.6	303.8	303.1	
1.0	304.8	304.1	303.5	
2.0	305.0	304.4	303.9	
5.0	305.5	305.2	305.1	
10.0	306.3	306.5	306.9	
15.0	307.1	307.7	308.7	
20.0	307.7	308.8	310.4	
30.0	308.7	310.7	313.3	
40.0	309.4	312.2	315.9	
50.0	309.7	313.4	318.0	
60.0	309.9	314.8	320.1	
70.0	310.1	315.3	321.8	
80.0	309.9	315.9	323.3	
90.0	309.4	316.2	324.5	
100.0	308.9	316.4	325.7	
110.0	308.3	316.5	326.7	
120.0	307.5	316.5	327.3	
130.0	306.5	316.0	327.9	
140.0	305.7	315.9	328.6	

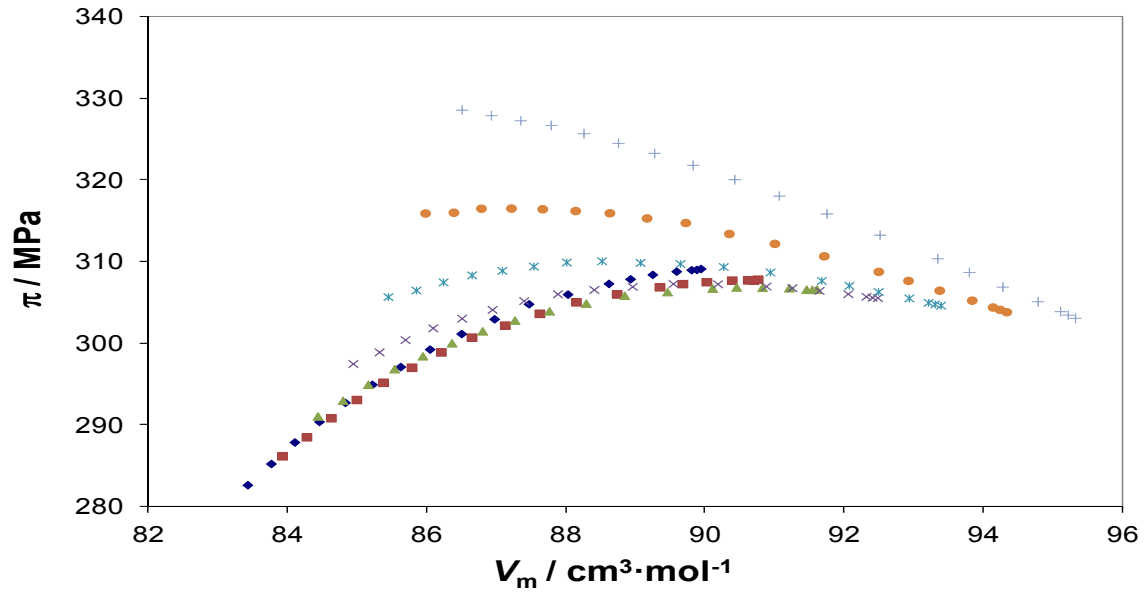


Figura 4.45. Presión interna del 1-butanol obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (◆) 273.15 K, (■) 283.15 K, (▲) 293.15 K, (×) 303.15 K, (✱) 313.15 K, (●) 323.15 K y (+) 333.15 K.

En la Figura 4.45 se grafican todas las temperaturas a las que se sometió la muestra de 1-butanol. Considerando que se observan dos comportamientos a lo largo que la temperatura varía, se procede a detallar el comportamiento de la presión interna estudiando estas isoterms de modo separado.

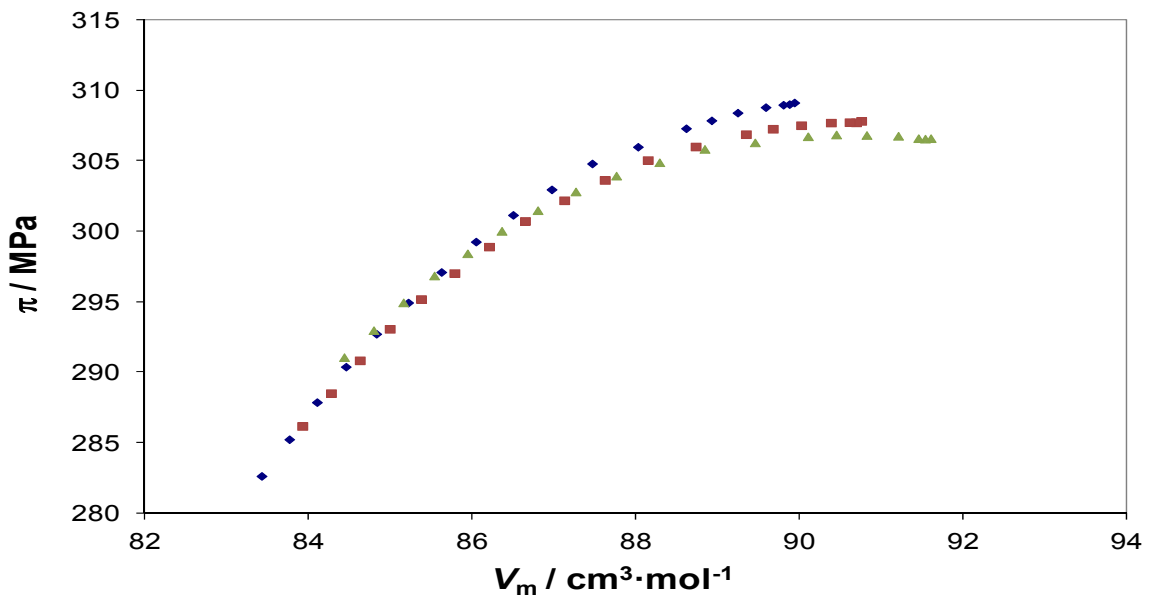


Figura 4.46. Presión interna del 1-butanol obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (◆) 273.15 K, (■) 283.15 K y (▲) 293.15 K.

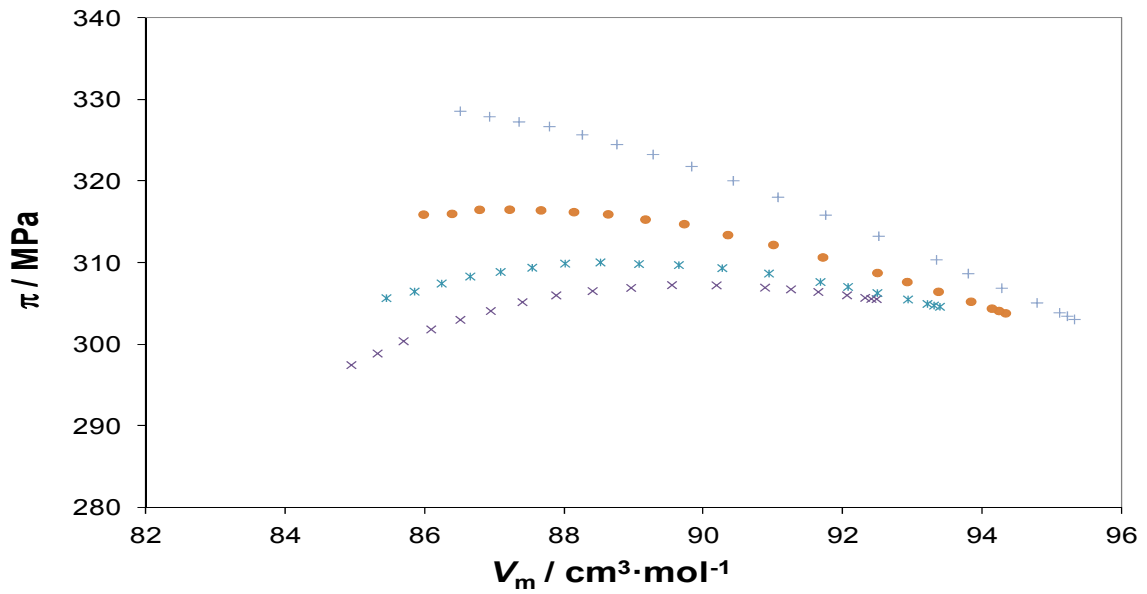


Figura 4.47. Presión interna del 1-butanol obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (×) 303.15 K, (*) 313.15 K, (●) 323.15 K y (+) 333.15 K.

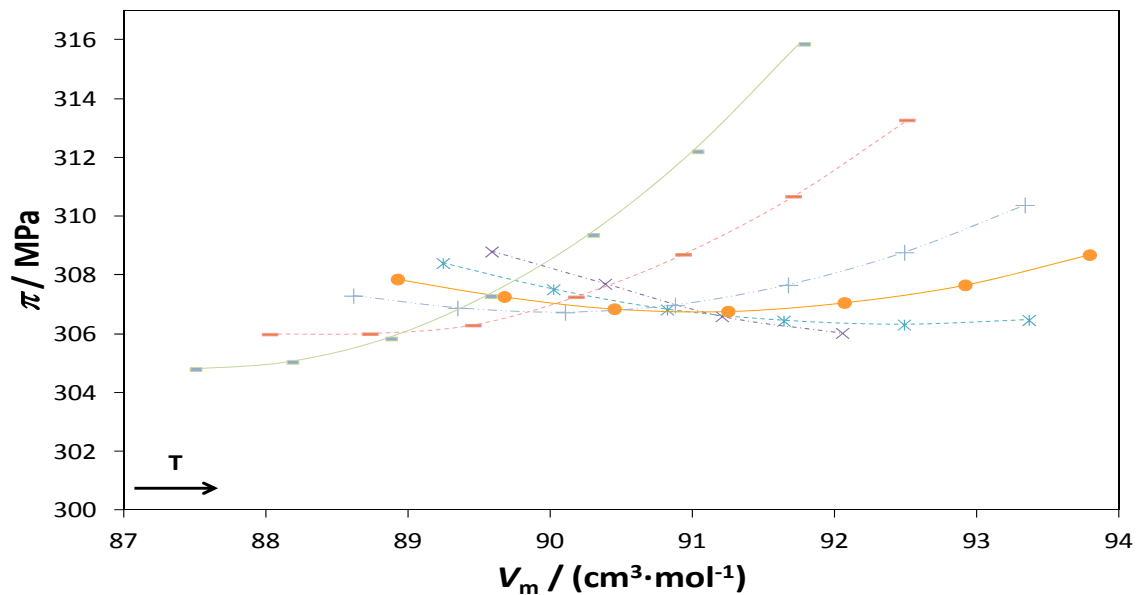


Figura 4.48. Presión interna del 1-butanol obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las presiones: (×) 5 MPa, (*) 10 MPa, (●) 15 MPa, (+) 20 MPa, (-) 30 MPa y (-) 40 MPa.

4.3.7. 2-Butanol

4.3.7.1 Expansión Térmica Isobárica

Tabla 4.33. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / \text{K}^{-1}$) del 2-butanol calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
0.1	9.1	10.2	11.3	12.6
1.0	9.1	10.1	11.3	12.5
2.0	9.0	10.1	11.2	12.4
5.0	8.9	9.9	11.0	12.2
10.0	8.7	9.7	10.7	11.8
15.0	8.5	9.4	10.4	11.5
20.0	8.4	9.2	10.1	11.1
30.0	8.0	8.8	9.6	10.5
40.0	7.7	8.4	9.2	10.0
50.0	7.4	8.1	8.7	9.5
60.0	7.2	7.8	8.4	9.0
70.0	6.9	7.5	8.0	8.6
80.0	6.8	7.2	7.7	8.3
90.0	6.6	7.0	7.5	7.9
100.0	6.5	6.9	7.2	7.6
110.0	6.4	6.7	7.1	7.5
120.0	6.3	6.6	7.0	7.3
130.0	6.2	6.5	6.9	7.2
140.0	6.2	6.5	6.8	7.1

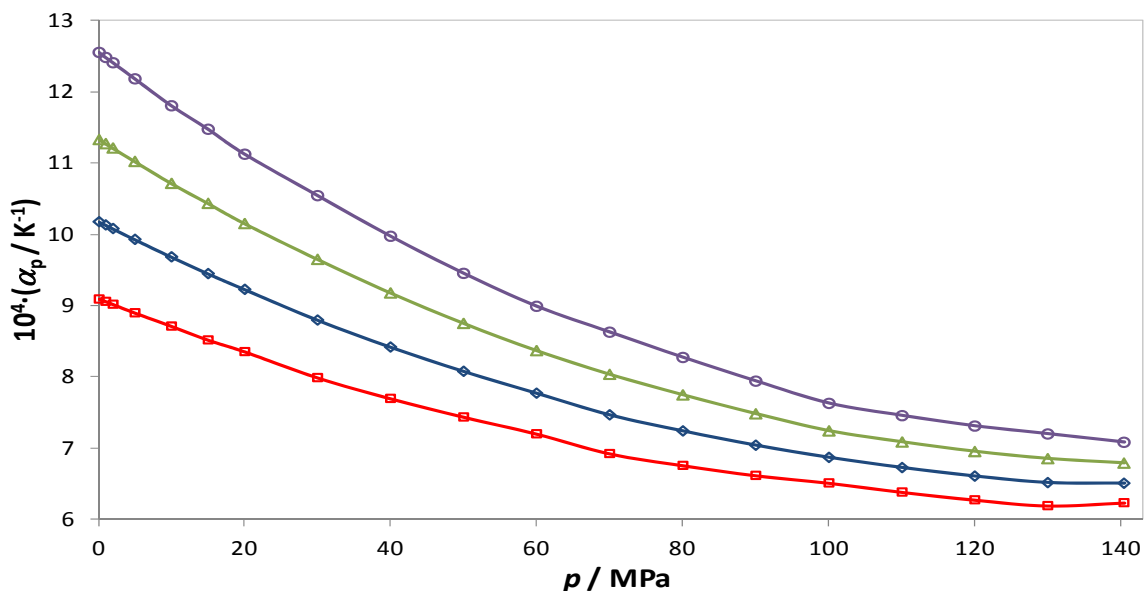


Figura 4.49. Expansión térmica isobárica del 2-butanol obtenido a partir de la densimetría en función de la presión a las temperaturas: (\square) 273.15 K, (\diamond) 293.15 K, (\triangle) 313.15 K y (\circ) 333.15 K.

Tabla 4.34. Parámetros del ajuste polinómico obtenido para la expansión térmica isobárica (α_p / K^{-1}) del 2-butanol a varias presiones, según la ecuación 4.19.

p/MPa	C_0	$10^3 \cdot C_1$	$10^5 \cdot C_2$	$10^6 \cdot \text{rms}$	p/MPa	C_0	$10^3 \cdot C_1$	$10^5 \cdot C_2$	$10^8 \cdot \text{rms}$
1.0	1.27	5.19	8.55	5.62	60.0	2.11	9.51	3.34	43.7
2.0	1.26	5.41	8.42	5.40	70.0	1.97	9.77	3.07	35.4
5.0	1.27	6.03	8.02	4.75	80.0	2.26	9.30	2.63	22.7
10.0	1.34	6.91	7.35	3.75	90.0	2.61	8.64	2.21	13.7
15.0	1.31	7.67	6.85	3.13	100.0	3.07	7.72	1.79	7.36
20.0	1.45	8.21	6.25	2.43	110.0	3.04	7.63	1.68	6.25
30.0	1.37	9.21	5.49	1.74	120.0	3.02	7.55	1.60	5.42
40.0	1.59	9.62	4.66	1.11	130.0	3.01	7.47	1.53	4.83
50.0	1.86	9.67	3.94	0.69	140.0	3.53	6.46	1.26	2.65

4.3.7.2 Compresibilidad Isotérmica

Tabla 4.35. Compresibilidad isotérmica ($10^4 \cdot \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$) del 2-butanol calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
0.1	8.38	9.54	11.03	13.05
1.0	8.31	9.45	10.92	12.89
2.0	8.24	9.35	10.79	12.71
5.0	8.03	9.08	10.43	12.21
10.0	7.70	8.66	9.88	11.47
15.0	7.39	8.28	9.39	10.82
20.0	7.11	7.94	8.95	10.23
30.0	6.62	7.32	8.18	9.25
40.0	6.19	6.81	7.54	8.45
50.0	5.82	6.36	7.00	7.78
60.0	5.49	5.97	6.54	7.21
70.0	5.20	5.63	6.13	6.72
80.0	4.94	5.32	5.77	6.30
90.0	4.70	5.06	5.46	5.93
100.0	4.49	4.81	5.18	5.60
110.0	4.30	4.59	4.93	5.31
120.0	4.12	4.39	4.70	5.05
130.0	3.96	4.21	4.49	4.82
140.0	3.80	4.04	4.31	4.60

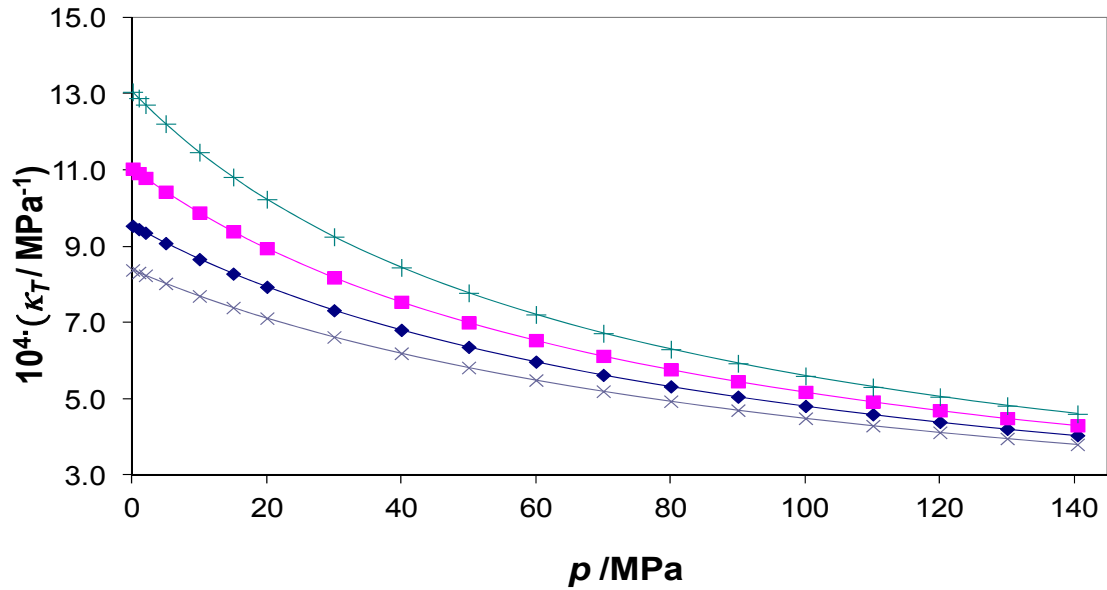


Figura 4.50. Compresibilidad isotérmica del 2-butanol obtenido a partir de la densimetría a varias presiones a las temperaturas: (×) 273.15 K, (◆) 293.15 K, (■) 313.15 K y (+) 333.15 K.

4.3.7.3 Presión interna

Tabla 4.36. Presión interna (π / MPa) del 2-butanol calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p /MPa	T /K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
0.1	297.8	315.0	324.8	324.2
1.0	297.8	315.5	325.0	324.7
2.0	297.9	315.6	325.5	325.3
5.0	297.9	316.4	326.8	327.0
10.0	297.9	317.3	328.7	329.4
15.0	297.7	318.1	330.4	331.5
20.0	297.4	318.9	332.1	333.6
30.0	297.0	320.3	335.0	337.4
40.0	296.1	321.3	337.7	340.8
50.0	295.2	322.2	340.0	343.6
60.0	294.2	323.0	342.0	346.3
70.0	292.8	323.2	343.7	348.3
80.0	291.6	323.6	345.3	350.4
90.0	290.0	323.7	346.8	352.2
100.0	288.5	323.8	348.1	353.7
110.0	286.9	323.6	348.9	354.9
120.0	285.1	323.3	349.5	355.9
130.0	283.5	322.8	350.2	356.7
140.0	281.3	322.4	350.7	357.2

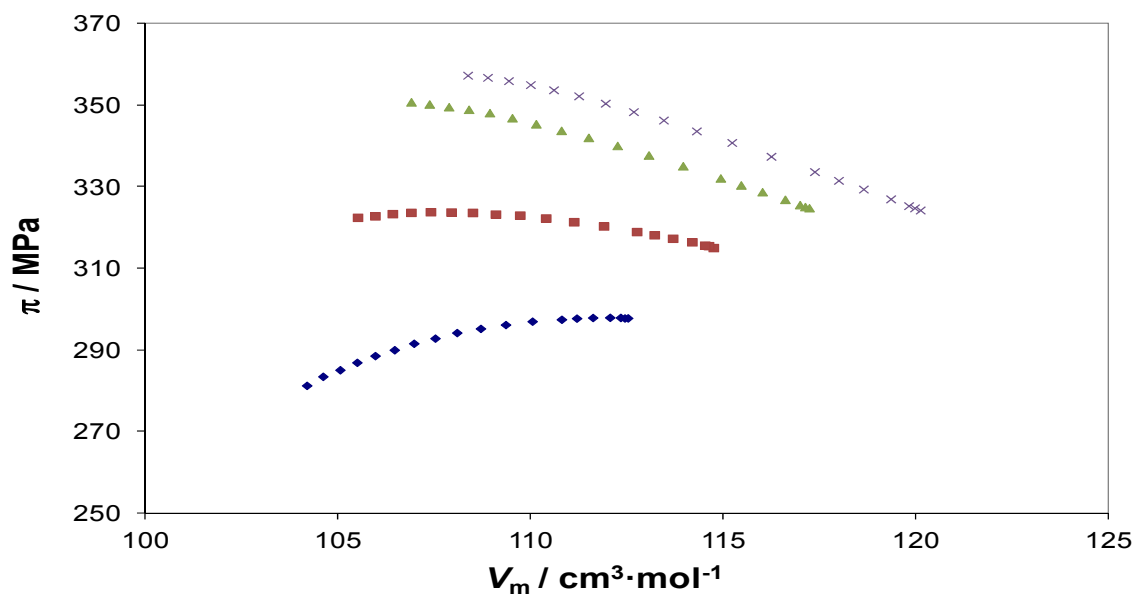


Figura 4.51. Presión interna del 2-butanol obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (◆) 273.15 K, (■) 293.15 K, (▲) 313.15 K y (×) 333.15 K.

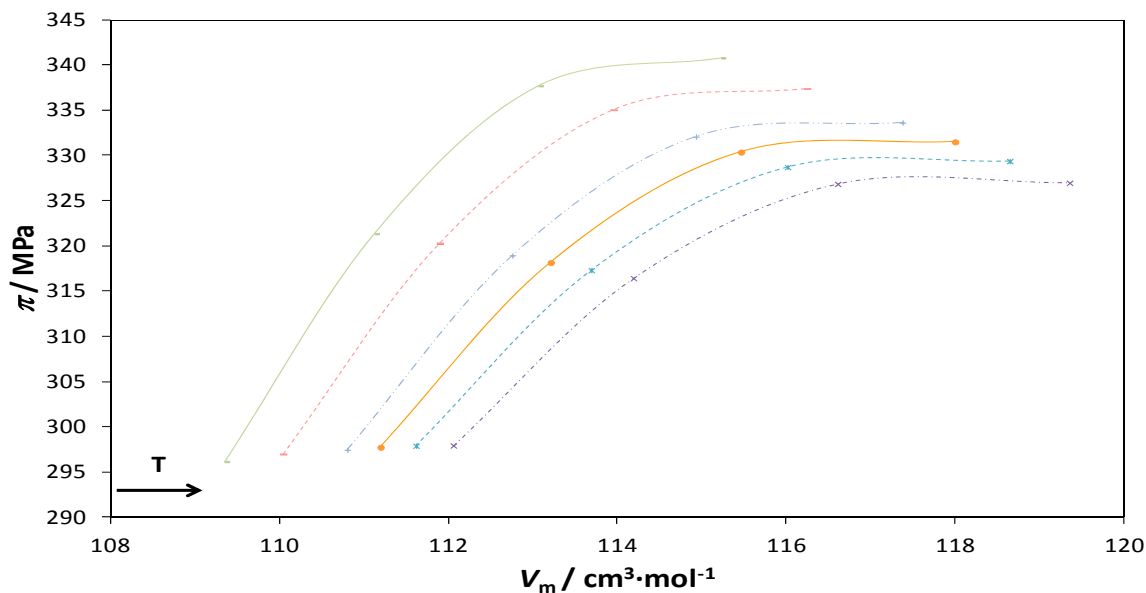


Figura 4.52. Presión interna del 2-butanol obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las presiones: (×) 5 MPa, (✱) 10 MPa, (●) 15 MPa, (+) 20 MPa, (—) 30 MPa y (—) 40 MPa.

4.3.8. Biodiesel-1

4.3.8.1 Expansión Térmica Isobárica

Al determinar la expansión térmica isobárica usando la técnica de la transitiometría, se han podido observar que la muestra a bajas temperaturas presenta un comportamiento distinto del obtenido a las temperaturas superiores a 313.15 K. Los valores obtenidos experimentalmente mediante esta técnica son expuestos en la Tabla 4.37.

Tabla 4.37. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / \text{K}^{-1}$) del biodiesel-1 determinada experimentalmente con el transitiómetro a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p / MPa	$T=273.15 \text{ K}$	p / MPa	$T=293.15 \text{ K}$
169.991	6.4	169.996	12.5
149.458	7.0	149.993	13.3
129.497	7.7	129.988	17.5
109.545	8.8	109.991	10.4
89.685	10.3	89.993	6.5
69.962	11.7	69.990	6.7
54.887	13.1	54.761	7.0
39.746	16.4	39.703	7.4
19.939	20.5	19.682	8.0
5.000	23.1	4.812	8.8
p / MPa	$T=313.15 \text{ K}$	p / MPa	$T=333.15 \text{ K}$
169.390	5.3	169.978	5.2
149.146	5.5	149.423	5.4
129.215	5.7	129.470	5.7
109.334	6.0	109.528	6.0
89.455	6.3	89.593	6.2
69.531	6.7	69.586	6.5
54.597	6.9	54.683	6.9
39.631	7.2	39.669	7.2
19.567	7.8	19.700	7.8
4.795	8.3	4.824	8.4
p / MPa	$T=353.15 \text{ K}$	p / MPa	$T=373.15 \text{ K}$
169.989	5.1	169.987	4.9
149.519	5.4	149.525	5.2
129.549	5.6	129.507	5.5
109.785	5.9	109.904	5.7
89.700	6.2	89.648	6.0
69.663	6.5	69.969	6.4
54.905	6.8	54.734	6.8
39.722	7.3	39.982	7.3
19.737	7.8	19.771	7.9
4.824	8.5	4.839	8.7

Tabla 4.37. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / \text{K}^{-1}$) del biodiesel-1 determinada experimentalmente con el transiómetro a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . (Continuación)

p / MPa	$T=393.15 \text{ K}$	p / MPa	$T=423.15 \text{ K}$
169.970	4.8	169.994	4.6
149.732	5.1	149.797	4.9
129.697	5.3	129.644	5.2
109.690	5.6	109.852	5.4
89.700	5.9	89.776	5.7
69.737	6.3	69.774	6.2
54.764	6.8	54.937	6.7
39.928	7.3	39.829	7.3
19.874	8.0	19.896	8.1
4.964	8.7	4.889	8.9

Al estudiar los valores de la Tabla anterior, se hace notar que a la temperatura más baja, se han encontrado valores superiores a lo esperado para un líquido a estas condiciones, mientras que a la siguiente temperatura, aunque a bajas presiones presenta un valor esperado, a partir de los 100 MPa existe un salto brusco en los valores de la propiedad derivada que nos demuestra que algo ocurre a ese punto, por lo que se procede a graficar dichos valores.

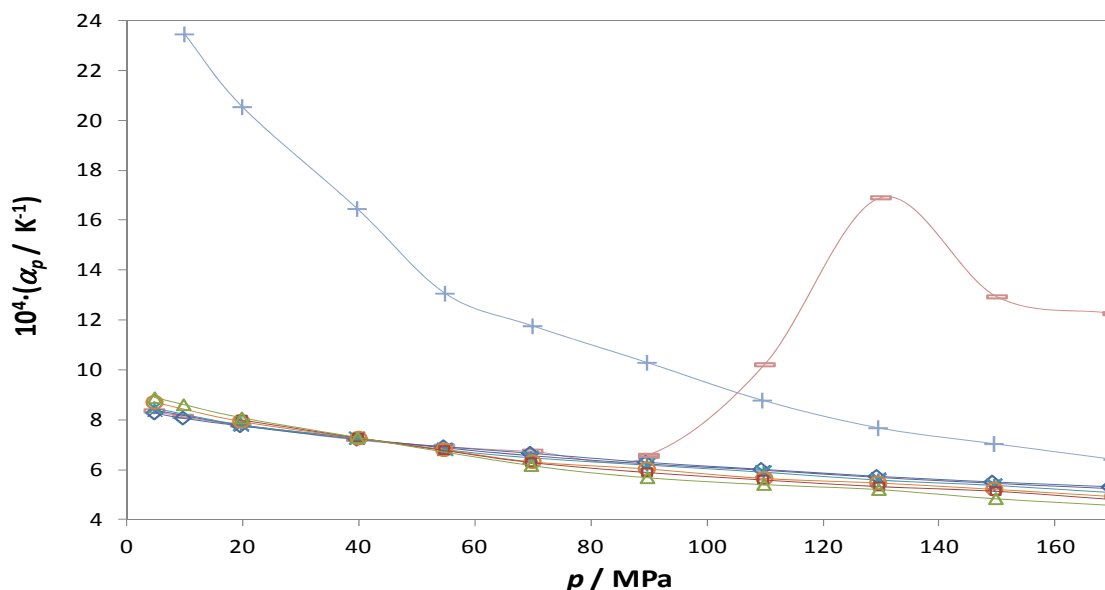


Figura 4.53. Datos experimentales obtenidos por transiometría de la expansión térmica isobárica del biodiesel-1 en función de la presión a las temperaturas: (+) 273.15 K, (-) 293.15 K, (◇) 313.15 K, (×) 333.15 K, (*) 353.15 K, (○) 373.15 K, (□) 393.15 K y (△) 423.15 K.

En la Figura 4.53 se grafican todas las temperaturas a las que se sometió la muestra de biodiesel-1. Considerando que las dos temperaturas más bajas poseen comportamientos diferentes a las demás isothermas estudiadas, y ya que el equipo es capaz de medir cualquier cambio en las variables por muy pequeño que éste sea, se procede a detallar el comportamiento de estas dos isothermas.

A la temperatura de 293.15 K y aproximadamente a partir de los 90 MPa, se observa una especie de domo que a partir de los 150 MPa comienza a descender las demás isotermas. Este cambio también puede observarse a estas condiciones en la Figura 4.81, donde a partir de esta presión el ajuste de Tammann-Tait modificado deja de ser eficaz. Sin embargo, no es hasta ahora que puede afirmarse que existe un cambio de fase en la sustancia, ya que los coeficientes de expansión térmico isobáricos de los sólidos presentan valores mayores que la de los líquidos y siempre que existe un cambio de fase se presenta de esta manera (Chorażewski et al. 2013).

En cuanto a la isoterma de 273.15 K, se puede observar que aunque presenta el mismo comportamiento que el de las temperaturas más altas, sus valores son más elevados que los obtenidos por las otras temperaturas, lo que nos lleva a concluir que a esta temperatura, el biodiesel se encuentra completamente sólido y por lo tanto no se observa el comportamiento de transición que presenta a la siguiente temperatura.

Sin embargo, esta investigación se enfoca explícitamente en el estudio de biocombustibles en estado líquido. Por esta razón, no tomaremos en cuenta las temperaturas más bajas y nos centraremos en las temperaturas por encima de los 303,15 K. En la Figura 4.20, se presentan las temperaturas en las que se enfocará este estudio.

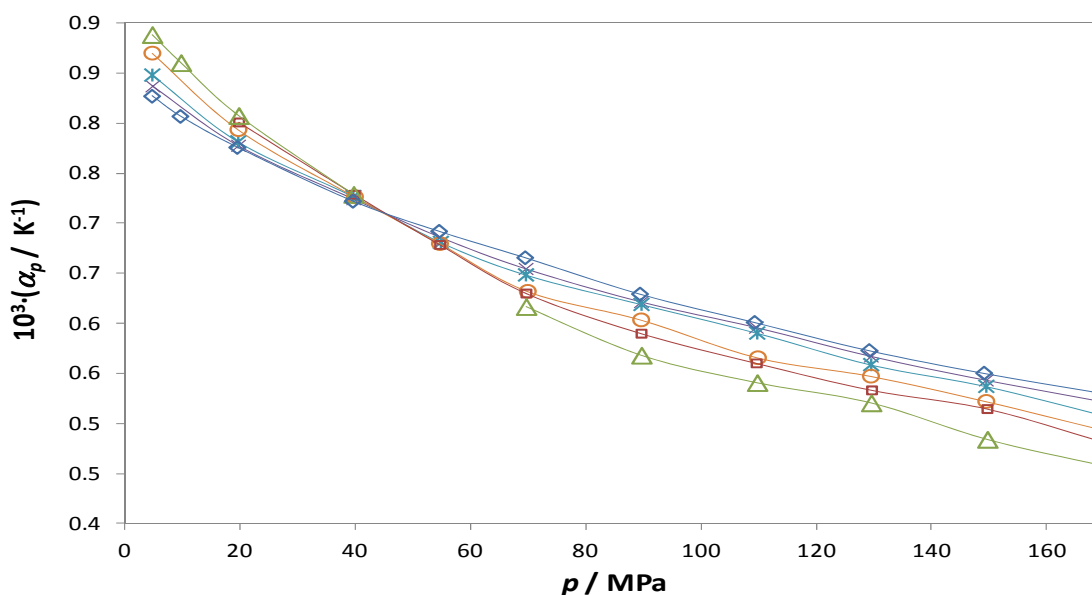


Figura 4.54. Datos experimentales obtenidos por transitometría de la expansión térmica isobárica del biodiesel-1 en función de la presión a las temperaturas: (◇) 313.15 K, (×) 333.15 K, (*) 353.15 K, (○) 373.15 K, (□) 393.15 K y (△) 423.15 K.

Tabla 4.38. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / \text{K}^{-1}$) del biodiesel-1 calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K				
	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15
0.1	8.1	8.1	8.2	8.2	8.3
1.0	8.1	8.1	8.2	8.2	8.3
2.0	8.0	8.1	8.1	8.2	8.2
5.0	7.9	8.0	8.0	8.1	8.1
10.0	7.8	7.8	7.9	7.9	8.0
15.0	7.7	7.7	7.7	7.8	7.8
20.0	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
30.0	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
40.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
50.0	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
60.0	6.6	6.6	6.6	6.6	6.5
70.0	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
80.0	6.3	6.2	6.2	6.2	6.2
90.0	6.1	6.1	6.1	6.0	6.0
100.0	6.0	5.9	5.9	5.9	5.9
110.0	5.8	5.8	5.8	5.8	5.7
120.0	5.7	5.7	5.6	5.6	5.6
130.0	5.6	5.6	5.6	5.5	5.5
140.0	5.5	5.5	5.5	5.4	5.4
	323.15	333.15	343.15	353.15	363.15
0.1	8.4	8.4	8.5	8.5	8.6
1.0	8.3	8.4	8.4	8.5	8.5
2.0	8.3	8.3	8.4	8.4	8.5
5.0	8.2	8.2	8.3	8.3	8.4
10.0	8.0	8.0	8.1	8.1	8.2
15.0	7.8	7.9	7.9	7.9	7.9
20.0	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
30.0	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4
40.0	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1
50.0	6.8	6.8	6.8	6.8	6.7
60.0	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
70.0	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
80.0	6.2	6.1	6.1	6.1	6.0
90.0	6.0	5.9	5.9	5.9	5.9
100.0	5.8	5.8	5.8	5.7	5.7
110.0	5.7	5.7	5.6	5.6	5.6
120.0	5.6	5.6	5.5	5.5	5.5
130.0	5.5	5.5	5.5	5.4	5.4
140.0	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4

Como puede observarse, debido al estudio realizado por la transiometría, se ha decidido no tener en cuenta las isothermas por debajo de 303,15 K, para asegurar que a estas condiciones el biodiesel se encuentre en estado líquido y los parámetros de ajuste realizados en función de la temperatura a varias presiones son expuestos en la Tabla 4.39.

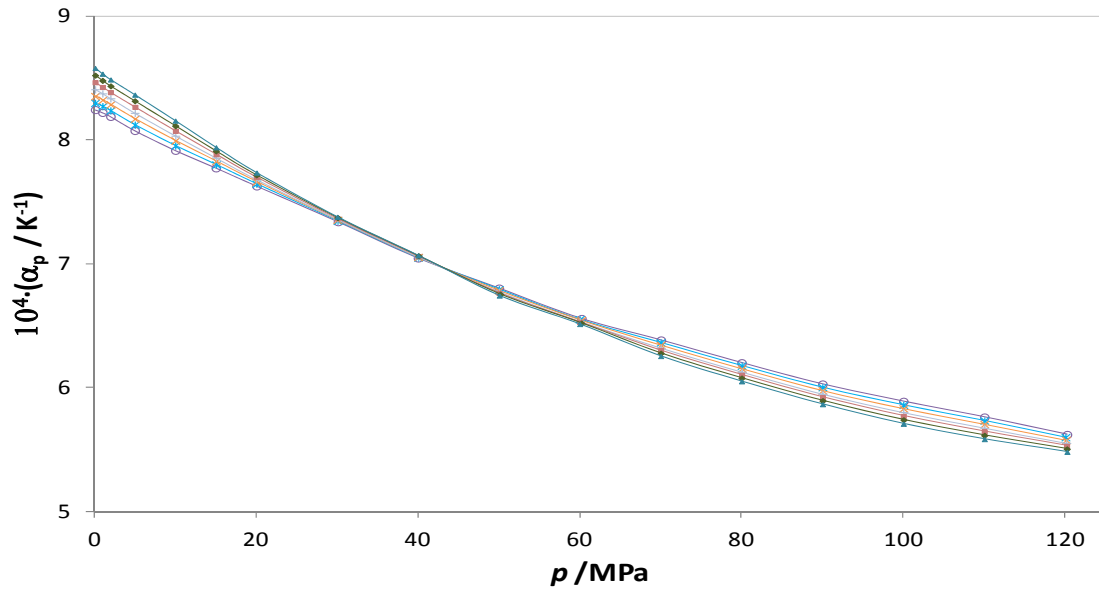


Figura 4.55. Expansión térmica isobárica del biodiesel-1 obtenido a partir de la densimetría a varias presiones a las temperaturas: (○) 303.15 K, (×) 313.15 K, (×) 323.15 K, (+) 333.15 K, (■) 343.15 K, (◆) 353.15 K y (▲) 363.15 K.

Tabla 4.39. Parámetros del ajuste polinómico obtenido para la expansión térmica isobárica (α_p / K^{-1}) del biodiesel-1 a varias presiones, según la ecuación 4.19.

p/MPa	C_0	$10^3 \cdot C_1$	$10^6 \cdot C_2$	$10^5 \cdot rms$	p/MPa	C_0	$10^3 \cdot C_1$	$10^6 \cdot C_2$	$10^5 \cdot rms$
1.0	7.03	2.88	3.50	4.3	60.0	6.56	0.63	-2.09	2.1
2.0	7.04	2.82	3.22	3.8	70.0	6.68	-0.002	-3.26	2.5
5.0	6.95	2.77	3.08	3.6	80.0	6.59	-0.25	-3.40	2.4
10.0	6.94	2.55	2.17	2.2	90.0	6.48	-0.44	-3.43	2.2
15.0	7.02	2.22	0.83	0.34	100.0	6.41	-0.66	-3.56	2.0
20.0	7.06	1.91	-0.17	0.88	110.0	6.29	-0.72	-3.41	1.9
30.0	7.00	1.47	-1.22	1.9	120.0	6.03	-0.51	-2.77	1.7
40.0	6.79	1.24	-1.34	1.8	130.0	5.90	-0.43	-2.51	1.5
50.0	6.83	0.67	-2.51	2.5	140.0	5.61	-0.02	-1.69	7.1

4.3.8.2 Compresibilidad Isotérmica

Tabla 4.40. Compresibilidad isotérmica ($10^4 \cdot \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$) del biodiesel-1 calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K			
	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	7.43	7.51	7.70	8.03
1.0	7.38	7.46	7.65	7.97
2.0	7.32	7.40	7.59	7.91
5.0	7.16	7.24	7.42	7.72
10.0	6.91	6.98	7.15	7.43
15.0	6.68	6.74	6.90	7.16
20.0	6.46	6.52	6.67	6.91
30.0	6.06	6.12	6.25	6.47
40.0	5.72	5.77	5.89	6.08
50.0	5.42	5.46	5.56	5.73
60.0	5.14	5.18	5.27	5.43
70.0	4.90	4.93	5.02	5.16
80.0	4.68	4.71	4.78	4.91
90.0	4.47	4.50	4.57	4.69
100.0	4.29	4.32	4.38	4.49
110.0	4.12	4.15	4.21	4.30
120.0	3.96	3.99	4.04	4.13
130.0	3.82	3.84	3.89	3.98
140.0	3.68	3.71	3.76	3.83
	343.15	353.15	363.15	
0.1	8.53	9.25	10.31	
1.0	8.46	9.18	10.22	
2.0	8.39	9.09	10.11	
5.0	8.18	8.85	9.81	
10.0	7.85	8.47	9.35	
15.0	7.55	8.12	8.92	
20.0	7.28	7.80	8.54	
30.0	6.79	7.24	7.87	
40.0	6.36	6.75	7.31	
50.0	5.98	6.33	6.82	
60.0	5.65	5.96	6.40	
70.0	5.36	5.64	6.03	
80.0	5.10	5.35	5.70	
90.0	4.86	5.09	5.40	
100.0	4.64	4.86	5.14	
110.0	4.45	4.64	4.90	
120.0	4.26	4.44	4.69	
130.0	4.10	4.27	4.49	
140.0	3.95	4.10	4.31	

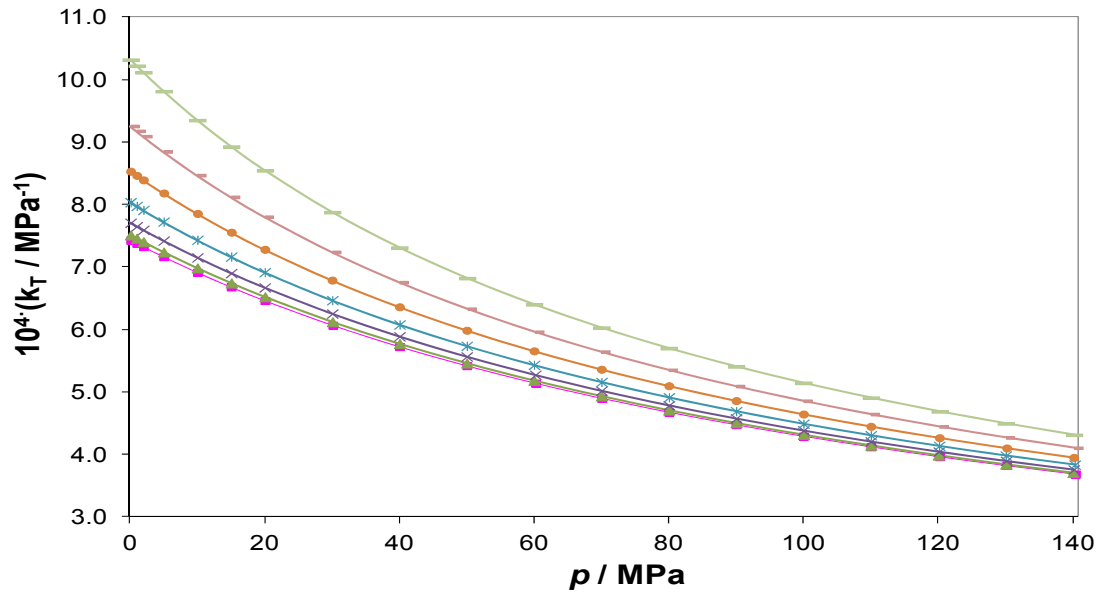


Figura 4.56. Compresibilidad isotérmica del biodiesel-1 obtenido a partir de la densimetría a varias presiones a las temperaturas: (■) 303.15 K, (▲) 313.15 K, (×) 323.15 K, (✱) 333.15 K, (●) 343.15 K, (—) 353.15 K y (—) 363.15 K.

4.3.8.3 Presión interna

Tabla 4.41. Presión interna (π / MPa) del biodiesel-1 calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p /MPa	T / K			
	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	339.5	349.4	354.0	352.0
1.0	340.8	350.7	354.7	352.2
2.0	342.2	351.9	355.5	352.5
5.0	346.5	355.3	358.1	353.3
10.0	353.1	360.8	361.5	354.7
15.0	359.7	366.3	365.0	355.6
20.0	366.4	372.1	368.9	356.9
30.0	379.7	382.3	375.7	358.6
40.0	392.0	392.6	382.3	360.4
50.0	404.8	402.5	388.6	361.7
60.0	418.1	412.3	395.3	363.2
70.0	429.7	421.9	401.0	364.0
80.0	442.3	432.3	407.5	365.0
90.0	453.6	441.3	412.6	365.6
100.0	465.7	451.1	418.3	366.5
110.0	477.6	459.6	423.9	366.5
120.0	489.4	468.7	429.1	367.0
130.0	501.0	477.9	434.5	367.1
140.0	515.4	488.3	441.1	367.9

Tabla 4.41. Presión interna (π / MPa) del biodiesel-1 calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . (Continuación)

p /MPa	T /K		
	343.15	353.15	363.15
0.1	342.5	325.7	300.7
1.0	342.3	324.5	298.6
2.0	342.0	323.3	296.3
5.0	340.8	319.5	289.2
10.0	338.6	313.1	277.3
15.0	336.4	306.7	265.4
20.0	334.2	300.1	253.4
30.0	329.6	286.8	229.6
40.0	324.6	273.4	205.5
50.0	319.5	259.6	181.2
60.0	314.1	245.6	156.8
70.0	308.6	231.9	132.1
80.0	302.8	217.7	107.4
90.0	296.9	203.3	82.4
100.0	290.8	188.8	57.3
110.0	284.7	174.0	32.0
120.0	278.1	159.0	5.8
130.0	271.6	144.1	-19.4
140.0	265.1	128.5	-45.9

En la Figura 4.57 se grafican todas las temperaturas a las que se sometió la muestra de biodiesel-1.

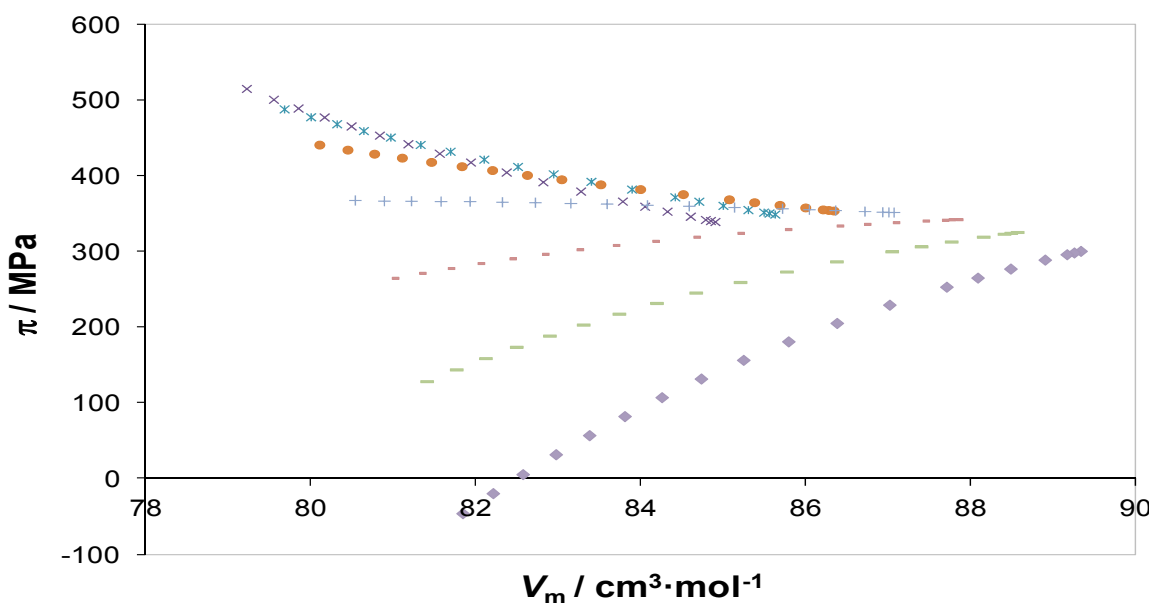


Figura 4.57. Presión interna del biodiesel-1 obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (◆) 273.15 K, (■) 283.15 K, (▲) 293.15 K, (×) 303.15 K, (✕) 313.15 K, (●) 323.15 K, (+) 333.15 K, (—) 343.15 K, (—) 353.15 K y (◆) 363.15 K.

Considerando que se observan varios comportamientos a lo largo que la temperatura varía, se procede a detallar el comportamiento de la presión interna estudiando estas isothermas de modo separado.

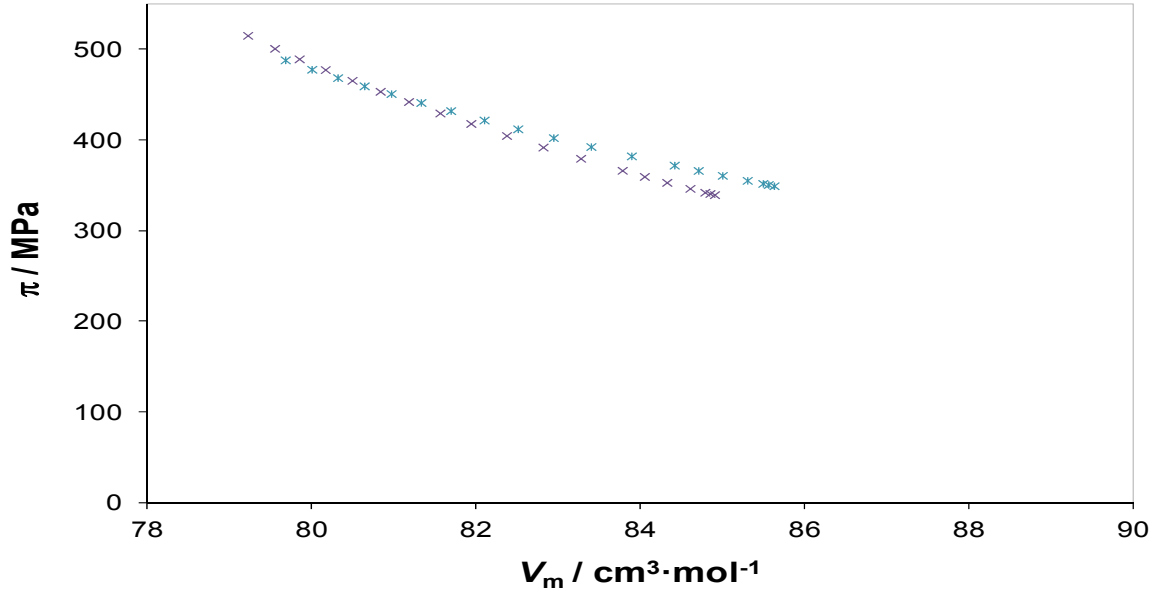


Figura 4.58. Presión interna del biodiesel-1 obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (×) 303.15 K y (×) 313.15 K.

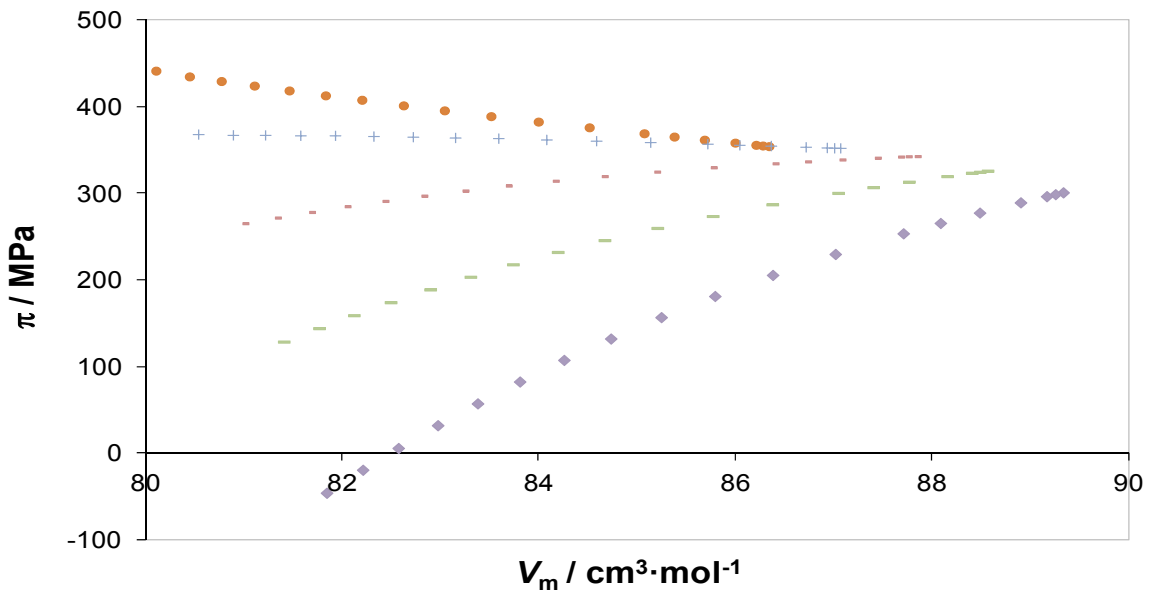


Figura 4.59. Presión interna del biodiesel-1 obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (●) 323.15 K, (+) 333.15 K, (■) 343.15 K, (■) 353.15 K y (◆) 363.15 K.

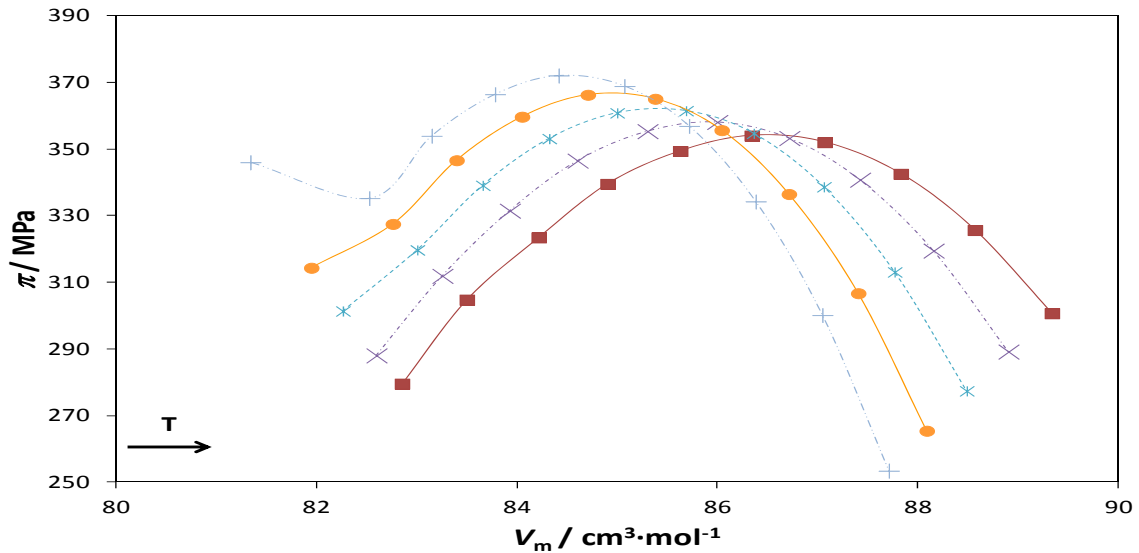


Figura 4.60. Presión interna del biodiesel-1 obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las presiones: (■) 0.1 MPa, (×) 5 MPa, (*) 10 MPa, (●) 15 MPa y (+) 20 MPa.

4.3.9. Biodiesel-2

4.3.9.1 Expansión Térmica Isobárica

Tabla 4.42. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / \text{K}^{-1}$) del biodiesel-2 determinada experimentalmente con el transiómetro a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p / MPa	$T=273.15 \text{ K}$	p / MPa	$T=293.15 \text{ K}$
169.774	6.3	169.665	11.2
149.304	6.8	149.987	13.8
129.413	7.5	129.964	16.1
109.533	8.6	109.957	14.2
89.738	9.9	89.982	6.7
69.935	11.4	69.936	6.7
54.991	13.5	54.673	7.0
39.976	16.3	39.655	7.4
19.943	19.3	19.556	7.8
9.976	21.3	9.697	8.0
p / MPa	$T=313.15 \text{ K}$	p / MPa	$T=333.15 \text{ K}$
169.968	5.3	169.921	5.2
149.257	5.5	149.433	5.4
129.328	5.7	129.483	5.6
109.402	5.9	109.560	5.9
89.438	6.3	89.606	6.3
69.852	6.5	69.908	6.5
54.557	6.9	54.694	6.8
39.815	7.3	39.880	7.3
19.693	7.9	19.693	7.9
9.761	8.1	9.896	8.1

Tabla 4.42. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / K^{-1}$) del biodiesel-2 determinada experimentalmente con el transitiómetro a diferentes temperaturas, T , y presiones, p (Continuación).

p / MPa	$T=353.15 \text{ K}$	p / MPa	$T=373.15 \text{ K}$
169.924	5.0	169.990	4.9
149.301	5.3	149.428	5.2
129.437	5.5	129.637	5.4
109.385	5.7	109.509	5.6
89.477	6.1	89.840	6.0
69.641	6.4	69.666	6.3
54.655	6.7	54.818	6.7
39.762	7.2	39.871	7.2
19.840	7.9	19.767	7.9
9.870	8.2	9.772	8.5
p / MPa	$T=393.15 \text{ K}$	p / MPa	$T=423.15 \text{ K}$
170.001	4.7	169.955	4.6
149.795	5.0	149.473	4.8
129.572	5.3	129.848	5.0
109.535	5.6	109.559	5.3
89.859	5.8	89.659	5.6
69.788	6.2	69.973	6.0
54.926	6.6	54.829	6.4
39.810	7.2	39.810	7.1
19.923	8.0	19.850	8.1
9.823	8.7	10.001	8.4

Al determinar el coeficiente de expansión térmico isobárico usando la técnica de la transitiometría, se han podido observar que al igual que el biodiesel-1, esta muestra también presenta un comportamiento distinto a bajas temperaturas comparado con el comportamiento obtenido al resto de las isotermas estudiadas.

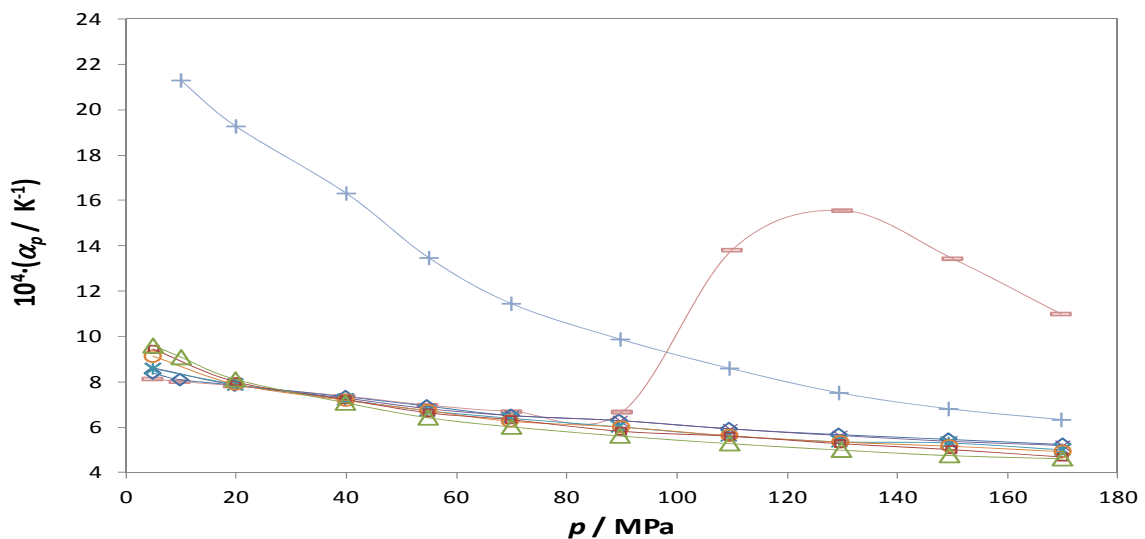


Figura 4.61. Datos experimentales obtenidos por transitiometría de la expansión térmica isobárica del biodiesel-2 en función de la presión a las temperaturas: (+) 273.15 K, (-) 293.15 K, (◊) 313.15 K, (×) 333.15 K, (*, asterisk) 353.15 K, (○) 373.15 K, (◻) 393.15 K y (△) 423.15 K.

Realizando el mismo análisis que para el biodiesel-1, y tomando en cuenta que para esta investigación en particular, es de nuestro interés sólo el estado líquido de las sustancias, se procede a obviar las dos temperaturas más bajas. Por lo que en la Figura 4.62, se presentan las temperaturas en las que se enfocará este estudio.

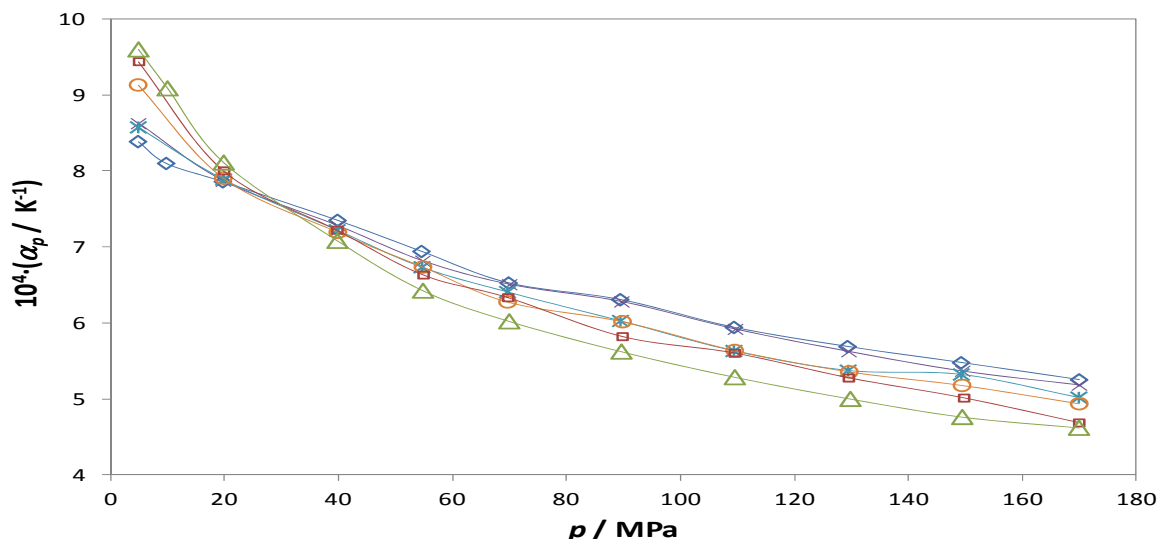


Figura 4.62. Datos experimentales obtenidos por transitometría de la expansión térmica isobárica del biodiesel-2 en función de la presión a las temperaturas: (◇) 313.15 K, (×) 333.15 K, (✱) 353.15 K, (○) 373.15 K, (□) 393.15 K y (△) 423.15 K.

Tabla 4.43. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / K^{-1}$) del biodiesel-2 calculado a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K				
	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15
0.1	7.9	8.0	8.0	8.1	8.2
1.0	7.8	7.9	8.0	8.1	8.2
2.0	7.8	7.9	8.0	8.1	8.1
5.0	7.7	7.8	7.9	8.0	8.0
10.0	7.6	7.7	7.8	7.8	7.9
15.0	7.5	7.6	7.6	7.7	7.7
20.0	7.4	7.4	7.5	7.5	7.6
30.0	7.1	7.2	7.2	7.2	7.3
40.0	7.0	7.1	7.1	7.1	7.1
50.0	6.9	6.9	7.0	7.0	7.0
60.0	6.8	6.8	6.9	6.9	6.9
70.0	6.7	6.7	6.7	6.8	6.8
80.0	6.6	6.6	6.7	6.7	6.7
90.0	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
100.0	5.9	5.9	5.9	5.9	5.8
110.0	5.9	5.9	5.8	5.8	5.8
120.0	5.8	5.8	5.8	5.7	5.7
130.0	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
140.0	5.7	5.7	5.6	5.6	5.6

Tabla 4.43. Expansión térmica isobárica ($10^4 \cdot \alpha_p / \text{K}^{-1}$) del biodiesel-2 calculado a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p (Continuación).

p/MPa	T/K				
	323.15	333.15	343.15	353.15	363.15
0.1	8.3	8.4	8.5	8.5	8.6
1.0	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6
2.0	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6
5.0	8.2	8.3	8.3	8.4	8.5
10.0	8.2	8.2	8.3	8.4	8.5
15.0	8.1	8.2	8.3	8.3	8.4
20.0	8.1	8.2	8.2	8.3	8.4
30.0	8.0	8.1	8.2	8.3	8.3
40.0	8.0	8.1	8.2	8.2	8.3
50.0	8.0	8.0	8.1	8.2	8.3
60.0	7.9	8.0	8.1	8.1	8.2
70.0	7.8	7.8	7.9	8.0	8.0
80.0	7.6	7.7	7.7	7.8	7.8
90.0	7.5	7.5	7.5	7.6	7.6
100.0	7.3	7.3	7.4	7.4	7.5
110.0	7.2	7.2	7.2	7.3	7.3
120.0	7.0	7.1	7.1	7.1	7.1
130.0	6.9	6.9	6.9	6.9	7.0
140.0	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
	373.15	383.15	393.15	403.15	
0.1	8.7	8.8	8.9	9.0	
1.0	8.7	8.8	8.9	9.0	
2.0	8.6	8.7	8.8	8.9	
5.0	8.6	8.7	8.8	8.9	
10.0	8.6	8.6	8.7	8.8	
15.0	8.5	8.6	8.7	8.8	
20.0	8.5	8.5	8.6	8.7	
30.0	8.4	8.5	8.6	8.7	
40.0	8.4	8.4	8.5	8.6	
50.0	8.3	8.4	8.5	8.6	
60.0	8.3	8.3	8.4	8.5	
70.0	8.1	8.1	8.2	8.3	
80.0	7.9	7.9	8.0	8.0	
90.0	7.7	7.7	7.8	7.8	
100.0	7.5	7.5	7.6	7.6	
110.0	7.3	7.3	7.4	7.4	
120.0	7.1	7.2	7.2	7.2	
130.0	7.0	7.0	7.0	7.0	
140.0	6.8	6.8	6.8	6.9	

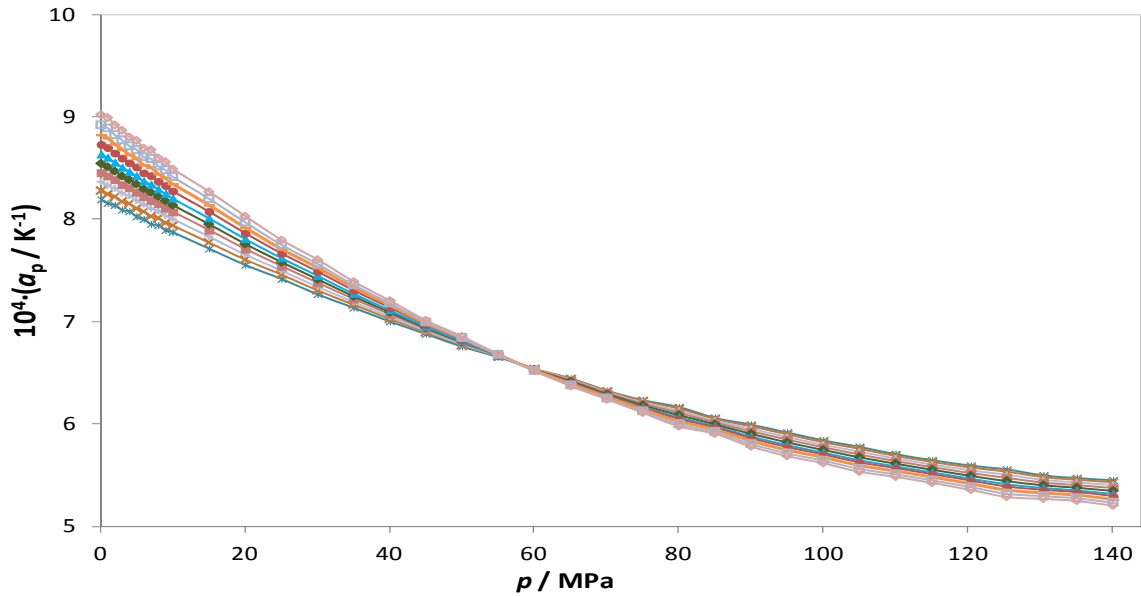


Figura 4.63. Expansión térmica isobárica del biodiesel-2 obtenido a partir de la densimetría a varias presiones a las temperaturas: (×) 313.15 K, (×) 323.15 K, (+) 333.15 K, (■) 343.15 K, (◆) 353.15 K, (▲) 363.15 K, (●) 373.15 K, (—) 383.15 K, (□) 393.15 K y (◇) 403.15 K.

Tabla 4.44. Parámetros del ajuste polinómico obtenido para la expansión térmica isobárica (α_p / K^{-1}) del biodiesel-2 a varias presiones, según la ecuación 4.19.

p/MPa	C_0	$10^4 \cdot C_1$	$10^7 \cdot C_2$	$10^4 \cdot rms$	p/MPa	C_0	$10^4 \cdot C_1$	$10^7 \cdot C_2$	$10^4 \cdot rms$
1.0	1.08	-6.57	-0.80	1.4	60.0	1.10	-7.10	1.95	0.94
2.0	1.08	-6.69	-0.59	1.4	70.0	1.10	-7.06	2.15	1.1
5.0	1.08	-6.66	-0.50	1.3	80.0	1.11	-7.20	2.55	1.0
10.0	1.09	-6.83	-0.06	1.2	90.0	1.11	-7.09	2.60	1.1
15.0	1.09	-6.81	0.10	1.1	100.0	1.11	-6.96	2.57	1.1
20.0	1.09	-6.85	0.35	1.0	110.0	1.11	-6.82	2.51	1.1
30.0	1.09	-6.90	0.77	0.91	120.0	1.11	-6.75	2.53	1.2
40.0	1.10	-6.99	1.21	0.86	130.0	1.11	-6.64	2.46	1.1
50.0	1.10	-7.01	1.54	0.91	140.0	1.11	-6.66	2.54	1.3

4.3.9.2 Compresibilidad Isotérmica

Tabla 4.45. Compresibilidad isotérmica ($10^4 \cdot \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$) del biodiesel-2 calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p/MPa	T/K			
	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	7.08	7.48	7.89	8.33
1.0	7.04	7.43	7.84	8.27
2.0	6.99	7.38	7.78	8.20
5.0	6.85	7.22	7.61	8.01
10.0	6.63	6.98	7.34	7.71
15.0	6.43	6.75	7.09	7.43
20.0	6.23	6.54	6.86	7.18
30.0	5.88	6.16	6.44	6.72
40.0	5.57	5.82	6.07	6.32
50.0	5.29	5.52	5.74	5.97
60.0	5.05	5.25	5.45	5.65
70.0	4.82	5.00	5.19	5.37
80.0	4.61	4.78	4.95	5.12
90.0	4.43	4.58	4.73	4.89
100.0	4.25	4.40	4.54	4.68
110.0	4.09	4.23	4.36	4.49
120.0	3.94	4.07	4.19	4.31
130.0	3.81	3.92	4.03	4.15
140.0	3.68	3.79	3.90	4.01
	343.15	353.15	363.15	373.15
0.1	8.77	9.23	9.69	10.15
1.0	8.71	9.15	9.61	10.06
2.0	8.63	9.07	9.52	9.97
5.0	8.42	8.84	9.26	9.69
10.0	8.09	8.48	8.87	9.25
15.0	7.79	8.15	8.50	8.86
20.0	7.51	7.84	8.17	8.50
30.0	7.01	7.30	7.58	7.87
40.0	6.57	6.83	7.08	7.33
50.0	6.19	6.42	6.64	6.86
60.0	5.86	6.06	6.26	6.45
70.0	5.55	5.73	5.92	6.08
80.0	5.29	5.45	5.61	5.77
90.0	5.04	5.19	5.34	5.48
100.0	4.82	4.96	5.10	5.22
110.0	4.62	4.75	4.87	4.99
120.0	4.43	4.55	4.66	4.77
130.0	4.26	4.37	4.48	4.58
140.0	4.11	4.21	4.31	4.40

Tabla 4.45. Compresibilidad isotérmica ($10^4 \cdot \kappa_T / \text{MPa}^{-1}$) del biodiesel-2 calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p . (Continuación)

p/MPa	T/K		
	383.15	393.15	403.15
0.1	10.61	11.05	11.47
1.0	10.51	10.95	11.36
2.0	10.41	10.83	11.23
5.0	10.10	10.50	10.88
10.0	9.63	9.99	10.34
15.0	9.21	9.54	9.85
20.0	8.82	9.12	9.41
30.0	8.14	8.40	8.64
40.0	7.56	7.79	7.99
50.0	7.06	7.26	7.44
60.0	6.63	6.81	6.96
70.0	6.25	6.41	6.55
80.0	5.92	6.06	6.18
90.0	5.62	5.74	5.86
100.0	5.35	5.46	5.57
110.0	5.10	5.21	5.30
120.0	4.88	4.97	5.06
130.0	4.67	4.77	4.84
140.0	4.49	4.57	4.65

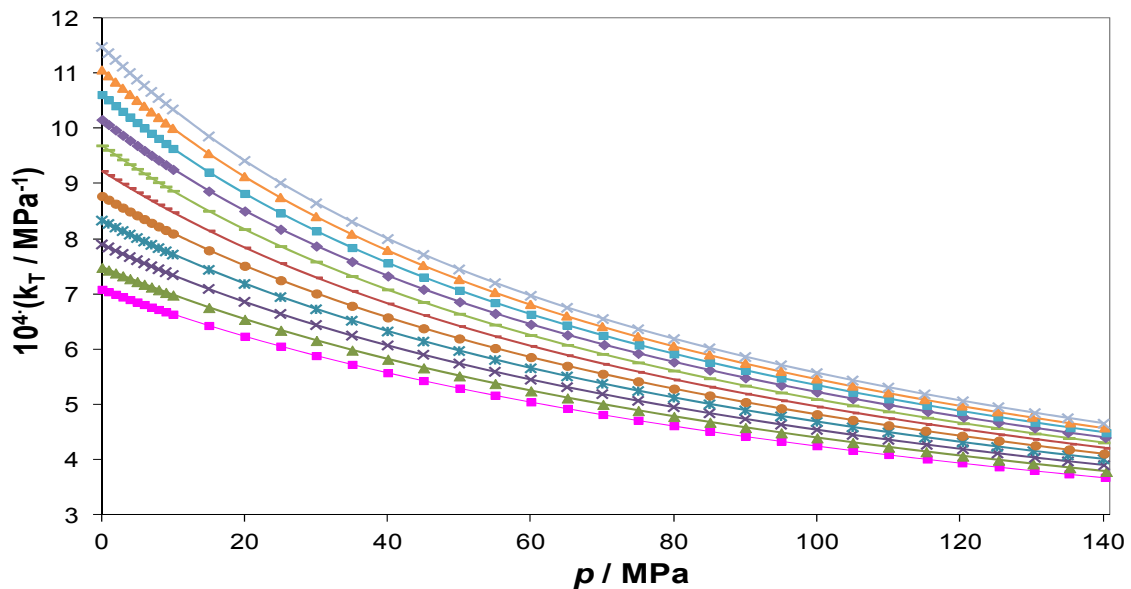


Figura 4.64. Compresibilidad isotérmica del biodiesel-2 obtenido a partir de la densimetría a varias presiones a las temperaturas: (■) 303.15 K, (▲) 313.15 K, (×) 323.15 K, (✕) 333.15 K, (●) 343.15 K, (—) 353.15 K, (—) 363.15 K, (◆) 373.15 K, (■) 383.15 K, (▲) 393.15 K y (✕) 403.15 K.

4.3.9.3 Presión interna

Tabla 4.46. Presión interna (π / MPa) del biodiesel-2 calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p .

p /MPa	T / K			
	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1	356.1	347.9	339.4	331.0
1.0	356.1	347.7	339.4	331.1
2.0	356.0	347.6	339.4	330.9
5.0	355.4	347.3	339.0	330.9
10.0	354.3	346.3	338.3	330.5
15.0	353.2	345.4	337.6	330.0
20.0	352.1	344.3	336.8	329.5
30.0	349.6	342.1	335.0	328.1
40.0	346.8	339.7	332.9	326.6
50.0	344.0	337.2	330.7	324.7
60.0	340.9	334.3	328.3	322.8
70.0	337.6	331.3	325.5	320.4
80.0	334.4	328.3	322.8	318.2
90.0	330.9	325.1	319.9	315.7
100.0	327.2	321.7	316.7	313.1
110.0	323.5	318.1	313.5	310.2
120.0	319.6	314.3	310.0	307.3
130.0	315.7	310.7	306.6	304.2
140.0	311.5	306.7	303.1	301.0
	343.15	353.15	363.15	373.15
0.1	322.7	314.7	306.8	300.9
1.0	322.8	314.7	307.3	300.9
2.0	322.9	314.9	307.4	300.1
5.0	322.9	315.2	308.2	300.8
10.0	322.8	315.7	309.0	302.2
15.0	322.6	315.9	309.6	303.5
20.0	322.5	316.1	310.3	304.9
30.0	321.8	316.2	311.6	307.6
40.0	320.9	316.2	312.5	309.8
50.0	319.7	315.6	312.9	311.6
60.0	318.3	314.7	313.1	312.8
70.0	316.5	313.9	313.0	314.0
80.0	314.7	312.9	312.8	314.9
90.0	312.9	311.6	312.4	315.3
100.0	310.8	310.1	312.1	315.8
110.0	308.4	308.6	311.4	316.1
120.0	305.8	306.6	310.6	316.3
130.0	303.5	305.0	309.2	316.6
140.0	300.6	302.8	308.0	316.3

Tabla 4.46. Presión interna (π / MPa) del biodiesel-2 calculada a partir de las densidades a diferentes temperaturas, T , y presiones, p (Continuación).

p /MPa	T /K		
	383.15	393.15	403.15
0.1	295.5	286.2	280.8
1.0	295.7	286.7	281.8
2.0	293.0	286.2	281.0
5.0	294.4	288.2	283.5
10.0	296.7	291.9	288.4
15.0	299.1	295.1	292.3
20.0	301.3	298.1	296.3
30.0	304.9	303.7	304.3
40.0	308.4	309.1	311.5
50.0	311.5	313.6	318.0
60.0	314.1	318.0	324.4
70.0	316.7	322.3	330.8
80.0	318.5	326.2	336.7
90.0	320.7	329.9	342.0
100.0	322.6	333.5	347.1
110.0	324.4	336.5	352.7
120.0	325.5	339.7	357.3
130.0	327.0	342.3	362.5
140.0	328.0	345.1	366.7

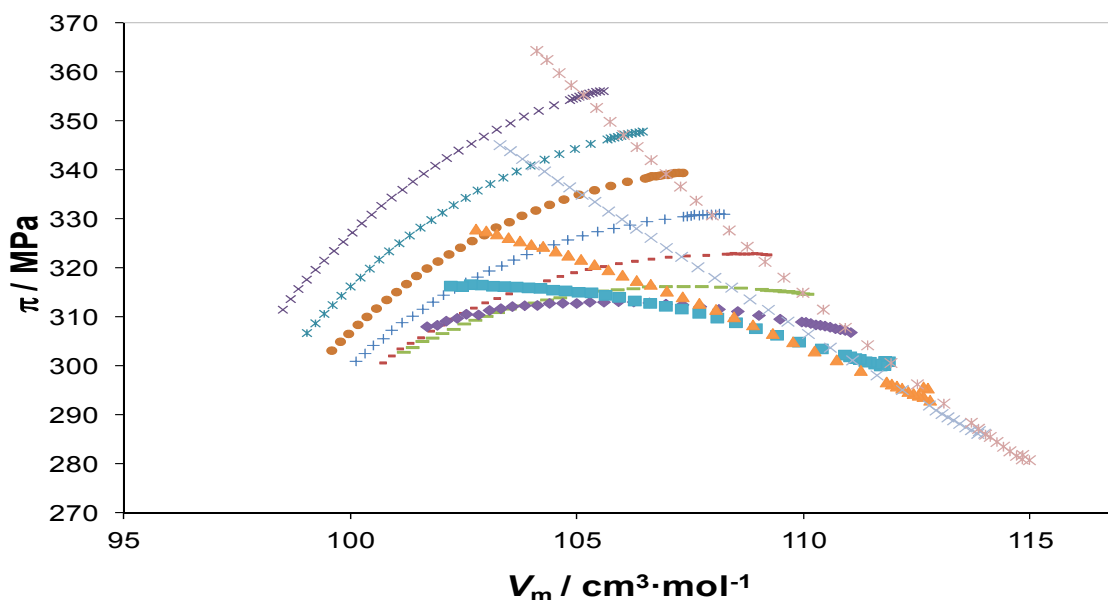


Figura 4.65. Presión interna del biodiesel-2 obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (×) 303.15 K, (×) 313.15 K, (●) 323.15 K, (+) 333.15 K, (-) 343.15 K, (-) 353.15 K, (◆) 363.15 K, (■) 373.15 K, (▲) 383.15 K, (×) 393.15 K y (×) 403.15 K.

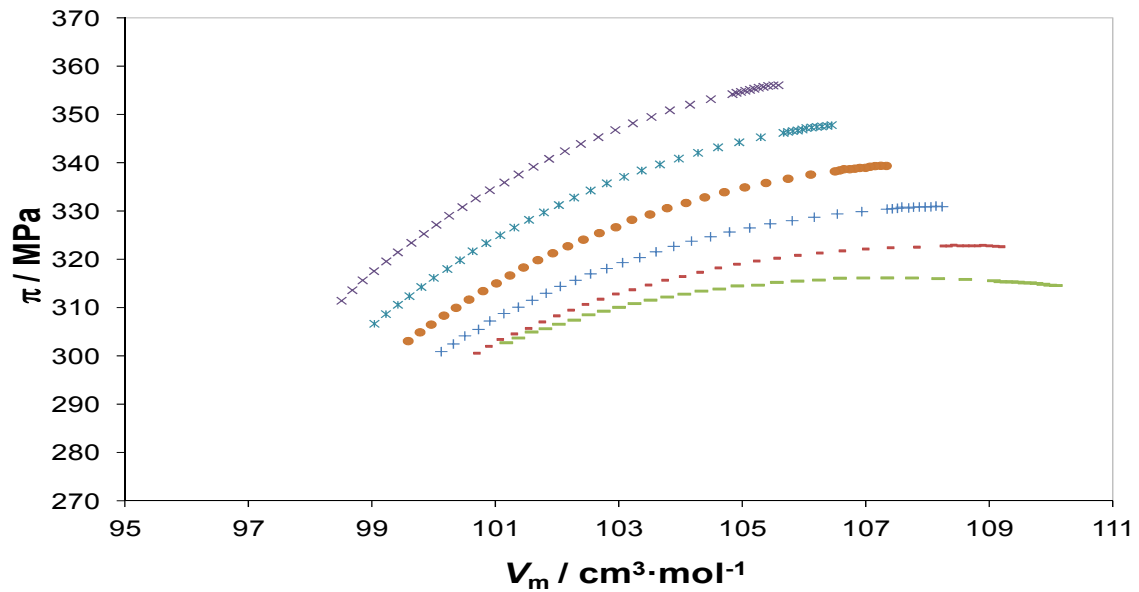


Figura 4.66. Presión interna del biodiesel-2 obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (×) 303.15 K, (×) 313.15 K, (●) 323.15 K, (+) 333.15 K, (-) 343.15 K y (-) 353.15 K.

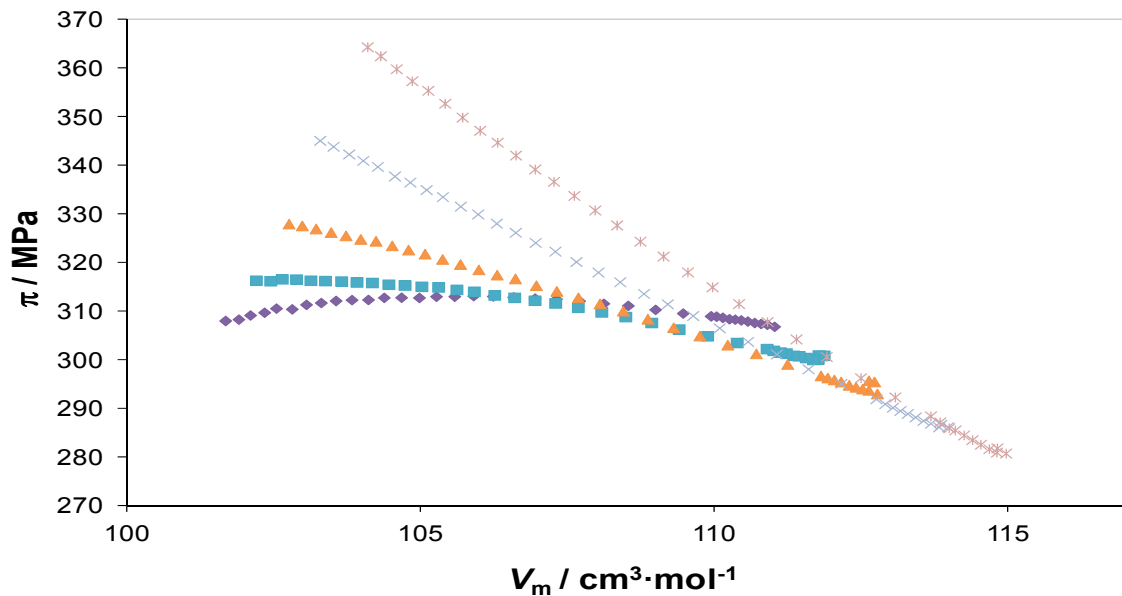


Figura 4.67. Presión interna del biodiesel-2 obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las temperaturas: (◆) 363.15 K, (■) 373.15 K, (▲) 383.15 K, (×) 393.15 K y (×) 403.15 K.

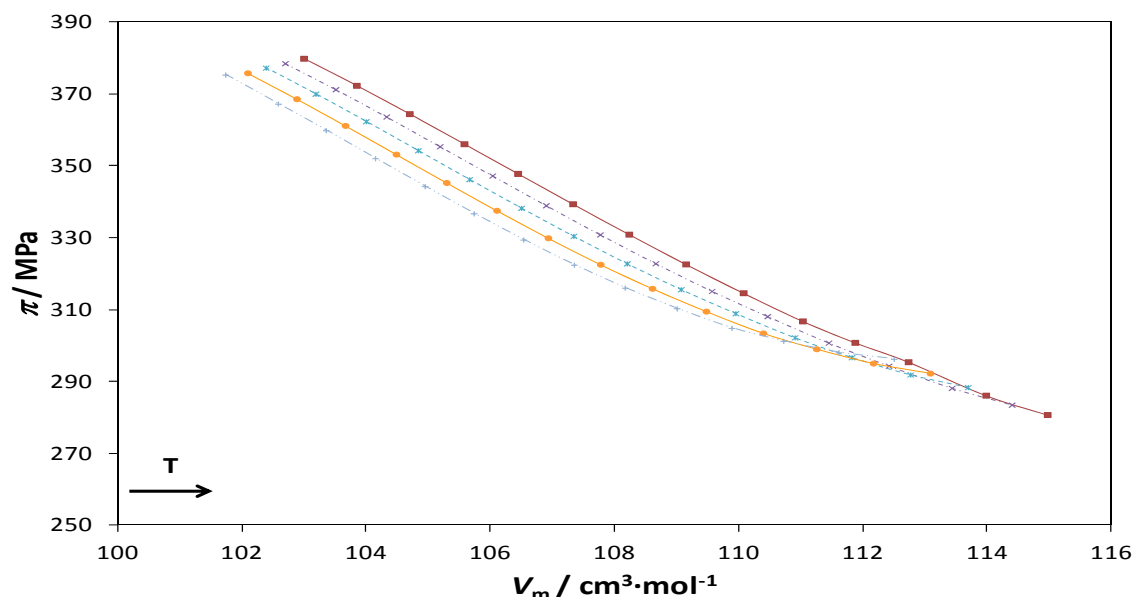


Figura 4.68. Presión interna del biodiesel-2 obtenido a partir de la densimetría a varios volúmenes molares a las presiones: (■) 0.1 MPa, (×) 5 MPa, (✱) 10 MPa, (●) 15 MPa y (+) 20 MPa.

4.4. Discusión de resultados

De manera general, se han determinado la expansión térmica isobárica (α_p), la compresibilidad isotérmica (κ_T) y la presión interna (π) de nueve compuestos estudiados a través de los datos obtenidos por la densimetría en un máximo de catorce isotermas y un rango de presiones de hasta 140 MPa con una incertidumbre estimada sobre toda la presión y rango de temperatura de 3%, 1% y 1 MPa, respectivamente.

Adicionalmente, se han medido directamente las α_p de cuatro compuestos con un máximo de ocho isotermas y un rango de presiones de hasta 170 MPa con un transiómetro cuya incertidumbre es del 2%.

Con respecto a la expansión térmica isobárica, podemos observar que ésta disminuye al aumentar la presión para todas las temperaturas estudiadas. Esto es debido a que la capacidad de un líquido de expandirse disminuye al aplicarle presión ya que los espacios intermoleculares disminuyen.

Hay que resaltar que al graficar esta propiedad en función de la presión, las isotermas se cruzan en un punto en el cual α_p es independiente de la temperatura, aunque esto sólo pueda notarse en las Figuras 4.18 y 4.19, 4.53, 4.54 y 4.55, y 4.61, 4.62 y 4.63, para el Tolueno, y ambos biodieseles estudiados en esta investigación.

Este punto de cruce es característico de todas las sustancias y puede encontrarse a mayor presión para aquellos compuestos que no han mostrado dicha inversión del signo de $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p$. Algunos autores (Jenner and Millet 1970, Jenner and Millet 1973, Randzio

1986, Taravillo et al. 2003) atribuyen este cambio de signo a la influencia predominante de las vibraciones inarmónicas intermoleculares y la variación del potencial intermolecular con la presión debido a estos efectos inarmónicos. Aunque según Randzio (Randzio 1986), Comuñas (Perez Comuñas 2002) y Fandiño et al. (Fandino et al. 2005), α_p también está relacionada con la capacidad calorífica isobárica según la ecuación:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_p = -TV_m \left(\alpha_p^2 + \frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p \quad (4.24)$$

Con V_m como el volumen molar del fluido, por lo que un cambio de signo en $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p$ permite que $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$ sea cero y por lo tanto la capacidad calorífica isobárica presenta un mínimo a estas condiciones de temperatura y presión.

Este comportamiento específico de la expansión térmica isobárica ha sido analizado por Miyake (Miyake et al. 2008) como una manifestación macroscópica del fenómeno de asociación que ocurre a nivel molecular, mientras que Randzio (Randzio 2007) afirma que este fenómeno es causado por el cambio de la forma del potencial intermolecular efectivo en función de la densidad del líquido.

Al comparar los valores obtenidos experimentalmente por la transitometría con los determinados a partir de la densimetría, se encuentran desviaciones aceptables entre ellas. Por ejemplo, para el tolueno estas diferencias poseen un valor máximo de 6% que es aceptable al compararlos con varios autores que utilizan metodologías diferentes para obtención de esta propiedad.

Otro ejemplo claro se tiene al detallar el punto de cruce en las Figuras 4.55 y 4.56, donde la determinación directa por la técnica transitiométrica nos presenta un punto de cruce en 45.90 MPa, mientras que el obtenido por las medidas densimétricas resultó ser a 44.25 MPa, aproximadamente. Esto quiere decir que basándonos sólo en esta inversión de las curvas existe una desviación del 3.6% para este caso en particular.

Sin embargo, comparando los valores numéricos de las tablas obtenidas por ambas técnicas para los biodiesel a bajas temperaturas, se encuentran grandes desviaciones. Estas desviaciones se deben al tiempo de residencia de la muestra dentro de cada uno de las técnicas experimentales usadas. En efecto, las medidas obtenidas por transitiometría se realizan evaluando fluidos que permanecen inmóviles por mucho tiempo (mientras se alcanza el equilibrio termodinámico) dentro de la celda de medida, mientras que las medidas realizadas por densimetría se realizan evaluando fluidos dentro del tubo vibrante automatizado, alcanzando más rápido su equilibrio termodinámico y por ende prohibiendo que el líquido se vuelva viscoso o que solidifique a bajas temperaturas y altas presiones.

No obstante, a las temperaturas superiores a 303.15 K, se obtienen valores máximos de desviaciones del 5%, indicando que a pesar de ser estimaciones hechas a partir de medidas de densidades experimentales, se consigue una buena concordancia con los valores medidos directamente por la transitiometría. Siempre que la sustancia se encuentra en estado líquido a las condiciones medidas de la densidad, el método de obtención de la expansión térmica isobárica proporciona valores conformes a los que se pueden obtener de manera directa por medio del transiómetro aunque no se tenga acceso a este equipo.

Hay que indicar además que en la literatura se puede encontrar un resultado similar al obtenido en los biodieseles a bajas temperaturas, como lo es la investigación realizada por Chorążewski et al. (Chorążewski et al. 2010) para un diesel estándar como lo es el Shell Normafluid. Según esta investigación, este comportamiento inusual puede deberse probablemente a la precipitación, cristalización parcial o la fusión de alguno de los componentes que componen la mezcla homogénea.

Esto nos lleva a pensar que se está observando una transición sólido-líquido a los 293.15 K con grandes cambios en α_p para presiones mayores a 90 MPa para ambos biocombustibles. Por lo tanto, una vez demostrado que para los biodieseles a temperaturas por debajo de los 303.15 K se encuentran en fase sólida, no se consideran estas temperaturas para las demás propiedades derivadas.

En relación con la compresibilidad isotérmica, puede observarse en las nueve figuras que la representan, que ésta disminuye con la presión en una misma isoterma y se incrementa con la temperatura a presión constante. Esto sucede porque al aumentar la temperatura, las fuerzas de cohesión de las moléculas disminuyen ya que el aumento de la temperatura favorece la distribución aleatoria de las moléculas, incrementando a su vez la distancia intermolecular y el volumen libre, favoreciendo la compresión del líquido. Por otro lado, el incremento de la presión provoca el efecto opuesto, por lo que los líquidos se convierten en menos compresibles a medida que se aumenta la presión.

Al comparar todos los hidrocarburos base medidos en este capítulo, se obtiene que las cadenas lineales son más compresibles y más expandibles que las cadenas ramificadas y los aromáticos. Basándonos en las expansiones térmicas isobáricas y en las compresibilidades isotérmicas obtenidas a 303.15 K, se pueden ordenar de la siguiente manera:

$$\alpha_{p_{pseudocumeno}} < \alpha_{p_{tolueno}} < \alpha_{p_{iso-octano}} < \alpha_{p_{ciclohexano}} < \alpha_{p_{1-hexeno}}$$
$$\kappa_{T_{pseudocumeno}} < \kappa_{T_{tolueno}} < \kappa_{T_{ciclohexano}} < \kappa_{T_{iso-octano}} < \kappa_{T_{1-hexeno}}$$

donde se puede observar que para ambas propiedades, el sentido de los compuestos va de los aromáticos ramificados, seguido por los compuestos cíclicos o alifáticos ramificados y por último los insaturados lineales. Este mismo comportamiento donde las cadenas lineales son más expandibles se ha visto señalado por otros autores (Fandiño et al. 2007, Miyake et al. 2008).

Por lo visto, este comportamiento obtenido para los hidrocarburos base es inverso cuando se trata de compuestos polares. Al comparar los alcoholes se observa que $\alpha_{p_{1-Butanol}} < \alpha_{p_{2-Butanol}}$ y que $\kappa_{T_{1-Butanol}} < \kappa_{T_{2-Butanol}}$, por lo que la posición del grupo hidroxilo OH...R dentro de la molécula del alcano mejora su compresibilidad y su capacidad para expandirse a una temperatura constante.

Al comparar numéricamente los valores obtenidos para estos dos alcoholes, podemos observar como la asociación mejora significativamente el valor de α_p , pasando de 9.7 K⁻¹ (1-butanol) a 12.6 K⁻¹ (2-butanol), a una temperatura de 303.15 K; mientras que para κ_T , la asociación no afecta en gran escala los valores alcanzados ya que pasa de 9.55 MPa⁻¹ para el alcohol lineal a 10.29 MPa⁻¹ para el alcohol secundario a las mismas condiciones. Recientemente varios autores (González-Salgado et al. 2006, Cerdeiriña et al. 2007) han demostrado que la asociación no afecta significativamente el comportamiento de la compresibilidad isotérmica por lo que los valores obtenidos se consideran en concordancia con la literatura.



En lo que la presión interna se refiere, se sabe que ésta es un factor importante en el estudio del comportamiento de los líquidos debido a que es una medida de las fuerzas de cohesión que actúan en ellos. Hay que tener en cuenta que cuando la presión interna se grafica en función del volumen molar, se está describiendo la sensibilidad de la energía interna, U , con el cambio en V_m . Con ello se obtiene el potencial Mie, cuya curva presenta un mínimo y un punto de inflexión (Lugo et al. 2001, Verdier and Andersen 2005, Moeini 2006).


De acuerdo a Lugo et al. (Lugo et al. 2006) y Moeini (Moeini 2006), la presión interna se puede expresar como una suma de las contribuciones repulsivas (π_R) y atractivas (π_A) de acuerdo a la ecuación:

$$\pi = \pi_A + \pi_R = \frac{m(m+1)b}{V_m^{m+2}} - \frac{n(n+1)a}{V_m^{n+2}} \quad (4.25)$$

donde a, b y los subíndices m y n son constantes positivas y n>m, y los subíndices A y R representan las contribuciones atractivas y repulsivas, respectivamente.

Basándonos en esto, podemos entender que cuando la presión interna se grafica en función del volumen molar, estas curvas pueden tener:

-  Pendiente negativa con valores menores que cero, en donde la energía interna repulsiva es predominante;
-  Pendiente positiva con valores positivos, cuando la presión interna atractiva es predominante pero su derivada respecto al volumen es menor en valor absoluto a la presión interna repulsiva (normalmente se obtiene cuando el volumen molar está entre el punto mínimo y el punto de inflexión).

 Pendiente negativa pero con valores mayores a cero, la energía interna atractiva y su derivada volumétrica es mayor que la presión interna repulsiva y su respectiva derivada.

Ahora bien, el comportamiento de la presión interna con la temperatura para varios compuestos ha sido estudiado por Kartsev et al. (Kartsev et al. 2004). En dicho estudio, se indica que la derivada $\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_p$ está relacionada con la organización estructural de los fluidos. Así bien, según el signo de la pendiente, los fluidos pueden clasificarse en dos grupos estructurales: los débilmente asociados con una pendiente negativa y los asociados por puentes de hidrógeno con pendiente positiva.

Para nuestro caso en concreto, podemos observar que para los compuestos: ciclohexano, 1-hexeno y 1,2,4 Trimetilbenceno, se tiene que la presión interna disminuye al aumentar la temperatura $\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_p < 0$, para todo el rango estudiado. Esto es debido a que son fluidos débilmente asociados en el que las fuerzas de cohesión también disminuyen cuando se eleva la temperatura. En el caso del tolueno e iso-octano, esta derivada es negativa a bajas presiones y se hace positiva a altas presiones a partir de 343.15 K y a presiones mayores de 40 MPa, respectivamente. Este hecho se puede interpretar por una asociación inducida por la disminución de los espacios intermoleculares.

Con respecto al alcohol lineal, a bajas temperaturas y bajas presiones se observa que presenta una derivada negativa que indica la existencia de interacciones débiles pero que al aumentar la temperatura por encima de 303.15 K, se nota como la derivada se hace positiva, que puede interpretarse como que las fuerzas de asociación creada por los puentes de hidrógeno se sobreponen a las fuerzas de cohesión. Mientras que para el 2-butanol, se tiene que presenta $\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_p > 0$ para todo el rango de presiones y temperaturas estudiadas.

En cuanto a los biodiesels, se puede ver como a medida que varía la temperatura y la presión esta derivada va cambiando de signo. En el caso del biodiesel-1, la derivada de la presión interna con respecto a la temperatura es negativa sólo a altas presiones a medida que aumenta la temperatura hasta que a 333.15 K se hace negativa para todo el rango de presiones estudiado. Sin embargo, para este biocombustible, esta derivada es positiva a bajas temperaturas y bajas presiones.

Por otro lado, para el biodiesel-2 esta derivada es negativa para todas las presiones y temperaturas menores a 343.15 K, ya que a altas temperaturas, la derivada va cambiando de signo y se va haciendo positiva a altas presiones.

4.5. Referencias Bibliográficas

Barton, A. F. M. *The Dynamic Liquid State*: Longman, 1974.

BIPM, IEC, IFCC, ISO and IUPAC. Evaluation of Measurement Data-Supplement 1 to the "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" - Propagation of distributions using a Monte Carlo method. 101:2 (September), 90: Joint Committee for Guides in Metrology - JCGM, 2008.

Boned, C., Baylaucq, A. and Bazile, J. P. Liquid density of 1-pentanol at pressures up to 140 MPa and from 293.15 to 403.15 K. *Fluid Phase Equilibria* 270, no. 1 (2008): 69-74.

Cerdeirina, C. A., Tovar, C. A., Gonzalez-Salgado, D., Carballo, E. and Romani, L. Isobaric thermal expansivity and thermophysical characterization of liquids and liquid mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3, no. 23 (2001): 5230-5236.

Cerdeiriña, C. A., Troncoso, J., González-Salgado, D., García-Miaja, G., Hernández-Segura, G. O., Bessières, D., Medeiros, M., Romani, L. and Costas, M. Heat Capacity of Associated Systems. Experimental Data and Application of a Two-State Model to Pure Liquids and Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B* 111, no. 5 (2007): 1119-1128.

Comuñas, M. J. P., Bazile, J. P., Baylaucq, A. and Boned, C. Density of diethyl adipate using a new vibrating tube densimeter from (293.15 to 403.15) K and up to 140 MPa. Calibration and measurements. *Journal of Chemical and Engineering Data* 53, no. 4 (2008): 986-994.

Chorażewski, M., Dergal, F., Sawaya, T., Mokbel, I., Grolier, J.-P. E. and Jose, J. Thermophysical properties of Normafluid (ISO 4113) over wide pressure and temperature ranges. *Fuel* 105, no. 0 (2013): 440-450.

Chorażewski, M., Grolier, J.-P. E. and Randzio, S. L. Isobaric thermal expansivities of toluene measured by scanning transitionometry at temperatures from (243 to 423) K and pressures up to 200 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data* 55, no. 12 (2010): 5489-5496.

European Cooperation for accreditation. Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, EA-4/02, 1999.

Fandino, O., Pensado, A. S., Lugo, L., Lopez, E. R. and Fernandez, J. Volumetric behaviour of the environmentally compatible lubricants pentaerythritol

- tetraheptanoate and pentaerythritol tetranonanoate at high pressures. *Green Chemistry* 7, no. 11 (2005): 775-783.
- Fandiño, O., Comuñas, M. J. P., Lugo, L., López, E. R. and Fernández, J. Density measurements under pressure for mixtures of pentaerythritol ester lubricants. Analysis of a density-viscosity relationship. *Journal of Chemical and Engineering Data* 52, no. 4 (2007): 1429-1436.
- González-Salgado, D., Troncoso, J., Plantier, F., Daridon, J. L. and Bessières, D. Study of the volumetric properties of weakly associated alcohols by means of high-pressure speed of sound measurements. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38, no. 7 (2006): 893-899.
- Jenner, G. and Millet, M. Relations pression-volume-temperature des bromures d'alcoyle primaires. 4. Dilatation isobare du bromoethane et du bromo-1-butane. *High Temp. High Pressures* 2, (1970): 205-213.
- Jenner, G. and Millet, M. Relations pression-volume-temperature des bromures d'alcoyle primaires. 6. Compression du bromo-1-hexane et du bromo-1-heptane. *High Temp. High Pressures* 5, (1973): 145-153.
- Kartsev, V. N., Rodnikova, M. N. and Shtykov, S. N. Inversion of the temperature coefficient of internal pressure and structural organization of liquid phase systems. *Journal of Structural Chemistry* 45, no. 1 (2004): 91-95.
- Kolker, A. M., Korolev, V. P. and Batov, D. V. Relationship between the internal pressure and cohesive energy density of liquids. *Journal of Structural Chemistry* 46, no. 5 (2005): 927-930.
- Lugo, L., Comuñas, M. J. P., López, E. R. and Fernández, J. (p, V-m, T, x) measurements of dimethyl carbonate plus octane binary mixtures I. Experimental results, isothermal compressibilities, isobaric expansivities and internal pressures. *Fluid Phase Equilibria* 186, no. 1-2 (2001): 235-255.
- Lugo, L., Fandiño, O., Comuñas, M. J. P., López, E. R. and Fernández, J. Volume dependence of the internal pressure for several compressed fluids. *VII conferencia iberoamericana sobre equilibrio entre fases para el diseño de procesos. EQUIFASE 2006*, (2006).
- Miyake, Y., Baylaucq, A., Plantier, F., Bessières, D., Ushiki, H. and Boned, C. High-pressure (up to 140 MPa) density and derivative properties of some (pentyl-, hexyl-, and heptyl-) amines between (293.15 and 353.15) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 40, no. 5 (2008): 836-845.

- Moeini, V. A New Regularity for Internal Pressure of Dense Fluids. *The Journal of Physical Chemistry B* 110, no. 7 (2006): 3271-3275.
- Perez Comuñas, M. J. Densidades y Viscosidades a Alta Presión de nuevos lubricantes sintéticos y de las mezclas lubricante + HFC-13a. Medidas y Modelización. Universidad de Santiago de Compostela y Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2002.
- Ramos, J. J. M. Molecular shape and orientational order. Effects in the energy of cavity formation in liquids. *Journal of Solution Chemistry* 18, no. 10 (1989): 957-975.
- Randzio, S. L. An attempt to explain thermal properties of liquids at high pressures. *Physics Letters A* 117, no. 9 (1986): 473-476.
- Randzio, S. L. Scanning transitiometry. *Chemical Society Reviews* 25, no. 6 (1996): 383-392.
- Randzio, S. L. Technologie Appliquée: La Transitiométrie. *Spectra Analyse* 254 (2007). http://www.pcipresse.com/spectraanalyse/wp-content/uploads/2012/05/SA254_18-27.pdf [accessed 03/05/2012].
- Randzio, S. L., Grolier, J. P. E. and Quint, J. R. Isobaric thermal expansivities of binary mixtures of n-hexane with 1-hexanol at pressures from 0.1 to 350 MPa and at temperatures from 303 to 503 K. *International Journal of Thermophysics* 18, no. 3 (1997): 733-759.
- Randzio, S. L., Grolier, J. P. E., Quint, J. R., Eatough, D. J., Lewis, E. A. and Hansen, L. D. n-hexane as a model for compressed simple liquids. *International Journal of Thermophysics* 15, no. 3 (1994): 415-441.
- Randzio, S. L., Stachowiak, C. and Grolier, J. P. E. Transitiometric determination of the three-phase curve in asymmetric binary systems. *Journal of Chemical Thermodynamics* 35, no. 4 (2003): 639-648.
- Rowlinson, J. S. and Swinton, F. L. Liquids and liquid mixtures: Butterworth Scientific, 1982.
- Ruiz González, S. Desarrollo de un nuevo patrón nacional de presión. Desde la columna de mercurio a patrones primarios de vacío. Universidad de Valladolid, 2011.

- Taravillo, M., Baonza, V. G., Cáceres, M. and Núñez, J. Thermodynamic regularities in compressed liquids: I. The thermal expansion coefficient. *Journal of Physics: Condensed Matter* 15, no. 19 (2003): 2979.
- Ter Minassian, L., Bouzar, K. and Alba, C. Thermodynamic properties of liquid toluene. *The Journal of Physical Chemistry* 92, no. 2 (1988): 487-493.
- Troncoso, J., Bessières, D., Cerdeiriña, C. A., Carballo, E. and Romani, L. Automated measuring device of (p, ρ, T) data: Application to the 1-hexanol+n-hexane system. *Fluid Phase Equilibria* 208, no. 1-2 (2003): 141-154.
- Verdier, S. and Andersen, S. I. Internal pressure and solubility parameter as a function of pressure. *Fluid Phase Equilibria* 231, no. 2 (2005): 125-137.
- Watson, G., Lafitte, T., Zéberg-Mikkelsen, C. K., Baylaucq, A., Bessieres, D. and Boned, C. Volumetric and derivative properties under pressure for the system 1-propanol+toluene: A discussion of PC-SAFT and SAFT-VR. *Fluid Phase Equilibria* 247, no. 1 (2006): 121-134.
- Watson, G., Zéberg-Mikkelsen, C. K., Baylaucq, A. and Boned, C. High-pressure density measurements for the binary system ethanol + heptane. *Journal of Chemical and Engineering Data* 51, no. 1 (2006): 112-118.
- Zéberg-Mikkelsen, C. K., Lugo, L., García, J. and Fernández, J. Volumetric properties under pressure for the binary system ethanol + toluene. *Fluid Phase Equilibria* 235, no. 2 (2005): 139-151.

CAPÍTULO 5.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA VISCOSIDAD A BAJA PRESIÓN Y SU ESTIMACIÓN A ALTAS PRESIONES

5.1.	Introducción.....	243
5.2.	Principio de funcionamiento.....	244
5.3.	Celda de medida	245
5.4.	Viscosidades de los compuestos puros.....	247
5.4.1.	Ciclohexano.....	247
5.4.2.	1-Hexeno	247
5.4.3.	2, 2, 4 Trimetilpentano (Iso-octano)	248
5.4.4.	1, 2, 4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)	248
5.4.5.	1-Butanol.....	248
5.4.6.	2-Butanol.....	249
5.5.	Viscosidades de las mezclas binarias	249
5.5.1.	1-Butanol + Iso-octano.....	250
5.5.2.	1-Butanol + 1-Hexeno.....	251
5.5.3.	1-Butanol + Ciclohexano	252
5.5.4.	1-Butanol + 1, 2, 4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)	253
5.5.5.	2-Butanol + Iso-octano.....	254
5.5.6.	2-Butanol + 1, 2, 4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)	255

5.6.	Viscosidad de los biodiesel. Mezclas	256
5.6.1.	Biodiesel-1	256
5.6.2.	Biodiesel-2	256
5.6.3.	Biodiesel-1 + 1-Butanol	257
5.6.4.	Biodiesel-2 + 1-Butanol	257
5.7.	Estimación de la viscosidad a altas presiones	257
5.7.1.	Compuestos puros	259
5.7.2.	Mezclas binarias	259
5.7.3.	Biodiesel y sus Mezclas	262
5.8.	Discusión de resultados	263
5.9.	Referencias bibliográficas	265

5.1. Introducción

Las propiedades de transporte son importantes en el diseño de procesos eficientes en la ingeniería. Éstas caracterizan la respuesta del fluido al cambiar la temperatura, velocidad de flujo o composición, y su conocimiento normalmente deben ser adquiridas por medidas experimentales o por estimación teórica. (Antoniadis et al. 2002)

La viscosidad de un material refleja las interacciones microscópicas subyacentes entre las moléculas del material y es especialmente importante en la industria alimentaria, petrolera y la industria de los plásticos, vital en procesos de transporte de fluidos, en el control de calidad de alimentos y en el análisis composición de productos.

De igual forma, tiene gran importancia en los combustibles líquidos a efectos de su almacenamiento y transporte, ya que se necesita para el cálculo de las pérdidas de carga en las tuberías y para la especificación de bombas e intercambiadores (Wauquier 2004). Según Gary y Handwerk (Gary and Handwerk 1980), la viscosidad es una de las propiedades más importantes de los combustibles de automóviles diesel porque influye en el diseño de inyectores y en el proceso de pulverización en los motores de encendido por compresión (motores diesel). Es en este tipo de motores, donde la alta viscosidad del biodiesel provoca la atomización pobre del combustible durante la pulverización, aumenta los depósitos en el motor y necesita más energía para bombear dicho carburante (Kinast 2003).

De hecho, esto debe ser tenido en cuenta en los procesos que se desarrollan en el laboratorio. En la determinación de la capacidad calorífica a presión constante con un calorímetro de flujo es necesario evaluar la energía disipada por efectos viscosos en los conductos del calorímetro. Uno de los objetivos de esta Tesis es la determinación de la capacidad calorífica, y para ello ha sido necesario evaluar la viscosidad de los fluidos bajo estudio para realizar estas correcciones a todas las temperaturas y presiones en las que se mide esta propiedad.

Para la determinación de la viscosidad, se puede encontrar en la bibliografía una amplia variedad de equipos que variando su principio de funcionamiento se pueden clasificar en: viscosímetros capilares, de caída de cuerpo, rotacionales y vibrantes.

En este capítulo se expondrá detalladamente el principio de funcionamiento y la descripción técnica de un viscosímetro rotacional de cilindros concéntricos SVM 3000 comercializado por la casa Anton Paar para la determinación experimental de las viscosidades de los compuestos puros y las mezclas a presión atmosférica.

Adicionalmente y tomando en cuenta la necesidad de conocer las viscosidades de las sustancias objeto de estudio, en un amplio rango de presiones y temperaturas para su posterior uso en la corrección de las capacidades caloríficas a presión constante, se describirá un método utilizado para la estimación de la viscosidad a altas presiones.

5.2. Principio de funcionamiento

El viscosímetro Stabinger SVM 3000, es un viscosímetro rotacional de cilindros concéntricos construido según el principio de Couette modificado, con un tubo exterior de rápida rotación y un rotor de medición interior que posee una rotación más lenta (Novotny-Farkas et al. 2001). Sin embargo, este dispositivo posee adicionalmente una segunda celda para medir la densidad de los fluidos y funciona según el principio del tubo oscilatorio en forma de U, siendo dicha celda un tubo de cristal que se excita para producir vibraciones mecánicas resonantes de acuerdo a la norma DIN 51757.

Dicho aparato es el primer instrumento que reúne la precisión ASTM D 7042 exigida por el mercado y la medida de viscosidad según ASTM 2270/ ISO 2909 en un compacto y ligero aparato de mesa, que puede observarse en la Figura 5.1. El SVM 3000 utiliza un nuevo principio de medida de la viscosidad patentado (Stabinger et al. 1999), de tal forma que con sólo 2.5 mL de muestra, determina la viscosidad dinámica y cinemática, así como la densidad a presión ambiente.



Figura 5.1. Fotografía del viscosímetro SVM 3000 y detalle de su pantalla.

Particularmente en esta investigación se tomará en cuenta la celda desarrollada por el Dr. Hans Stabinger para medir la viscosidad de los líquidos, quien lo desarrolló junto con su grupo en el laboratorio de metrología en Austria.

El principio de medida permite fabricar aparatos de diseño compacto y fácil operación, los cuales además suministran resultados muy exactos. El principio básico de medida de la viscosidad se cumple en base a la relación entre la velocidad de deformación y la fuerza requerida o viceversa. Según el principio de Stabinger, la velocidad de deformación o cizallamiento se produce por un cilindro que rota a velocidad constante, dentro del cual se encuentra la muestra y un cilindro coaxial inmerso en ésta. La fricción entre el cilindro externo y la muestra hace rotar al cilindro interno.

Sin embargo, el dispositivo está provisto de un par de frenado para la rotación del cilindro interior, a través de un conductor de electricidad, un elemento anular de corrientes parásitas dentro del cilindro interior y un imán externo al cilindro exterior, para proporcionar un campo magnético transversal al eje de rotación. Este imán actúa como freno para que los tres componentes no roten a la misma velocidad, produciendo una

diferencia de velocidad entre el cilindro externo y el interno, cuyo valor corresponde a la viscosidad de la muestra.

Dicho par de corriente inducida se mide con una resolución muy elevada, lo que en combinación con el sistema termostático-termoeléctrico integrado, asegura una gran precisión. La resolución de la medida del par es del orden de 50 picómetros. Por esta causa se requiere tan solo una celda de medida, siendo ésta muy compacta.

Debido a la baja densidad del cilindro interno (rotor), éste se mantiene centrado, mediante la fuerza centrífuga, rotando dentro del cilindro externo e inmerso en la muestra. Este cilindro interno flota libremente en la muestra por lo que no requiere ningún rodamiento, y si no hay rodamientos, consecuentemente, no hay fricción. Esto también hace que el instrumento no sea sensible a las vibraciones. El pequeño volumen de la muestra permite cambios de temperatura extremadamente rápidos y corto tiempo de equilibrio.

Poco después del inicio de medida, el rotor alcanza una velocidad estable. Esto se determina por el equilibrio entre el efecto de frenado de la corriente inducida y las fuerzas propulsoras de cizallamiento de la muestra. Finalmente, la viscosidad dinámica se calcula mediante la velocidad del rotor.

5.3. Celda de medida

El rotor de la celda de medida es extremadamente ligero, siendo su densidad siempre más baja que la densidad de la muestra. Este es el motivo fundamental por el que el rotor se mantiene dentro del cilindro externo sin afectarle la ley de la gravedad o la fuerza centrífuga. Por lo tanto, según las leyes de la física, a alta velocidad, la fuerza centrífuga empuja las piezas más pesadas hacia afuera; y el rotor al ser el componente más ligero se mantiene siempre en el centro.

Cabe señalar también que el rotor no se mueve de forma coaxial debido a que lleva un imán que no solo actúa de freno, sino que también lo mantiene en la posición axial atraído por el anillo de hierro incorporado en el bloque de cobre del viscosímetro.

De igual forma hay que destacar que el dispositivo posee un sensor de efecto Hall que junto con el imán, es capaz de medir la frecuencia del campo magnético rotacional. En otras palabras, como el par de frenado de la corriente parasita es una función directa de la velocidad, la viscosidad puede determinarse con una simple medida de la velocidad de este rotor. En las Figuras 6.2 y 6.3 que se muestran a continuación podemos observar con bastante detalle la celda del viscosímetro Stabinger SVM 3000.

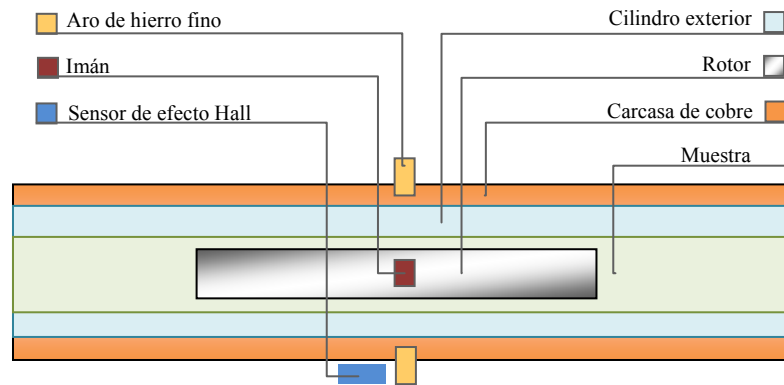


Figura 5.2. Detalle de la celda para medir la viscosidad en el viscosímetro SVM 3000 (Novotny-Farkas et al. 2001).

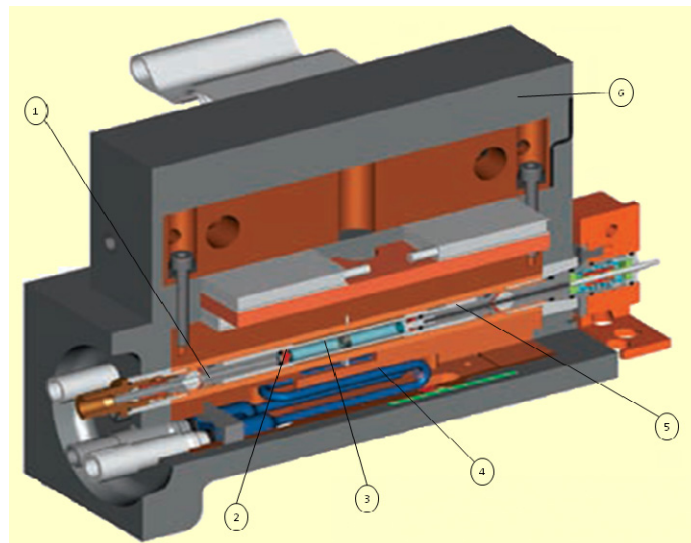


Figura 5.3. Esquema del viscosímetro SVM 3000 donde se detallan: 1) Celda de medida de viscosidad, 2) Rotor de medición, 3) Imán, 4) Celda de medida de la densidad, 5) Motor, 6) Carcasa del equipo (Novotny-Farkas et al. 2001).

5.4. Viscosidades de los compuestos puros

5.4.1. Ciclohexano

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para los seis compuestos puros a cinco temperaturas y presión atmosférica.

Tabla 5.1. Viscosidades dinámicas del Ciclohexano medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 en un rango de temperaturas de (293.15 a 333.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

T / K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
293.15	0.98
303.15	0.82
313.15	0.70
323.15	0.59
333.15	0.52

Al comparar los resultados de la viscosidad obtenidos para el Ciclohexano con los encontrados en la literatura, la desviación máxima relativa entre nuestros datos experimentales y aquellos reportados por Akhmedov (Akhmedov 1973), Aleskerov (Aleskerov 1975), Nozdrev (Nozdrev 1975), Kashiwagi y Makita (Kashiwagi and Makita 1982), Tanaka et al. (Tanaka et al. 1991), Matsuo y Makita (Matsuo and Makita 1993), Pádua et al. (Padua et al. 1996), Yang et al. (Yang et al. 2007), Awwad y Abu-Daabes (Awwad and Abu-Daabes 2008) y Rajagopal et al. (Rajagopal et al. 2009), se han obtenido valores de (2.12, 1.26, 2.16, 2.62, 3.62, 0.44, 1.95, 0.77, 1.83 y 2.53)% respectivamente.

5.4.2. 1-Hexeno

Tabla 5.2. Viscosidades dinámicas del 1-Hexeno medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 un rango de temperaturas de (293.15 a 313.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

T / K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
293.15	0.28
303.15	0.26
313.15	0.24

Al comparar los resultados de la viscosidad obtenidos para el 1-Hexeno con los encontrados en la literatura, la desviación máxima relativa entre nuestros datos experimentales y los reportados por Wright (Wright 1961), se han obtenido valores de 2,01%.

5.4.3. 2, 2, 4 Trimetilpentano (Iso-octano)

Tabla 5.3. Viscosidades dinámicas del Iso-octano medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 a un rango de temperaturas de (273.15 a 343.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

T / K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	T / K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
273.15	0.64	313.15	0.39
283.15	0.56	323.15	0.35
293.15	0.50	333.15	0.32
303.15	0.44	343.15	0.29

Al comparar los resultados de la viscosidad obtenidos para el Iso-octano con los encontrados en la literatura, la desviación máxima relativa entre nuestros datos experimentales y aquel reportado por Padua et al. (Padua et al. 1996) resultó de 2.88%.

5.4.4. 1, 2, 4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)

Tabla 5.4. Viscosidades dinámicas del 1,2,4-Trimetilbenceno medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 en un rango de temperaturas de (293.15 a 333.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

T / K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
293.15	0.89
303.15	0.78
313.15	0.69
323.15	0.62
333.15	0.56

Al comparar los resultados de la viscosidad obtenidos para el Pseudocumeno con los encontrados en la literatura, la desviación máxima relativa entre nuestros datos experimentales y aquellos reportados por Timmermans (Timmermans 1959) y Liessmann et al. (Liessmann et al. 1995), se han obtenido valores de (4.69 y 6.41)% respectivamente.

5.4.5. 1-Butanol

Tabla 5.5. Viscosidades dinámicas del 1-Butanol medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 en un rango de temperaturas de (273.15 a 373.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

T / K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	T / K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
273.15	5.30	333.15	1.16
283.15	3.94	343.15	0.94
293.15	2.99	353.15	0.77
303.15	2.31	363.15	0.64
313.15	1.80	373.15	0.54
323.15	1.44		

Al comparar los resultados de la viscosidad obtenidos para el 1-Butanol con los encontrados en la literatura, la desviación máxima relativa entre nuestros datos experimentales y aquellos reportados por TRC (Thermodynamics Research Center 1966), Riddick et al. (Riddick et al. 1986), Dominguez et al. (Dominguez et al. 1998), Oswal y Desai (Oswal and Desai 1998), Shan y Asfour (Shan and Asfour 1998), Pan et al. (Pan et al. 2000), Weng (Weng 2000), Saleh et al. (Saleh et al. 2004) y Valles et al. (Vallés et al. 2006), se han obtenido valores de (1.23, 1.46, 2.48, 0.84, 0.51, 1.25, 2.93, 2.94 y 2.52) % respectivamente.

5.4.6. 2-Butanol

Tabla 5.6. Viscosidades dinámicas del 2-Butanol medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 en un rango de temperaturas de (273.15 a 333.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

T/K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	T/K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
273.15	8.68	313.15	1.81
283.15	5.61	323.15	1.33
293.15	3.73	333.15	1.00
303.15	2.55		

Al comparar los resultados de la viscosidad obtenidos para el 2-Butanol con los encontrados en la literatura, la desviación máxima relativa entre nuestros datos experimentales y aquellos reportados por Venkatesulu et al. (Venkatesulu et al. 1996), Weng (Weng 1999) y Gonzalez et al. (González et al. 2004), se han obtenido valores de (2.27, 2.12 y 2.24)% respectivamente.

5.5. Viscosidades de las mezclas binarias

A partir de los compuestos puros se han estudiado seis mezclas binarias. En este apartado se presentan los resultados obtenidos así como los ajustes en función de la composición obtenidos con la ecuación a continuación:

$$\eta_{mix} = x\eta_1 + (1 - x)\eta_2 + x * (1 - x) \cdot \left\{ \sum_{i=0}^2 V_i \cdot (1 - 5 \cdot x)^i \right\} \quad (5.1)$$

donde η_{mix} es la viscosidad de la mezcla, x la composición, V_i los coeficientes de ajuste determinados para cada temperatura y, η_1 y η_2 la viscosidad del alcohol y del hidrocarburo, respectivamente.

5.5.1. 1-Butanol + Iso-octano

Tabla 5.7. Viscosidades dinámicas (η / mPa·s) de la mezcla 1-Butanol (x) + Iso-octano ($1-x$) medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 en un rango de temperaturas de (273.15 a 343.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

x	T / K			
	273.15	283.15	293.15	303.15
0.1005	0.68	0.60	0.53	0.47
0.2014	0.75	0.66	0.58	0.51
0.3002	0.86	0.74	0.63	0.55
0.4000	1.05	0.88	0.74	0.63
0.5004	1.33	1.08	0.89	0.75
0.6006	1.71	1.36	1.10	0.90
0.7000	2.21	1.73	1.37	1.11
0.8001	2.89	2.22	1.74	1.39
0.9000	3.82	2.90	2.24	1.75
	313.15	323.15	333.15	343.15
0.1005	0.41	0.36	0.32	0.29
0.2014	0.45	0.39	0.35	0.31
0.3002	0.48	0.42	0.37	0.33
0.4000	0.55	0.47	0.41	0.36
0.5004	0.63	0.54	0.46	0.40
0.6006	0.75	0.63	0.53	0.45
0.7000	0.91	0.75	0.63	0.52
0.8001	1.11	0.91	0.75	0.61
0.9000	1.39	1.12	0.91	0.75

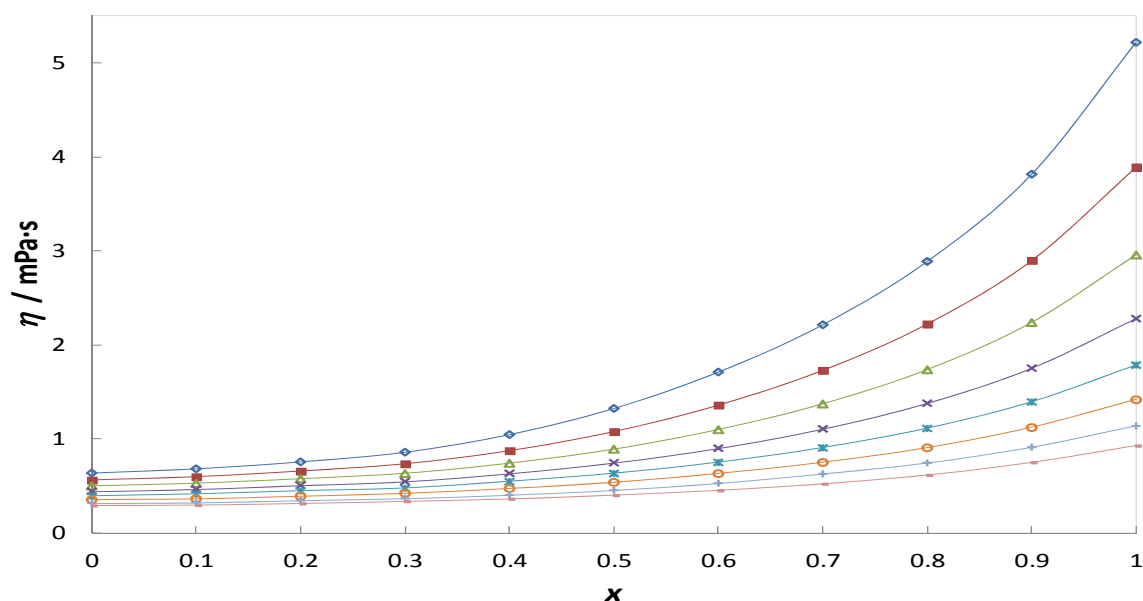


Figura 5.4. Valores ajustados con Redlich-Kister de la viscosidad para el sistema 1-Butanol (x) + iso-octano ($1-x$) a $p=0.1$ MPa y a la temperatura: (\diamond) 273.15 K, (\blacksquare) 283.15 K, (\triangle) 293.15 K, (\times) 303.15 K, (\ast) 313.15 K, ($+$) 323.15 K y ($-$) 333.15 K.

Tabla 5.8 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades viscosidades para el sistema binario 1-Butanol + iso-octano a diferentes temperaturas y presión ambiente.

T/K	V_0	V_1	V_2	rms
273.15	-5.074	0.483	-0.259	$7.90 \cdot 10^{-2}$
283.15	-3.632	0.381	-0.167	$4.77 \cdot 10^{-2}$
293.15	-2.641	0.294	-0.114	$2.99 \cdot 10^{-2}$
303.15	-1.943	0.225	-0.078	$2.08 \cdot 10^{-2}$
313.15	-1.445	0.169	-0.057	$1.66 \cdot 10^{-2}$
323.15	-1.124	0.096	-0.049	$8.25 \cdot 10^{-3}$
333.15	-0.867	0.098	-0.028	$1.06 \cdot 10^{-2}$
343.15	-0.662	0.065	-0.033	$3.59 \cdot 10^{-3}$

5.5.2. 1-Butanol + 1-Hexeno

Tabla 5.9. Viscosidades dinámicas ($\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$) de la mezcla 1-Butanol (x) + 1-Hexeno ($1-x$) medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 y estimadas a altas presiones por el método de Lucas a (293.15 y 313.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

x	T/K		
	293.15	303.15	313.15
0.1001	0.32	0.28	0.26
0.2000	0.35	0.32	0.28
0.3002	0.42	0.37	0.32
0.3999	0.52	0.45	0.39
0.5018	0.67	0.57	0.48
0.5997	0.86	0.70	0.59
0.7002	1.16	0.94	0.76
0.7999	1.56	1.24	1.00
0.9000	2.13	1.67	1.33

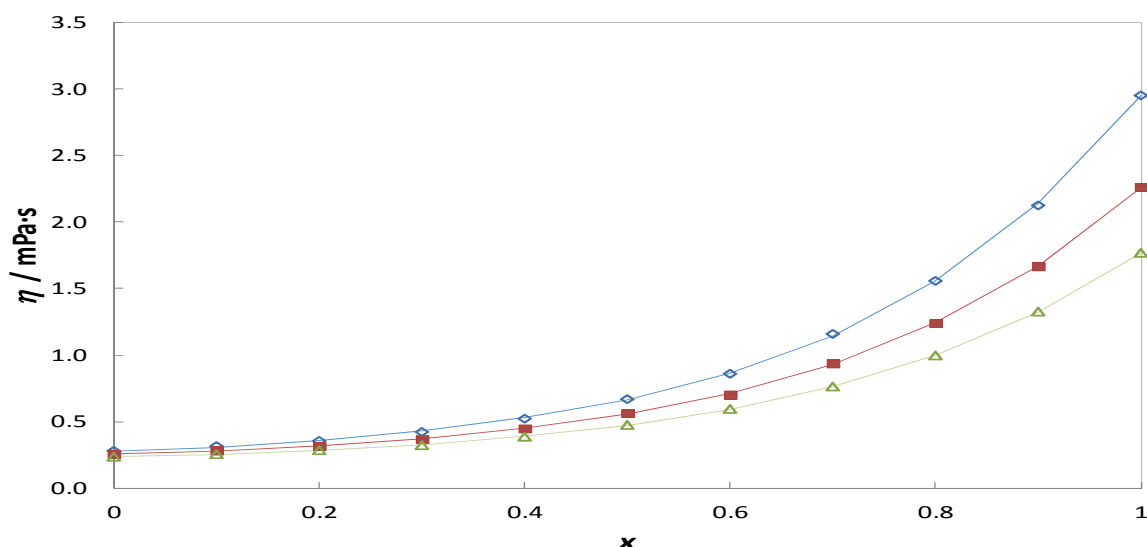


Figura 5.5. Valores ajustados con Redlich-Kister de la viscosidad para el sistema 1-Butanol (x) + 1-Hexeno ($1-x$) a $p= 0.1 \text{ MPa}$ y a la temperatura: (\diamond) 293.15 K, (\blacksquare) 303.15 K y (\triangle) 313.15 K.

Tabla 5.10 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades viscosidades para el sistema binario 1-Butanol + 1-hexeno a diferentes temperaturas y presión ambiente.

T/K	V_0	V_1	V_2	rms
293.15	-2.871	0.405	-0.144	$2.54 \cdot 10^{-2}$
303.15	-2.134	0.316	-0.089	$1.56 \cdot 10^{-2}$
313.15	-1.621	0.238	-0.062	$6.94 \cdot 10^{-3}$

5.5.3. 1-Butanol + Ciclohexano

Tabla 5.11. Viscosidades dinámicas (η / mPa·s) de la mezcla 1-Butanol (x) + Ciclohexano ($1-x$) medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 en un rango de temperaturas de (293.15 a 333.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

x	T/K				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1073	1.00	0.84	0.71	0.60	0.52
0.1991	1.04	0.87	0.73	0.61	0.54
0.2998	1.11	0.92	0.77	0.66	0.56
0.4006	1.28	1.04	0.85	0.70	0.60
0.4997	1.46	1.17	0.95	0.78	0.66
0.6001	1.69	1.34	1.07	0.87	0.72
0.7001	1.95	1.53	1.22	0.99	0.80
0.7997	2.24	1.75	1.38	1.11	0.89
0.8996	2.58	2.00	1.57	1.26	1.01

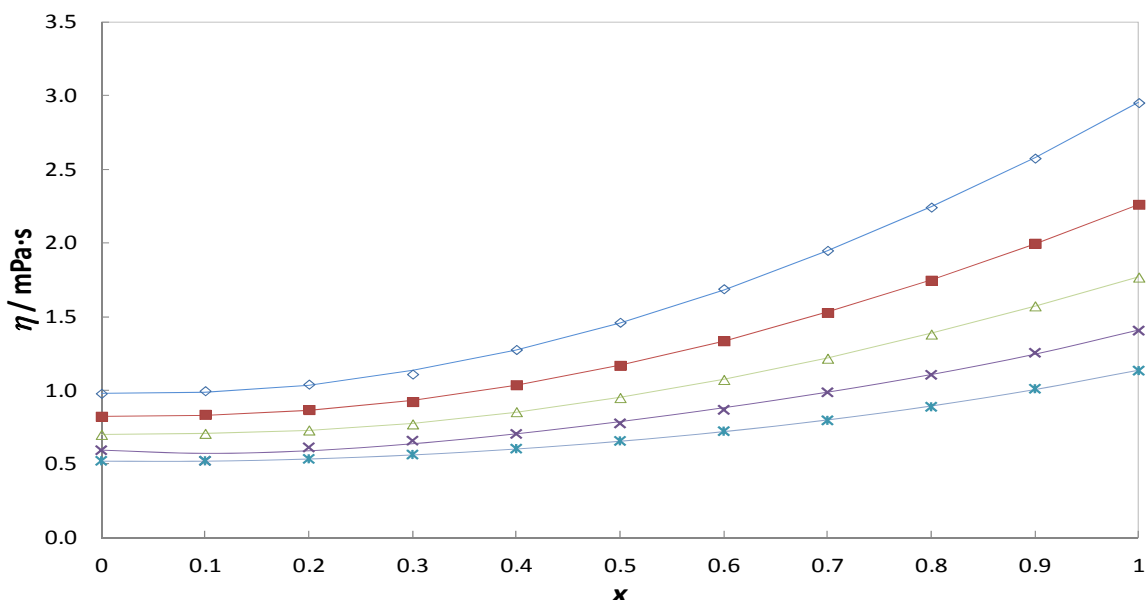


Figura 5.6. Valores ajustados con Redlich-Kister de la capacidad calorífica isobárica molar de exceso para el 1-Butanol (x) + ciclohexano ($1-x$) a $p=0.1$ MPa y a la temperatura: (◇) 293.15 K, (■) 303.15 K, (△) 313.15 K, (×) 323.15 K y (*) 333.15 K.

Tabla 5.12 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades viscosidades para el sistema binario 1-Butanol + ciclohexano a diferentes temperaturas y presión ambiente.

T/K	V_0	V_1	V_2	rms
293.15	-2.118	-0.059	-0.0005	$1.02 \cdot 10^{-4}$
303.15	-1.527	0.006	0.0161	$2.25 \cdot 10^{-5}$
313.15	-1.153	0.015	0.0150	$1.00 \cdot 10^{-5}$
323.15	-1.041	-0.193	-0.0450	$4.54 \cdot 10^{-4}$
333.15	0.672	-0.002	-0.0084	$1.04 \cdot 10^{-5}$

5.5.4. 1-Butanol + 1, 2, 4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)

Tabla 5.13. Viscosidades dinámicas (η / mPa·s) de la mezcla 1-Butanol (x) + 1,2,4-Trimetilbenceno ($1-x$) medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 y estimadas a altas presiones por el método de Lucas en un rango de temperaturas de (293.15 a 333.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

x	T/K				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1002	0.90	0.78	0.69	0.62	0.55
0.2327	0.95	0.82	0.72	0.63	0.56
0.3000	1.00	0.86	0.74	0.65	0.58
0.3969	1.09	0.92	0.79	0.68	0.60
0.5300	1.27	1.05	0.88	0.75	0.65
0.6370	1.48	1.20	0.99	0.83	0.71
0.7176	1.56	1.26	1.04	0.87	0.73
0.7975	1.98	1.56	1.25	1.03	0.85
0.9131	2.46	1.92	1.52	1.22	1.00

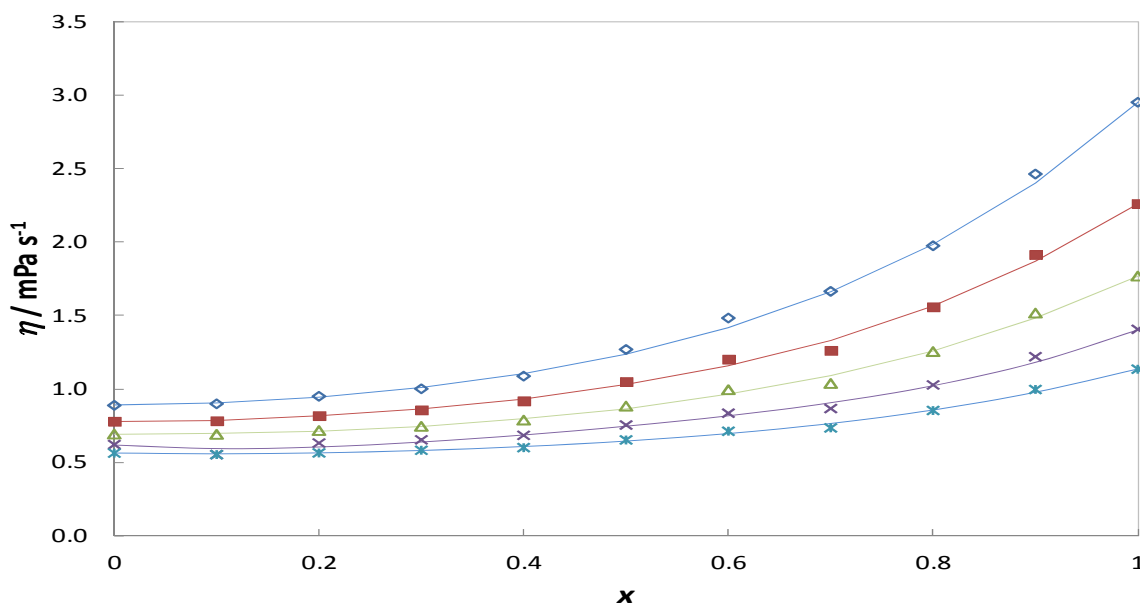


Figura 5.7. Valores ajustados con Redlich-Kister de la viscosidad para el sistema 1-Butanol (x) + 1,2,4 Trimetil-benceno ($1-x$) a $p=0.1$ MPa y a la temperatura: (\diamond) 293.15 K, (\blacksquare) 303.15 K, (\triangle) 313.15 K, (\times) 323.15 K y ($*$) 333.15 K.

Tabla 5.14 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades viscosidades para el sistema binario 1-Butanol + pseudocumeno a diferentes temperaturas y presión ambiente.

T/K	V_0	V_1	V_2	rms
293.15	-2.234	0.233	-0.061	$1.04 \cdot 10^{-3}$
303.15	-1.633	0.161	-0.044	$1.16 \cdot 10^{-3}$
313.15	-1.213	0.111	-0.033	$6.34 \cdot 10^{-4}$
323.15	-1.063	-0.119	-0.077	$6.93 \cdot 10^{-4}$
333.15	-0.709	0.038	-0.023	$1.94 \cdot 10^{-4}$

5.5.5. 2-Butanol + Iso-octano

Tabla 5.15. Viscosidades dinámicas (η / mPa·s) de la mezcla 2-Butanol (x)+ Iso-octano (1-x) medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 en un rango de temperaturas de (273.15 a 333.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

x	T/K						
	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1001	0.68	0.60	0.53	0.47	0.42	0.37	0.33
0.2003	0.73	0.64	0.56	0.49	0.43	0.38	0.34
0.3001	0.84	0.72	0.62	0.54	0.47	0.41	0.36
0.4000	0.96	0.80	0.68	0.59	0.51	0.44	0.38
0.4998	1.20	0.96	0.79	0.66	0.57	0.49	0.42
0.5999	1.58	1.22	0.97	0.79	0.65	0.54	0.45
0.7000	2.19	1.62	1.24	0.97	0.78	0.64	0.53
0.8000	3.20	2.27	1.67	1.26	0.98	0.78	0.63
0.8999	5.02	3.41	2.39	1.73	1.29	0.99	0.78

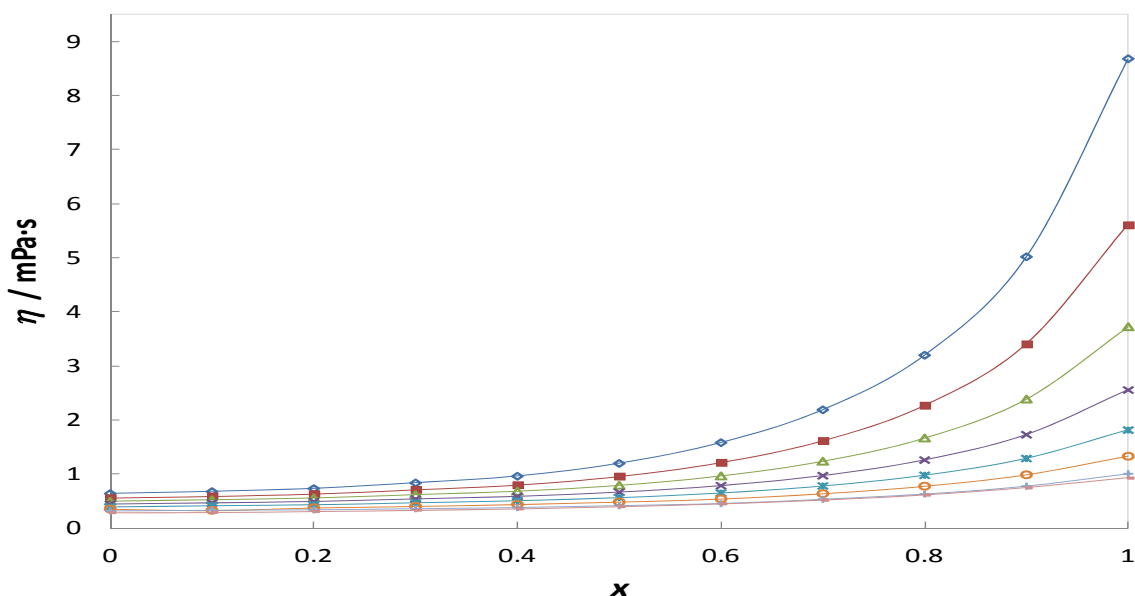


Figura 5.8. Valores ajustados con Redlich-Kister de la viscosidad para el sistema 2-Butanol (x) + iso-octano (1-x) a $p=0.1$ MPa y a la temperatura: (\diamond) 273.15 K, (\blacksquare) 283.15 K, (\triangle) 293.15 K, (\times) 303.15 K, (\ast) 313.15 K, ($+$) 323.15 K y ($-$) 333.15 K.

Tabla 5.16 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades viscosidades para el sistema binario 2-Butanol + iso-octano a diferentes temperaturas y presión ambiente.

T/K	V_0	V_1	V_2	rms
273.15	-9.679	0.460	-1.477	$1.18 \cdot 10^{-2}$
283.15	-5.944	0.385	-0.837	$3.50 \cdot 10^{-3}$
293.15	-3.704	0.305	-0.474	$9.95 \cdot 10^{-4}$
303.15	-2.350	0.236	-0.270	$2.68 \cdot 10^{-4}$
313.15	-1.517	0.181	-0.156	$8.28 \cdot 10^{-5}$
323.15	-1.141	-0.014	-0.130	$5.83 \cdot 10^{-5}$
333.15	-0.721	0.106	-0.051	$1.90 \cdot 10^{-5}$

5.5.6. 2-Butanol + 1, 2, 4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)

Tabla 5.17. Viscosidades dinámicas (η / mPa·s) de la mezcla 2-Butanol (x) + 1,2,4-Trimetilbenceno ($1-x$) medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 en un rango de temperaturas de (293.15 a 333.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

x	T/K				
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.1001	0.88	0.77	0.69	0.62	0.56
0.2261	0.91	0.79	0.69	0.61	0.55
0.3000	0.94	0.80	0.70	0.62	0.55
0.3966	1.01	0.86	0.74	0.65	0.57
0.5298	1.12	0.92	0.77	0.66	0.57
0.6001	1.25	1.01	0.84	0.71	0.60
0.7001	1.48	1.16	0.94	0.78	0.65
0.7997	1.85	1.40	1.09	0.88	0.72
0.9001	2.47	1.80	1.35	1.04	0.82

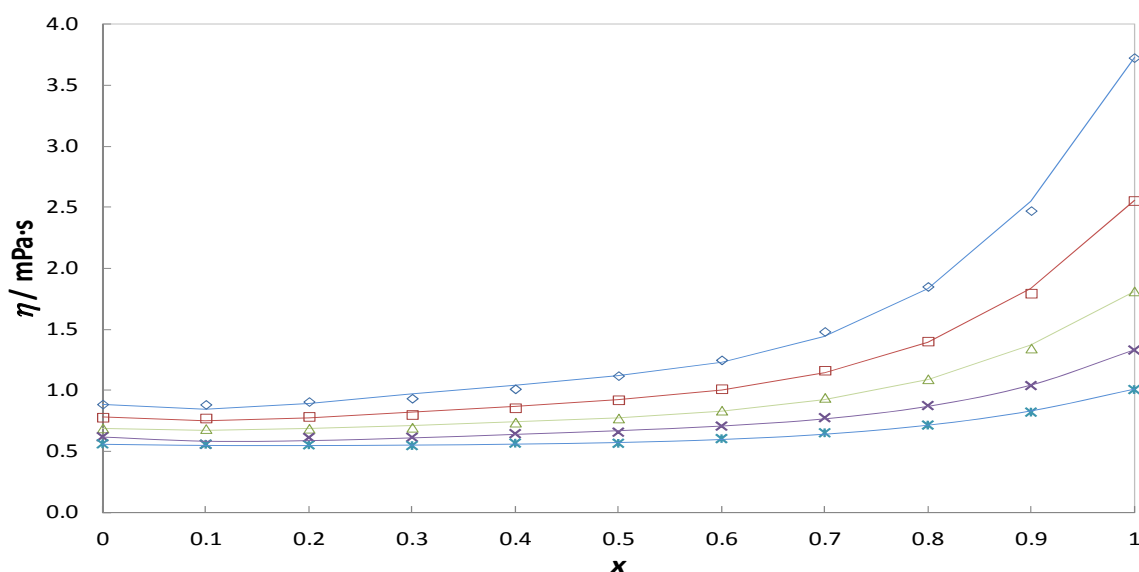


Figura 5.9. Valores ajustados con Redlich-Kister de la viscosidad para el sistema 2-Butanol (x) + 1,2,4 Trimetil-benceno ($1-x$) a $p=0.1$ MPa y a la temperatura: (\diamond) 293.15 K, (\blacksquare) 303.15 K, (\triangle) 313.15 K, (\times) 323.15 K y (\ast) 333.15 K.

Tabla 5.18 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades viscosidades para el sistema binario 2-Butanol + pseudocumeno a diferentes temperaturas y presión ambiente.

T/K	V_0	V_1	V_2	rms
293.15	-3.524	0.040	-0.513	$1.09 \cdot 10^{-1}$
303.15	-2.237	0.042	-0.296	$5.93 \cdot 10^{-2}$
313.15	-1.446	0.046	-0.170	$3.52 \cdot 10^{-2}$
323.15	-1.071	-0.117	-0.141	$4.12 \cdot 10^{-2}$
333.15	-0.620	0.069	-0.048	$2.03 \cdot 10^{-2}$

5.6. Viscosidad de los biodiesel. Mezclas

5.6.1. Biodiesel-1

Tabla 5.19. Viscosidades dinámicas del Biodiesel-1 medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 en un rango de temperaturas de (273.15 a 373.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

T/K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	T/K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
273.15	12.85	333.15	2.73
283.15	9.05	343.15	2.30
293.15	6.68	353.15	1.98
303.15	5.12	363.15	1.71
313.15	4.05	373.15	1.50
323.15	3.29	-	-

5.6.2. Biodiesel-2

Tabla 5.20. Viscosidades dinámicas del Biodiesel-2 medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 en un rango de temperaturas de (273.15 a 373.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

T/K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	T/K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
273.15	13.08	333.15	2.75
283.15	9.13	343.15	2.32
293.15	6.73	353.15	1.99
303.15	5.16	363.15	1.72
313.15	4.08	373.15	1.51
323.15	3.32	-	-

5.6.3. Biodiesel-1 + 1-Butanol

Tabla 5.21. Viscosidades dinámicas del Biodiesel-1 + 1-butanol al 18.32% en peso en alcohol, medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 en un rango de temperaturas de (273.15 a 373.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

T / K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	T / K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
273.15	9.09	333.15	2.05
283.15	6.54	343.15	1.73
293.15	4.90	353.15	1.48
303.15	3.80	363.15	1.28
313.15	3.02	373.15	1.12
323.15	2.46		

5.6.4. Biodiesel-2 + 1-Butanol

Tabla 5.22. Viscosidades dinámicas del Biodiesel-2 + 1- butanol al 20.49% en peso en alcohol, medidas a presión ambiente con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 en un rango de temperaturas de (273.15 a 373.15) K. Incertidumbre estimada de 1%.

T / K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	T / K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
273.15	9.16	333.15	2.05
283.15	6.58	343.15	1.73
293.15	4.93	353.15	1.48
303.15	3.81	363.15	1.28
313.15	3.03	373.15	1.12
323.15	2.47	-	-

5.7. Estimación de la viscosidad a altas presiones

Para poder aplicar la ley de Poiseuille en la técnica de calorimetría es necesario la estimación de los valores de viscosidad a presión a partir de las viscosidades de las muestras a las condiciones de presión ambiente en un rango de temperaturas de (273.15 a 333.15) K. Para ello, se han estimado los valores de viscosidades a altas presiones empleando el método de Lucas (Lucas 1981) para los compuestos puros, y la ecuación empírica a la cual Duncan et al. (Duncan et al. 2010) llama ecuación modificada Tait- Litovitz, para los biodieseles.

Según Lucas, el incremento de presión sobre un líquido resulta en el aumento de la viscosidad de este fluido y este cambio puede ser estimado según la ecuación:

$$\frac{\eta}{\eta_{SL}} = \frac{1 + D(\Delta P_r / 2.118)^A}{1 + C\omega\Delta P_r} \quad (5.2)$$

donde η es la viscosidad del líquido a presión p , η_{SL} es la viscosidad del líquido saturado a la presión de vapor (P_{vp}), ω es el factor acéntrico, $\Delta P_r = (P - P_{vp})/P_c$ y donde A , D y C son calculados de la siguiente forma:

$$A = 0,9991 - \left[\frac{4,674 \times 10^{-4}}{1,0523 T_r^{-0,03877} - 1,0513} \right] \quad (5.3)$$

$$D = \left[\frac{0,3257}{(1,0039 - T_r^{2,573})^{0,2906}} \right] - 0,2086 \quad (5.4)$$

$$C = -0.07921 + 2.1616 T_r - 13.4040 T_r^2 + 44.1706 T_r^3 - 84.8291 T_r^4 + 96.1209 T_r^5 - 59.8127 T_r^6 + 15.6719 T_r^7 \quad (5.5)$$

Sin embargo, las propiedades críticas para cada mezcla son necesarias para estimar estos parámetros. Por lo tanto, se decidió utilizar los parámetros críticos de los compuestos puros que se encuentran en la literatura (B. Poling 2001) y la regla de mezcla para obtener los parámetros críticos de cada una de las mezclas. Se considera que la presión de vapor es insignificante y por lo tanto el cálculo de ΔP_r se convierte en: $\Delta P_r = P/P_c$.

Las desviaciones encontradas por Lucas son inferiores al 10% en la viscosidades de los 55 líquidos estudiados (B. Poling 2001). Estas desviaciones tienen una influencia menor del 0,1% en la determinación de la capacidad calorífica.

Por otro lado, Litovitz (Litovitz 1952, Litovitz 1952) ha sugerido una ecuación empírica la cual aplica a una sola presión en un amplio rango de temperaturas, la cual es:

$$\eta = A \cdot e^{\left(\frac{B}{RT^3}\right)} \quad (5.6)$$

donde R es la constante de los gases y A y B son parámetros de ajuste. De manera similar, la ecuación de Tait ha sido usada para correlacionar la dependencia de la viscosidad con la presión (Kashiwagi and Makita 1982) mediante:

$$\ln\left(\frac{\eta_p}{\eta_0}\right) = E(T) \cdot \ln\left(\frac{D(T) + p}{D(T) + 0,1 \text{MPa}}\right) \quad (5.7)$$

donde η_p y η_0 son las viscosidades a una presión p y a 0.1 MPa, respectivamente. Por lo que un híbrido de estas dos ecuaciones, nos llevaría a la ecuación de Tait-Litovitz publicado por Duncan et al. que viene a ser:

$$\eta_p = A \cdot e^{\left(\frac{B'}{T^3}\right)} \cdot \left(\frac{D(T) + p}{D(T) + 0,1 \text{MPa}}\right)^{E(T)} \quad (5.8)$$

donde $B' = B/R$. Y para esta ecuación, al igual que para el método de Lucas, se estima que posea una incertidumbre de menos del 10%.

5.7.1. Compuestos puros

Tabla 5.23. Viscosidades dinámicas (η / mPa·s) estimadas a altas presiones por el método de Lucas a las temperaturas de (293.15 y 313.15) K

p / MPa	Ciclohexano	1-Hexeno	Iso-octano	1.2.4- Trimetilbenceno	1-Butanol	2-Butanol
	$T = 293.15$ K					
5.0	1.04	0.30	0.54	0.94	2.24	3.73
10.0	1.10	0.32	0.58	0.99	2.31	3.85
15.0	1.15	0.34	0.62	1.04	2.37	3.95
20.0	1.21	0.35	0.65	1.08	2.43	4.04
25.0	1.26	0.37	0.68	1.12	2.47	4.13
$T = 313.15$ K						
5.0	0.75	0.26	0.43	0.73	1.39	1.81
10.0	0.79	0.27	0.46	0.78	1.44	1.88
15.0	0.83	0.29	0.49	0.81	1.48	1.93
20.0	0.87	0.30	0.52	0.85	1.52	1.98
25.0	0.91	0.31	0.54	0.88	1.55	2.02

5.7.2. Mezclas binarias

Tabla 5.24. Viscosidades dinámicas (η / mPa·s) estimadas a altas presiones por el método de Lucas de las mezclas 1-Butanol (x) + hidrocarburo base ($1-x$) a las temperaturas de (293.15 y 313.15) K.

p / MPa	T / K					
	293.15 K		313.15 K		313.15 K	
	1-Butanol (x) + 2.2.4 Trimetilpentano ($1-x$)					
	$x = 0.1005$		$x = 0.2014$		$x = 0.3002$	
5.0	0.57	0.45	0.62	0.48	0.68	0.51
10.0	0.61	0.48	0.66	0.51	0.71	0.54
15.0	0.65	0.51	0.69	0.54	0.75	0.57
20.0	0.68	0.54	0.72	0.57	0.78	0.59
25.0	0.71	0.56	0.75	0.59	0.81	0.61
	$x = 0.4000$		$x = 0.5004$		$x = 0.6006$	
5.0	0.79	0.58	0.94	0.67	1.15	0.79
10.0	0.83	0.61	0.98	0.70	1.20	0.82
15.0	0.86	0.64	1.02	0.73	1.24	0.85
20.0	0.89	0.67	1.05	0.76	1.28	0.88
25.0	0.92	0.69	1.08	0.78	1.31	0.90
	$x = 0.7000$		$x = 0.8001$		$x = 0.9000$	
5.0	1.43	0.95	1.80	1.16	2.31	1.44
10.0	1.48	0.98	1.86	1.19	2.37	1.48
15.0	1.52	1.01	1.90	1.23	2.43	1.52
20.0	1.57	1.04	1.95	1.26	2.47	1.55
25.0	1.60	1.07	1.99	1.29	2.52	1.58

Tabla 5.24. Viscosidades dinámicas (η / mPa·s) estimadas a altas presiones por el método de Lucas de las mezclas 1-Butanol (x) + hidrocarburo base ($1-x$) a las temperaturas de (293.15 y 313.15) K. (Continuación).

p / MPa	T / K					
	293.15 K	313.15 K	293.15 K	313.15 K	293.15 K	313.15 K
1-Butanol (x) + 1-Hexeno ($1-x$)						
	$x = 0.1001$		$x = 0.2000$		$x = 0.3002$	
5.0	0.34	0.27	0.38	0.30	0.45	0.34
10.0	0.36	0.29	0.40	0.32	0.47	0.36
15.0	0.37	0.30	0.41	0.33	0.49	0.37
20.0	0.39	0.32	0.43	0.35	0.50	0.39
25.0	0.41	0.33	0.45	0.36	0.52	0.40
	$x = 0.3999$		$x = 0.5018$		$x = 0.5997$	
5.0	0.55	0.41	0.70	0.50	0.90	0.62
10.0	0.57	0.43	0.73	0.52	0.93	0.65
15.0	0.59	0.44	0.75	0.54	0.96	0.67
20.0	0.61	0.46	0.78	0.56	0.98	0.69
25.0	0.63	0.47	0.80	0.57	1.01	0.70
	$x = 0.7002$		$x = 0.7999$		$x = 0.9000$	
5.0	1.20	0.79	1.61	1.03	2.15	1.34
10.0	1.24	0.82	1.66	1.07	2.17	1.36
15.0	1.28	0.85	1.70	1.10	2.19	1.37
20.0	1.31	0.87	1.74	1.12	2.20	1.38
25.0	1.34	0.89	1.78	1.15	2.22	1.39
1-Butanol (x) + Ciclohexano ($1-x$)						
	$x = 0.1073$		$x = 0.1991$		$x = 0.2998$	
5.0	1.06	0.75	1.10	0.77	1.17	0.82
10.0	1.11	0.79	1.16	0.81	1.22	0.86
15.0	1.16	0.83	1.21	0.85	1.28	0.89
20.0	1.22	0.87	1.26	0.89	1.32	0.93
25.0	1.26	0.90	1.30	0.92	1.37	0.96
	$x = 0.4006$		$x = 0.4997$		$x = 0.6001$	
5.0	1.34	0.90	1.53	1.00	1.76	1.12
10.0	1.40	0.94	1.59	1.04	1.83	1.17
15.0	1.46	0.98	1.65	1.08	1.90	1.21
20.0	1.51	1.02	1.71	1.12	1.95	1.25
25.0	1.56	1.05	1.76	1.15	2.01	1.29
	$x = 0.7001$		$x = 0.7997$		$x = 0.8996$	
5.0	2.03	1.27	2.33	1.44	2.67	1.63
10.0	2.10	1.32	2.41	1.49	2.75	1.69
15.0	2.17	1.36	2.48	1.54	2.82	1.74
20.0	2.23	1.40	2.54	1.58	2.89	1.78
25.0	2.29	1.44	2.60	1.62	2.95	1.82

Tabla 5.24. Viscosidades dinámicas (η / mPa·s) estimadas a altas presiones por el método de Lucas de las mezclas 1-Butanol (x) + hidrocarburo base ($1-x$) a las temperaturas de (293.15 y 313.15) K. (Continuación).

p / MPa	T / K					
	293.15 K		313.15 K		313.15 K	
1-Butanol (x) + 1,2,4 Trimetilbenceno ($1-x$)						
	$x = 0.1002$		$x = 0.2327$		$x = 0.3000$	
5.0	0.95	0.73	1.00	0.76	1.05	0.79
10.0	1.00	0.77	1.05	0.79	1.10	0.82
15.0	1.04	0.81	1.09	0.73	1.14	0.86
20.0	1.08	0.84	1.13	0.86	1.18	0.89
25.0	1.12	0.87	1.16	0.89	1.22	0.91
	$x = 0.3969$		$x = 0.5300$		$x = 0.6370$	
5.0	1.14	0.83	1.33	0.93	1.55	1.04
10.0	1.19	0.87	1.38	0.96	1.60	1.08
15.0	1.23	0.90	1.42	1.00	1.65	1.12
20.0	1.27	0.93	1.47	1.03	1.70	1.15
25.0	1.31	0.96	1.21	1.06	1.74	1.18
	$x = 0.7176$		$x = 0.7975$		$x = 0.9131$	
5.0	1.63	1.08	2.05	1.31	2.55	1.57
10.0	1.68	1.12	2.12	1.35	2.63	1.62
15.0	1.73	1.16	2.18	1.39	2.70	1.67
20.0	1.78	1.19	2.23	1.43	2.76	1.71
25.0	1.82	1.22	2.28	1.46	2.82	1.75
2-Butanol (x) + 2,2,4 Trimetilpentano ($1-x$)						
	$x = 0.1001$		$x = 0.2003$		$x = 0.3001$	
5.0	0.57	0.45	0.60	0.47	0.66	0.50
10.0	0.61	0.48	0.64	0.50	0.70	0.53
15.0	0.64	0.51	0.67	0.52	0.73	0.56
20.0	0.67	0.54	0.70	0.55	0.76	0.59
25.0	0.70	0.56	0.73	0.57	0.79	0.61
	$x = 0.4000$		$x = 0.4998$		$x = 0.5999$	
5.0	0.73	0.54	0.84	0.60	1.02	0.69
10.0	0.76	0.57	0.88	0.63	1.06	0.72
15.0	0.80	0.60	0.91	0.66	1.10	0.75
20.0	0.83	0.62	0.95	0.68	1.14	0.77
25.0	0.86	0.64	0.98	0.70	1.17	0.79
	$x = 0.7000$		$x = 0.8000$		$x = 0.8999$	
5.0	1.29	0.82	1.74	1.02	2.48	1.34
10.0	1.35	0.85	1.80	1.06	2.55	1.38
15.0	1.39	0.88	1.85	1.09	2.62	1.43
20.0	1.43	0.91	1.90	1.12	2.69	1.46
25.0	1.47	0.94	1.95	1.15	2.75	1.50

Tabla 5.24. Viscosidades dinámicas (η / mPa·s) estimadas a altas presiones por el método de Lucas de las mezclas 1-Butanol (x) + hidrocarburo base ($1-x$) a las temperaturas de (293.15 y 313.15) K. (Continuación).

p / MPa	T / K						
	293.15 K		313.15 K		293.15 K		313.15 K
2-Butanol (x) + 2.2.4 Trimetilbenceno ($1-x$)							
	$x = 0.1001$		$x = 0.2261$		$x = 0.3000$		
5.0	0.94	0.73	0.96	0.73	0.98	0.74	
10.0	0.98	0.77	1.00	0.77	1.03	0.77	
15.0	1.03	0.80	1.05	0.80	1.07	0.80	
20.0	1.07	0.83	1.08	0.83	1.10	0.83	
25.0	1.10	0.86	1.12	0.86	1.14	0.86	
	$x = 0.3966$		$x = 0.5298$		$x = 0.6001$		
5.0	1.06	0.78	1.17	0.81	1.30	0.88	
10.0	1.11	0.81	1.22	0.84	1.35	0.91	
15.0	1.15	0.84	1.26	0.87	1.40	0.94	
20.0	1.19	0.87	1.30	0.90	1.44	0.97	
25.0	1.22	0.90	1.33	0.93	1.47	1.00	
	$x = 0.7001$		$x = 0.7997$		$x = 0.9001$		
5.0	1.54	0.98	1.92	1.14	2.56	1.40	
10.0	1.60	1.02	1.98	1.18	2.64	1.44	
15.0	1.65	1.05	2.04	1.21	2.71	1.48	
20.0	1.69	1.08	2.09	1.25	2.77	1.52	
25.0	1.73	1.11	2.14	1.28	2.83	1.56	

5.7.3. Biodiesel y sus Mezclas

Tabla 5.35. Viscosidades dinámicas (η / mPa·s) estimadas a altas presiones por la ecuación Tait-Litovitz del Biodiesel-1 y Biodiesel-2 y sus mezclas con 1-butanol para las isotermas de (293.15 y 313.15) K. Composiciones dadas en peso en alcohol.

p / MPa	T / 293.15K		T / 313.15K	
	Biodiesel-1	Biodiesel-2	Biodiesel-1	Biodiesel-2
5.0	6.74	7.14	4.07	4.31
10.0	7.15	7.58	4.29	4.55
15.0	7.57	8.03	4.53	4.80
20.0	8.02	8.50	4.77	5.06
25.0	8.48	8.99	5.03	5.33
Biodiesel +1-Butanol				
	Biodiesel-1 (18.32%p/p)	Biodiesel-2 (20.49%p/p)	Biodiesel-1 (18.32%p/p)	Biodiesel-2 (20.49%p/p)
5.0	5.09	5.03	3.07	3.09
10.0	5.40	5.33	3.24	3.20
15.0	5.72	5.65	3.42	3.38
20.0	6.06	5.98	3.61	3.56
25.0	6.41	6.33	3.80	3.75

5.8. Discusión de resultados

En este capítulo se han medido con un viscosímetro comercial Stabinger SVM 3000, las viscosidades de seis compuestos puros y diez mezclas, a presión ambiente hasta una temperatura de 373.15 K. Los valores experimentales muestran una tendencia de la viscosidad decreciente con la temperatura que al compararlos con la bibliografía se obtiene una desviación media del 2.5% para los compuestos puros estudiados.

Al comparar los valores experimentales de las viscosidades obtenidas para los compuestos puros, se observa que aunque la adición del alcohol aumenta considerablemente esta propiedad, igual se mantiene el orden de en el que las viscosidades de los hidrocarburos base se ordenan.

Dicho esto, si comparamos las mezclas equimolares de todos los sistemas binarios medidos en este capítulo, se tiene que tal y como se muestra en la figura 5.10, los valores de viscosidad experimental se pueden ordenar de la siguiente manera:

$$\eta_{1\text{-hexeno}} < \eta_{\text{iso-octano}} < \eta_{\text{pseudocumeno}} < \eta_{\text{ciclohexano}}$$

Donde las mezclas que contienen 1-butanol se hacen más viscosas que aquellas que contienen a su isómero y al igual que con los compuestos puros, los valores experimentales de los sistemas binarios muestran una tendencia de la viscosidad que decrecen al aumentar la temperatura.

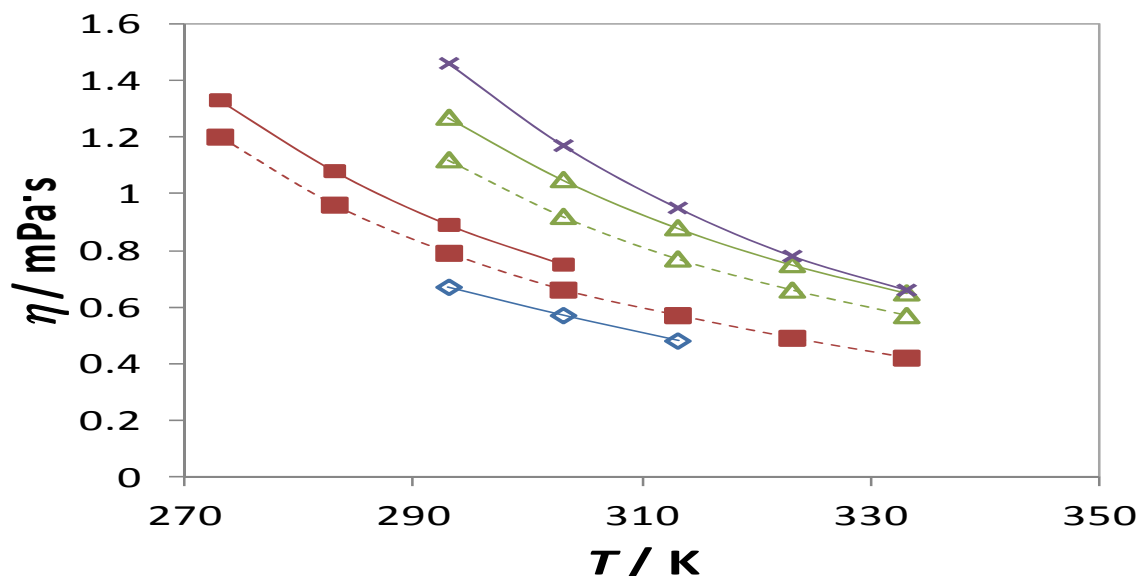


Figura 5.10. Viscosidades de la composición ($x_{\text{alcohol}} = 0.5$) de (—) 1-Butanol y (----) 2-Butanol con: (Rombo) 1-hexeno; (Cuadrado) iso-octano; (triángulo) pseudocumeno y (cruz) ciclohexano, en función de la temperatura a presión ambiente.

En las figuras donde se presentan los valores de viscosidad de todas las mezclas binarias, se puede observar que la dependencia de esta propiedad en función de la composición del alcohol no es lineal, por lo que a bajas temperaturas, la viscosidad aumenta a medida que

la composición del alcohol se ve incrementada en la mezcla binaria, mientras que a alta temperatura la viscosidad no aumenta de manera tan significativa.

Adicionalmente se han estimado los valores de viscosidad de los compuestos puros y las mezclas realizadas para todas las temperaturas medidas hasta un máximo de 25MPa. En el caso de los compuestos puros, se han estimado las viscosidades por el método de Lucas, el cual a pesar de la posible desviación de los datos a presión, nos da una aproximación lo suficientemente buena para usarla dentro del cálculo de la capacidad calorífica a presión constante.

Ahora bien, en el caso de los biodieseles, por no ser un compuesto puro sino más bien una mezcla homogénea, sus propiedades críticas no son conocidas y por lo tanto el método de Lucas no ha sido posible de usar. En cambio, se ha usado la ecuación híbrida Tait-Litovitz tal y como se describe anteriormente para el cálculo de las viscosidades de los biodieseles a altas presiones.

El comportamiento de las mezclas de biodiesel se asemeja al que posee un biodiesel proveniente de aceite de canola usado publicado por Duncan et al. (Duncan et al. 2010), lo que nos ha permitido validar el método de estimación.

5.9. Referencias bibliográficas

- Akhmedov, A. K. "Viskosität von Cyclohexan bei hohen Drücken." *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Neft Gaz*, (1973): 65-67.
- Aleskerov, M. A. "Experimentelle Untersuchung des Einflusses von Octylmethacrylat auf Viskosität und Dicht der Kohlernwasserstoffe." *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Neft Gaz*, (1975): 64-100.
- Antoniadis, K. D., Assael, M. J. and Wakeham, W. A. 2002. "Chemical Engineering and Chemical Process Technology-Transport Properties of Fluids," *UNESCO - Encyclopedia Of Life Support System (EOLSS)*, Eolss Publishers, <http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C06/E2-03-09.pdf> (accessed 15/10/2012).
- Awwad, A. M. and Abu-Daibes, M. A. "Densities, viscosities, and excess properties of (N-methylmorpholine plus cyclohexane, plus benzene, and plus toluene) at T = (298.15,303.15,313.15,323.15) K." *Journal of Chemical Thermodynamics* 40, no. 4 (2008): 645-652.
- B. Poling, J. P., J. O'Connell. "The properties of gases and liquids." edited by Mc.Graw-Hill, 2001.
- Domínguez, M., Santafé, J., López, M. C., Royo, F. M. and Urieta, J. S. "Viscosities of the ternary mixture (1-butanol+n-hexane+1-chlorobutane) at 298.15 K and 313.15 K." *Fluid Phase Equilibria* 152, no. 1 (1998): 133-148.
- Duncan, A. M., Ahosseini, A., McHenry, R., Depcik, C. D., Stagg-Williams, S. M. and Scurto, A. M. "High-Pressure Viscosity of Biodiesel from Soybean, Canola, and Coconut Oils." *Energy & Fuels* 24, no. 10 (2010): 5708-5716.
- Gary, J. H. and Handwerk, G. E. *Refino de petróleo: tecnología y economía*: Booksurge Llc, 1980.
- González, B., Domínguez, A. and Tojo, J. "Dynamic viscosities of 2-butanol with alkanes (C8, C10, and C12) at several temperatures." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 36, no. 4 (2004): 267-275.
- Kashiwagi, H. and Makita, T. "Viscosity of twelve hydrocarbon liquids in the temperature range 298–348 K at pressures up to 110 MPa." *International Journal of Thermophysics* 3, no. 4 (1982): 289-305.

- Kashiwagi, H. and Makita, T. "Viscosity of twelve hydrocarbon liquids in the temperature range 298–348 K at pressures up to 110 MPa." *International Journal of Thermophysics* 3, no. 4 (1982): 289-305.
- Kinast, J. *Production of biodiesels from multiple feedstocks and properties of biodiesels and biodiesel/diesel blends*. Illinois: Gas Technology Institute Des Plaines, 2003.
- Liessmann, G., Schmidt, W. and Reiffarth, S. "Recommended Thermophysical Data." In *Data Compilation of the Saechsische Olefinwerke Boehlen*, 68. Germary, 1995.
- Litovitz, T. A. "Erratum: Temperature Dependence of Viscosity of Associated Liquids." *The Journal of Chemical Physics* 20, no. 12 (1952): 1980-1980.
- Litovitz, T. A. "Temperature Dependence of the Viscosity of Associated Liquids." *The Journal of Chemical Physics* 20, no. 7 (1952): 1088-1089.
- Lucas, K. "Pressure-Dependence Of The Viscosity Of Liquids - A Simple Estimate." *Chemie Ingenieur Technik* 53, no. 12 (1981): 959-960.
- Matsuo, S. and Makita, T. "Isotope Effect on The Viscosity of Benzene and Cyclohexane Mixtures under High-Pressures." *International Journal of Thermophysics* 14, no. 1 (1993): 67-77.
- Novotny-Farkas, F., Böhme, W., Stabinger, H. and Belitsch, W. "the stabinger viscosimeter - a unique new instrument for oil services laboratories. ." In *World Tribology Congress II*. Viena, 2001.
- Nozdrev, V. F. "The Viscosities of Ethanol-Cyclohexane Mixtures." *Zh. Fiz. Khim.* 49, (1975): 548-549.
- Oswal, S. L. and Desai, H. S. "Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures. - 1. Propylamine+1-alkanol mixtures at 303.15 and 313.15 K." *Fluid Phase Equilibria* 149, no. 1 (1998): 359-376.
- Padua, A. A. H., Fareleira, J., Calado, J. C. G. and Wakeham, W. A. "Validation of an accurate vibrating-wire densimeter: Density and viscosity of liquids over wide ranges of temperature and pressure." *International Journal of Thermophysics* 17, no. 4 (1996): 781-802.
- Padua, A. A. H., Fareleira, J. M. N. A., Calado, J. C. G. and Wakeham, W. A. "Density and Viscosity Measurements of 2,2,4-Trimethylpentane (Isooctane) from 198 K to

- 348 K and up to 100 MPa." *Journal of Chemical & Engineering Data* 41, no. 6 (1996): 1488-1494.
- Pan, I. C., Tang, M. and Chen, Y.-P. "Densities and Viscosities of Binary Liquid Mixtures of Vinyl Acetate, Diethyl Oxalate, and Dibutyl Phthalate with Normal Alkanols at 303.15 K." *Journal of Chemical & Engineering Data* 45, no. 6 (2000): 1012-1015.
- Rajagopal, K., Andrade, L. L. P. R. and Paredes, M. r. L. L. "High-Pressure Viscosity Measurements for the Binary System Cyclohexane + n-Hexadecane in the Temperature Range of (318.15 to 413.15) K." *Journal of Chemical & Engineering Data* 54, no. 10 (2009): 2967-2970.
- Riddick, J. A., Bunger, W. B. and Sakano, T. K. *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*: Wiley, 1986.
- Saleh, M. A., Akhtar, S., Begum, S., Ahmed, M. S. and Begum, S. K. "Density and Viscosity of 1-Alkanols." *Physics and Chemistry of Liquids* 42, no. 6 (2004): 615-623.
- Shan, Z. and Asfour, A. F. A. "Viscosities and densities of eight binary 1-alkanol systems at 308.15 and 313.15 K." *Fluid Phase Equilibria* 143, no. 1 (1998): 253-262.
- Stabinger, H., Leopold, H. O. and Heimel, H. "Device for determining the viscosity of a liquid." A2: EP Patent 0,926,481, 1999.
- Tanaka, Y., Hosokawa, H., Kubota, H. and Makita, T. "Viscosity and Density of Binary-Mixtures of Cyclohexane with n-Octane, n-Dodecane, and n-Hexadecane under High-Pressures." *International Journal of Thermophysics* 12, no. 2 (1991): 245-264.
- Thermodynamics Research Center, T. E. E. S. *TRC Thermodynamic Tables. Non-Hydrocarbons*. TX: Thermodynamics Research Center, Texas Engineering Experiment Station, Texas A & M University System, 1966.
- Timmermans, J. "Thermophysical data." *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 56, (1959): 984-1023.
- Vallés, C., Pérez, E., Mainar, A. M., Santafe, J. and Domínguez, M. "Excess enthalpy, density, speed of sound, and viscosity for 2-methyltetrahydrofuran+1-butanol at (283.15, 298.15, and, 313.15) K." *Journal of Chemical and Engineering Data* 51, no. 3 (2006): 1105-1109.
-

- Venkatesulu, D., Venkatesu, P. and Prabhakara Rao, M. V. "Excess Volumes and Viscosities of Tetrachloroethylene with Branched Alcohols at 303.15 K." *Journal of Chemical & Engineering Data* 41, no. 4 (1996): 819-820.
- Wauquier, J. P. *El refinado de petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*: Díaz de Santos, 2004.
- Weng, W.-L. "Densities and Viscosities for Binary Mixtures of Anisole with 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, and 2-Methyl-2-propanol." *Journal of Chemical & Engineering Data* 44, no. 4 (1999): 788-791.
- Weng, W.-L. "Densities and Viscosities for Binary Mixtures of Butylamine with Aliphatic Alcohols." *Journal of Chemical & Engineering Data* 45, no. 4 (2000): 606-609.
- Wright, F. J. "Influence of Temperature on Viscosity of Nonassociated Liquids." *Journal of Chemical & Engineering Data* 6, no. 3 (1961): 454-456.
- Yang, C. S., Liu, Z. G., Lai, H. X. and Ma, P. S. "Thermodynamic properties of binary mixtures of N-methyl-2-pyrrolidinone with cyclohexane, benzene, toluene at (303.15 to 353.15) K and atmospheric pressure." *Journal of Chemical Thermodynamics* 39, no. 1 (2007): 28-38.

CAPÍTULO 6.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE CAPACIDADES CALORÍFICAS ISOBÁRICAS A ALTAS PRESIONES

6.1	Introducción.....	271
6.2	Principio de Funcionamiento.....	275
6.3	Descripción del equipo	275
6.3.1.	Celda Calorimétrica	278
6.3.2.	Sistema Termostático	280
6.3.3.	Sistema de Presurización.....	280
6.3.4.	Sistema de flujo	280
6.4	Procedimiento Experimental	281
6.5	Calibración	283
6.6	Incertidumbre en la medida	284
6.7	Referencias Bibliográficas.....	287

6.1 Introducción

La caracterización termodinámica de los fluidos objeto de este estudio se completa con el estudio de las propiedades calorimétricas. Estas medidas, junto con una ecuación de estado, permiten la obtención de cualquier otra magnitud termodinámica de mezclas líquidas multicomponentes de interés industrial. Con este propósito, se ha utilizado un calorímetro de flujo para la obtención de capacidades caloríficas isobáricas de componentes puros y mezclas en un amplio rango de temperaturas (250 a 420) K y presiones (0 a 25) MPa. Este calorímetro, al igual que con el densímetro mencionado en el Capítulo 3, permite trabajar en modo completamente automático. La incertidumbre relativa estimada en la medida de $C_{p,m}$ es menor del 0.5%, no necesitando de ningún otro fluido de referencia para su determinación (Segovia et al. 2008).

Es preciso decir que la calorimetría, tiene como finalidad la medida del cambio de energía que acompaña a una transformación química o física, expresado como calor absorbido o desprendido por el sistema, la cual se fundamenta clásicamente en dos principios: el de las transformaciones inversas, y en el de igualdad de calores intercambiados.

Para asignarle propiedades a los sistemas que se estudian mediante esta técnica, es preciso que las cantidades de calor medidas se correspondan con procesos bien definidos, ya que el calor no es una función de estado. Para asegurar este hecho es frecuente medir calores que cumplan las dos condiciones siguientes: ausencia de trabajo disipado y constancia de, al menos, una variable mecánica por cada forma de trabajo (Carranza 1999). Según lo estipulado en el primer principio, la primera condición es imprescindible y la segunda se satisface manteniendo constante el volumen o la presión, además de los campos externos. Pero dada la variedad de procesos posibles, existen también diversas formas prácticas de realizar esta medida.

La capacidad calorífica de un líquido es una propiedad termodinámica básica. Su conocimiento no sólo es necesario para la ingeniería sino que también es una fuente de información muy importante para discernir la estructura y las interacciones moleculares de las soluciones líquidas (Grolier 1994), que sirven de base para el desarrollo de los modelos utilizados en la industria. A través de las relaciones termodinámicas, esta propiedad nos permite obtener los cambios en entalpía, energía libre de Gibbs y entropía. Los datos de capacidad calorífica en amplios intervalos de presión y temperatura, si se complementan con propiedades pVT , sirven para obtener otras propiedades termodinámicas y proporcionan un conocimiento termodinámico completo del sistema. Para poder discutir las técnicas experimentales y sus aplicaciones es necesario revisar las relaciones termodinámicas más relevantes para las capacidades caloríficas.

La primera derivada de la entalpía y la segunda de la energía libre de Gibbs con la temperatura a presión constante es la capacidad calorífica a presión constante, C_p .

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, x_i} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p, x_i} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, x_i} \quad (6.1)$$

La derivada de la energía interna con la temperatura a volumen constante proporciona la capacidad calorífica a volumen constante.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, x_i} \quad (6.2)$$

A partir de medidas de las capacidades caloríficas a presión constante, C_p , se puede obtener la capacidad calorífica a volumen constante, C_V . Las relaciones entre ambas vienen dadas como:

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha_p^2}{\kappa_T} \quad (6.3)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \quad (6.4)$$

Donde α_p es el coeficiente de expansión térmica isobárica, κ_T el coeficiente de compresibilidad isotérmica y κ_S el coeficiente de compresibilidad isentrópico.

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p \quad (6.5)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial p} \right)_T \quad (6.6)$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (6.7)$$

$$\beta_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha_p}{\kappa_T} \quad (6.8)$$

β_V se denomina coeficiente piezotérmico.

Otra definición de capacidad calorífica de uso común para los líquidos, es la capacidad calorífica del líquido saturado. Representa la energía requerida para provocar un cambio en la temperatura manteniendo el líquido en condiciones de saturación.

$$C_{sat} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{sat} \quad (6.9)$$

La relación entre ambas definiciones viene dada por la siguiente ecuación:

$$C_{sat}(T, p_{sat}) = C_p(T, p_{sat}) - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{dp}{dT} \right)_{sat} = C_p(T, p_{sat}) - TV \alpha_p \beta_{sat} \quad (6.10)$$

La dependencia de la capacidad calorífica con la presión o con el volumen se puede determinar a partir de datos p , V , T , mientras que la dependencia con la temperatura hay que determinarla calorimétricamente.

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = -T \left(\alpha_p^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p \right) \quad (6.11)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = T \beta_T^{-1} \left[\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p - 2 \frac{\alpha_p}{\beta_T} \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\alpha_p}{\beta_T} \right)^2 \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial p} \right)_T \right] \quad (6.12)$$

En general, podemos hablar de un recipiente (*rec*) o un calorímetro, donde se produce el fenómeno a estudiar mientras un sistema de detección evalúa los efectos térmicos ligados al proceso. (Grolier 1994) En otras palabras, una descripción genérica de un calorímetro considera a un recinto adiabático con dispositivos para la medida de la energía entrante y el incremento de temperatura. Sin embargo, debido a que el calorímetro absorbe parte del calor desprendido, es necesario realizar un calibrado que tenga en cuenta este efecto. Por lo que el primer principio de la termodinámica, teniendo en cuenta lo dicho anteriormente, nos conduce a:



$$U_2 - U_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV + W_{elec} + Q_{perd} \quad (6.13)$$



Donde la variación de la energía interna es igual al trabajo por cambio de volumen, junto al trabajo eléctrico (W_{elec}) y las pérdidas de energía (Q_{perd}) (que deben ser tan pequeñas como sea posible).

De esta manera, podemos obtener la siguiente relación:

$$U(T_2, V) - U(T_1, V) = W_{elec}(liq + rec) - W_{elec}(rec) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (6.14)$$

Siempre y cuando, se asuman las siguientes condiciones:

-  No importa si el recipiente está lleno o no del líquido cuya capacidad calorífica se desea determinar, se aplica siempre la misma energía necesaria para lograr obtener un cambio de temperatura (de T_1 a T_2);
-  El volumen del líquido no cambia con el incremento en la temperatura generado anteriormente;

-  Las pérdidas de energía son idénticas si existe o no el fluido dentro del calorímetro; y
-  No existe reacción química durante la determinación experimental.

Donde cabe señalar que:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \left(\frac{W_{elec}(liq + rec) - W_{elec}(rec)}{T_2 - T_1} \right) \quad (6.15)$$

Ahora bien, debido a que existe un gran número de diseños, aún no hay un método formal de clasificación para los calorímetros. Un estudio publicado por Wilson (Wilson 1999) sugiere una amplia clasificación basada en tres principales criterios:

1. Principio de medida: que subdivide a su vez en tres categorías a los calorímetros; estas son: por conducción de calor (operan a temperatura constante, Lavoisier's ice calorimeter), por acumulación de calor (permiten un aumento en la temperatura de la reacción exotérmica o una disminución en la reacción endotérmica en función del tiempo, calorímetro adiabático de soluciones) y por intercambio de calor en el calorímetro (permiten el intercambio de calor entre la muestra y sus alrededores frecuentemente cuando se escanea la diferencia de temperatura, flujos de calor, DSC).
2. Modo de operación: Subdivide en otras tres categorías las cuales son: instrumentos isotérmicos (en el que la temperatura del sistema se mantiene constante), instrumentos isoperibólicos (casi adiabáticos en los que la temperatura del entorno permanece constante) y finalmente los instrumentos adiabáticos (no hay pérdidas de calor al exterior).
3. El principio de construcción: diferencia entre un sola celda de medición (calorímetro simple de soluciones) o sistemas de dos celdas (diferenciales, DSC).

Donde la técnica usada en esta investigación se trata de un calorímetro de flujo a presión constante, en el que las sustancias fluyen a través de la celda de medida, mientras se controla el flujo de calor del calorímetro al entorno. Por lo tanto, basándonos en la clasificación anterior, el equipo utilizado en esta investigación posee un principio de medida por conducción de calor, con un modo de operación adiabático y está conformado por una sola celda.

Entre las principales ventajas de la calorimetría de flujo se encuentran: permiten sustancias tanto en fase líquida como gaseosa; permiten medidas en un muy amplio rango de temperaturas y presiones; presentan ausencia de la fase vapor en el caso de líquidos; son calorímetros de fácil manejo y rápidos en la medida. Por otro lado, sus conocidos inconvenientes son: necesitan bombas de inyección muy precisas; debe ser considerado el rozamiento en el tubo ligado a la dinámica del fluido; requieren un fino control electrónico.

Por esta razón, en este Capítulo se describirá el principio de funcionamiento del calorímetro de flujo, así como la descripción del equipo. Se expondrá el procedimiento experimental para realizar las medidas de las capacidades caloríficas isobáricas y se describirá brevemente el proceso de calibración seguido. El procedimiento utilizado en la determinación de la incertidumbre en la medida será detallado. Por último, se referenciará la bibliografía utilizada.

6.2 Principio de Funcionamiento

La mayor dificultad en medir capacidades caloríficas a volumen constante, hacen que la mayoría de los calorímetros midan a presión constante. Por otro lado, en un calorímetro de flujo se elimina la existencia de la fase de vapor dando como resultados datos altamente precisos y rápidos.

El calorímetro nos permite relacionar una cantidad de energía aplicada al flujo con un incremento en la temperatura del fluido, evaluando todas las interacciones energéticas del sistema con su entorno.

Considerando esto, el calorímetro es un calorímetro de flujo basado en el aporte simultáneo a la celda calorimétrica de una potencia refrigeradora continua y una controlada potencia calefactora con el objetivo de mantener una diferencia constante entre las temperaturas de entrada y salida de un fluido que circula a un flujo másico constante. (Figura 6.1). (Grolier 1994)

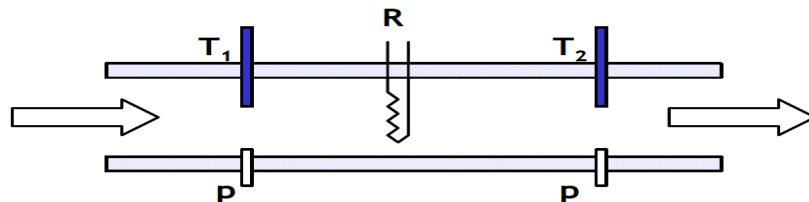


Figura 6.1. Diagrama simplificado de un calorímetro de flujo, (Grolier 1994).

En un calorímetro de flujo, la diferencia de entalpía del fluido cuando se aplica una energía a través de una resistencia eléctrica puede ser evaluada por el primer principio de la termodinámica. Midiendo la energía aportada y la diferencia de temperatura podemos evaluar la capacidad calorífica a presión constante:

$$H_m(T_2, p) - H_m(T_1, p) = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}} \quad (6.16)$$

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \left\{ \frac{\dot{Q}}{\dot{n}(T_2 - T_1)} \right\} \quad (6.17)$$

6.3 Descripción del equipo

Una visión esquemática de la instalación experimental se muestra en la Figura 6.2 para identificar los principales componentes.

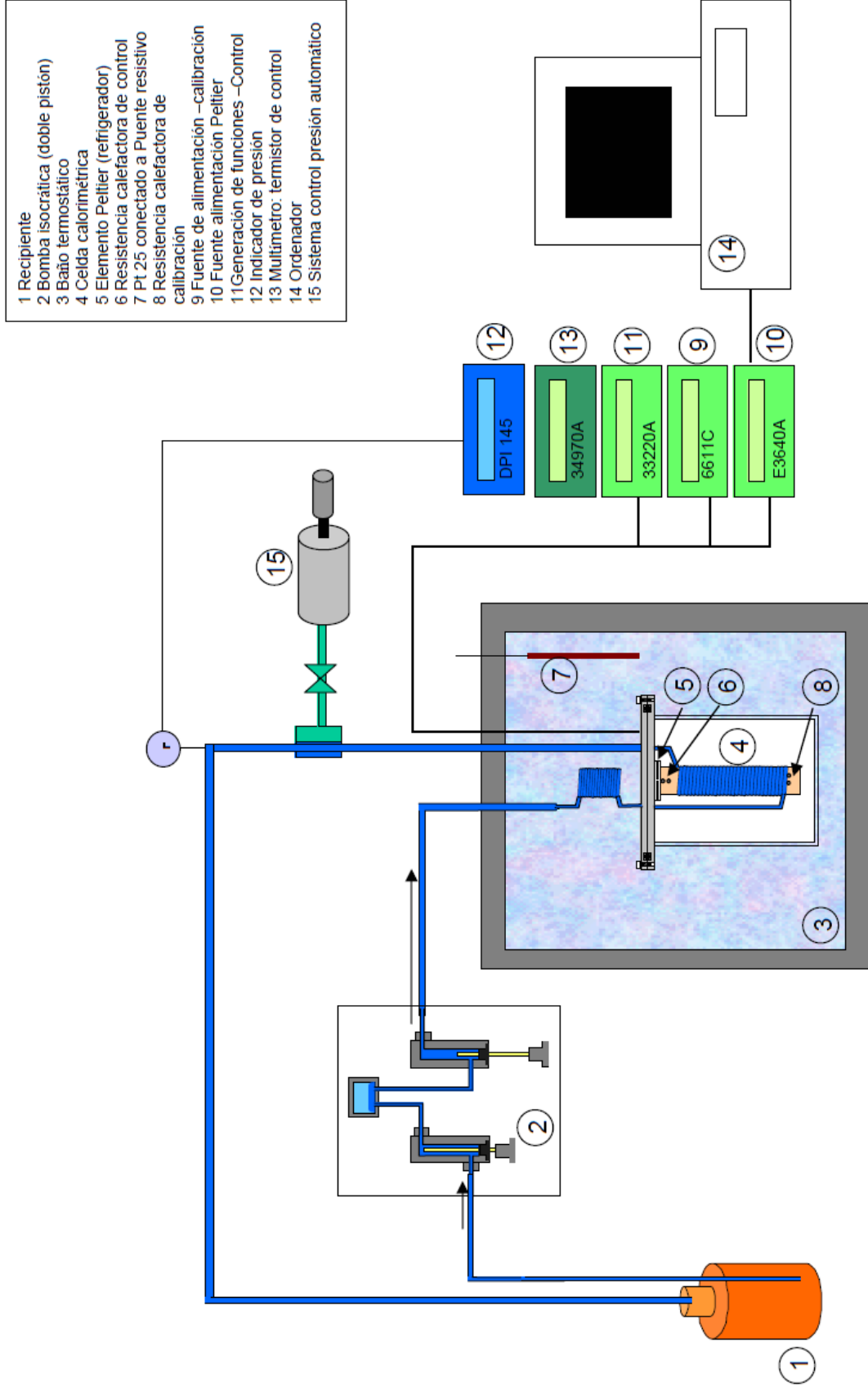


Figura 6.2. Una visión esquemática de la instalación experimental usada en la técnica calorimétrica.

Una bomba isocrática de precisión de doble pistón recoge el fluido a medir a presión ambiente del recipiente y lo impulsa por las tuberías del sistema con un flujo constante programable. Esta bomba Agilent 1100 utilizada en cromatografía permite un suministro continuo del fluido sin paradas, gracias a la relación doble en velocidades de funcionamiento de sus dos pistones de zafiro, utilizando además un pequeño depósito intermedio.

En la bomba de inyección se ha instalado una resistencia termométrica con un termómetro Agilent 34980A para determinar la temperatura del líquido en la bomba y evaluar los flujos máxicos y molares a partir de las lecturas volumétricas de la bomba.

El fluido antes de entrar en la celda de medida, circula por una tubería enrollada en espiral - de 3.2 m de longitud - inmersa en el baño termostático. De esta forma la temperatura de entrada del fluido a la celda de medida se controla mediante el baño que termostatiza la celda.

La celda de medida consiste en un vaso de acero inoxidable en el que se aloja un tubo de cobre, a través de la cual se trasmite por conducción toda la energía térmica implicada en el proceso. La acción conjunta de una potencia refrigeradora constante aportada por un elemento Peltier y una potencia calefactora variable aportada por una resistencia eléctrica (situados en la zona de salida de la celda), compensan todas las contribuciones energéticas y establecen la diferencia de temperatura sobre el fluido de 0.5 K a su paso por la celda de medida donde la temperatura de salida es inferior a la de entrada.

La presión del fluido en la celda está controlada por una válvula de contrapresión situada a la salida de ésta. La presión en la válvula se regula automáticamente gracias a la acción de un volumen variable controlado por un pistón dirigido por un motor paso a paso provisto de reductora.

Localizado en la parte superior de la celda de media se encuentra el sistema de calefacción eléctrico conectado a un multímetro (Agilent 3458A) y un termistor de control (NTC). Este termistor le envía la información de temperatura necesaria para que junto con un algoritmo de control PDI se pueda controlar al calorímetro.

Para medir la temperatura del fluido de salida se mide con este NTC mientras que la temperatura de entrada, que es la temperatura del baño en el que la celda de medida está sumergida, se mide usando un termómetro estándar Pt-25 calibrado (Minco model S7928) con un puente de resistencias de corriente alterna ASL como un indicador.

Una calibración eléctrica del equipo se lleva a cabo con la simulación de diferentes energías mediante efecto Joule, colocando en la zona de entrada de la célula de flujo cinco resistencias de precisión 100 Ω en serie garantizando uniformidad espacial en la entrega de potencia, alimentadas con una fuente de corriente continua Agilent 6611C. Durante el calibrado las condiciones de refrigeración y de temperatura a la salida se

mantienen como en la medida real. Esta calibración permite escalar y conocer el balance neto de potencias puesto en operación.

Cuando el fluido circula a través de la celda, existe un cambio en la operación de la resistencia de control para poder mantener las condiciones estables, el cual se puede observar en la Figura 6.3. La diferencia en la potencia neta en ambas condiciones (con y sin flujo) se relaciona al cambio de entalpía del fluido que a su vez se relaciona con la capacidad calorífica a presión constante, explicado anteriormente en esta tesis.

El enfriador Peltier, el control del calentador y el calentador de calibración están conectados cada uno a sus propias fuentes de alimentación de corriente continua, con diferentes especificaciones técnicas. Estos dispositivos se controlan mediante un ordenador con una conexión GPIB y un software específico desarrollado en nuestro laboratorio. Estos sensores de alta resolución están calibrados a diario en el mismo baño por medio de la PRT-25 para asegurar una incertidumbre de la temperatura de ± 10 mK.

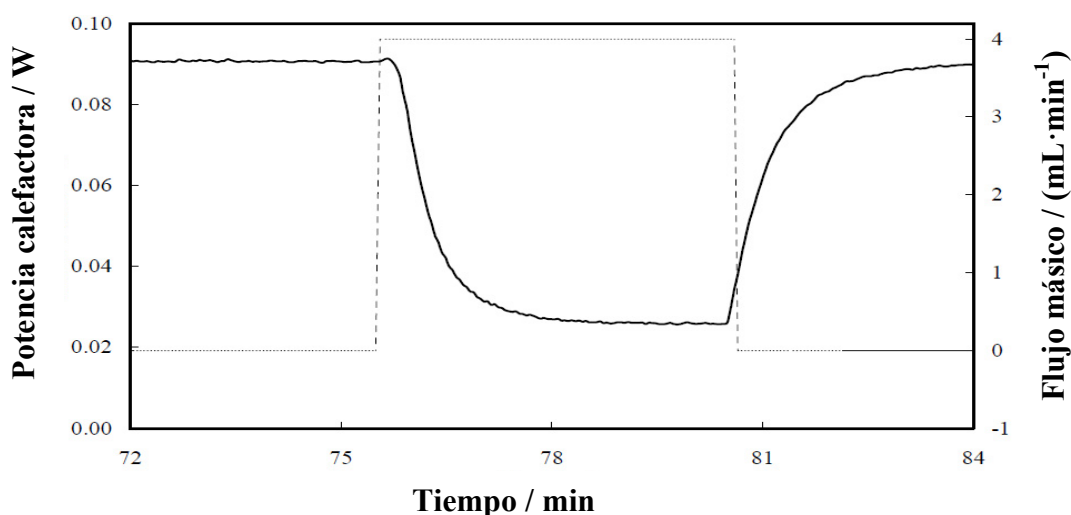


Figura 6.3. Diagrama esquemático del rendimiento de la celda calorimétrica. (-) Control de la potencia calefactora; (--) Flujo másico.

Todo el monitorizado y control del calorímetro y el circuito de presión se realizan en modo totalmente automático. Un programa en lenguaje Agilent-VEE integra este control con las subrutinas de adquisición de datos.

6.3.1. Celda Calorimétrica

Una descripción detallada de la celda se muestra en la Figura 6.4. La bobina alrededor del bloque de cobre se compone de 2.4 m de tubería de acero inoxidable de 1.6 mm de diámetro exterior y 0.8 mm de diámetro interior equivalente. La unión de las bobinas que forman el tubo de acero y el bloque de cobre se consigue con una soldadura de plata. De esta forma, se transmite permite la conducción de toda la energía térmica implicada en el proceso.

El Peltier, fabricado por Melcor permite trabajar a altas temperaturas (498.15K) con una alta estabilidad y un límite de potencia de 20 W (293.15 K), está situado en la parte superior de la celda. La potencia de refrigeración se establece y mantiene constante en los experimentos a través de una fuente de alimentación de corriente continua. En la parte superior del cilindro, existe también una resistencia de control (100 Ω) (utilizado como control del calentador) que está conectada a un generador de funciones de onda (con 10 kHz y 3 V de parámetros), para cambiar la potencia de entrada en la celda. El efecto neto de ambos se toma en cuenta para el proceso de trabajo del calorímetro.

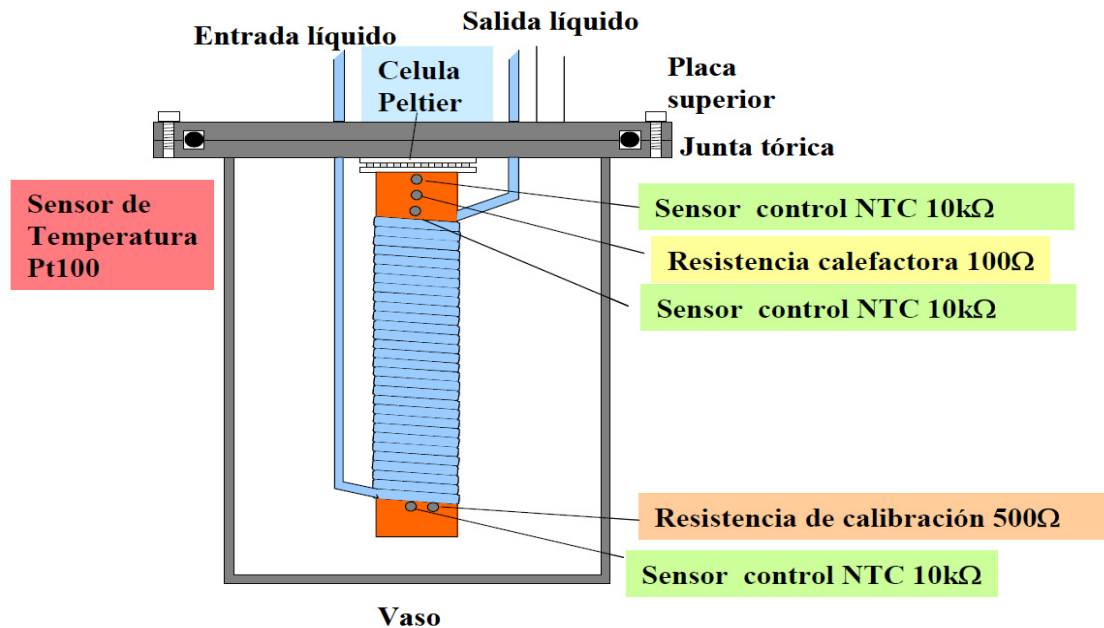


Figura 6.4. Vista detallada de la celda de flujo usada en el calorímetro.

Las principales características y especificaciones de los equipos electrónicos responsables del control de la celda de medida son las siguientes:

- ✓ El dispositivo Peltier. La capacidad de refrigeración de este elemento es proporcionada por su fuente de corriente continua Agilent E3640A. $V = 0.05\%$ leído + 5mV, $I = 0.15\%$ leído + 5 mA.
- ✓ Control de las resistencias: Dimensiones de 1.6x0.8x0.45 mm. La potencia de calentamiento es controlada con un generador de onda Agilent 33220A. Precisión de amplitud de 1 mVpp. Asimetría del periodo de onda cuadrada del 1% + 5 ns.
- ✓ Resistencia de calibración: La potencia de calentamiento es dada por su fuente de corriente continua Agilent 6611C. $V = 0.03\%$ leído + 2mV; $I = 0.2\%$ leído + 0.5 mA.
- ✓ Medida del control de la temperatura: La Resistencia del termistor se controla con un multímetro Agilent 3458A. Precisión de lectura del $2 \cdot 10^{-6}$. $R = 10 \text{ k}$ (0.02W o 0.06 mK).

6.3.2. Sistema Termostático

La celda de medida y el precalentamiento están inmersos en un baño termostático responsable de mantener la temperatura de entrada del fluido y de actuar como una fuente de calor.

✓ Baño termostático Hart Scientific 7040. Se utiliza en el rango de trabajo de (-20 - 100) ° C. Estabilidad ± 1 mK. Resolución de 1 mK. Fluido de trabajo (agua-glicol).

✓ La medición de la temperatura del baño se realiza con un ASL 700 y dos resistencias de referencia PTR 25 Ω . Incertidumbre de ± 5 mK. Resolución de 0.25 mK.

La lectura de la temperatura en la bomba se hace con un multímetro Agilent 34980A con una Sonda Pt100. Incertidumbre de ± 30 mK.

6.3.3. Sistema de Presurización

La presión del sistema completo se mide con un manómetro DRUCK DPI 104. Una válvula de contrapresión Mity-Mite se interpone en el circuito a la salida de la celda de medida para mantener la presión de descarga en el contenedor de la muestra. Esa presión se mantiene constante por la acción de un pistón de volumen variable el cual es controlado por un motor paso a paso. La válvula de contrapresión aísla los circuitos, la medición de flujo y el control de la presión hidráulica. Los elementos son:

✓ El medidor de presión: DRUCK DPI 104. Incertidumbre de $\pm 0.05\%$ leído.

✓ Válvula de presión: Mity-Mite Model 91, acero inoxidable T-316SS. Límite de presión: 30 MPa.

✓ Pistón de volumen variable: HiP 87-6-5, 35 MPa, 60 cm³.

✓ Motor paso a paso: ACP & D 6530-24-4-0.4; 1.95 N·m, 4.8 A. Reducing PLE 632: ratio 32:1 s.

6.3.4. Sistema de flujo

El flujo másico se mantiene constante por la acción de una bomba isocrática Agilent 1100. Se utiliza para trabajar con líquidos de baja viscosidad, permitiendo trabajar en flujo continuo en el tiempo, sin parar de llenar debido a la acción conjunta de su doble pistón de zafiro y su depósito intermedio.

✓ Caudal de flujo: 0.001-10 ml/min; Resolución 0.001 ml/min; Precisión de lectura 0.15%; Presión 0-40 MPa; Asimetría periodo de la onda cuadrada del 1% +5 ns.

6.4 Procedimiento Experimental

Previamente a todos los experimentos para la medida de la capacidad calorífica, se realiza una calibración de la temperatura del termistor estabilizando el control de toda la celda con el futuro valor de la temperatura de salida del fluido establecido, es decir 0.50 K más baja que la temperatura de entrada. Esta calibración se realiza contra dos PRT 25 Ω sumergidos en el baño, medidos con resistencias del puente ASL previamente mencionado.

Los compuestos puros y sus mezclas se desgasificaron en un baño ultrasónico Branson, modelo DTH-3210, con una frecuencia de 47 kHz, y una potencia de 130 W. Durante todo el experimento, el líquido fluye a través de una unidad de desgasificación integrado en el módulo Agilent 1100 situada entre el recipiente de la muestra y la propia bomba.

El procedimiento de medición se inicia con un experimento sin flujo (línea base) en el que se establece la potencia de refrigeración del Peltier que es suministrada y mantenida constante junto con la potencia de entrada para mantener la temperatura de la célula registrada (Q_{BASE}) con el fin de evaluar las pérdidas de energía en el sistema. Una vez hecho esto, se hace la medición con flujo y, una vez más, la entrada de la nueva potencia se registra (Q_{medida}) y una línea de la segunda base se determina a continuación. En ambas mediciones, estos valores están relacionados con la potencia eléctrica mediante:

$$\dot{Q} = \frac{V^2}{R} \cdot \%pulso \quad (6.18)$$

donde V es el voltaje, R es la resistencia y % *pulso* es el ancho de pulso proporcionado por un generador de onda. Los tres valores están relacionados con la fuente de alimentación del calentador de control y el ancho de pulso se varía para cambiar la entrada de potencia eléctrica.

La secuencia se repite en cinco diferentes flujos entre 3 y 3.5 ml/min. En un estudio anterior realizado por Vega Maza (Vega Maza 2009) se ha determinado que este es el rango de flujo óptimo. El valor de la potencia neta (Q_{net}) está directamente relacionada con la capacidad calorífica isobárica:

$$C_p = \frac{\dot{Q}_{net}}{\dot{m} \cdot \Delta T} = \frac{\dot{Q}_{net}}{\dot{V} \cdot \rho \cdot \Delta T} \quad (6.19)$$

donde el flujo másico (\dot{m}) se calcula a partir del caudal volumétrico (\dot{V}) establecido en la bomba y la densidad (ρ) del fluido a la temperatura, T , de la bomba y la presión, p , medidos experimentalmente, se relacionan mediante la expresión:

$$\dot{m}(T_{bomba}, p) = \rho(T_{bomba}, p) \cdot \dot{V}(T_{bomba}, p) \quad (6.20)$$

Todo este proceso se controla mediante un programa informático escrito en lenguaje Agilent VEE. Para el funcionamiento de este programa, se introduce el nombre del

archivo de medida, los caudales sucesivos de las bombas y el valor de consigna de la resistencia de control.

El programa lee la resistencia de control y la compara con la referencia ($R_{\text{control}} - R_{\text{establecida}}$). La señal de error pasa a un PID que da como salida un porcentaje de pulso de energía para la resistencia de control. Se lee el valor del % de pulso del generador de onda a voltaje constante y se calcula la potencia disipada en la resistencia de calefacción.

Este dato instantáneo se lleva a un registro de desplazamiento de 100 datos de capacidad y 10 de renovación y se calcula el valor promedio de los últimos 100 datos de potencia instantánea almacenados.

Este valor promedio pasa a un segundo registro, de 10 datos de capacidad y 1 de renovación, que promedia los últimos 10 datos medios almacenados y calcula la desviación cuadrática media, s . Si el valor de la desviación cuadrática media es menor que el $0.2 \cdot 10^{-3}$ del valor de la potencia media, el dato se almacena junto con los datos de caudales, potencia media, máxima, mínima y desviación cuadrática media, en el archivo Excel escogido y se modifica el caudal para medir el siguiente punto. En caso contrario, el programa repite el bucle de control.

Esta descripción puede verse esquematizada en la Figura 6.5 que a continuación se presenta.

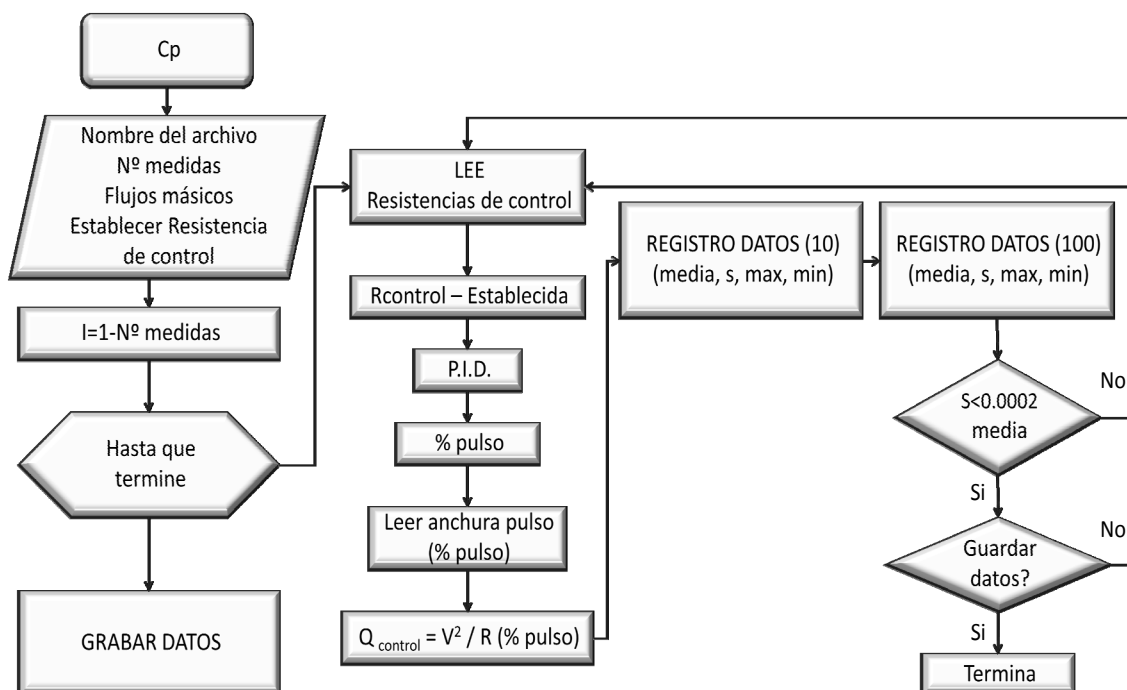


Figura 6.5. Diagrama de flujo del programa de control del calorímetro.

6.5 Calibración

Una calibración eléctrica del calorímetro se lleva a cabo utilizando la resistencia ubicada en la parte inferior de la celda. Este proceso consiste en la simulación de diferentes energías en una resistencia de calibración por efecto Joule en las mismas condiciones (potencia de refrigeración y la diferencia de temperatura) como en las mediciones experimentales.

Esta calibración permite escalar y conocer el balance neto de las potencias puestas en funcionamiento. Conociendo la densidad del fluido, midiendo la temperatura y la presión a la que la bomba funciona así como su velocidad de flujo, se puede determinar el flujo másico del fluido bajo estudio. Estos valores determinan la capacidad calorífica isobárica del fluido a la temperatura y la presión de la celda calorimétrica.

La potencia neta puesta en juego, más específicamente los pulsos de energía proporcionados por el generador de onda deben ser calibrados con una fuente que disipe energía con una potencia conocida, manteniendo la temperatura del termistor de control a 500 mK por debajo de la temperatura del baño termostático.

Una resistencia nominal de 500 Ω en la base de la celda de flujo disipará esta potencia en escalones de potencia eléctrica conocida (5 mW por escalón hasta 50 mW en dos rampas completas de subida y bajada), alimentada por una fuente de alimentación con corriente continua de precisión Agilent 6611C.

En cada punto de temperatura donde se desea medir la capacidad de calor, se hará un experimento de calibración sin flujo. La potencia disipada conocida en la base de la célula, deberá ajustarse a la función lineal siguiente:

$$\dot{Q}_{\text{calibration}} = a + b(\dot{Q}_{\text{base}} - \dot{Q}_{\text{medida}}) \quad (6.21)$$

donde \dot{Q}_{base} es la potencia de calefacción, sin la potencia de calibración (igual a la que se ha observado sin flujo de fluidos) y \dot{Q}_{medida} es la potencia de la calefacción puesta en juego cuando se disipa la potencia de calibración, "a" es un parámetro prácticamente igual a cero, y la pendiente de la línea de ajuste es directamente el valor de b.

Este ajuste se realiza utilizando una técnica regresiva que minimiza:

$$\text{rms}\dot{Q}_{\text{calib}} = \sqrt{\frac{\sum (\dot{Q}_{\text{calib}}^{\text{exp}} - \dot{Q}_{\text{calib}}^{\text{calc}})^2}{n - p}} \quad (6.22)$$

donde n hace referencia al número de puntos experimentales utilizados y p al número de parámetros elegidos. En la Tabla 6.1 se muestra el comportamiento de estos parámetros a diferentes temperaturas.

Tabla 6.1 Valor de los parámetros de ajuste de las rectas de calibrado en función de la temperatura.

T / K	a / W	b
273.15	$-4 \cdot 10^{-5}$	1.9049
293.15	$6 \cdot 10^{-5}$	1.9083
313.15	$7 \cdot 10^{-5}$	1.9184
333.15	$2 \cdot 10^{-6}$	1.9295

Estos dos parámetros permitirán obtener la potencia neta utilizada en el procedimiento de medición:

$$\dot{Q}_{net} = a + b(\dot{Q}_{base} - \dot{Q}_{medida}) \quad (6.22)$$

6.6 Incertidumbre en la medida

El cálculo de la incertidumbre, al igual que en las técnicas explicadas anteriormente, se ha realizado de acuerdo al documento EA-4/02, (European Cooperation for accreditation 1999). La ecuación base en su cálculo es la (6.19), que establece una relación entre la capacidad calorífica isobárica, el flujo volumétrico, la densidad y la variación de la temperatura. La ley de propagación de incertidumbres aplicada en base a esta expresión permite calcular la incertidumbre expandida (k=2) de la capacidad calorífica isobárica de la siguiente manera:

$$U(C_p(T, p)) = 2 \left[\left(\frac{\partial C_p(T, p)}{\partial \dot{Q}_{net}} \right)^2 u^2(\dot{Q}_{net}) + \left(\frac{\partial C_p(T, p)}{\partial \dot{m}} \right)^2 u^2(\dot{m}) + \left(\frac{\partial C_p(T, p)}{\partial \Delta T} \right)^2 u^2(\Delta T) \right]^{1/2} \quad (6.23)$$

$$U(C_p(T, p)) = 2 \left[\left(\frac{1}{\dot{m} \cdot \Delta T} \right)^2 u^2(\dot{Q}_{net}) + \left(\frac{\dot{Q}}{\dot{m}^2 \cdot \Delta T} \right)^2 u^2(\dot{m}) + \left(\frac{\dot{Q}}{\dot{m} \cdot \Delta T^2} \right)^2 u^2(\Delta T) \right]^{1/2} \quad (6.24)$$

En base a estos cálculos, en la Tabla 6.2 pueden estudiarse las incertidumbres asociadas a las constantes de calibración.

Tabla 6.2 Cálculo de la incertidumbre asociada de la capacidad calorífica isobárica usando EA-4/02(European Cooperation for accreditation 1999) en el intervalo de temperaturas (250.15-420.15) K y presiones 0.1-25 MPa.

		Unidad	Estimación	Divisor	u(x) (Kg·m ⁻³)
u(C _{p,m})	Repetibilidad	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	0.12	1	0.124
	Resolución		4·10 ⁻⁶	2√3	0.003
u(ḡ)	Repetibilidad	W	5·10 ⁻⁶	1	0.011
	No linealidad		1.2·10 ⁻⁴	1	0.266
u(ḡ)	Precisión	mL·s ⁻¹	2.5·10 ⁻⁵	2	0.004
	Resolución		1.7·10 ⁻⁵	2√3	0.002
	Resolución		1·10 ⁻³	2√3	0.016
u(ΔT)	Estabilidad E	K	1·10 ⁻³	√3	0.032
	Estabilidad S		1·10 ⁻³	√3	0.032
u(C _{p,m})		J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹			0.030
U(C _{p,m})		J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹		k=2	0.060
			(C _{p,m} = 150 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)		0.35%

Se han comparado las incertidumbres obtenidas con los valores reflejados en la bibliografía por diferentes autores, encontrando que el equipo usado, se encuentra entre los que tienen una mejor capacidad de medida. Esta comparación se resume en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Incertidumbre en la determinación de la capacidad calorífica isobárica según la técnica de medida.

Autor	CALORÍMETRO	Incertidumbre	Año	Revista
Siongco et al.	DSC	2%	2013	Thermoch. Acta
Poozesh et. al.	SETARAM C-80	1%	2013	J. Chem. Eng. Data
Leron R.B. y Li M.-H.	DSC	2%	2012	Thermoch. Acta
Roux et. al.	DSC	2%	2011	J. Chem. Eng. Data
Nieto de Castro et. al.	DSC	1.5%	2010	Fluid Phase Equilibria
Wu-Shou Zhang	Calorímetro de flujo	0.6%	2010	Thermoch. Acta
Mundhwa et. al.	SETARAM C-80	1%	2009	J. Chem. Eng. Data
Ficke et. al.	DSC	4%	2008	J. Chem. Eng. Data
Rubini K. et. al.	Calorímetro de flujo	1%	2007	Thermoch. Acta
Gonzalez- Salgado et al.	Setaram micro-DSC II	0.2%	2007	Rev. Sci. Instrum.

Tabla 6.3. Incertidumbre en la determinación de la capacidad calorífica isobárica según la técnica de medida (Continuación).

Autor	CALORÍMETRO	Incertidumbre	Año	Revista
Lourenço M.J.V. et al.	DSC	1.1%	2006	J. Chem. Thermodyn.
Bolotnikov, M.F. y Neruchev Y.A.	Calvet DSC IT-CP-400	3 %	2004	J. Chem. Eng. Data
Yang Ch. et al.	NETZSCH DSC 204	1 %	2003	J. Chem. Eng. Data
S. Rudtsch	DSC	1.5%	2002	Thermoch. Acta
Fulem M. et. al.	SETARAM C-80	1 %	2002	Thermoch. Acta
Ernst E.	Calorímetro de flujo	(0.15-3)%	2002	J. Chem. Thermodyn.
Kuroki et al.	Adiabático, estático	1 %	2001	J. Chem. Eng. Data
Mulia y Yesavage	Calorímetro de flujo	0.3%	1999	Fluid Phase Equilibria
Löwen y Schulz	Flujo de calor	5%	1995	Thermoch. Acta
Rogers and Pitzer	Picker Flow calorimeter	1.7%	1981	J. Phys. Chem.

6.7 Referencias Bibliográficas

- Bolotnikov, M. F. and Neruchev, Y. A. Temperature Dependence of the Thermophysical Properties of 1-Chlorohexane, 1-Iodohexane, 1-Iodoheptane, and 1-Chlorononane at Saturation Condition. *Journal of Chemical & Engineering Data* 49, no. 2 (2004): 202-207.
- Carranza, M. Z. Termo: Universidad de Sevilla, 1999.
- Ernst, G. and Wirbser, H. Flow-calorimetric massic heat capacity c_p (0.5CFCl3 + 0.5 CF2ClCFCl2) at pressures up to 30 MPa and temperatures between 288 K and 503 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 34, no. 5 (2002): 573-578.
- European Cooperation for accreditation. Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, EA-4/02, 1999.
- Ficke, L. E., Rodríguez, H. c. and Brennecke, J. F. Heat Capacities and Excess Enthalpies of 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids and Water. *Journal of Chemical & Engineering Data* 53, no. 9 (2008): 2112-2119.
- Fulem, M., Růžička, K. and Růžička, V. Heat capacities of alkanols: Part I. Selected 1-alkanols C₂ to C₁₀ at elevated temperatures and pressures. *Thermochimica Acta* 382, no. 1-2 (2002): 119-128.
- Gonzalez-Salgado, D., Valencia, J. L., Troncoso, J., Carballo, E., Peleteiro, J., Romani, L. and Bessieres, D. Highly precise experimental device for determining the heat capacity of liquids under pressure. *Review of Scientific Instruments* 78, no. 5 (2007): 055103-055103-10.
- Goodwin, A., Marsh, K. and Wakeham, W. Measurement of the thermodynamic properties of single phases. Vol. VI. Amsterdam: IUPAC Commission on Thermodynamics. Elsevier, 2003.
- Grolier, J.-P. E. Heat Capacity of Organic Liquids. In *Solution Calorimetry. Experimental Thermodynamics. Volume IV*, edited by Marsh K.N. and O'Hare P.A.G., 43-76. Oxford: IUPAC Commission on Thermodynamics. Blackwell Scientific Publications, 1994.
- Kuroki, T., Kagawa, N., Endo, H., Tsuruno, S. and Magee, J. W. Specific Heat Capacity at Constant Volume for Water, Methanol, and Their Mixtures at Temperatures from 300 K to 400 K and Pressures to 20 MPa†. *Journal of Chemical & Engineering Data* 46, no. 5 (2001): 1101-1106.
- Leron, R. B. and Li, M.-H. Molar heat capacities of choline chloride-based deep eutectic solvents and their binary mixtures with water. *Thermochimica Acta* 530, no. 0 (2012): 52-57.
-

- Lourenço, M. J. V., Santos, F. J. V., Ramires, M. L. V. and de Castro, C. A. N. Isobaric specific heat capacity of water and aqueous cesium chloride solutions for temperatures between 298 K and 370 K at $p=0.1\text{MPa}$. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38, no. 8 (2006): 970-974.
- Löwen, B. and Schulz, S. Excess molar enthalpies of acetone + water, cyclohexane, methanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol and 1-pentanol at 283.15, 298.15, 323.15, 343.15 and 363.15 K. *Thermochimica Acta* 262, no. 0 (1995): 69-82.
- Mulia, K. and Yesavage, V. F. Isobaric heat capacity measurements for the n-pentane-acetone and the methanol-acetone mixtures at elevated temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilibria* 158-160, no. 0 (1999): 1001-1010.
- Mundhwa, M., Elmahmudi, S., Maham, Y. and Henni, A. Molar Heat Capacity of Aqueous Sulfolane, 4-Formylmorpholine, 1-Methyl-2-pyrrolidinone, and Triethylene Glycol Dimethyl Ether Solutions from (303.15 to 353.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 54, no. 10 (2009): 2895-2901.
- Nieto de Castro, C. A., Langa, E., Morais, A. L., Lopes, M. L. M., Lourenço, M. J. V., Santos, F. J. V., Santos, M. S. C. S., Lopes, J. N. C., Veiga, H. I. M., Macatrão, M., Esperança, J. M. S. S., Marques, C. S., Rebelo, L. P. N. and Afonso, C. A. M. Studies on the density, heat capacity, surface tension and infinite dilution diffusion with the ionic liquids [C4mim][NTf2], [C4mim][dca], [C2mim][EtOSO3] and [Aliquat][dca]. *Fluid Phase Equilibria* 294, no. 1-2 (2010): 157-179.
- Poozesh, S., Rayer, A. V. and Henni, A. Molar Heat Capacity (C_p) of Aqueous Cyclic Amine Solutions from (298.15 to 353.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 58, no. 7 (2013): 1989-2000.
- Rogers, P. S. Z. and Pitzer, K. S. High-temperature thermodynamic properties of aqueous sodium sulfate solutions. *The Journal of Physical Chemistry* 85, no. 20 (1981): 2886-2895.
- Roux, M. V., Notario, R., Segura, M., Guzmán-Mejía, R., Juaristi, E. and Chickos, J. S. Thermophysical Study of Several α - and β -Amino Acid Derivatives by Differential Scanning Calorimetry (DSC). *Journal of Chemical & Engineering Data* 56, no. 10 (2011): 3807-3812.
- Rubini, K., Francesconi, R., Bigi, A. and Comelli, F. Excess molar enthalpies and heat capacities of dimethyl sulfoxide+seven normal alkanols at 303.15 K and atmospheric pressure. *Thermochimica Acta* 452, no. 2 (2007): 124-127.
- Rudtsch, S. Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters. *Thermochimica Acta* 382, no. 1-2 (2002): 17-25.
- Segovia, J. J., Vega-Maza, D., Chamorro, C. R. and Martin, M. C. High-pressure isobaric heat capacities using a new flow calorimeter. *Journal of Supercritical Fluids* 46, no. 3 (2008): 258-264.

- Siongco, K. R., Leron, R. B., Caparanga, A. R. and Li, M.-H. Molar heat capacities and electrical conductivities of two ammonium-based deep eutectic solvents and their aqueous solutions. *Thermochimica Acta* 566, (2013): 50-56.
- Vega Maza, D. Thermodynamic characterization of new generation liquid fuels with renewable components using a new high pressure isobaric calorimeter and volumetric measurements. PhD. Thesis, Universidad de Valladolid, 2009.
- Wilson, R. J. Calorimetry. In *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, edited by P.J. Haines, 129-165. London: Royal Society of Chemistry Paperbacks, 1999.
- Yang, C., Ma, P., Jing, F. and Tang, D. Excess Molar Volumes, Viscosities, and Heat Capacities for the Mixtures of Ethylene Glycol + Water from 273.15 K to 353.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 48, no. 4 (2003): 836-840.
- Zhang, W.-S. Construction, calibration and testing of a decimeter-size heat-flow calorimeter. *Thermochimica Acta* 499, no. 1-2 (2010): 128-132.

CAPÍTULO 7.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA ISOBÁRICA A ALTA PRESIÓN

7.1	Introducción.....	293
7.2	Ajuste de los datos.....	295
7.3	Resultados experimentales	295
7.3.1.	Compuestos puros	295
7.3.1.1.	Ciclohexano	296
7.3.1.2.	1-Hexeno.....	297
7.3.1.3.	2,2,4 Trimetilpentano (iso-Octano).....	297
7.3.1.4.	1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)	298
7.3.1.5.	1-Butanol	299
7.3.1.6.	2-Butanol	300
7.3.2.	Mezclas	301

7.3.2.1.	Mezclas hidrocarburo-alcohol	302
7.3.3.	Biodiesel y sus Mezclas	320
7.3.3.1.	Biodiesel-1	320
7.3.3.2.	Biodiesel-2	320
7.3.3.3.	Biodiesel-1 + 1-Butanol.....	321
7.3.3.4.	Biodiesel-2 + 1-Butanol.....	322
7.4	Determinación de las capacidades caloríficas isobáricas a partir de la Ecuación de Estado	322
7.4.1.	Ciclohexano.....	323
7.4.2.	1-Hexeno	324
7.4.3.	2,2,4 Trimetilpentano (iso-Octano).....	324
7.4.4.	1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)	325
7.4.5.	1-Butanol.....	325
7.4.6.	2-Butanol.....	326
7.5	Dicusión de resultados.....	326
7.6	Referencias Bibliograficas.....	334

7.1 Introducción

La capacidad calorífica isobárica (C_p) al igual que la densidad y la viscosidad, es una propiedad fundamental para los combustibles porque afecta directamente a las características de funcionamiento del motor. Muchas características de rendimiento tales como el número de cetano y su valor calorífico, están relacionadas con la densidad (Tat and Gerpen 2000). Por otra parte, los sistemas de inyección de combustible diesel miden el combustible por volumen, por lo que los cambios en la densidad influyen en la potencia de salida del motor (Bahadur et al. 1995).

Hoy en día existe una gran necesidad de datos experimentales que permitan conocer las propiedades y el comportamiento termodinámico de las mezclas fluidas multicomponentes. La escasez de datos experimentales queda evidenciada cuando se recopila el número de sustancias orgánicas e inorgánicas para las que se ha determinado experimentalmente la capacidad calorífica en fase líquida: el número de éstas supera las 2000 y solo en un 20%, la capacidad calorífica se ha determinado a una sola temperatura.

Debido a que el conocimiento de las propiedades termodinámicas de los fluidos tiene trascendencia para el avance de la ciencia y para el uso de estos fluidos a nivel industrial, se han medido las capacidades caloríficas isobáricas de seis compuestos puros y seis mezclas binarias asociadas a la formulación simplificada de una gasolina de origen renovable en dos isotermas y en seis valores de presión por cada isoterma. Los incrementos en fracción molar para cada medida en composición han sido de 0.1.

De igual forma se han medido las capacidades caloríficas isobáricas de dos biodiesel facilitados por BioCyL y sus respectivas mezclas con 1-butanol en cuatro isotermas y en seis valores de presión por cada isoterma. Estas mezclas han sido preparadas a una composición de 20% en peso de alcohol.

Todas estas capacidades caloríficas han sido medidas en el calorímetro de flujo descrito en el Capítulo anterior. Las medidas realizadas han permitido calcular las capacidades caloríficas de exceso de las mezclas. La incertidumbre estimada expandida de las capacidades de las sustancias medidas es de 0.5% ($k=2$).

Cada valor de C_p ha sido medido en al menos cinco flujos másicos distintos en base a la expresión:

$$C_p = \frac{\dot{Q}_{\text{net}}}{\dot{m} \cdot \Delta T} = \frac{\dot{Q}_{\text{net}}}{\dot{V} \cdot \rho \cdot \Delta T} \quad (7.1)$$

en donde \dot{Q}_{net} se refiere a la acción conjunta de la resistencia calefactora de control y la refrigeradora del elemento Peltier, eliminadas las pérdidas y ponderada respecto a una calibración eléctrica previa (ver Capítulo 6); ΔT se establece en 500 mK entre la temperatura de entrada del fluido en la celda de medida y su temperatura a la salida. La potencia neta dividida por el gradiente en temperatura ha sido linealizado en todos los casos con respecto al flujo másico, \dot{m} , con al menos cinco valores de flujo (Segovia et

al. 2008). Los valores máximos en la desviación relativa de estos ajustes presentan valores típicos inferiores al 0.2%.

Conocido el flujo volumétrico de la bomba \dot{V} , el cálculo del flujo másico \dot{m} precisa conocer la densidad del fluido de medida a la presión de este y a la temperatura del fluido en la cabeza de la bomba $\rho(p, T_{\text{bomba}})$. Estos datos han sido obtenidos experimentalmente con el equipo pVT automático descrito en el Capítulo 3, para todos los compuestos puros y mezclas medidas, con una incertidumbre en densidad de $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Donde la ecuación de estado semi-empírica de Tammann-Tait modificada ha servido para ajustar los datos experimentales de la densidad, permitiendo obtener la densidad a la temperatura en la cabeza de la bomba (típicamente 298.15- 307.15 K), a las diferentes presiones medidas.

Adicionalmente, en todas las medidas de capacidad calorífica ha sido considerado el efecto de fricción viscosa. Debido a la baja viscosidad de los líquidos en las presentes condiciones de operación (menores a 2 mPa·s en todos los casos) este efecto ha sido corregido según el modelo Poiseuille:

$$\dot{Q}_{\text{corrección}} = \frac{\dot{m} \cdot \Delta p}{\rho} = \frac{\dot{m} \cdot 128 \cdot L \cdot \eta \cdot \dot{V}}{\rho \cdot \pi \cdot D^4} = \frac{128 \cdot L \cdot \eta \cdot \dot{V}^2}{\pi \cdot D^4} \quad (7.2)$$

siendo L y D la longitud y el diámetro hidráulico del tubo respectivamente; η la viscosidad del fluido, y \dot{V} el flujo volumétrico en las condiciones de operación del calorímetro. Los datos de viscosidad en función de la temperatura han sido obtenidos experimentalmente a presión atmosférica con el Stabinger SV3000 de Anton Paar descrito en el Capítulo 5, para todos los compuestos puros y mezclas medidas, con una incertidumbre en viscosidad de 1%. Los valores a altas presiones de los compuestos puros y las mezclas medidas han sido estimadas según el método de Lucas (Lucas 1981) tal y como se menciona en el Capítulo 5.

Sin embargo, las propiedades críticas de los compuestos puros han sido obtenidos de la bibliografía, mientras que para cada una de las mezclas binarias se han usado las reglas de mezcla para obtener sus parámetros críticos. Ahora bien, incluso cuando Lucas ha encontrado errores calculados de menos de 10% en viscosidades de 55 líquidos (Poling et al. 2001), la desviación de éstos valores a altas presiones con respecto a las capacidades caloríficas isobáricas tiene una influencia menor del 0.1%.

Las capacidades caloríficas isobáricas de las especies puras y las mezclas binarias han sido medidas a las temperaturas de 293.15 K y 313.15 K, mientras que las medidas de las mezclas que contienen biodiesel se han medido a las temperaturas de 293.15 K, 313.15 K, 333.15 K y 353.15 K. En cada isoterma, las capacidades caloríficas isobáricas han sido medidas a las siguientes presiones: 0.1 MPa, 5 MPa, 10 MPa, 15 MPa, 20 MPa y 25 MPa.

Hay que mencionar además que al existir un puente entre la ecuación de estado (datos volumétricos) y las propiedades calorimétricas, se realiza un estudio para la obtención de las capacidades caloríficas isobáricas a partir de datos volumétricos de los compuestos puros. Finalmente se menciona la bibliografía utilizada.

7.2 Ajuste de los datos

Habiendo obtenido los valores experimentales de las capacidades caloríficas isobáricas para las diferentes temperaturas, T , y a varias presiones, p , se han determinado las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso, C_p^E , que por definición responden a la siguiente expresión:

$$C_p^E = C_{p,real} - C_{p,ideal} \quad (7.3)$$

donde $C_{p,real}$ es la capacidad calorífica isobárica real de la mezcla y $C_{p,ideal}$ la capacidad calorífica de la mezcla considerando un comportamiento ideal.

Los datos de las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso a presión y temperatura constante han sido ajustados a la ecuación de Redlich-Kister del tipo:

$$C_{p,m}^E = x(1-x) \sum_{i=1}^n \frac{A_i [2x-1]^{i-1}}{1+C[2x-1]} \quad (7.4)$$

En donde la base x en la ecuación siempre hace referencia al alcohol en todas las mezclas que se presentan. El parámetro de ajuste utilizado es:

$$rms C_{p,m}^E = \sqrt{\frac{\sum (C_{p,m}^E_{exp} - C_{p,m}^E_{calc})^2}{n-l}} \quad (7.5)$$

En donde n hace referencia al número de puntos experimentales utilizados y l al número de parámetros elegidos.

7.3 Resultados experimentales

7.3.1. Compuestos puros

A continuación se presentan tanto tabulados como gráficamente, cada uno de los valores experimentales de las capacidades caloríficas isobáricas molares de las especies puras, obtenidas en esta investigación. De igual forma se presenta una breve comparación de los resultados obtenidos con los datos bibliográficos para aquellos compuestos que presenten dicha literatura. Finalmente, se hará una breve discusión general del comportamiento de las capacidades caloríficas isobáricas molares de los compuestos puros a estudiar.

7.3.1.1. Ciclohexano

Tabla 7.1. Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar ($C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) del ciclohexano a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	154.6	153.8	152.5	150.7	149.7	147.7
313.15	162.7	160.7	158.8	157.3	155.9	154.6

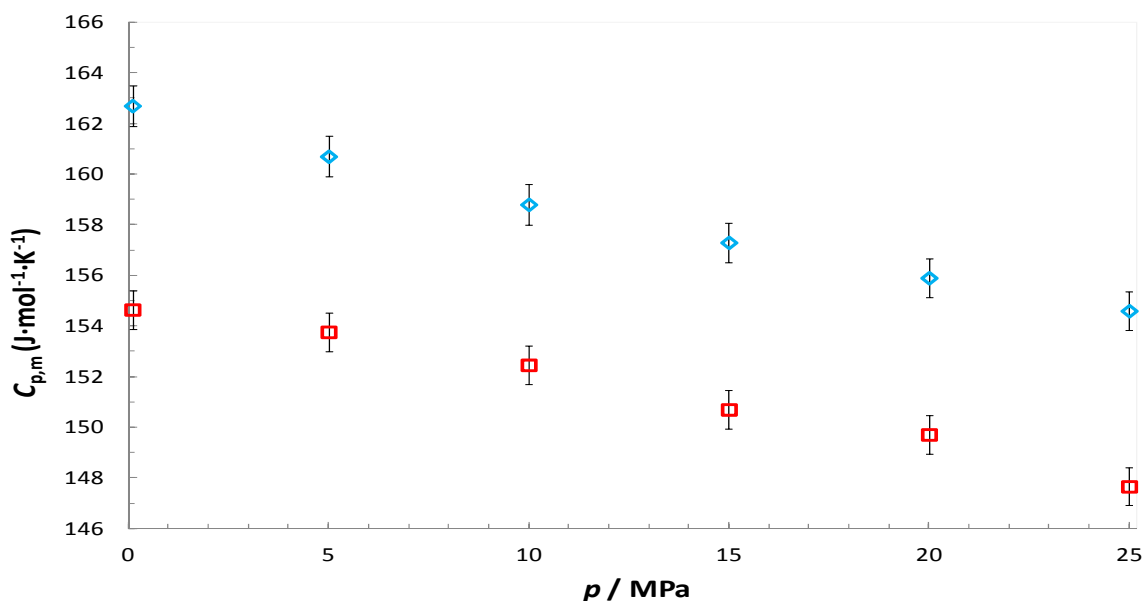


Figura 7.1. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica para el ciclohexano a diferentes temperaturas: (□) 293.15 K y (◇) 313.15 K.

Al comparar los resultados de la capacidad calorífica isobárica obtenidos para el ciclohexano con los encontrados en la literatura, la desviación máxima relativa entre nuestros datos experimentales y aquellos reportados a presión atmosférica por Fortier y Benson (Fortier and Benson 1976), Tanaka (Tanaka 1982), Kalali et al. (Kalali et al. 1987), Páramo et al. (Páramo et al. 2002) y Nan y Tan (Nan and Tan 2004) son (0.38, 2.91, 0.92, 0.41 y 1.42)% respectivamente, mientras que los reportados a altas presiones por Sun et al. (Sun et al. 1987) y Vega-Maza (Vega Maza 2009) son (2.81 y 1.15)% respectivamente.

7.3.1.2. 1-Hexeno

Tabla 7.2. Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar ($C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) del 1-hexeno a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	179.2	174.9	172.7	169.9	168.1	165.7
313.15	188.8	185.9	183.1	181.6	179.6	177.1

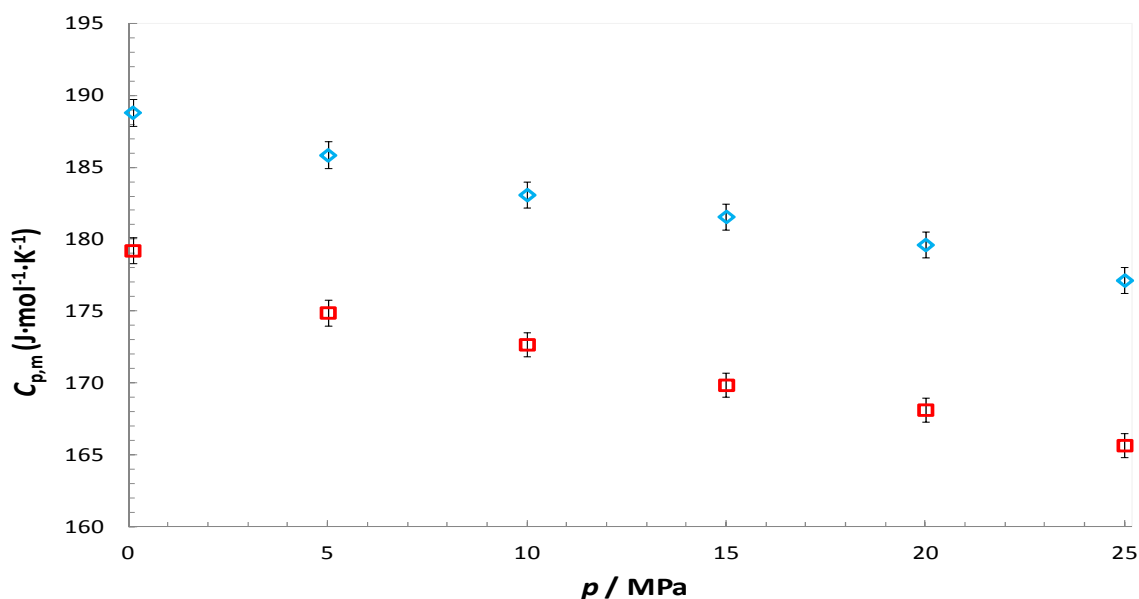


Figura 7.2. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica para el 1-hexeno a diferentes temperaturas: (□) 293.15 K y (◇) 313.15 K.

Al comparar los resultados de la capacidad calorífica isobárica obtenidos para el 1-hexeno con los encontrados en la literatura, la desviación máxima relativa entre nuestros datos experimentales y aquellos reportados por McCullough et al. (McCullough et al. 1957), Kalinowska et al. (Kalinowska and Woycicki 1985) y Vega-Maza et al. (Vega-Maza et al. 2013) son (1.38, 1.02 y 2.53)% respectivamente.

7.3.1.3. 2,2,4 Trimetilpentano (iso-Octano)

Tabla 7.3 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar ($C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) del iso-Octano a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	236.2	233.8	231.7	229.1	228.0	224.8
313.15	249.6	246.8	245.1	243.2	240.8	235.1

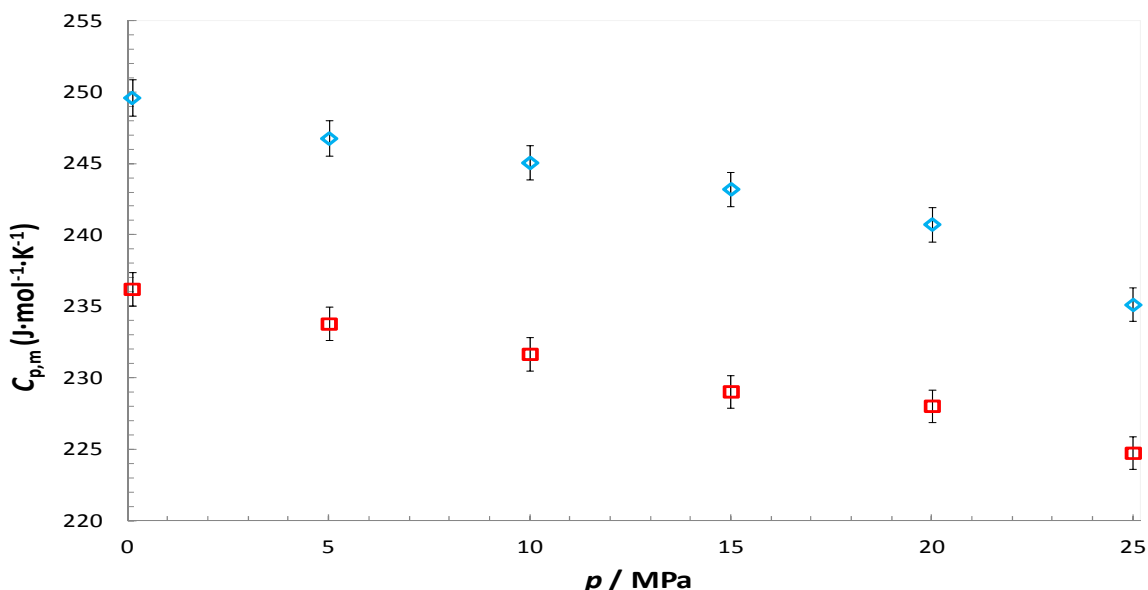


Figura 7.3. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica para el iso-Octano a diferentes temperaturas: (◻) 293.15 K y (◊) 313.15 K.

Al comparar los resultados de la capacidad calorífica isobárica obtenidos para el iso-Octano con los encontrados en la literatura, la desviación máxima relativa entre nuestros datos experimentales y aquellos reportados por Rajagopal y Subrahmanyam (Rajagopal and Subrahmanyam 1974), Fortier y Benson (Fortier and Benson 1976) y Kalali et al. (Kalali et al. 1987) se han obtenido valores de (2.42, 0.30 y 1.14)% respectivamente.

7.3.1.4. 1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)

Tabla 7.4 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar ($C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) del Pseudocumeno a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	217.2	216.0	214.3	213.5	211.9	210.6
313.15	223.1	221.8	220.3	219.1	218.3	217.5
333.15	229.6	228.4	227.7	226.5	225.4	224.2

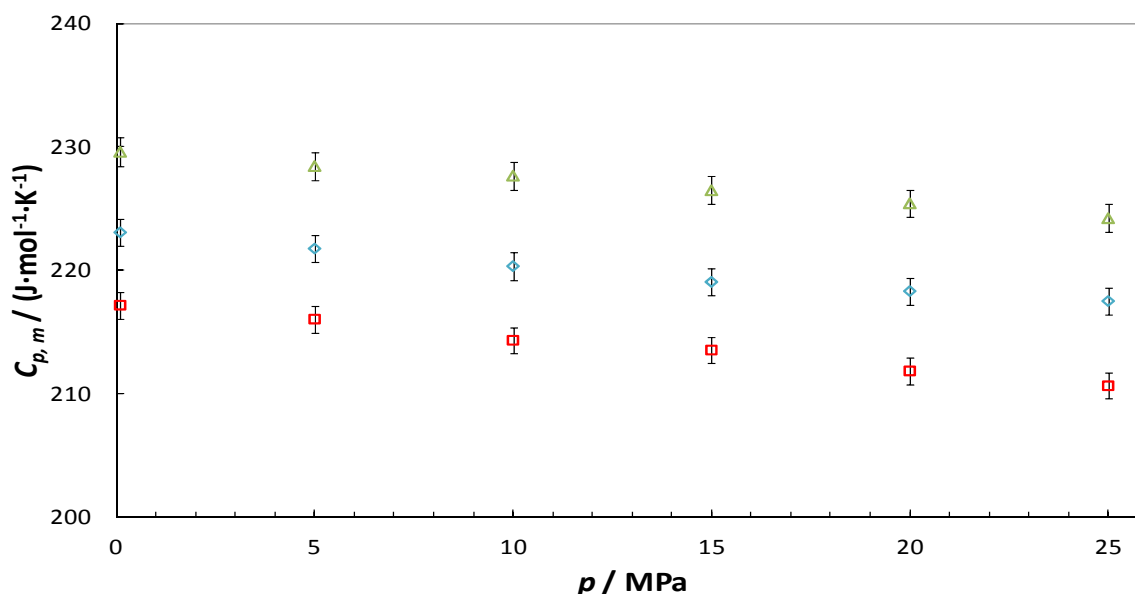


Figura 7.4. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica para el Pseudocumeno a diferentes temperaturas: (◻) 293.15 K; (◊) 313.15 K y (△) 333.15 K.

Al comparar los resultados de la capacidad calorífica isobárica obtenidos para el pseudocumeno con los encontrados en la literatura, la desviación máxima relativa entre nuestros datos experimentales y aquellos reportados por Putnam y Kilpatrick (Putnam and Kilpatrick 1957), Wilhelm et al. (Wilhelm et al. 1987) y Andolenko y Grigor'ev (Andolenko and Grigor'ev 1979) se han reportado valores de (1.84, 2.54 y 2.72)% respectivamente.

7.3.1.5. 1-Butanol

Tabla 7.5 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar ($C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) del 1-Butanol a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	171.1	170.5	169.4	167.1	166.6	165.4
313.15	190.4	189.8	189.0	187.6	186.7	186.0

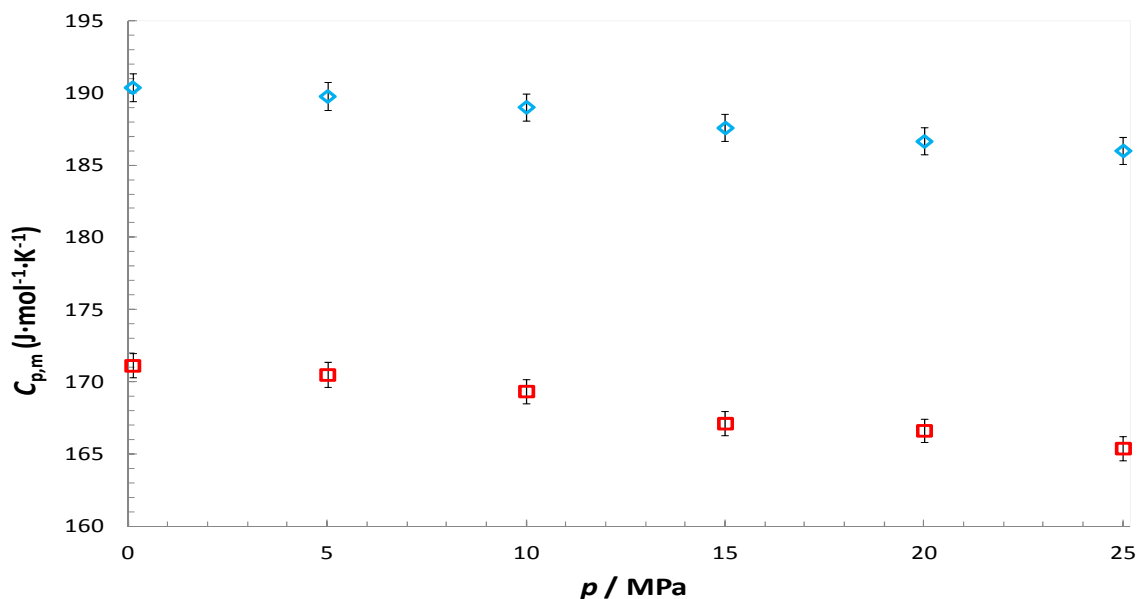


Figura 7.5. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica para el 1-Butanol a diferentes temperaturas: (□) 293.15 K y (◇) 313.15 K.

Al comparar los resultados de la capacidad calorífica isobárica obtenidos para el 1-butanol con los encontrados en la literatura, la desviación máxima relativa entre nuestros datos experimentales y aquellos reportados por Counsell et al. (Counsell et al. 1965), Zegers y Somsen (Zegers and Somsen 1984); Tanaka et al. (Tanaka et al. 1986) y Zábbransky et al. (Zábbransky et al. 1990), se han obtenido valores de (0.61, 0.66, 0.43 y 0.36)% respectivamente.

7.3.1.6. 2-Butanol

Tabla 7.6 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar ($C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) del 2-Butanol a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	189.13	187.14	185.53	185.18	183.57	182.72
313.15	214.86	213.07	211.07	209.41	207.15	204.93

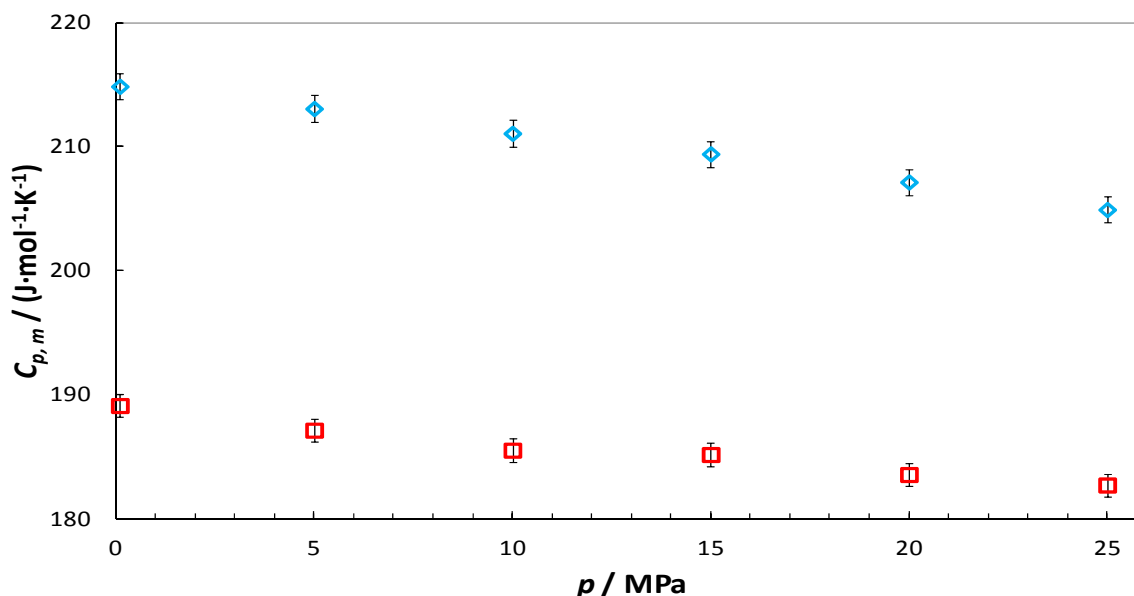


Figura 7.6. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica para el 2-Butanol a diferentes temperaturas: (□) 293.15 K y (◇) 313.15 K.

Al comparar los resultados de la capacidad calorífica isobárica obtenidos para el 2-Butanol con los encontrados en la literatura, la desviación máxima relativa entre nuestros datos experimentales y aquellos reportados por Andon et al. (Andon et al. 1971) y Bureš et al. (Bureš et al. 1994), se han obtenido valores de (0.25 y 0.25)% respectivamente.

7.3.2. Mezclas

De igual manera que en el apartado anterior, se muestran los datos experimentales tabulados de la capacidad calorífica isobárica molar obtenidos para las mezclas binarias de cada uno de los hidrocarburos bases presentados en el apartado de compuestos puros con el alcohol y para las mezclas que contengan biodiesel. Con la excepción del 2-Butanol, que sólo se realiza el estudio junto a los últimos dos hidrocarburos base. De igual forma, se presentan tabuladas y gráficamente las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso de dichas mezclas, y los respectivos parámetros de ajustes de la ecuación de Redlich-Kister descritos anteriormente en la sección de ajuste de datos. Finalmente, se hará una breve discusión general del comportamiento de las densidades de las mezclas a estudiar.

7.3.2.1. Mezclas hidrocarburo-alcohol

7.3.2.1.1. 1-Butanol + 2,2,4 Trimetilpentano (iso-Octano)

Tabla 7.7 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar ($C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x) + iso-octano ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
$x = 0.1005$						
293.15	241.5	238.2	236.7	233.9	233.0	230.4
313.15	258.4	254.0	253.1	250.9	249.2	245.6
$x = 0.2014$						
293.15	234.9	232.5	231.7	229.2	227.5	225.6
313.15	253.6	250.5	248.6	246.8	243.7	241.0
$x = 0.3002$						
293.15	230.0	227.2	225.4	223.5	221.7	220.1
313.15	249.0	245.9	244.1	242.6	241.0	237.8
$x = 0.4000$						
293.15	223.3	221.5	220.0	218.0	217.3	215.6
313.15	242.7	240.8	239.1	237.8	235.6	233.6
$x = 0.5004$						
293.15	217.0	215.7	214.5	213.0	211.5	210.4
313.15	236.4	234.1	232.8	231.4	229.7	227.3
$x = 0.6006$						
293.15	209.2	207.4	206.5	205.6	204.3	203.6
313.15	228.2	227.7	226.3	224.4	223.1	220.5
$x = 0.7000$						
293.15	200.0	199.4	198.4	198.1	197.7	196.8
313.15	221.1	220.0	218.5	218.0	216.7	215.7
$x = 0.8001$						
293.15	192.4	192.0	191.2	190.8	190.1	188.7
313.15	212.0	210.6	209.1	208.3	207.0	205.6
$x = 0.9000$						
293.15	183.2	182.9	182.0	181.8	181.4	181.0
313.15	203.2	202.8	201.2	200.8	199.8	

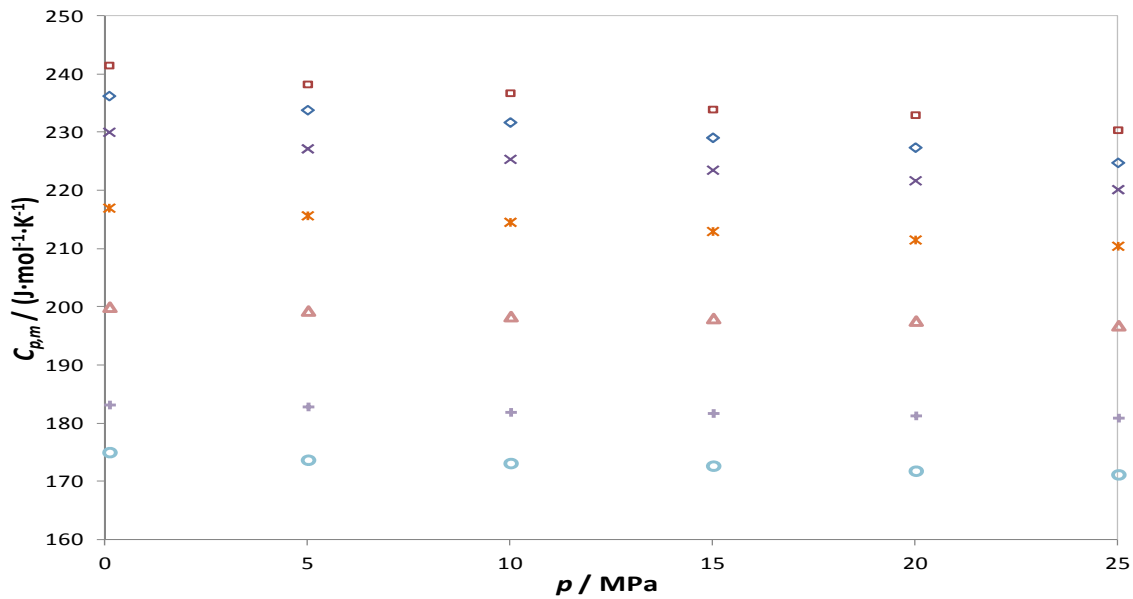


Figura 7.7. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica molar para el 1-Butanol (x) + iso-octano ($1-x$) a 293.15 K y las composiciones: (\diamond) 0.0000, (\square) 0.1005, (\times) 0.3002, (\times) 0.5004, (\triangle) 0.7000, ($+$) 0.9000 y (\circ) 1.0000.

Tabla 7.8 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar de exceso ($C_{p,m}^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x) + iso-octano ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
$x = 0.1005$						
293.15	11.4	10.5	10.9	10.5	11.2	11.0
313.15	14.1	13.2	13.5	13.4	13.6	13.5
$x = 0.2014$						
293.15	10.9	10.8	11.8	11.5	11.4	11.6
313.15	15.4	15.0	14.6	14.9	14.4	13.8
$x = 0.3002$						
293.15	12.1	11.4	11.2	11.3	11.0	11.5
313.15	16.7	16.1	15.7	16.2	16.9	15.7
$x = 0.4000$						
293.15	11.6	11.8	11.7	11.5	12.2	12.2
313.15	16.4	16.7	16.4	16.9	17.0	16.6
$x = 0.5004$						
293.15	11.4	11.9	12.1	12.1	11.9	12.5
313.15	16.0	15.8	15.7	16.0	16.4	15.5
$x = 0.6006$						
293.15	9.7	9.7	10.0	10.3	10.3	11.0
313.15	13.8	15.2	14.9	14.6	15.1	13.8
$x = 0.7000$						
293.15	6.6	7.6	7.7	8.5	9.1	9.6
313.15	12.6	13.2	12.7	13.7	14.0	14.2

Tabla 7.8 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar de exceso ($C_{p,m}^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x) + iso-octano ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5% (Continuación).

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
	$x = 0.8001$					
293.15	5.2	6.2	6.3	6.8	7.1	6.8
313.15	9.4	9.5	9.1	9.5	9.7	9.2
	$x = 0.9000$					
293.15	2.1	3.2	3.0	3.4	4.0	4.4
313.15	6.6	7.5	6.8	7.5	7.8	

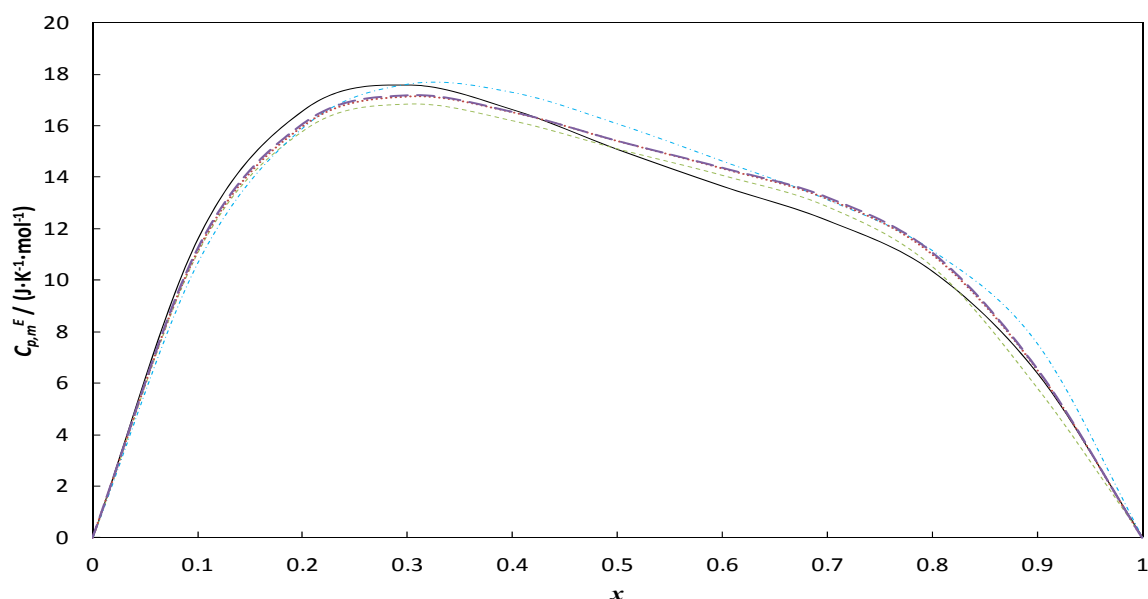


Figura 7.8. Valores ajustados con Redlich-Kister de la capacidad calorífica isobárica molar de exceso para el 1-Butanol (x) + iso-octano ($1-x$) a 313.15 K. (—) 0.1 MPa, (····) 5MPa, (---) 10 MPa, (— · —) 15 MPa y (-·-·) 20 MPa.

Tabla 7.9 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso para el sistema binario 1-Butanol + iso-octano a diferentes temperaturas y presiones.

p / MPa	$T = 293.15 \text{ K}$					
	A_0	A_1	A_2	A_3	C	rms
0.1	44.424	-25.127	-24.886	3.107	1.155	0.428
5.0	61.589	61.109	45.579	11.822	-0.321	0.510
10.0	45.637	-33.216	-10.820	7.166	1.088	0.516
15.0	46.111	-38.014	-4.093	2.263	1.098	0.377
20.0	46.219	-38.853	4.967	-0.259	1.067	0.410
25.0	48.287	-42.548	1.176	1.039	1.091	0.340

Tabla 7.9 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso para el sistema binario 1-Butanol + iso-octano a diferentes temperaturas y presiones (Continuación).

p / MPa	$T = 313.15 \text{ K}$					
	A_0	A_1	A_2	A_3	C	rms
0.1	62.140	-49.593	13.096	-48.731	1.203	0.476
5.0	61.592	61.111	45.581	11.824	0.005	0.957
10.0	63.048	-54.888	9.826	-24.887	1.145	0.662
15.0	63.852	-57.811	17.479	-45.949	1.206	0.799
20.0	65.346	-64.652	15.057	-61.411	1.318	0.820
25.0	63.302	-59.000	6.310	-27.336	1.199	0.945

7.3.2.1.2. 1-Butanol + 1-Hexeno

Tabla 7.10 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar ($C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x) + 1-Hexeno ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
	$x = 0.1001$					
293.15	190.4	187.5	184.7	182.5	178.4	176.7
313.15	204.1	199.9	196.1	193.2	191.0	188.1
	$x = 0.2000$					
293.15	191.6	188.7	186.3	183.1	179.9	178.0
313.15	208.0	204.8	201.3	198.7	196.2	193.4
	$x = 0.3002$					
293.15	192.1	189.0	186.4	185.1	182.8	180.1
313.15	209.8	206.6	203.2	200.9	198.2	194.5
	$x = 0.3999$					
293.15	188.5	186.7	184.0	182.5	180.1	178.8
313.15	210.3	206.5	203.8	201.5	199.5	197.0
	$x = 0.5018$					
293.15	187.6	185.6	183.6	182.1	179.8	178.0
313.15	205.3	202.6	199.9	197.5	194.1	192.9
	$x = 0.5997$					
293.15	184.9	183.1	180.6	178.5	176.1	174.8
313.15	203.0	200.6	197.8	195.7	193.0	191.4
	$x = 0.7002$					
293.15	182.6	180.0	178.7	177.1	175.8	173.5
313.15	200.2	197.6	195.2	193.9	192.0	189.4
	$x = 0.7999$					
293.15	178.6	177.5	175.1	173.8	172.4	170.7
313.15	198.3	195.4	193.1	191.9	190.4	188.2
	$x = 0.9000$					
293.15	176.2	175.7	174.0	172.1	170.7	169.3
313.15	193.4	192.5	190.4	188.0	186.5	185.0

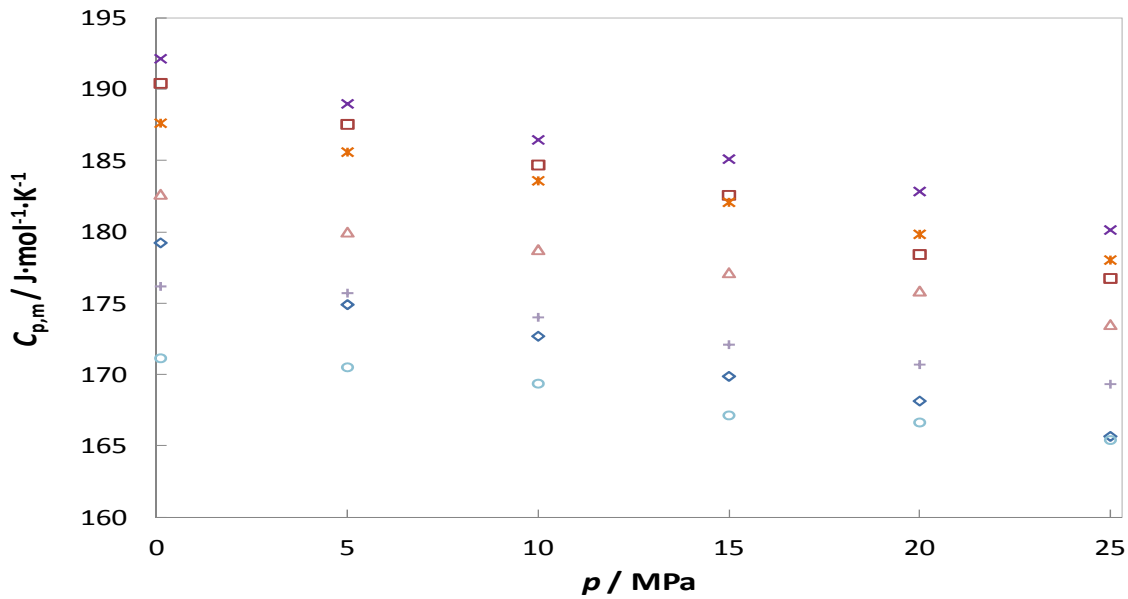


Figura 7.9. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica molar para el 1-Butanol (x) + 1-Hexeno ($1-x$) a 293.15 K y las composiciones: (\diamond) 0.0000, (\square) 0.1005, (\times) 0.3002, (\ast) 0.5004, (\triangle) 0.7000, ($+$) 0.9000 y (\circ) 1.0000.

Tabla 7.11 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar de exceso ($C_{p,m}^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x) + 1-Hexeno ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
	$x = 0.1001$					
293.15	11.6	12.7	11.9	12.4	9.9	10.5
313.15	15.1	13.6	12.4	11.0	10.7	10.0
	$x = 0.2000$					
293.15	13.2	14.1	13.5	12.7	11.0	11.2
313.15	18.8	18.3	17.0	15.9	15.1	14.5
	$x = 0.3002$					
293.15	14.1	14.4	13.6	14.4	13.6	12.8
313.15	20.5	19.6	18.4	17.5	16.5	14.7
	$x = 0.3999$					
293.15	11.0	12.3	11.1	11.5	10.5	10.9
313.15	20.8	19.2	18.4	17.5	17.0	16.3
	$x = 0.5018$					
293.15	10.5	11.3	10.6	10.8	9.8	9.6
313.15	15.7	14.9	14.0	12.9	11.0	11.3
	$x = 0.5997$					
293.15	8.2	8.9	7.6	6.9	5.8	5.8
313.15	13.2	12.6	11.3	10.5	9.1	8.8
	$x = 0.7002$					
293.15	6.3	5.9	5.7	5.3	5.1	3.9
313.15	10.2	9.1	8.1	8.1	7.4	5.9

Tabla 7.11 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar de exceso ($C_{p,m}^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x) + 1-Hexeno ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5% (Continuación).

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
$x = 0.7999$						
293.15	2.8	3.5	2.0	1.7	1.3	0.6
313.15	8.1	6.7	5.5	5.4	5.2	3.8
$x = 0.9000$						
293.15	0.7	1.8	0.9	-0.3	-0.8	-1.4
313.15	3.0	3.4	2.1	1.0	0.6	-0.2

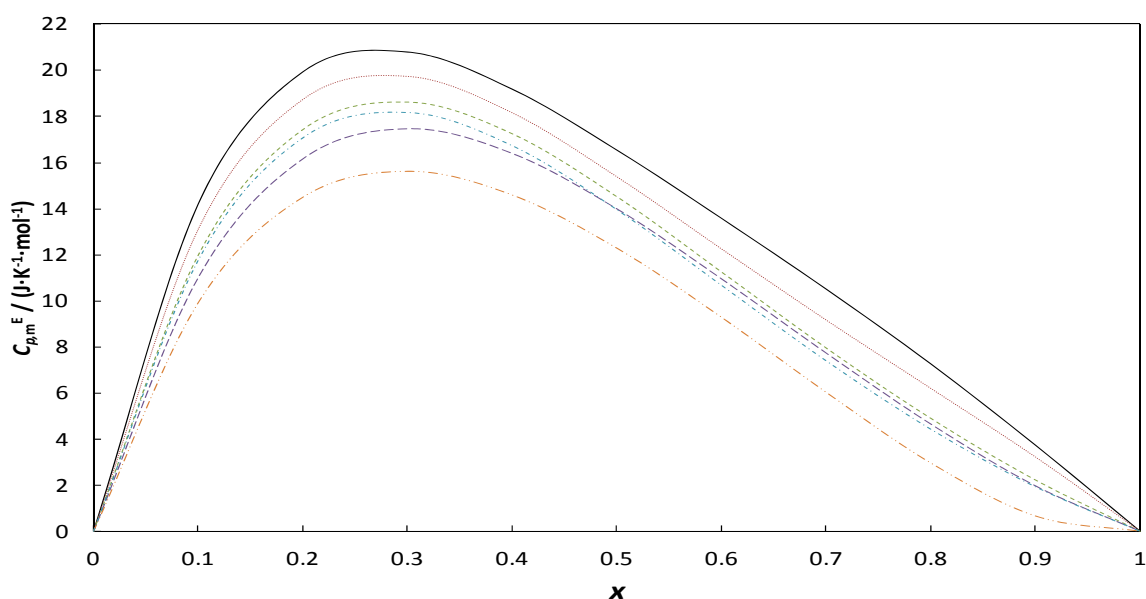


Figura 7.10. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica molar de exceso para el 1-Butanol (x) + 1-Hexeno ($1-x$) a 313.15 K. (—) 0.1 MPa, (····) 5MPa, (---) 10 MPa, (— —) 15 MPa, (-·-·) 20 MPa y (-·-·) 25 MPa.

Tabla 7.12 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso para el sistema binario 1-Butanol + 1-Hexeno a diferentes temperaturas y presiones.

p / MPa	$T = 293.15 \text{ K}$					
	A_0	A_1	A_2	A_3	C	rms
0.1	40.277	32.107	37.334	66.951	0.000	0.710
5.0	42.308	37.314	46.418	57.214	0.000	0.821
10.0	39.119	35.995	38.368	64.895	0.000	0.784
15.0	39.510	40.278	30.562	66.457	0.000	1.110
20.0	36.757	41.279	17.018	43.277	0.000	1.142
25.0	35.885	42.702	14.197	52.938	0.000	0.881

Tabla 7.12 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso para el sistema binario 1-Butanol + 1-Hexeno a diferentes temperaturas y presiones.

p / MPa	$T = 313.15 \text{ K}$					rms
	A_0	A_1	A_2	A_3	C	
0.1	66.040	57.612	51.870	24.471	0.000	1.185
5.0	62.104	60.738	46.859	10.122	0.000	0.602
10.0	58.523	61.845	33.569	7.389	0.000	0.660
15.0	55.842	56.498	24.772	10.608	0.000	0.935
20.0	50.860	56.998	28.957	7.433	0.000	1.392
25.0	48.966	54.885	14.533	15.607	0.000	1.138

7.3.2.1.3. 1-Butanol + Ciclohexano

Tabla 7.13 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar ($C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x) + Ciclohexano ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
	$x = 0.1073$					
293.15	164.6	163.3	161.2	159.1	157.5	155.9
313.15	179.7	177.4	175.2	172.9	170.5	168.7
	$x = 0.1991$					
293.15	166.7	165.3	163.5	161.0	159.3	157.8
313.15	182.8	180.4	178.8	175.8	173.8	171.6
	$x = 0.2998$					
293.15	168.6	167.1	165.4	163.4	161.7	160.3
313.15	185.3	183.2	181.1	178.9	177.0	175.0
	$x = 0.4006$					
293.15	170.9	169.5	167.7	165.5	164.4	162.8
313.15	187.8	186.1	183.7	181.6	180.4	177.8
	$x = 0.4997$					
293.15	171.2	169.7	168.2	165.9	164.9	163.1
313.15	188.1	186.5	184.5	182.7	180.7	179.3
	$x = 0.6001$					
293.15	171.4	170.2	168.6	166.3	164.8	163.4
313.15	189.4	187.4	185.4	183.8	181.4	179.7
	$x = 0.7001$					
293.15	172.1	170.6	169.4	168.0	167.1	165.6
313.15	191.3	189.1	187.4	185.5	184.3	182.3
	$x = 0.7997$					
293.15	172.2	171.0	169.5	168.3	167.1	166.0
313.15	191.4	189.9	188.9	187.2	185.4	183.9
	$x = 0.8996$					
293.15	172.8	171.9	170.4	169.1	167.7	166.6
313.15	191.1	189.3	187.3	186.5	184.6	183.1

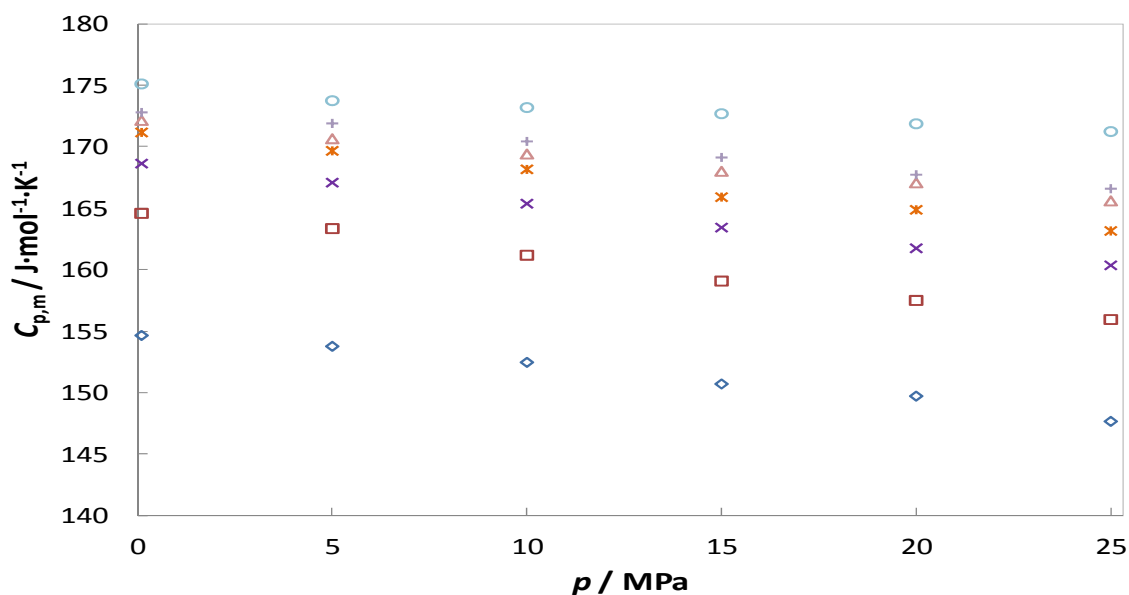


Figura 7.11. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica molar para el 1-Butanol (x) + Ciclohexano ($1-x$) a 293.15 K y las composiciones: (\diamond) 0.0000, (\square) 0.1005, (\times) 0.3002, (\times) 0.5004, (\triangle) 0.7000, ($+$) 0.9000 y (\circ) 1.0000.

Tabla 7.14 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar de exceso ($C_{p,m}^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x) + Ciclohexano ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
$x = 0.1073$						
293.15	7.7	7.4	6.5	6.0	5.4	5.8
313.15	14.0	13.6	13.1	12.3	11.3	10.7
$x = 0.1991$						
293.15	7.9	7.6	6.9	5.9	5.2	5.5
313.15	14.6	13.9	14.0	12.4	11.7	10.8
$x = 0.2998$						
293.15	7.8	7.3	6.7	6.1	5.4	5.6
313.15	14.2	13.9	13.3	12.5	11.9	11.0
$x = 0.4006$						
293.15	8.1	7.7	6.9	6.0	5.8	5.7
313.15	14.0	13.9	12.9	12.1	12.2	10.6
$x = 0.4997$						
293.15	6.3	5.9	5.3	4.2	4.1	3.7
313.15	11.4	11.4	10.7	10.2	9.5	9.0
$x = 0.6001$						
293.15	4.5	4.4	3.7	2.5	1.8	1.5
313.15	10.0	9.5	8.6	8.3	7.1	6.1
$x = 0.7001$						
293.15	3.2	2.9	2.4	1.9	1.8	1.4
313.15	9.1	8.3	7.6	6.9	6.9	5.7

Tabla 7.14 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar de exceso ($C_{p,m}^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x) + Ciclohexano ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%. (Continuación).

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
	$x = 0.7997$					
293.15	1.2	1.2	0.5	0.0	-0.3	-0.5
313.15	6.4	6.2	6.1	5.6	5.0	4.1
	$x = 0.8996$					
293.15	-0.3	0.2	-0.7	-1.4	-1.9	-2.3
313.15	3.3	2.7	1.5	1.9	1.0	0.1

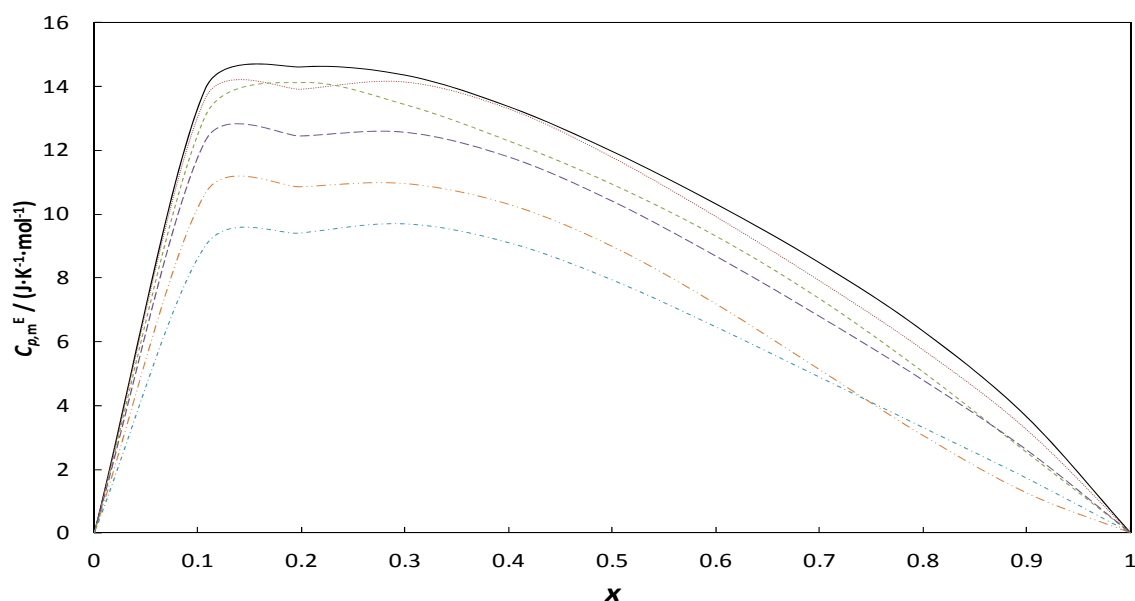


Figura 7.12. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica molar de exceso para el 1-Butanol (x) + Ciclohexano ($1-x$) a 313.15 K. (—) 0.1 MPa, (····) 5MPa, (---) 10 MPa, (— —) 15 MPa, (-·-·) 20 MPa y (-·-·) 25 MPa.

Tabla 7.15 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso para el sistema binario 1-Butanol + Ciclohexano a diferentes temperaturas y presiones.

p / MPa	$T = 293.15 \text{ K}$					
	A_0	A_1	A_2	A_3	C	rms
0.1	25.582	2.348	-30.928	6.137	1.104	0.411
5.0	23.573	-0.543	-23.589	5.427	1.098	0.404
10.0	20.921	6.918	-26.123	13.578	0.969	0.403
15.0	16.500	9.727	-15.056	31.748	0.673	0.647
20.0	13.567	28.539	37.403	48.146	-0.669	0.887
25.0	11.565	36.630	46.049	33.770	-0.989	0.984

Tabla 7.15 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso para el sistema binario 1-Butanol + Ciclohexano a diferentes temperaturas y presiones (Continuación).

p / MPa	$T = 313.15 \text{ K}$					
	A_0	A_1	A_2	A_3	C	rms
0.1	41.835	-18.157	2.667	-21.529	1.069	2.339
5.0	38.452	-19.267	-7.728	-24.599	1.192	3.203
10.0	35.609	-6.400	0.914	1.650	0.850	3.287
15.0	33.736	-15.907	-14.272	-22.828	1.254	3.082
20.0	32.988	-11.895	-17.090	-16.105	1.196	2.614
25.0	29.513	-6.524	-21.875	1.805	1.092	2.502

7.3.2.1.4. 1-Butanol + 1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)

Tabla 7.16 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar ($C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x) + Pseudocumeno ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
	$x = 0.1002$					
293.15	220.0	219.0	217.3	216.0	215.4	214.5
313.15	230.5	229.4	228.5	227.3	225.8	225.5
	$x = 0.2327$					
293.15	219.5	219.0	218.1	217.4	216.9	216.3
313.15	231.1	230.1	229.8	228.5	227.3	227.0
	$x = 0.3000$					
293.15	216.6	215.3	214.0	213.4	212.8	211.1
313.15	236.2	234.0	231.8	231.5	229.9	228.7
	$x = 0.3969$					
293.15	214.0	213.4	212.8	212.1	211.3	210.3
313.15	230.0	228.9	227.4	226.4	225.4	224.3
	$x = 0.5300$					
293.15	209.9	208.8	207.7	206.3	205.9	204.7
313.15	224.9	223.0	222.3	220.5	219.2	218.4
	$x = 0.6370$					
293.15	203.6	203.3	202.4	202.0	201.1	199.9
313.15	220.4	218.9	217.6	216.5	215.4	213.6
	$x = 0.7176$					
293.15	197.0	196.0	194.9	194.2	193.3	192.0
313.15	214.4	212.6	211.5	210.2	209.3	208.1
	$x = 0.7975$					
293.15	192.5	191.8	190.8	190.2	189.6	188.6
313.15	210.3	209.1	208.6	207.8	206.4	206.1
	$x = 0.8594$					
293.15	186.5	186.3	185.1	184.1	183.4	182.4
313.15	204.5	209.1	208.6	207.8	206.4	206.1
	$x = 0.9131$					
293.15	200.7	209.1	208.6	207.8	206.4	206.1
313.15	181.9	181.4	181.1	180.7	180.3	180.0

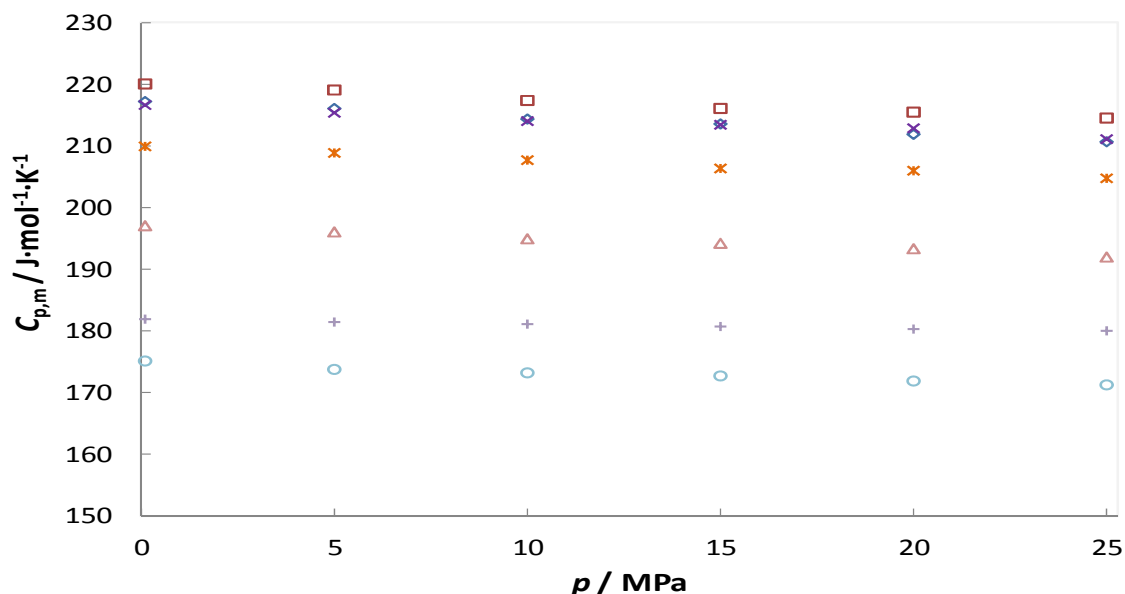


Figura 7.13. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica molar para el 1-Butanol (x) + Pseudocumeno (1-x) a 293.15 K y las composiciones: (◇) 0.0000, (□) 0.1005, (×) 0.3002, (×) 0.5004, (△) 0.7000, (+) 0.9000 y (○) 1.0000.

Tabla 7.17 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar de exceso ($C_{p,m}^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x) + Pseudocumeno (1-x) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
x = 0.1002						
293.15	7.1	7.2	7.1	6.6	7.6	7.8
313.15	10.7	10.9	11.4	11.4	10.7	11.2
x = 0.2327						
293.15	12.2	12.8	13.3	13.4	14.4	14.8
313.15	15.6	15.8	16.8	16.7	16.3	16.8
x = 0.3000						
293.15	12.1	12.0	12.1	12.2	13.0	12.3
313.15	22.9	21.9	21.0	21.9	21.1	20.6
x = 0.3969						
293.15	13.5	14.2	14.8	14.8	15.3	15.3
313.15	19.8	20.0	19.6	19.8	19.6	19.2
x = 0.5300						
293.15	15.0	15.2	15.1	14.4	15.3	15.0
313.15	19.1	18.3	18.7	18.1	17.7	17.6
x = 0.6370						
293.15	13.3	14.2	14.3	14.5	14.7	14.4
313.15	18.0	17.8	17.3	17.5	17.3	16.1
x = 0.7176						
293.15	10.1	10.3	10.1	10.0	10.2	9.6
313.15	14.6	14.0	13.8	13.6	13.8	13.1

Tabla 7.17 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar de exceso ($C_{p,m}^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para el sistema binario 1-Butanol (x) + Pseudocumeno ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5% (Continuación).

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
$x = 0.7975$						
293.15	8.9	9.5	9.3	9.2	9.7	9.4
313.15	13.2	13.1	13.4	13.8	13.4	13.6
$x = 0.8594$						
293.15	5.5	6.6	6.1	5.6	5.9	5.7
313.15	9.4	15.1	15.3	15.7	15.4	15.6
$x = 0.9131$						
293.15	3.1	4.0	4.3	4.5	4.9	5.3
313.15	7.3	16.8	17.0	17.4	17.1	17.2

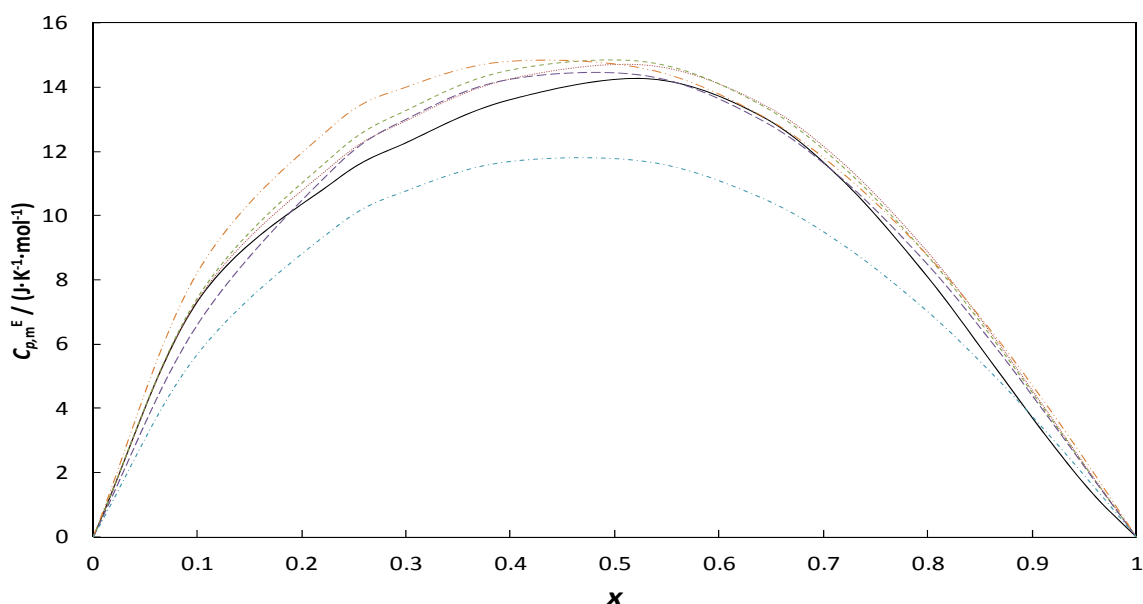


Figura 7.14. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica molar de exceso para el 1-Butanol (x) + Pseudocumeno ($1-x$) a 293.15 K. (—) 0.1 MPa, (····) 5MPa, (---) 10 MPa, (— —) 15 MPa, (-·-·) 20 MPa y (-·-·-·) 25 MPa.

Tabla 7.18 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso para el sistema binario 1-Butanol + Pseudocumeno a diferentes temperaturas y presiones.

p / MPa	T = 293.15 K					rms
	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	C	
0.1	57.603	-15.374	-0.957	35.411	0.276	0.72
5.0	59.165	-25.333	3.277	24.517	0.442	0.89
10.0	59.912	-22.278	0.839	17.961	0.461	1.07
15.0	59.174	-2.019	4.274	14.612	0.161	1.17
20.0	61.186	-11.643	7.305	12.474	0.359	1.20
25.0	59.531	-16.089	8.040	7.687	0.481	1.53

Tabla 7.18 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso para el sistema binario 1-Butanol + Pseudocumeno a diferentes temperaturas y presiones. (Continuación).

p / MPa	$T = 313.15 \text{ K}$					
	A_0	A_1	A_2	A_3	C	rms
0.1	79.940	83.829	48.848	-11.543	-0.564	1.72
5.0	79.980	153.249	116.403	58.127	-1.210	2.94
10.0	76.974	126.068	74.202	4.510	-1.092	1.31
15.0	76.770	127.682	79.846	-3.013	-1.058	1.50
20.0	75.698	124.135	75.180	-0.542	-1.071	1.34
25.0	73.053	120.482	86.205	57.718	-1.211	1.57

7.3.2.1.5. 2-Butanol + 2,2,4 Trimetilpentano (iso-Octano)

Tabla 7.19 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar ($C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) para el sistema binario 2-Butanol (x) + iso-Octano ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
	$x = 0.1001$					
293.15	232.71	229.99	227.96	225.98	224.46	222.78
313.15	248.84	244.59	242.63	240.10	237.00	235.45
	$x = 0.2003$					
293.15	232.31	228.69	227.35	225.84	223.19	221.52
313.15	253.25	248.80	246.87	243.71	242.16	239.53
	$x = 0.3001$					
293.15	231.43	228.86	227.75	225.07	222.88	220.06
313.15	252.06	247.87	245.26	242.80	240.77	238.01
	$x = 0.4000$					
293.15	228.79	225.74	224.00	221.96	219.76	218.00
313.15	251.33	246.62	244.38	241.74	239.94	237.24
	$x = 0.4998$					
293.15	228.11	224.75	222.57	220.45	219.20	217.09
313.15	251.13	247.22	244.73	241.86	238.95	237.13
	$x = 0.5999$					
293.15	221.81	219.58	218.14	216.24	214.81	213.02
313.15	244.00	239.80	237.55	235.10	233.03	230.72
	$x = 0.7000$					
293.15	217.38	213.49	211.51	210.77	209.05	207.59
313.15	240.67	236.48	234.19	231.70	228.96	227.58
	$x = 0.8000$					
293.15	208.60	205.01	202.55	200.79	199.57	197.65
313.15	232.53	229.30	227.47	225.50	223.79	222.34
	$x = 0.8999$					
293.15	199.14	196.75	194.97	193.73	192.47	190.98
313.15	226.81	223.85	220.79	218.24	216.64	215.14

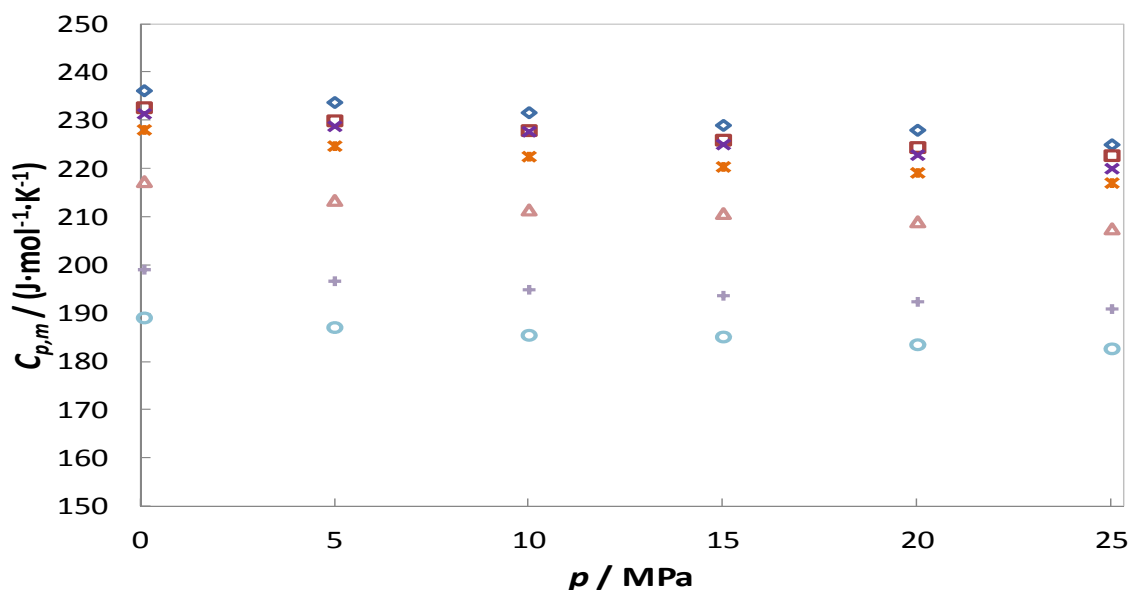


Figura 7.15. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica molar para el 2-Butanol (x) + iso-Octano ($1-x$) a 293.15 K y las composiciones: (\diamond) 0.0000, (\square) 0.1001, (\times) 0.3001, (\times) 0.4998, (\triangle) 0.7000, ($+$) 0.8999 y (\circ) 1.0000.

Tabla 7.20 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar de exceso ($C_{p,m}^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para el sistema binario 2-Butanol (x) + iso-Octano ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
$x = 0.1001$						
293.15	1.2	0.9	0.9	1.3	0.9	2.0
313.15	2.7	1.2	1.0	1.3	0.8	2.3
$x = 0.2003$						
293.15	5.5	4.2	4.9	5.6	4.1	5.0
313.15	10.6	8.8	8.6	8.2	9.2	9.5
$x = 0.3001$						
293.15	9.3	9.1	9.9	9.2	8.2	7.7
313.15	12.9	11.2	10.4	10.5	11.0	11.1
$x = 0.4000$						
293.15	11.4	10.6	10.8	10.5	9.5	9.9
313.15	15.6	13.3	12.9	12.7	13.4	13.5
$x = 0.4998$						
293.15	15.4	14.3	14.0	13.3	13.4	13.2
313.15	18.9	17.3	16.6	16.1	15.7	16.5
$x = 0.5999$						
293.15	13.8	13.8	14.1	13.5	13.4	13.4
313.15	15.2	13.2	12.9	12.6	13.0	13.2
$x = 0.7000$						
293.15	14.1	12.3	12.1	12.4	12.1	12.2
313.15	15.4	13.3	12.9	12.5	12.1	13.2

Tabla 7.20 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar de exceso ($C_{p,m}^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para el sistema binario 2-Butanol (x) + iso-Octano ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5% (Continuación).

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
$x = 0.8000$						
293.15	10.0	8.5	7.8	6.8	7.1	6.5
313.15	10.7	9.5	9.6	9.6	10.2	11.1
$x = 0.8999$						
293.15	5.3	4.9	4.8	4.2	4.4	4.0
313.15	8.5	7.4	6.3	5.6	6.3	7.1

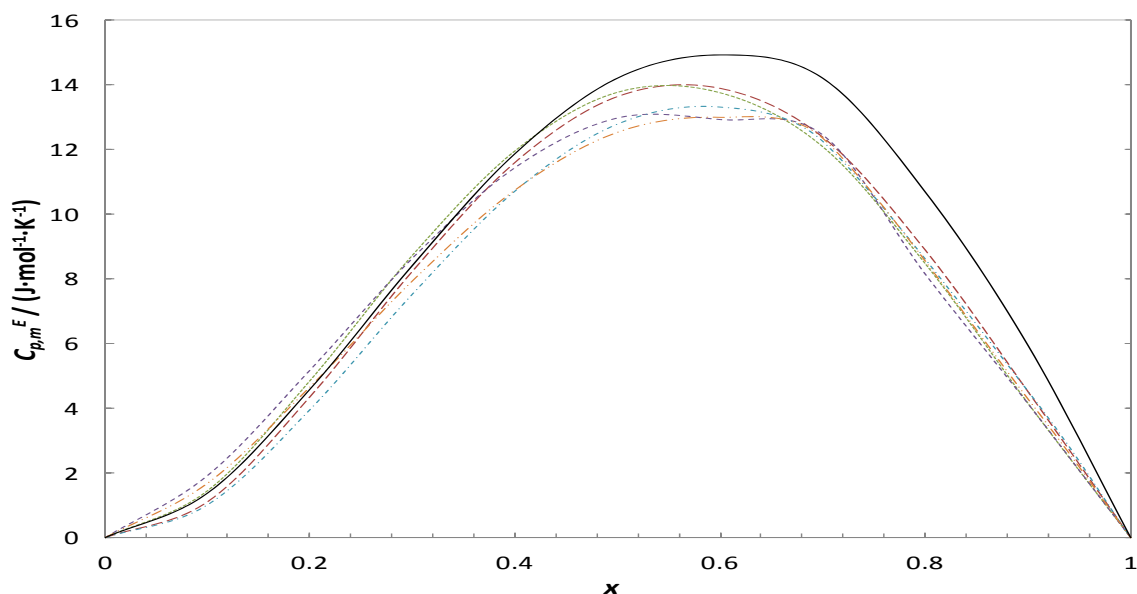


Figura 7.16. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica molar de exceso para el 2-Butanol (x) + iso-Octano ($1-x$) a 313.15 K. (—) 0.1 MPa, (····) 5MPa, (---) 10 MPa, (— —) 15 MPa, (-·-·) 20 MPa y (-·-·) 25 MPa

Tabla 7.21 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso para el sistema binario 2-Butanol + iso-Octano a diferentes temperaturas y presiones.

p / MPa	T = 293.15 K					
	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	C	rms
0.1	56.843	109.880	-104.147	-63.064	-2.490	1.163
5.0	54.559	105.348	-92.251	-86.089	-2.366	0.700
10.0	55.171	122.976	-85.612	-96.483	-2.567	0.912
15.0	51.882	114.060	-66.819	-71.100	-2.495	0.882
20.0	51.149	63.981	-75.020	-52.728	-1.774	0.680
25.0	50.223	70.275	-60.130	-41.766	-1.856	0.577

Tabla 7.21 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso para el sistema binario 2-Butanol + iso-Octano a diferentes temperaturas y presiones (Continuación).

p / MPa	$T = 313.15 \text{ K}$					
	A_0	A_1	A_2	A_3	C	rms
0.1	75.512	659.730	-187.137	-51.614	-9.997	1.426
5.0	61.455	121.661	-51.871	-41.684	-2.215	1.950
10.0	59.671	109.128	-52.578	-46.048	-2.063	1.760
15.0	64.089	503.507	-176.129	-165.343	-9.016	1.053
20.0	63.164	426.799	-135.257	-111.252	-7.485	1.537
25.0	55.169	121.759	-3.695	90.255	-2.496	2.255

7.3.2.1.6. 2-Butanol + 1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)

Tabla 7.22 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar ($C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para el sistema binario 2-Butanol (x) + Pseudocumeno ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
	$x = 0.1001$					
293.15	219.6	218.1	217.0	216.2	215.2	214.6
313.15	231.1	230.3	229.5	228.8	227.7	226.4
	$x = 0.3000$					
293.15	221.6	220.8	219.6	219.0	218.3	217.3
313.15	235.8	233.7	232.6	231.1	229.9	229.5
	$x = 0.5298$					
293.15	223.7	222.1	220.3	218.9	217.6	215.9
313.15	234.2	232.8	231.9	230.9	229.6	228.2
	$x = 0.6001$					
293.15	216.0	215.3	213.9	213.2	211.7	210.5
313.15	233.8	232.6	230.1	229.0	227.2	225.6
	$x = 0.7001$					
293.15	213.0	211.7	210.4	208.5	206.9	205.5
313.15	232.1	230.0	227.4	225.3	223.8	222.7
	$x = 0.7997$					
293.15	206.9	205.2	203.7	201.9	200.7	199.7
313.15	226.9	224.8	222.4	220.6	219.3	218.1
	$x = 0.9001$					
293.15	200.5	198.5	196.8	195.5	194.6	193.3
313.15	224.2	221.1	218.9	217.3	216.0	214.1

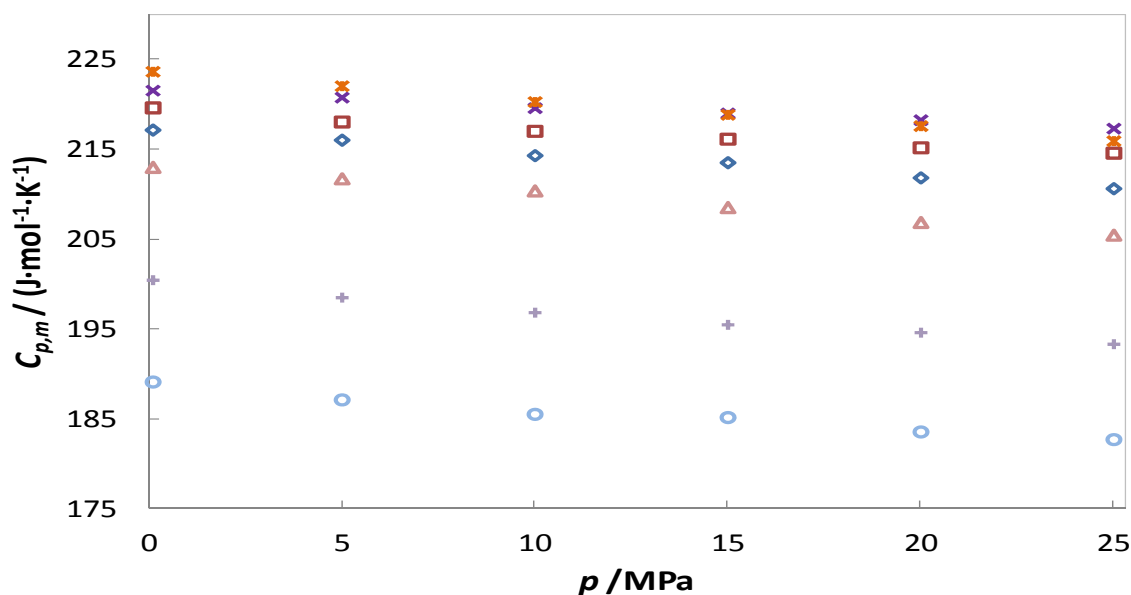


Figura 7.17. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica molar para el 2-Butanol (x) + Pseudocumeno ($1-x$) a 293.15 K y las composiciones: (\diamond) 0.0000, (\square) 0.1005, (\times) 0.3002, (\times) 0.5004, (\triangle) 0.7000, ($+$) 0.9000 y (\circ) 1.0000.

Tabla 7.23 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica molar de exceso ($C_{p,m}^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) para el sistema binario 2-Butanol (x) + Pseudocumeno ($1-x$) a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
x= 0.1001						
293.15	5.3	4.9	5.6	5.5	6.2	6.7
313.15	8.8	9.5	10.0	10.6	10.5	10.1
x= 0.3000						
293.15	12.8	13.4	13.9	14.0	14.9	15.1
313.15	15.1	14.6	14.9	14.6	14.8	15.8
x= 0.5298						
293.15	21.3	21.3	21.2	20.4	20.7	20.1
313.15	15.2	15.7	16.3	16.4	16.9	17.4
x= 0.6001						
293.15	15.6	16.6	16.9	16.7	16.8	16.7
313.15	15.4	16.1	15.1	15.2	15.3	15.7
x= 0.7001						
293.15	15.5	15.9	16.2	14.9	14.8	14.4
313.15	14.5	14.4	13.3	12.3	13.1	14.0
x= 0.7997						
293.15	12.1	12.3	12.4	11.1	11.5	11.4
313.15	10.0	7.9	9.1	8.5	9.6	10.8
x= 0.9001						
293.15	8.5	8.5	8.4	7.5	8.2	7.8
313.15	8.1	7.3	6.5	6.0	7.4	8.0

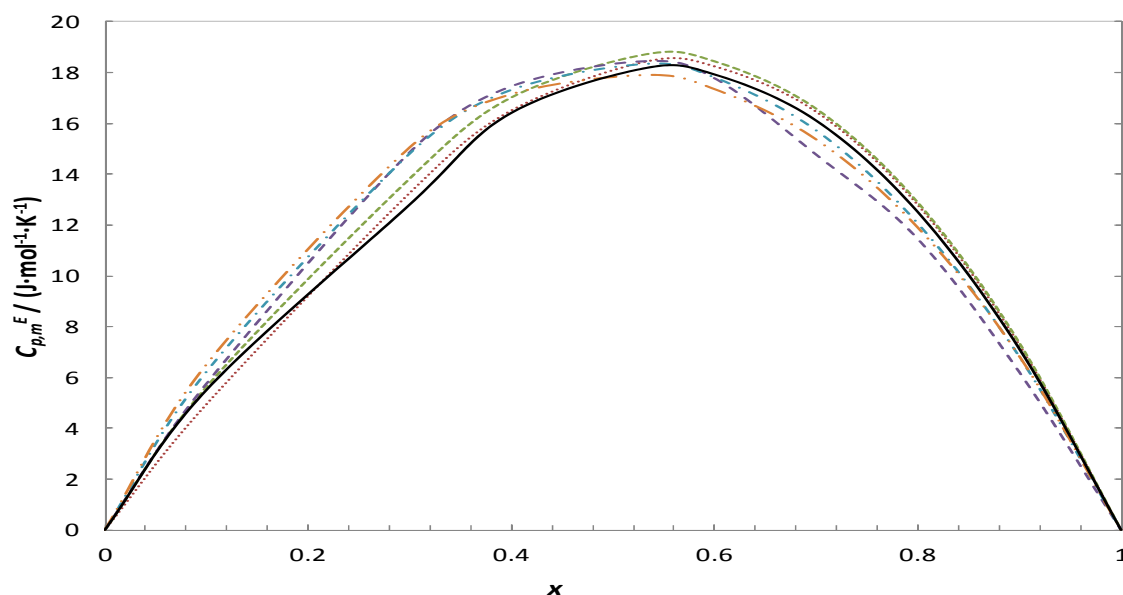


Figura 7.18. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica molar de exceso para el 2-Butanol (x) + Pseudocumeno ($1-x$) a 293.15 K. (—) 0.1 MPa, (····) 5MPa, (---) 10 MPa, (— ·—) 15 MPa, (-·-·-) 20 MPa y (-·-·-) 25 MPa

Tabla 7.24 Parámetros de ajuste de Redlich-Kister obtenidos para las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso para el sistema binario 2-Butanol + Pseudocumeno a diferentes temperaturas y presiones.

p / MPa	A_0	A_1	A_2	A_3	C	rms
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.1	71.979	-159.820	19.633	12.067	2.009	2.153
5	72.895	-154.586	22.495	17.304	1.876	1.707
10	74.178	-155.090	19.435	10.147	1.896	1.501
15	73.979	182.120	-19.536	-29.220	-2.504	1.902
20	73.315	-140.394	6.197	3.778	1.848	1.471
25	71.747	-132.528	7.776	-7.183	1.819	1.299
$T = 313.15 \text{ K}$						
0.1	61.363	105.661	52.870	84.903	-1.702	0.346
5	62.779	113.114	56.902	81.540	-1.740	0.570
10	60.654	121.344	74.161	88.535	-1.801	1.100
15	58.801	111.906	73.751	84.156	-1.665	1.764
20	60.863	115.427	78.252	98.106	-1.705	1.490
25	64.197	90.905	53.004	50.086	-1.253	1.370

7.3.3. Biodiesel y sus Mezclas

7.3.3.1. Biodiesel-1

Tabla 7.25 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica específica ($C_p / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) del Biodiesel-1 a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	1.963	1.958	1.953	1.946	1.941	1.936
313.15	2.010	2.000	1.997	1.990	1.984	1.982
333.15	2.131	2.110	2.105	2.095	2.089	2.077
353.15	2.233	2.229	2.226	2.221	2.218	2.213

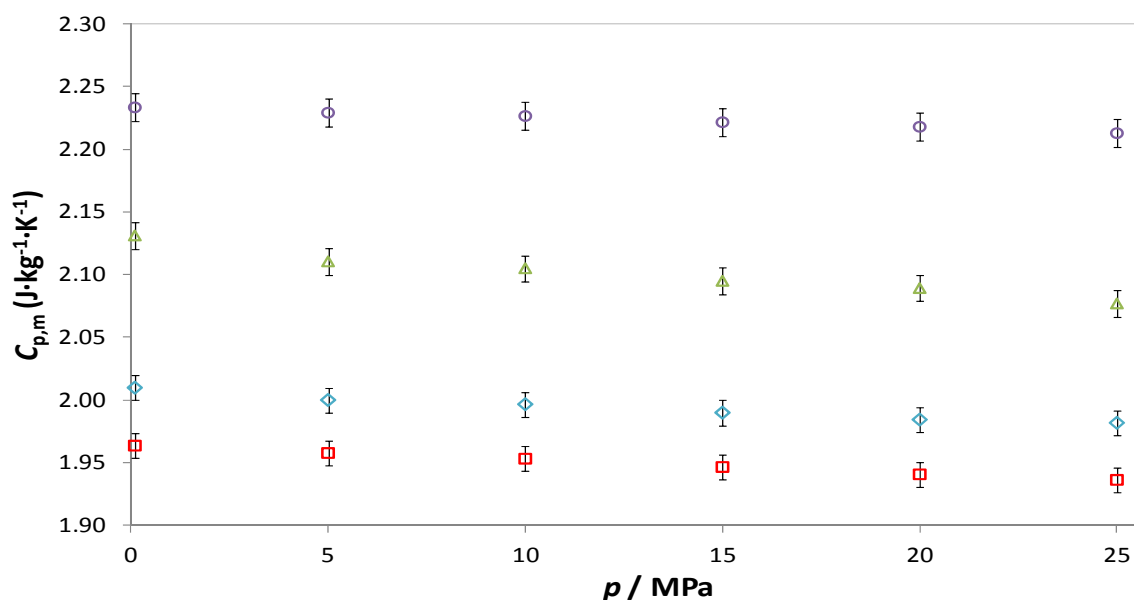


Figura 7.19. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica específica para el biodiesel-1 a diferentes temperaturas: (■) 293.15 K, (◇) 313.15 K, (△) 333.15 K y (○) 353.15 K.

7.3.3.2. Biodiesel-2

Tabla 7.26 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica específica ($C_p / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) del Biodiesel-2 a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	1.920	1.913	1.908	1.904	1.901	1.895
313.15	1.957	1.955	1.943	1.936	1.929	1.923
333.15	2.093	2.086	2.078	2.072	2.064	2.060
353.15	2.190	2.176	2.169	2.158	2.149	2.137

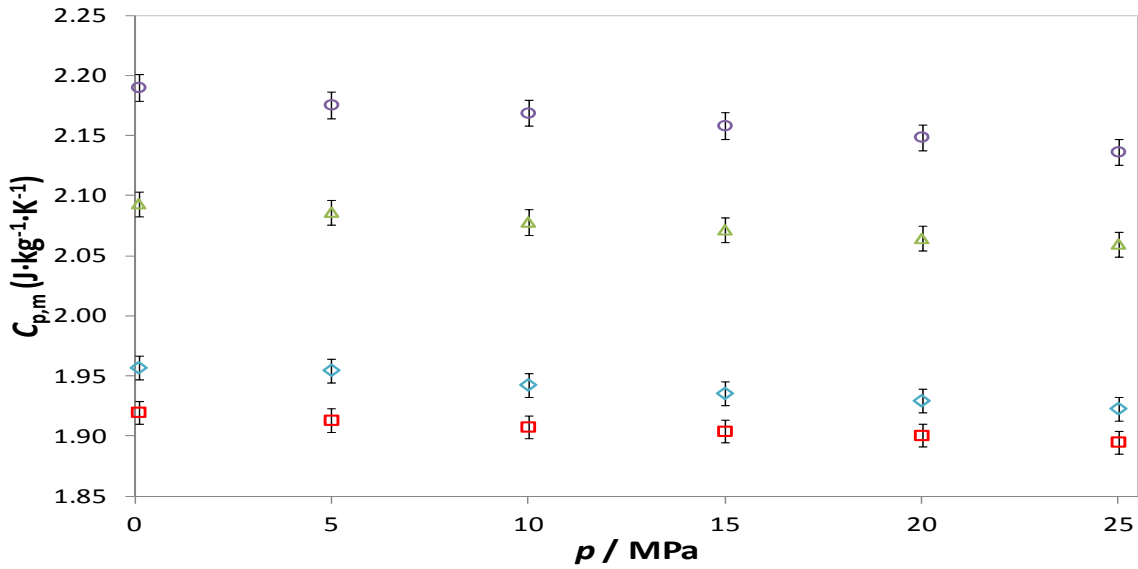


Figura 7.20. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica específica para el biodiesel-2 a diferentes temperaturas: (\square) 293.15 K, (\diamond) 313.15 K, (\triangle) 333.15 K y (\circ) 353.15 K.

7.3.3.3. Biodiesel-1 + 1-Butanol

Tabla 7.27 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica específica ($C_p / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) del Biodiesel-1 + 1-Butanol al 18.32% en peso en alcohol a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	2.060	2.048	2.037	2.030	2.027	2.022
313.15	2.196	2.187	2.177	2.169	2.165	2.155
333.15	2.290	2.281	2.268	2.254	2.246	2.238
353.15	2.399	2.378	2.368	2.354	2.339	2.334

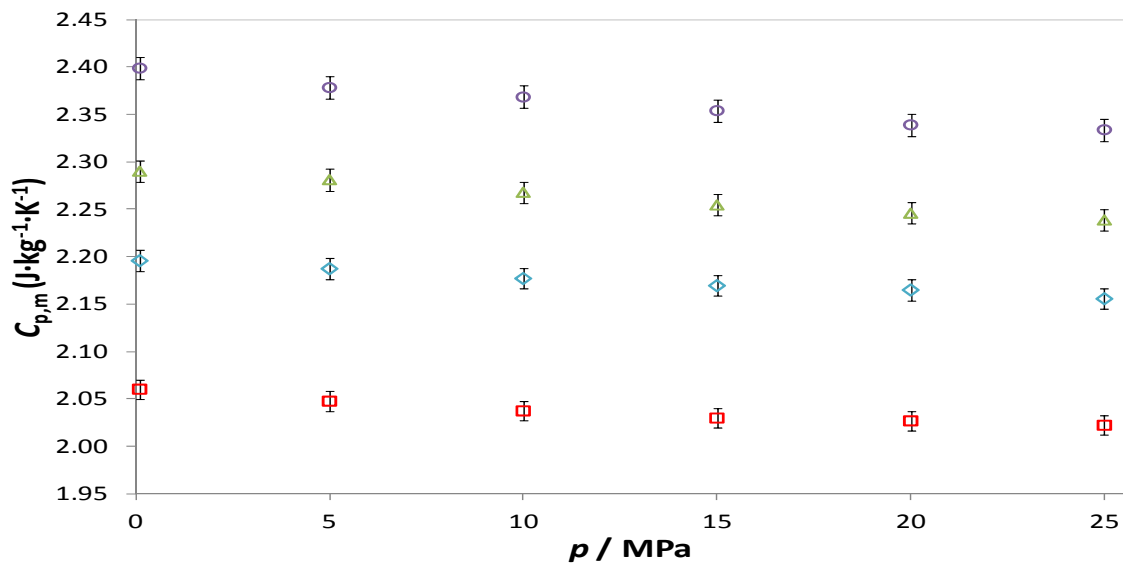


Figura 7.21. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica específica para el Biodiesel-1 + 1-Butanol a diferentes temperaturas: (\square) 293.15 K, (\diamond) 313.15 K, (\triangle) 333.15 K y (\circ) 353.15 K.

7.3.3.4. Biodiesel-2 + 1-Butanol

Tabla 7.28 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica específica ($C_p / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) del Biodiesel-2 + 1-Butanol al 20.49% en peso en alcohol a diferentes temperaturas y presiones. Incertidumbre estimada de 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
293.15	2.115	2.103	2.094	2.086	2.077	2.068
313.15	2.212	2.206	2.203	2.200	2.194	2.190
333.15	2.334	2.319	2.309	2.298	2.290	2.278
353.15	2.437	2.421	2.402	2.392	2.385	2.364

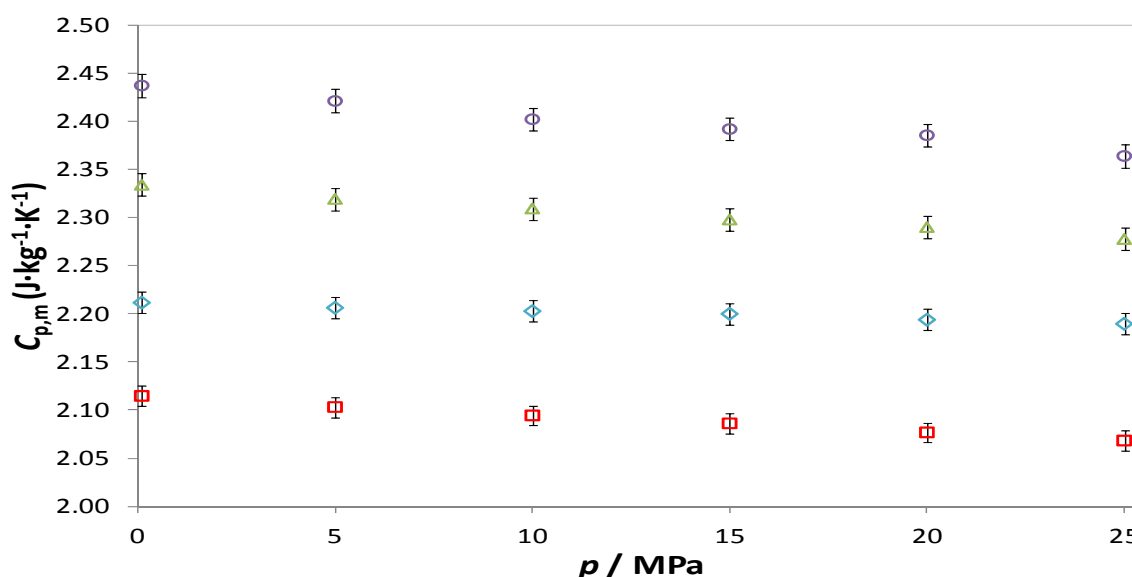


Figura 7.22. Valores experimentales de capacidad calorífica isobárica específica para el Biodiesel-2 + 1-Butanol a diferentes temperaturas: (□) 293.15 K, (◇) 313.15 K, (△) 333.15 K y (○) 353.15 K.

7.4 Determinación de las capacidades caloríficas isobáricas a partir de la Ecuación de Estado

Es importante notar que existe un puente entre las propiedades calóricas y la ecuación de estado en el que la derivada de la presión de la capacidad calorífica isobárica a temperatura constante, puede calcularse a partir de datos volumétricos. Esta determinación de las capacidades caloríficas isobáricas se realiza tanto experimentalmente (como se ha mencionado al principio de este capítulo) como mediante la ecuación:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \quad (7.6)$$

Ahora bien, basándonos en la ecuación anterior, y desarrollando la derivada de la derecha, se tiene:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{-T}{[\rho(T,p)]^2} \left[\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p * \rho(T, p_{ref}) - \left(\frac{\partial \rho(T,p)}{\partial T}\right)_p * \alpha_p \right] \quad (7.7)$$

Por lo que se debe tener en cuenta cuanta desviación existe entre las capacidades caloríficas isobáricas calculadas de esta forma de aquellas obtenidas experimentalmente.

Recapitulando, para poder realizar el cálculo expuesto en la ecuación 7.7, se observa que se necesita la derivada del coeficiente de expansión térmico isobárico, por lo que se usan las ecuaciones 4.17 a la 4.19 del Capítulo 4 para evitar la posible pérdida de información si se realizara derivando la ecuación de Tammann-Tait.

Por tal motivo, en esta sección se realiza la comparación gráfica de los datos obtenidos experimentalmente como los determinados a partir de datos volumétricos a dos temperaturas (293.15 y 313.15) K y a seis presiones en un rango de (0.1 a 25) MPa a los componentes puros.

7.4.1. Ciclohexano

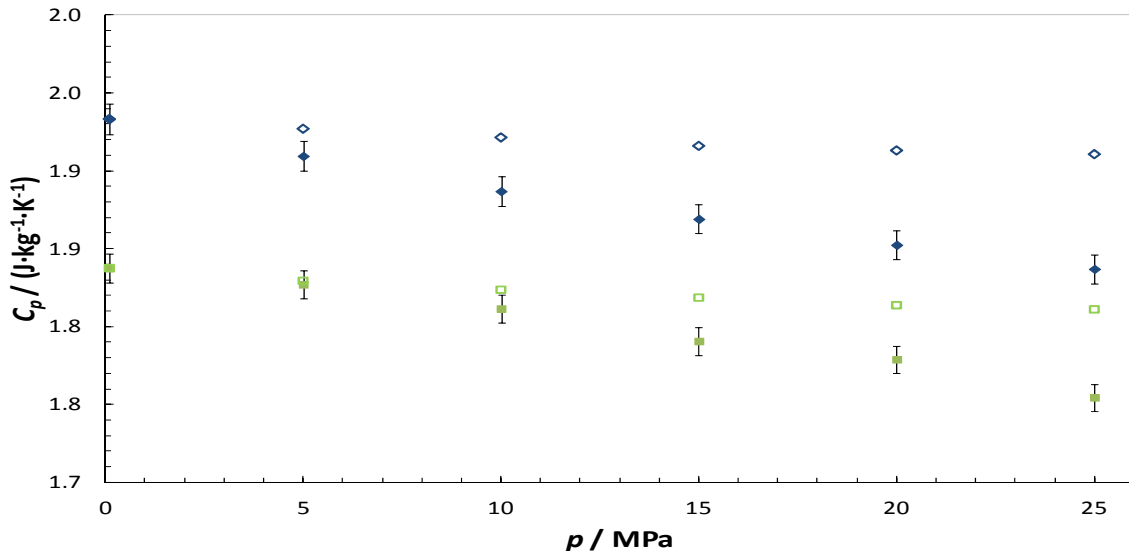


Figura 7.23. Capacidad calorífica isobárica del Ciclohexano obtenidos por: (símbolos rellenos) valores experimentales y (símbolos vacíos) determinados a partir de las medidas volumétricas a: (cuadrado) 293.15 K y (rombo) 313.15 K.

7.4.2. 1-Hexeno

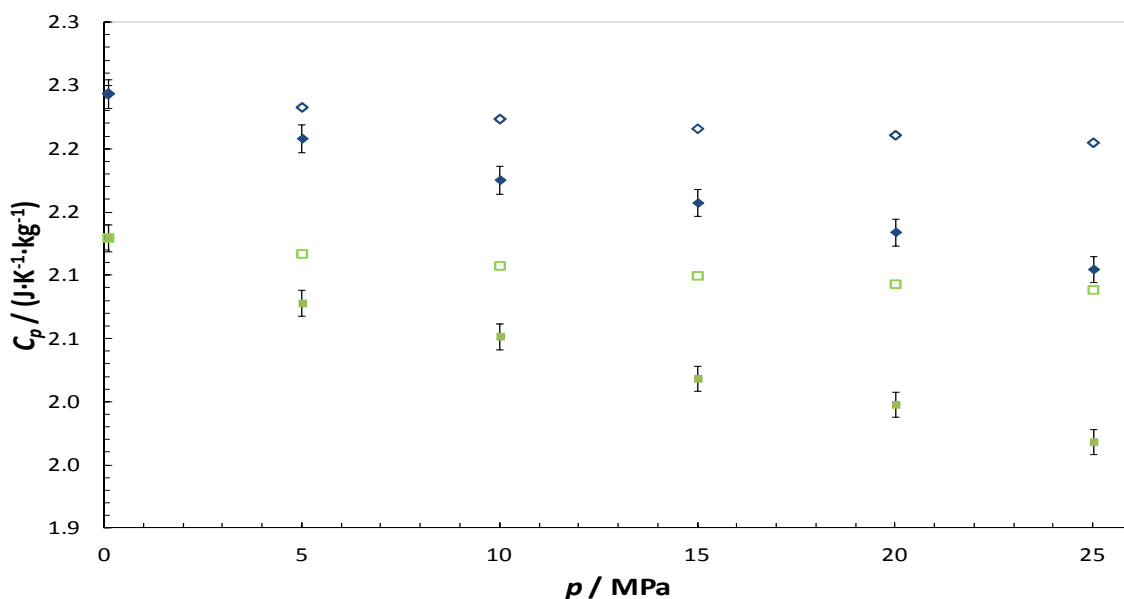


Figura 7.24. Capacidad calorífica isobárica del 1-Hexeno obtenidos por: (símbolos rellenos) valores experimentales y (símbolos vacíos) determinados a partir de las medidas volumétricas a: (cuadrado) 293.15 K y (rombo) 313.15 K.

7.4.3. 2,2,4 Trimetilpentano (iso-Octano)

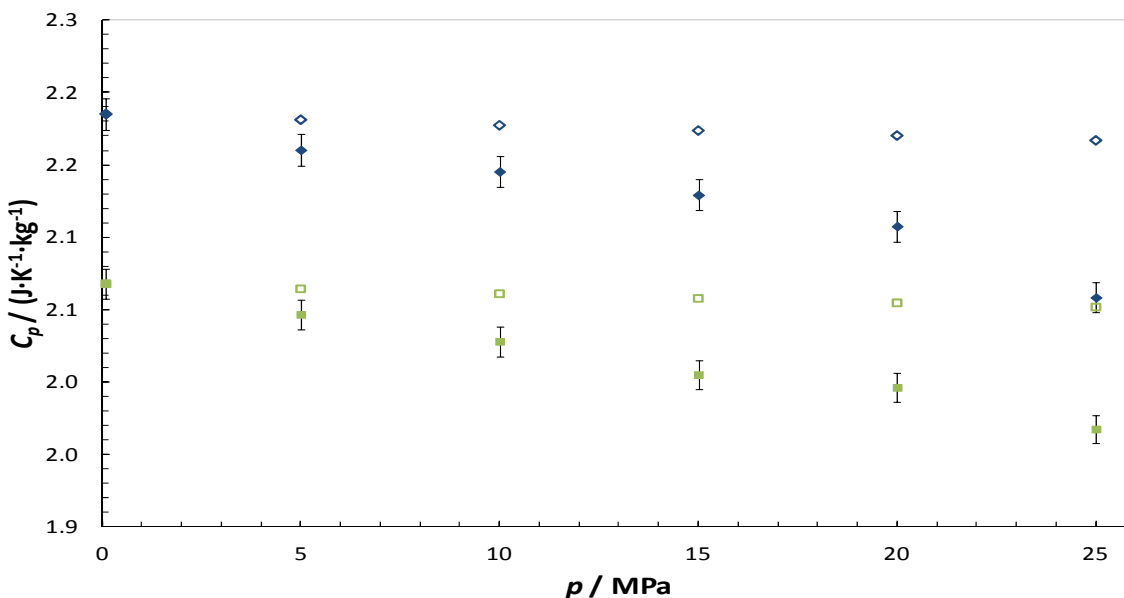


Figura 7.25. Capacidad calorífica isobárica del iso-Octano obtenidos por: (símbolos rellenos) valores experimentales y (símbolos vacíos) determinados a partir de las medidas volumétricas a: (cuadrado) 293.15 K y (rombo) 313.15 K.

7.4.4. 1,2,4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)

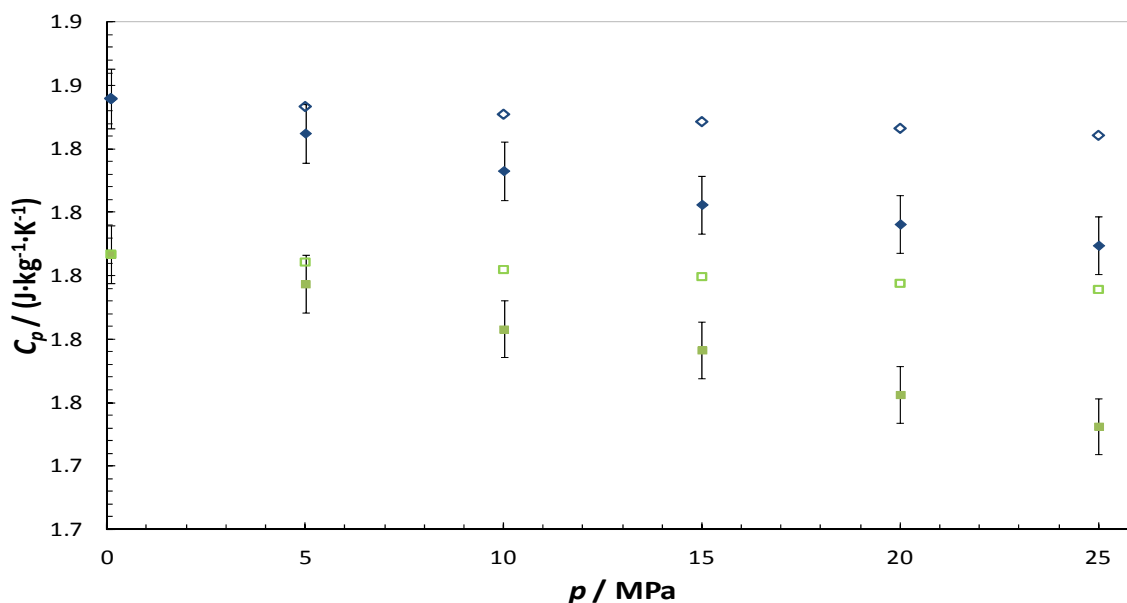


Figura 7.26. Capacidad calorífica isobárica del Pseudocumeno obtenidos por: (símbolos rellenos) valores experimentales y (símbolos vacíos) determinados a partir de las medidas volumétricas a: (cuadrado) 293.15 K y (rombo) 313.15 K.

7.4.5. 1-Butanol

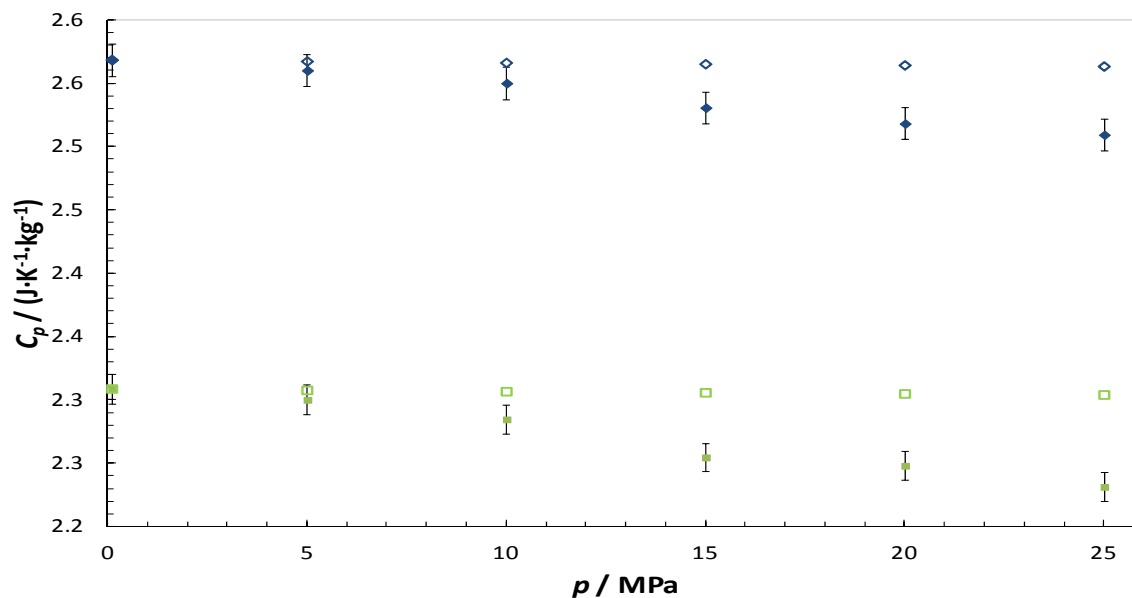


Figura 7.27. Capacidad calorífica isobárica del 1-Butanol obtenidos por: (símbolos rellenos) valores experimentales y (símbolos vacíos) determinados a partir de las medidas volumétricas a: (cuadrado) 293.15 K y (rombo) 313.15 K.

7.4.6. 2-Butanol

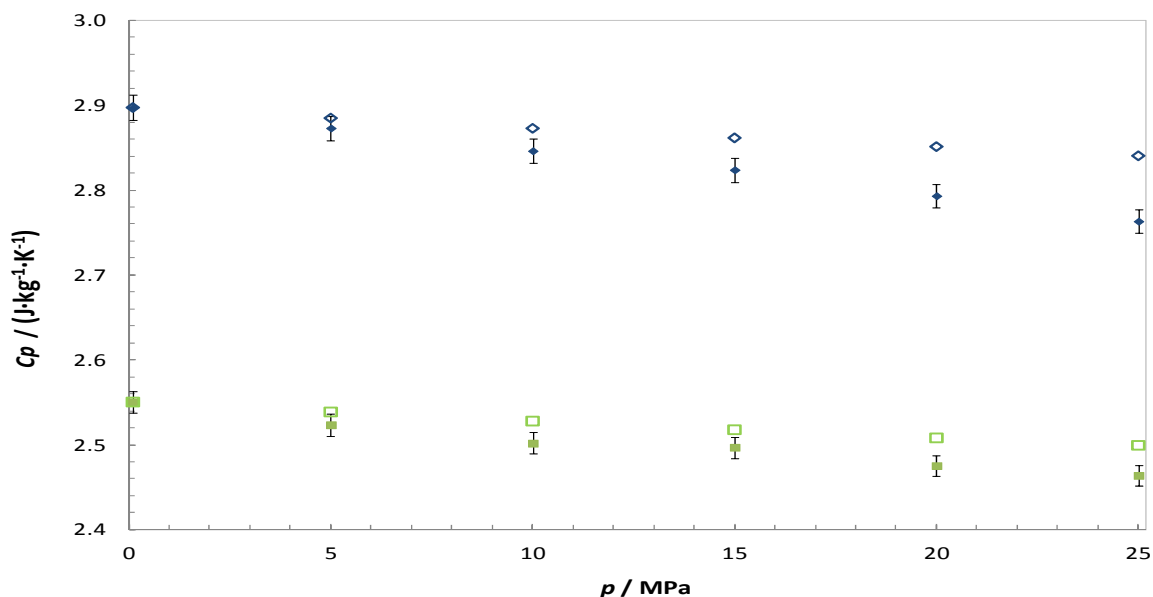


Figura 7.28. Capacidad calorífica isobárica del 2-Butanol obtenidos por: (símbolos rellenos) valores experimentales y (símbolos vacíos) determinados a partir de las medidas volumétricas a: (cuadrado) 293.15 K y (rombo) 313.15 K.

7.5 Discusión de resultados

En este trabajo se ha medido la capacidad calorífica isobárica con un calorímetro de flujo automatizado a altas presiones en un rango de (0.1 a 25) MPa y a dos temperaturas (293.15 y 313.15) K para todos los compuestos puros y sus mezclas binarias con el 1-butanol y 2-butanol.

Para los componentes puros, existe una tendencia creciente de la capacidad calorífica con la temperatura. Esto se observa cuando la temperatura aumenta de 293.15 K a 313.15 K a todas las presiones estudiadas, pudiendo cuantificarse para todos los puros medidos en el intervalo de (2 al 13)% de incremento encontrados para el pseudocumeno y el 2-butanol, respectivamente.

Sin embargo, los valores experimentales muestran una tendencia decreciente de la capacidad calorífica isobárica cuando la presión aumenta, que no llega al 2% de variación para todos los compuestos, por lo que al compararlo con el efecto de la temperatura, la presión ejerce menor influencia en todos los compuestos medidos.

Una vez obtenidos el ajuste de los datos experimentales, la comparación de los valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica de los compuestos puros con la mayoría de los recogidos en la literatura es satisfactoria. A modo de ejemplo, el promedio de las desviaciones absolutas relativas entre los datos de la capacidad calorífica isobárica presentados en esta investigación y los de Tanaka (Tanaka 1982); Sun et al. (Sun et al. 1987), McCullough (McCullough et al. 1957), Rajagopal y

Subrahmanyam (Rajagopal and Subrahmanyam 1974), Zegers y Somsen (Zegers and Somsen 1984), y Andolenko y Grigor'ev (Andolenko and Grigor'ev 1979) son del orden de (2.91, 2.81, 1.38, 2.42, 0.66 y 2.72)% respectivamente.

Al comparar los valores medidos en este Capítulo de los compuestos puros, se observa que éstos pueden ordenarse de la siguiente manera:

$$C_{p\text{ciclohexano}} < C_{p\text{1-hexeno}} < C_{p\text{pseudocumeno}} < C_{p\text{iso-octano}}$$

donde se puede observar que la capacidad calorífica isobárica aumenta en el sentido de los compuestos cíclicos, seguido por los insaturados, los aromáticos y por último los alcanos ramificados. Esto se debe probablemente a los efectos estructurales de las moléculas.

De igual forma, al comparar los valores experimentales obtenidos para el 1-butanol y el 2-butanol, se observa en la Figura 7.29 que el segundo posee una mayor capacidad calorífica isobárica a ambas temperaturas medidas.

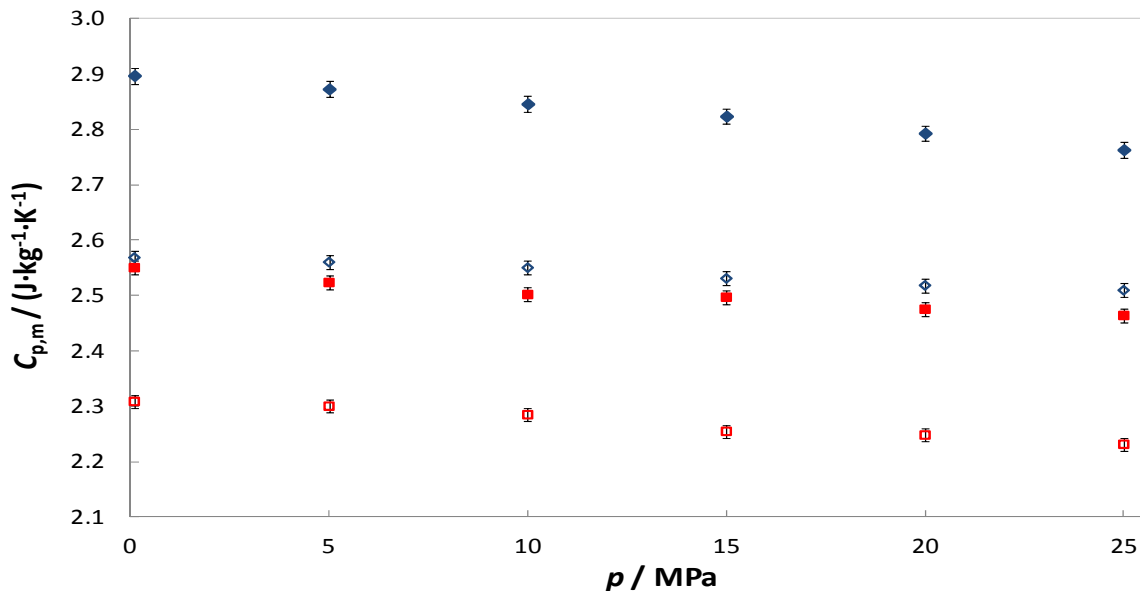


Figura 7.29. Capacidad calorífica isobárica específica para: (símbolos vacíos) el 1-Butanol y (símbolos rellenos) 2-Butanol a: (cuadrado) 293.15 K y (rombo) 313.15 K.

Según lo publicado por Bureš et al. (Bureš et al. 1994), este incremento en la capacidad calorífica molar, se debe a los efectos estéricos que ocurren durante la formación de los enlaces de hidrógeno entre moléculas. Dicho de otra forma, los valores obtenidos de la capacidad calorífica aumentan con el aumento estérico del hacinamiento de las moléculas con respecto a la interacción de los grupos -OH con -CH₃; la fuerza del enlace de hidrógeno disminuye en el isómero con mayor efecto estérico, presentando en mayor medida una disminución del número de moléculas asociadas con la temperatura en comparación con el 1-alcohol.

Por otro lado, al igual que con los compuestos puros, se han medido las capacidades caloríficas isobáricas de seis mezclas binarias con un calorímetro de flujo automatizado a altas presiones en un rango de (0.1 a 25) MPa y a dos temperaturas (293.15 y 313.15) K.

Los valores experimentales de los sistemas binarios muestran una tendencia igual a la de sus componentes puros incrementándose con la temperatura y disminuyendo cuando la presión aumenta. Esto se puede observar para las distintas mezclas equimolares con 1-butanol en la Figura 7.30.

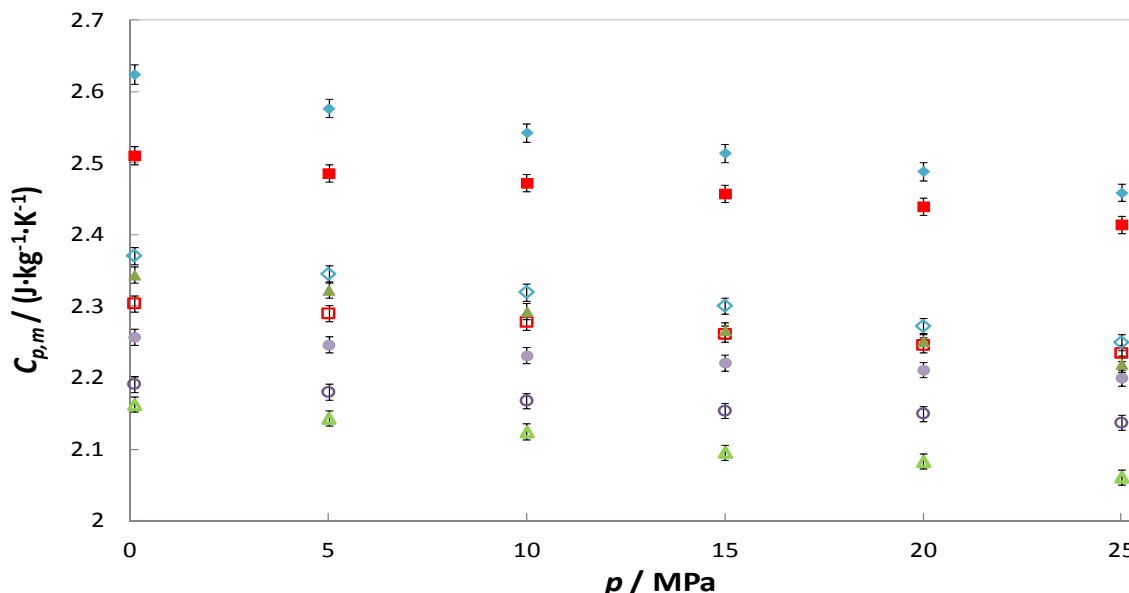


Figura 7.30. Capacidad calorífica isobárica específica para las mezclas equimolares de 1-Butanol con: (cuadrado) Iso-octano; (rombo) 1-Hexeno, (triángulo) ciclohexano y (círculo) 1,2,4 Trimetilbenceno a: (símbolos vacíos) 293.15 K y (símbolos rellenos) 313.15 K.

No obstante, si comparamos el orden obtenido para las mezclas equimolares que contienen 1-Butanol (Figura 7.30) con el orden obtenido para los hidrocarburos base, podemos observar que al añadir el alcohol a los combustibles de referencia, este orden se mantiene semejante con excepción de la mezcla comprendida por el alcohol y el 1-hexeno cuya capacidad calorífica aumenta significativamente.

Considerando ahora la comparación de mezclas del mismo hidrocarburo de referencia con ambos alcoholes a (293.15 y 313.15) K, se puede observar que en la Figura 7.31 se obtiene que para cualquier hidrocarburo medido la relación entre las mezclas siempre es: $C_{p_{2-Butanol}} > C_{p_{1-Butanol}}$, observándose que la capacidad calorífica isobárica aumenta con el alcohol de cadena ramificada en el caso del 2-Butanol.

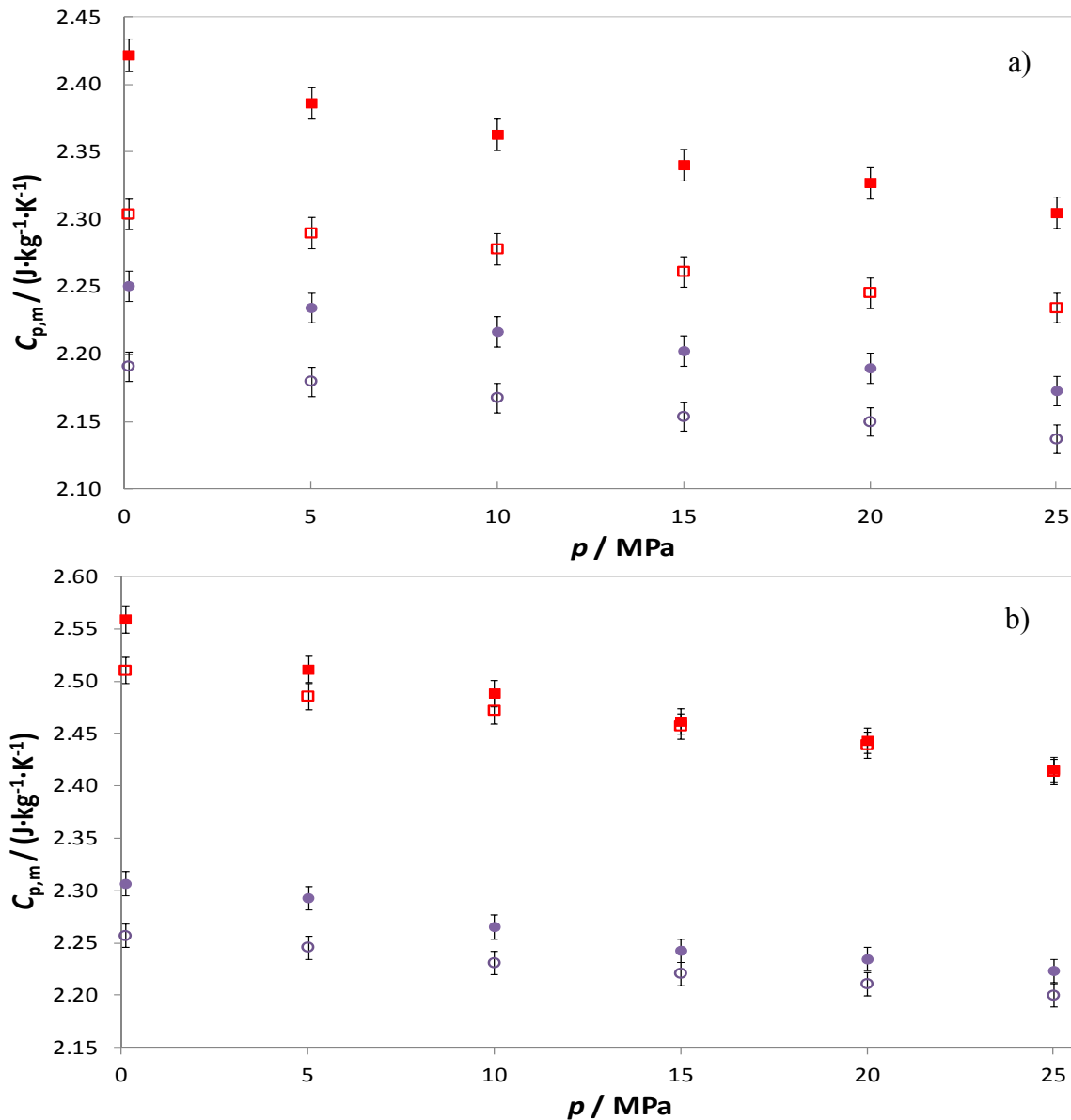


Figura 7.31. Capacidad calorífica isobárica específica para las mezclas equimolares de: (símbolos vacíos) 1-butanol y (símbolos rellenos) 2-Butanol con: (cuadrado) Iso-octano y (círculo) 1,2,4 Trimetilbenceno a las temperaturas: a) 293.15 K y b) 313.15 K.

Sin embargo, se puede notar que al comparar ambas partes de la Figura anterior, el aumento de la temperatura permite que la variación entre las capacidades caloríficas de los isómeros sea menor.

Por otro parte, todavía cabe mencionar que se han medido las capacidades caloríficas isobáricas de cuatro mezclas que contienen biodiesel con el mismo equipo en el mismo rango de presiones y hasta un máximo de cuatro isoterms (293.15, 313.15, 333.15 y 353.15) K con una incertidumbre total de $\pm 0.5\%$ para todas las medidas realizadas.

Al comparar los valores experimentales obtenidos para los biodiesel en estudio, se observa en la Figura 7.32 que el biodiesel-1 siempre presenta mayor capacidad calorífica que el otro combustible en estudio. Estas diferencias en los valores experimentales presentan una dependencia con la temperatura y la presión.

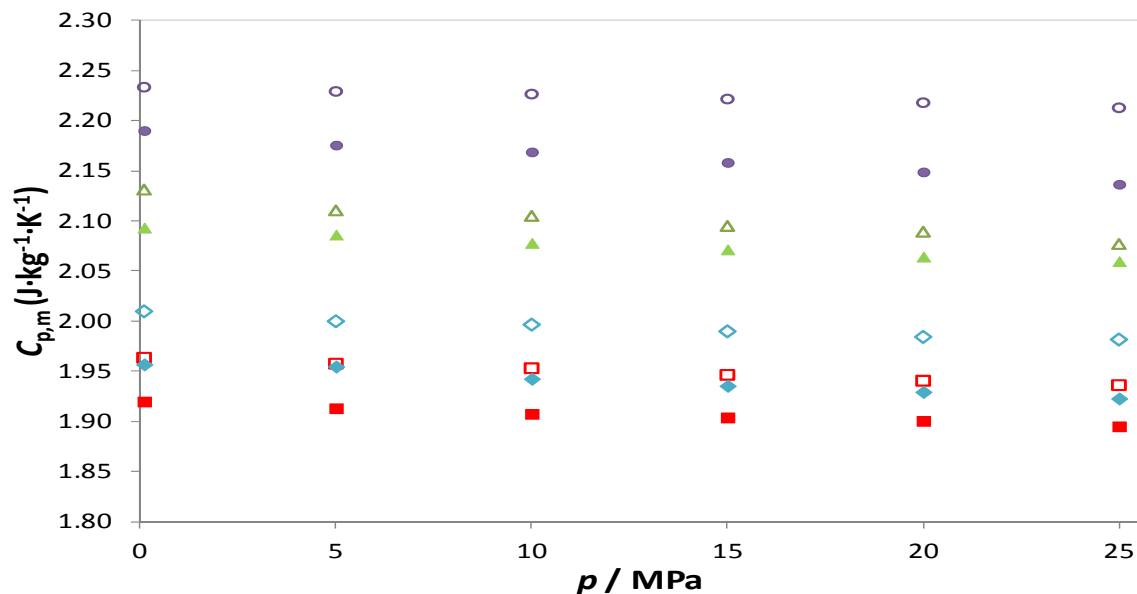


Figura 7.32. Capacidad calorífica isobárica específica para: (símbolos vacíos) Biodiesel-1 y (símbolos rellenos) Biodiesel-2 a: (cuadrado) 293.15 K, (rombo) 313.15 K, (triángulo) 333.15 K y (círculo) 353.15 K.

La dependencia con la temperatura, la obtenemos al comparar los valores experimentales obtenidos a cada una de las presiones variando las temperaturas; encontrando que a la temperatura de 333.15 K se encuentra la menor dependencia mientras que a la temperatura de 353.15 K se encuentra la máxima diferencia entre los valores experimentales de los biodieseles. Ejemplificando, a 5 MPa se observa un aumento de 1.1% cuando se va de (293.15 a 333.15) K y un aumento de 2.4% cuando se va de (333.15 a 353.15) K, mientras que a 25 MPa se encuentran un intervalo de 0.8% cuando se va de (293.15 a 333.15) K y un aumento de 3.4% cuando se va de (333.15 a 353.15) K.

De igual forma, la dependencia con la presión la obtenemos al comparar los valores experimentales a cada una de las temperaturas variando la presión. Obteniéndose que a la temperatura de 333.15 K existe una menor dependencia con la presión con un intervalo de (1.8 a 0.8)% a medida que aumenta la presión de 0.1 a 25 MPa mientras que a la temperatura de 293.15 K existe un intervalo que va de (2.3 a 3)% a medida que se aumenta la presión de 5 a 25 MPa.

En cuanto a la comparación de los valores experimentales obtenidos para la mezcla del 1-butanol con los biodiesel en estudio, se observa en la Figura 7.31 que la mezcla correspondiente al biodiesel-2 siempre presenta mayor capacidad calorífica que la otra mezcla en estudio. Esto quiere decir que al añadir el alcohol a los biodieseles, el comportamiento calorífico de estos combustibles cambia de manera significativa observándose no sólo en los valores experimentales sino también la ordenación de las moléculas, cambiando el orden establecido en la Figura anterior para todas las temperaturas y presiones estudiadas.

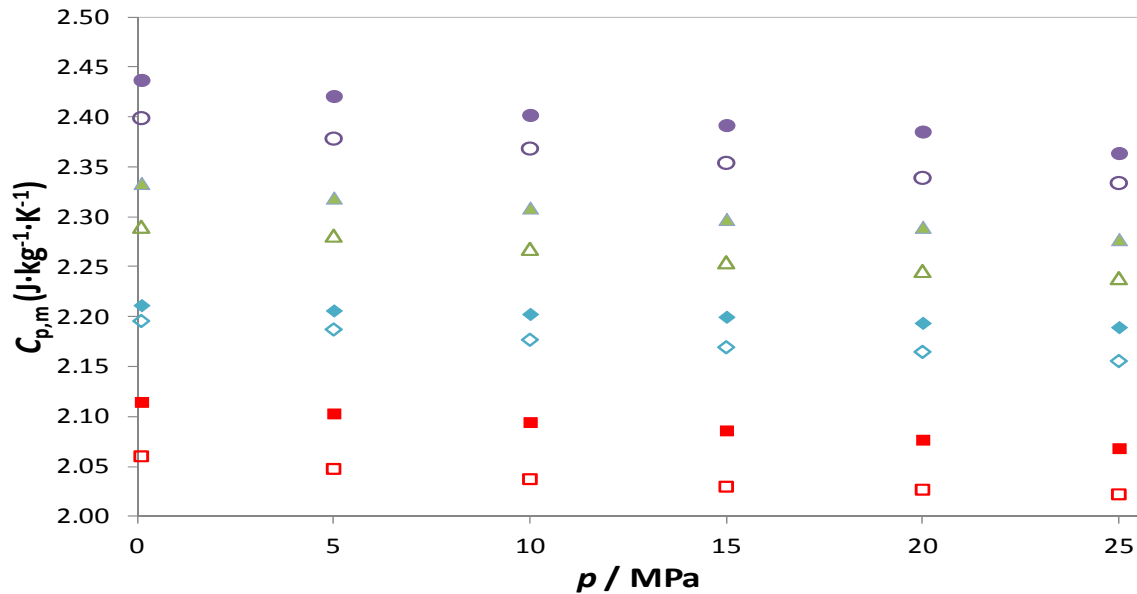


Figura 7.33. Capacidad calorífica isobárica específica para las mezclas de 1-butanol con: (símbolos vacíos) Biodiesel-1 y (símbolos rellenos) Biodiesel-2 a: (cuadrado) 293.15 K, (rombo) 313.15 K, (triángulo) 333.15 K y (círculo) 353.15 K.

Al igual que para los biodieseles, las diferencias entre los valores experimentales de las mezclas presentan una dependencia con la temperatura, y con la presión. La dependencia con la temperatura aumenta un 6.8% cuando se va de (293.15 a 313.15) K a 20 MPa para el caso de la mezcla con biodiesel-1 y un 5.9% cuando se va de (293.15 a 313.15) K a 25 MPa para el caso de la mezcla con biodiesel-2. Mientras la dependencia con la presión, también se ve reflejada en la Figura 7.33, disminuyendo un 0.9% cuando se va de (0.1 a 5) MPa a una temperatura de 353.15 K para el caso de la mezcla de biodiesel-1 con 1-butanol y cuando se va de (20 a 25) MPa a la temperatura de 353.15 K para el caso de la mezcla con el biodiesel-2.

Por otro lado, al realizar las mezclas del biodiesel-1 + 1 -butanol, y del biodiesel-2 con el mismo alcohol, éstas se comparan con sus respectivos biodiesel en la Figura 7.34 para ver si la adición del alcohol aumenta o disminuye su capacidad calorífica.

Para ambos biodieseles, se observa que la adición del alcohol aumenta de forma significativa la capacidad calorífica isobárica del biocombustible al que se le adiciona. En el caso de la mezcla del biodiesel-1 con el 1-butanol, se puede observar en la Figura 7.34a, que al añadir el alcohol al biocombustible se obtiene un mínimo aumento de la capacidad calorífica isobárica del 4.1% a una temperatura de 293.15 K y una presión de 15 MPa, mientras que se obtiene un máximo aumento resultante de un 8.6% a la temperatura de 313.15 K y 5 MPa. Mientras, en lo referente a la mezcla del biodiesel-2, al añadir 1-butanol al combustible se obtiene un mínimo aumento de la capacidad calorífica isobárica del 8.4% a una temperatura de 293.15 K y una presión de 20 MPa, y un máximo aumento del 12.2% a una temperatura de 313.15 K y una presión de 25 MPa.

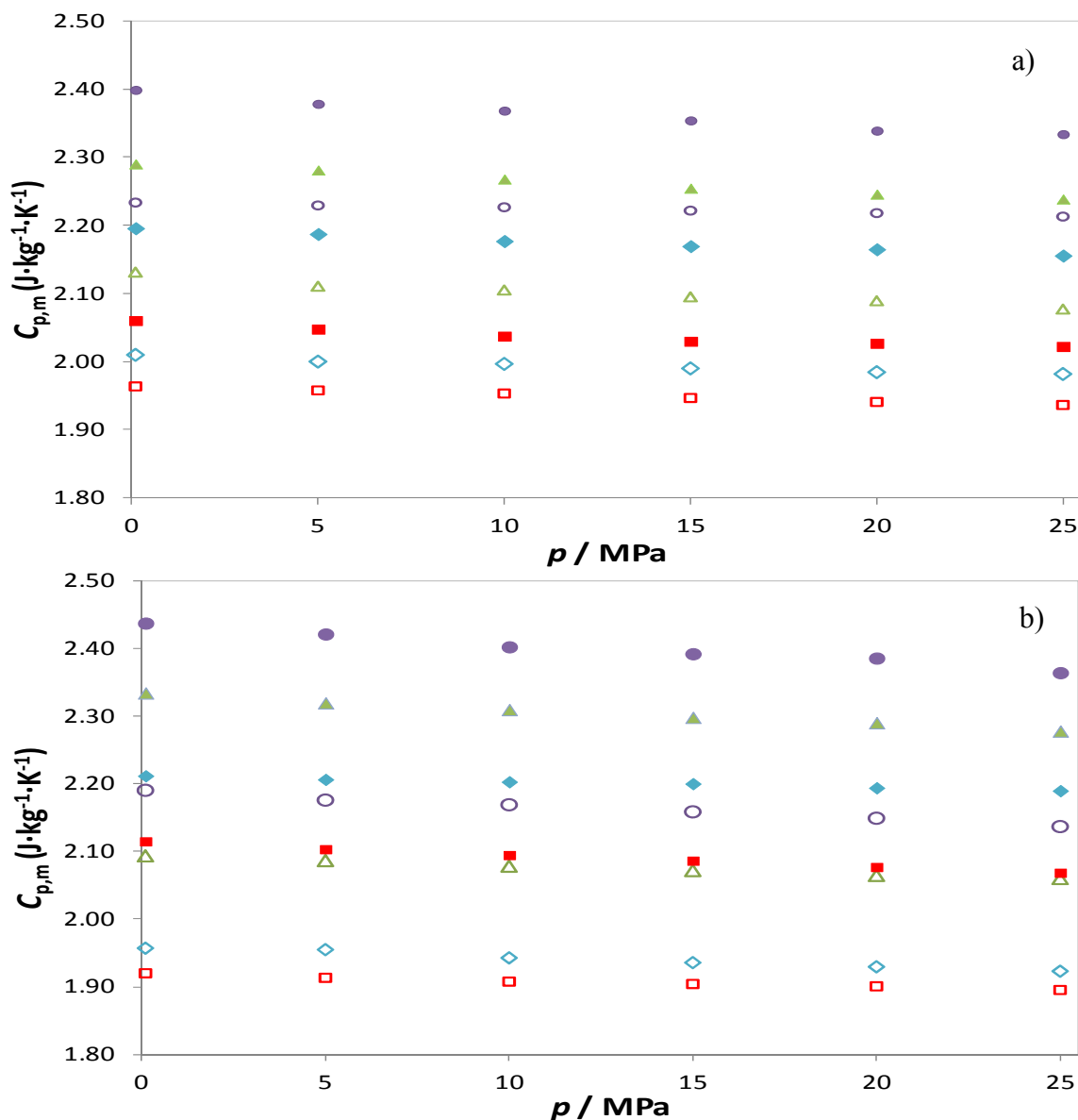


Figura 7.34. Comparación de la capacidad calorífica isobárica específica entre a) biodiesel-1 y su mezcla Biodiesel-1+1-butanol y b) Biodiesel-2 y su mezcla Biodiesel-2 + 1-butanol con: (símbolos vacíos) Biodiesel y (símbolos rellenos) mezcla a: (cuadrado) 293.15 K, (rombo) 313.15 K, (triángulo) 333.15 K y (círculo) 353.15 K.

Ahora bien, se han calculado adicionalmente las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso para los sistemas binarios alcohol/hidrocarburo base en todo el intervalo de temperaturas, composiciones medidas y en un rango de presiones de (0.1 a 25) MPa usando la Ecuación 7.3 y después ajustando estos valores con la ecuación de Redlich Kister (Ecuación 7.4).

Para todas las mezclas del conjunto de sistemas binarios estudiados Butanol (x) + Hidrocarburo ($1-x$) se obtienen valores positivos de la capacidad calorífica isobárica molar de exceso en todo el intervalo de composición. Obteniéndose que en estos sistemas, la curva es asimétrica, con su máxima desplazada hacia la composición rica en hidrocarburo, tal y como se observa en la literatura para mezclas alcohol/hidrocarburo.

Esto ocurre gracias a las fuerzas intermoleculares entre los dos tipos de moléculas que forman la mezcla.

Según la investigación realizada por Alaoui (Alaoui 2011), en estas mezclas, las estructuras formadas por los enlaces de hidrógeno son más fuertes que aquellas con fuerzas de Van de Waals; y, por esta razón, se espera que dicho efecto se vea reforzado a medida que aumenta la temperatura.

Conviene subrayar que al igual que para el caso de los volúmenes de exceso, las capacidades caloríficas isobáricas molares de exceso de los biodieseles, no pueden ser calculadas por la ecuación 7.3 ya que se trata de una mezcla homogénea de componentes desconocidos. En otras palabras, dicha propiedad no está determinada para ninguno de los biodieseles o para sus respectivas mezclas con 1-Butanol por desconocer su masa molecular.

En última instancia, se han calculado las capacidades caloríficas isobáricas de los compuestos puros en estudio, mediante sus datos volumétricos según la ecuación 7.7 a altas presiones en un rango de (0.1 a 25) MPa y a dos temperaturas (293.15 y 313.15) K, partiendo de la capacidad calorífica isobárica a presión ambiente. En la sección 7.6 hemos establecido comparaciones entre los valores experimentales de los compuestos puros y los calculados a partir de los valores volumétricos presentados en el Capítulo 3, observándose que para todos y cada uno, existe una desviación que aumenta a medida que se incrementa la presión en ambas temperaturas. Así, por ejemplo, al comparar los datos experimentales del 1,2,4 Trimetil-benceno con los datos obtenidos por los datos volumétricos a 25 MPa, se obtiene una desviación del 2.5% a 293.15 K y del 1.9% a 313.15 K; mientras que para el 1-Hexeno esta diferencia aumenta hasta el 6.1% a 293.15 K y al 4.8% a 313.15 K a la presión de 25 MPa.

En concreto, hemos de destacar que para usar esta ecuación 7.7 a partir de la capacidad calorífica isobárica a presión ambiente, se obtienen valores desviados de hasta un 6%. La pérdida de información al derivar la ecuación de estado subestima la variación siendo siempre menores los valores experimentales.

7.6 Referencias Bibliograficas

- Alaoui, F. E. M. H. Investigación experimental de propiedades termodinámicas de entalpía de mezcla y densidad en sistemas multicomponentes de aditivos oxigenados e hidrocarburos en biocombustibles de bajo impacto ambiental. Tesis Doctoral, Universidad de Burgos, 2011.
- Andolenko, R. A. and Grigor'ev, B. A. Investigation of Isobaric Heat Capacity of Aromatic Hydrocarbons at Atmospheric Pressure. *Izvestia Vyssih Ucebnyh Zavedenij. Neft i Gaz*, no. 11 (1979): 78-90.
- Andon, R. J. L., Connett, J. E., Counsell, J. F., Lees, E. B. and Martin, J. F. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part XXVII. (+/-)-Butan-2-ol and (+)-butan-2-ol. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* 0, no. 0 (1971): 661-664.
- Bahadur, N. P., Boocock, D. G. B. and Konar, S. K. Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties. *Energy & Fuels* 9, no. 2 (1995): 248-256.
- Bureš, M., Zábranský, M. and Svoboda, V. Dependence of molar heat capacity of liquid alkanols C3-C5 on their structure. *Thermochimica Acta* 245, no. 0 (1994): 145-153.
- Counsell, J. F., Hales, J. L. and Martin, J. F. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part 16.-Butyl alcohol. *Transactions of the Faraday Society* 61, no. 0 (1965): 1869-1875.
- Fortier, J.-L. and Benson, G. C. Excess heat capacities of binary liquid mixtures determined with a Picker flow calorimeter. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 8, no. 5 (1976): 411-423.
- Goodwin, A., Marsh, K. and Wakeham, W. Measurement of the thermodynamic properties of single phases. Vol. VI. Amsterdam: IUPAC Commission on Thermodynamics. Elsevier, 2003.
- Grolier, J.-P. E. Heat Capacity of Organic Liquids. In *Solution Calorimetry. Experimental Thermodynamics. Volume IV*, edited by Marsh K.N. and O'Hare P.A.G., 43-76. Oxford: IUPAC Commission on Thermodynamics. Blackwell Scientific Publications, 1994.

- Kalali, H., Kohler, F. and Svejda, P. Excess properties of the mixture bis(2-dichloroethyl)ether (chlorex) + 2,2,4-trimethylpentane (isooctane). *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* 118, no. 1 (1987): 1-18.
- Kalinowska, B. and Woycicki, W. Heat capacities and excess heat capacities of (an alcohol + an unsaturated hydrocarbon) I. (Propan-1-ol + n-hex-1-ene). *The Journal of Chemical Thermodynamics* 17, no. 9 (1985): 829-834.
- Lucas, K. Pressure-Dependence Of The Viscosity Of Liquids - A Simple Estimate. *Chemie Ingenieur Technik* 53, no. 12 (1981): 959-960.
- McCullough, J. P., Finke, H. L., Gross, M. E., Messerly, J. F. and Waddington, G. Low Temperature Calorimetric Studies of Seven 1- Olefins: Effect of Orientation Disorder in the Solid State. *The Journal of Physical Chemistry* 61, no. 3 (1957): 289-301.
- Nan, Z. and Tan, Z. Low-temperature heat capacities and derived thermodynamic functions of cyclohexane. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 76, no. 3 (2004): 955-963.
- Páramo, R., Zouine, M. and Casanova, C. New Batch Cells Adapted To Measure Saturated Heat Capacities of Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* 47, no. 3 (2002): 441-448.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M. and O'Connell, J. P. The properties of gases and liquids. fifth edition ed., Edited by Mc.Graw-Hill, 2001.
- Putnam, W. E. and Kilpatrick, J. E. Entropy, heat capacity, and heats of transition of 1,2,4-trimethylbenzene. *The Journal of Chemical Physics* 27, no. 5 (1957): 1075-1080.
- Rajagopal, E. and Subrahmanyam, S. V. Excess functions VE, ($\Delta V_E/\Delta T$), and CpE of isooctane + benzene and + toluene. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 6, no. 9 (1974): 873-876.
- Segovia, J. J., Vega-Maza, D., Chamorro, C. R. and Martin, M. C. High-pressure isobaric heat capacities using a new flow calorimeter. *Journal of Supercritical Fluids* 46, no. 3 (2008): 258-264.
- Sun, T. F., Kortbeek, P. J., Trappeniers, N. J. and Biswas, S. N. Acoustic and Thermodynamic Properties of Benzene and Cyclohexane as a Function of Pressure and Temperature. *Physics and Chemistry of Liquids* 16, no. 3 (1987): 163-178.

- Tanaka, R. Determination of excess heat capacities of (benzene + tetrachloromethane and + cyclohexane) between 293.15 and 303.15 K by use of a Picker flow calorimeter. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 14, no. 3 (1982): 259-268.
- Tanaka, R., Toyama, S. and Murakami, S. Heat capacities of $\{xC_nH_{2n+1}OH + (1 - x)C_7H_{16}\}$ for $n = 1$ to 6 at 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 18, no. 1 (1986): 63-73.
- Tat, M. and Gerpen, J. The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77, no. 2 (2000): 115-119.
- Vega-Maza, D., Martín, M. C., Martín Trusler, J. P. and Segovia, J. J. Heat capacities and densities of the binary mixtures containing ethanol, cyclohexane or 1-hexene at high pressures. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 57, (2013): 550-557.
- Vega Maza, D. Thermodynamic characterization of new generation liquid fuels with renewable components using a new high pressure isobaric calorimeter and volumetric measurements. PhD. Thesis, Universidad de Valladolid, 2009.
- Wilhelm, E., Inglese, A., Roux, A. H. and Grolier, J. P. E. Excess enthalpy, excess heat capacity and excess volume of 1,2,4-trimethylbenzene +, and 1-methylnaphthalene + an n-alkane. *Fluid Phase Equilibria* 34, no. 1 (1987): 49-67.
- Zábransky, M., Ruzicka, J. V. and Majer, V. Heat Capacities of Organic Compounds in the Liquid State I. C_1 to C_{18} 1-Alkanols. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 19, no. 3 (1990): 719-762.
- Zábranský, M. and Růžička, V. Heat capacity of liquids: a survey and data needs. *Fluid phase equilibria* 194, (2002): 817-824.
- Zegers, H. C. and Somsen, G. Partial molar volumes and heat capacities in (dimethylformamide + an n-alkanol). *The Journal of Chemical Thermodynamics* 16, no. 3 (1984): 225-235.

CAPÍTULO 8.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CURVA DE INVERSIÓN DE JOULE-THOMSON

8.1.	Introducción.....	339
8.2.	Resultados experimentales	342
8.2.1.	Tolueno	342
8.2.2.	1-Hexeno	344
8.2.3.	2, 2, 4 Trimetilpentano (Iso-octano)	346
8.2.4.	1, 2, 4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)	348
8.2.5.	1-Butanol.....	350
8.2.6.	2-Butanol.....	352
8.2.7.	Biodiesel-1	354
8.2.8.	Biodiesel-2	356
8.3.	Discusión de resultados	358
8.4.	Referencias bibliográficas	359

8.1. Introducción

En las últimas décadas, las ecuaciones de estado están jugando un papel cada vez más importante en el diseño de procesos. Estas ecuaciones permiten establecer el equilibrio de fases, representando los diferentes estados de agregación de la materia. Por lo tanto, la validación de la ecuación de estado para determinar la exactitud de sus resultados juega cada vez un papel más importante.

Para estudiar el comportamiento de una ecuación de estado en un amplio rango de temperaturas y presiones, se les somete a diferentes pruebas. De hecho, el cálculo de la curva de inversión Joule-Thomson (JTIC, por sus siglas en inglés) es una de las pruebas más exigentes que se pueden realizar a un conjunto de datos (de experimentación o simulación) o de ecuaciones analíticas de estado, siendo uno de los mejores criterios para validar los valores o la ecuación objeto de estudio.

Sin embargo, esta curva de inversión se observa gracias al proceso de expansión producido cuando un fluido es forzado a pasar a través de una válvula o una membrana porosa mientras se mantiene aislado, de manera que el calor no se intercambia con el medio ambiente. Este procedimiento se denomina efecto Joule-Thomson o proceso de estrangulamiento y lleva asociado un cambio en la temperatura del sistema, como indica la Figura 8.1. (Edmister and Lee 1984, Perry and Green 1984, Roy 2002)

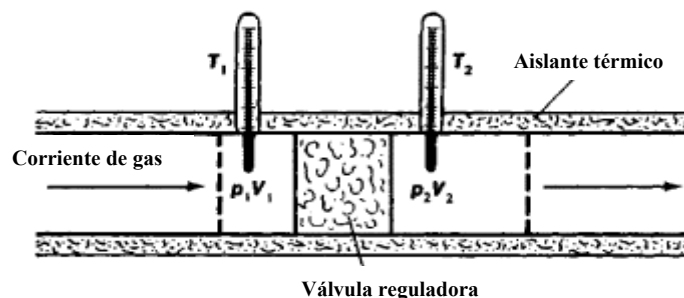


Figura 8.1 Diagrama del experimento de Joule-Thomson, (Khromov 1979).

Ahora bien, el proceso de estrangulación es uno de los procedimientos de mayor importancia técnica ya que ocurre en el corazón de las máquinas térmicas, tales como refrigeradores, acondicionadores de aire, bombas de calor y licuadoras. Por lo que debido a la resistencia al flujo que existe al pasar por estas válvulas, se genera una fuente de pérdidas que limitan el rendimiento del proceso (Gunn et al. 1966, Colina et al. 2002, Moran and Shapiro 2006). Este proceso tiene también gran importancia en la industria energética ya que los combustibles son transportados por largas tuberías que pueden llegar a tener varias válvulas de seguridad y por lo tanto pueden provocar este efecto.

Desde el punto de vista termodinámico, la expansión Joule-Thomson, es un proceso en el que la entalpía de un fluido permanece constante. A medida que la presión disminuye, la temperatura puede aumentar o disminuir en función de la presión inicial, la temperatura,

la presión final y la composición del fluido. Está relacionada con las desviaciones del fluido de su comportamiento ideal.

Las regiones donde se llevan a cabo la refrigeración y la calefacción están separadas por la JTIC, que es el lugar geométrico de los estados en los que el coeficiente de Joule-Thomson, μ_{JT} , es igual a cero:

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = 0 \quad (8.1)$$

donde T , p , y h son la temperatura, la presión y entalpía del fluido, respectivamente. Aunque el conocimiento de la curva de inversión, es esencial para el diseño y la operación de los procesos industriales, la medición directa de puntos de inversión es difícil y poco fiable.

Según la teoría cinético-molecular de la estructura de la materia, el efecto Joule-Thomson muestra la presencia de fuerzas de interacción intermoleculares en un fluido. De hecho, con la atracción mutua de las moléculas, la energía interna U incluye tanto la energía cinética de las moléculas como la energía potencial de su interacción. La expansión de un fluido en condiciones de conservación de la energía no cambia su energía interna, sino que conduce a un aumento en la energía potencial de la interacción de las moléculas (ya que las distancias entre ellos aumentan) a expensas de la energía cinética. Como resultado, el movimiento térmico de las moléculas se ralentiza, y la temperatura del fluido en expansión disminuirá.

El valor y el signo del efecto Joule-Thomson se determina por la relación del trabajo bajo presión producido por un fluido forzado a pasar a través de un espacio restringido, así como por las propiedades del propio fluido, en particular por el tamaño de las moléculas.

En condiciones cercanas a la inversión, se deduce que incluso los grandes cambios de presión producen diferencias de temperatura muy pequeñas, detectable sólo por mediciones extremadamente precisas. Por lo tanto, en general es preferible hacer uso de las relaciones termodinámicas tales como:

$$\mu_{JT} \equiv \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] \quad (8.2)$$

Esta ecuación 8.2 se puede transformar en:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{\rho \cdot C_p} [T\alpha_p - 1] \quad (8.3)$$

donde ρ , α_p y C_p son la densidad, el coeficiente de expansión térmico isobárico y la capacidad calorífica isobárica medidos experimentalmente o calculados en este trabajo y reportados en los Capítulos 3, 4 y 7, respectivamente.

La curva de inversión Joule-Thomson se representa generalmente en las coordenadas presión-temperatura, donde se extiende desde un mínimo en la temperatura correspondiente a un estado saturado en la línea de presión de vapor, a un máximo de la temperatura correspondiente al límite de los gases ideales en cero densidad y presión. Se

pasa por un máximo de presión a una temperatura intermedia, y no debe tener ningún otro extremo o punto de inflexión. Por lo que uniendo la ecuación 8.1 y la 8.3, obtendríamos esta curva de la siguiente manera:

$$\mu_{JT} = 0 \quad (8.4)$$

$$\mu_{JT} = \frac{1}{\rho \cdot C_p} [T\alpha_p - 1] = 0 \quad (8.5)$$

En esta sección, se ha realizado el cálculo respectivo del coeficiente de Joule-Thomson para cada uno de los compuestos estudiados a cada una de las condiciones establecidas en esta investigación. Para ello, se han tenido en cuenta todos los valores experimentales obtenidos de la densidad (Capítulo 3), el coeficiente de expansión térmico isobárico (Capítulo 4) y la capacidad calorífica isobárica (Capítulo 7) de cada uno de los compuestos estudiados. En el caso de la capacidad calorífica isobárica, se ha tenido en cuenta las presiones hasta un valor de 25 MPa y luego se ha procedido a estimar su valor a altas presiones usando la siguiente relación:

$$C_p \equiv C_{p_{25MPa}} - \left[T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \right] \quad (8.6)$$

donde para evitar grandes desviaciones en esta propiedad, se considera la presión de 25 MPa como la presión de referencia para la capacidad calorífica.

Adicionalmente, se ha podido obtener una primera predicción de una parte de la JTIC de cada sustancia estudiada con la ayuda de las ecuaciones 8.4 y 8.5. Para ello se extrapolan los valores del coeficiente Joule-Thomson obtenidos a presión constante en función de la temperatura hasta que el valor de éste sea igual a cero, logrando de esta forma encontrar la temperatura y la presión a la cual se obtendría la curva de inversión deseada. Se han tabulado y graficado los valores obtenidos de temperatura de inversión para cada una de las presiones estudiadas.

8.2. Resultados experimentales

8.2.1. Tolueno

Tabla 8.3. Coeficiente Joule-Thomson ($10^7 \cdot \mu_{JT} / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}$) del tolueno en función de la presión y temperatura.

p / MPa	T / K		
	293.15	303.15	313.15
10.0	-4.76	-4.50	-4.25
15.0	-4.81	-4.54	-4.30
20.0	-4.85	-4.59	-4.35
25.0	-4.90	-4.62	-4.39
30.0	-4.95	-4.66	-4.45
40.0	-5.02	-4.73	-4.54
50.0	-5.09	-4.78	-4.61
60.0	-5.15	-4.84	-4.69
70.0	-5.21	-4.88	-4.76
80.0	-5.25	-4.91	-4.80
90.0	-5.29	-4.94	-4.85
100.0	-5.33	-4.97	-4.90
110.0	-5.37	-5.00	-4.95
120.0	-5.41	-5.03	-5.00
130.0	-5.45	-5.06	-5.05
140.0	-5.49	-5.08	-5.08

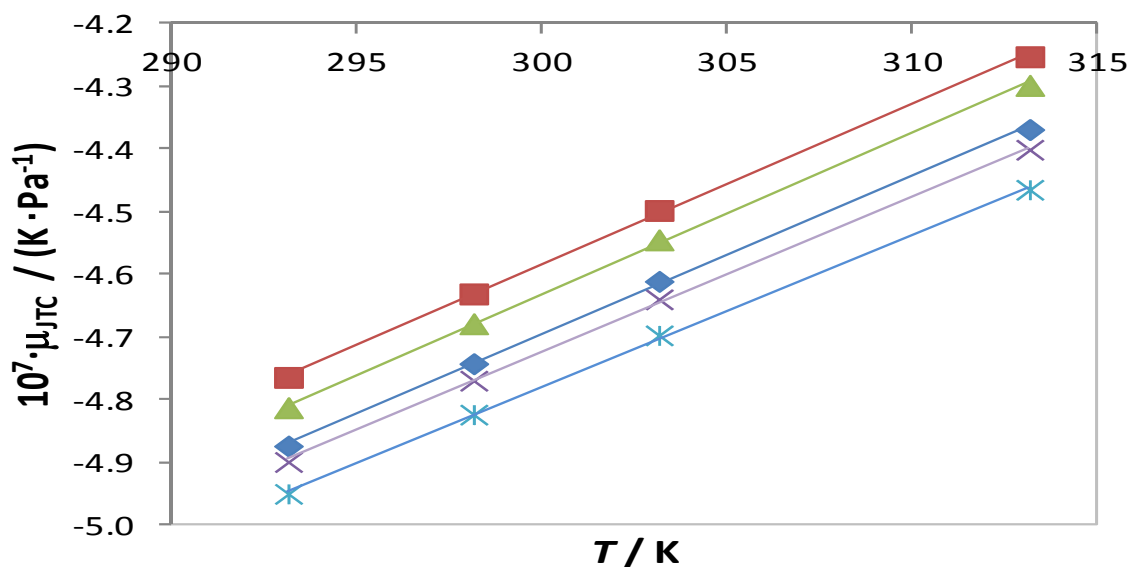


Figura 8.2. Coeficiente Joule-Thomson en función de la temperatura del tolueno a (\blacksquare) 10 MPa, (\blacktriangle) 20 MPa, (\blacklozenge) 30 MPa, (\times) 40 MPa y (\ast) 50 MPa.

Tabla 8.4. Lugar geométrico de la curva de inversión Joule-Thomson del tolueno.

p_{JTIC} / MPa	T_{JTIC} / K
10.0	479.84
20.0	481.31
30.0	488.00
40.0	489.20
50.0	495.86
60.0	501.81
70.0	503.48
80.0	513.25
90.0	513.68
100.0	514.55
110.0	519.11
120.0	521.56
130.0	525.64
140.0	528.20

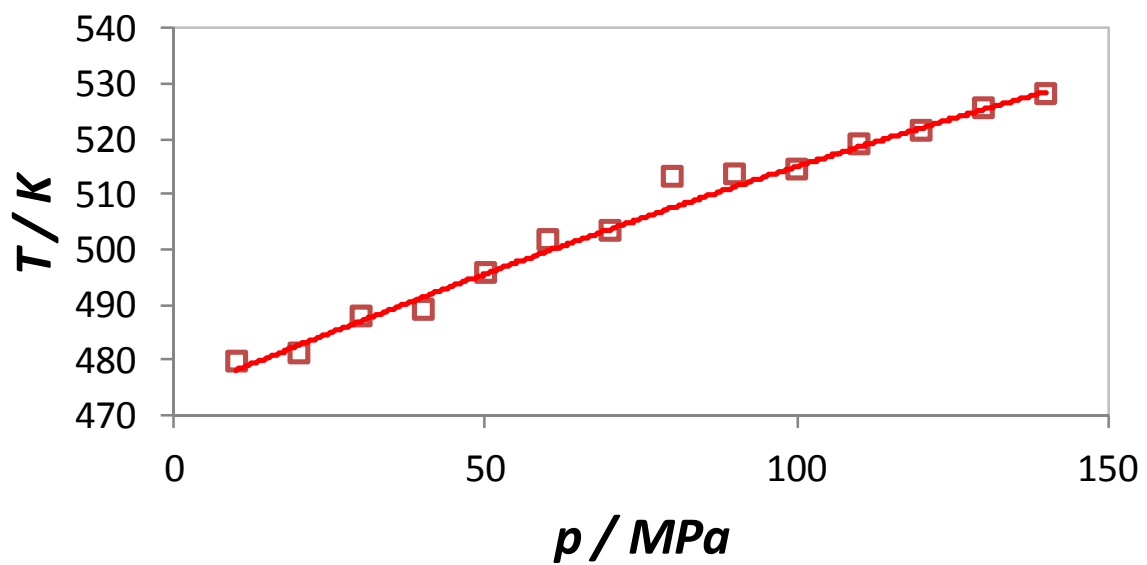


Figura 8.3. Curva de Inversión Joule-Thomson para el tolueno obtenida a partir de los datos experimentales.

8.2.2. 1-Hexeno

Tabla 8.5. Coeficiente Joule-Thomson ($10^7 \cdot \mu_{JT} / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}$) del 1-hexeno en función de la presión y temperatura.

p / MPa	T / K		
	293.15	303.15	313.15
5.0	-4.21	-3.95	-3.70
10.0	-4.37	-4.13	-3.89
15.0	-4.54	-4.29	-4.05
20.0	-4.68	-4.44	-4.21
25.0	-4.83	-4.60	-4.38
30.0	-4.89	-4.72	-4.46
40.0	-4.93	-4.80	-4.52
50.0	-5.03	-4.88	-4.63
60.0	-5.09	-4.93	-4.70
70.0	-5.11	-4.93	-4.74

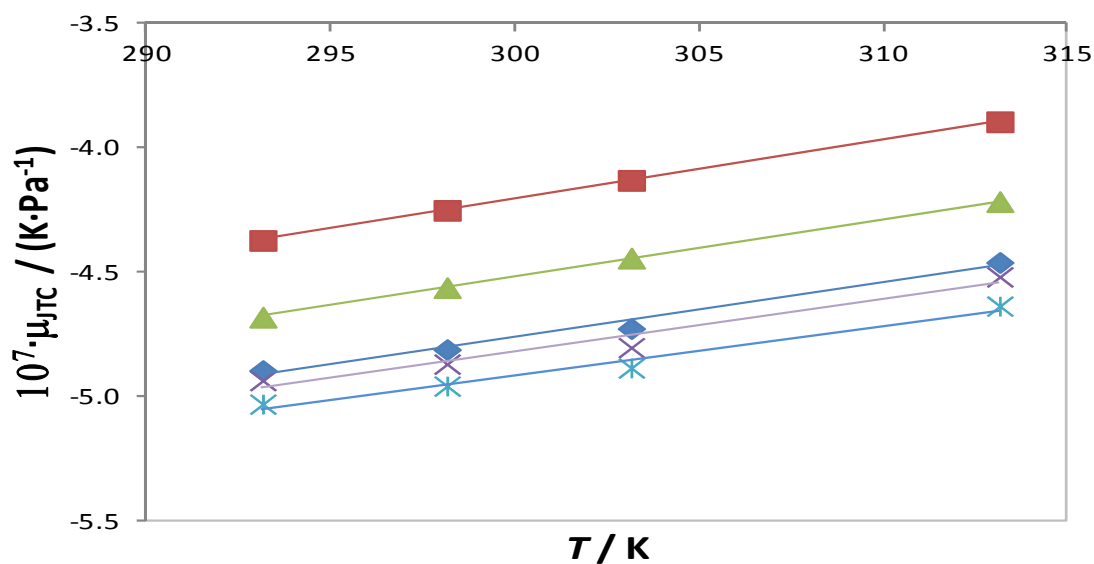


Figura 8.4. Coeficiente Joule-Thomson en función de la temperatura del 1-hexeno a (■) 10 MPa, (▲) 20 MPa, (◆) 30 MPa, (×) 40 MPa y (✱) 50 MPa.

Tabla 8.6. Lugar geométrico de la curva de inversión Joule-Thomson del 1-hexeno.

p_{JTIC} / MPa	T_{JTIC} / K
10.0	475.15
20.0	492.34
30.0	519.29
40.0	531.73
50.0	542.89
60.0	553.57
70.0	569.24

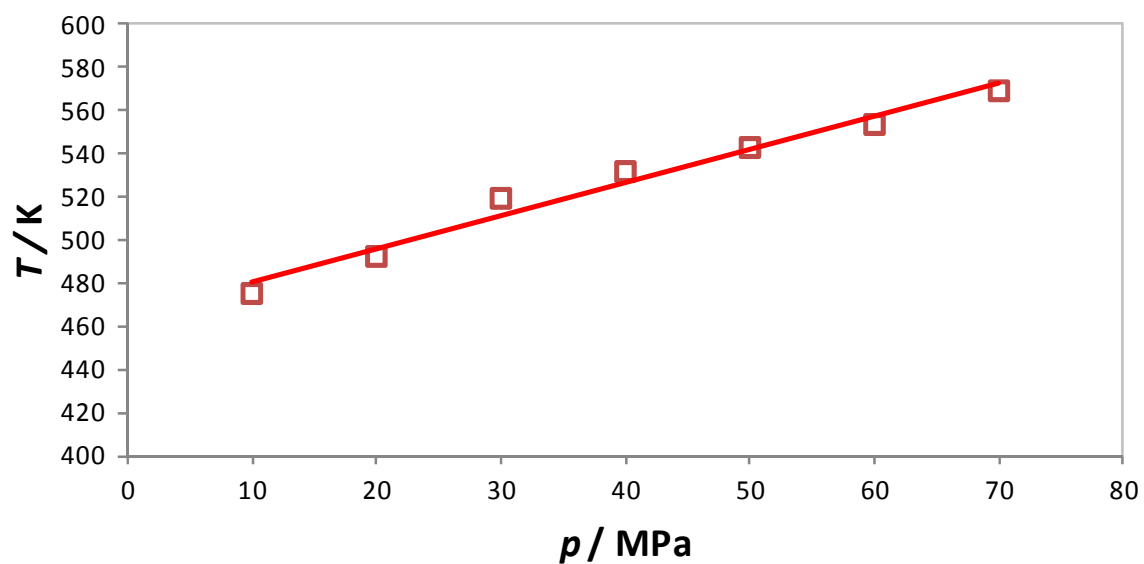


Figura 8.5. Curva de Inversión Joule-Thomson para el 1-hexeno obtenida a partir de los datos experimentales.

8.2.3. 2, 2, 4 Trimetilpentano (Iso-octano)

Tabla 8.7. Coeficiente Joule-Thomson ($10^7 \cdot \mu_{JT} / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}$) del iso-octano en función de la presión y temperatura.

p / MPa	T / K		
	293.15	303.15	313.15
5.0	-4.70	-4.53	-4.21
10.0	-4.84	-4.62	-4.30
15.0	-4.93	-4.71	-4.39
20.0	-5.04	-4.80	-4.49
25.0	-5.10	-4.94	-4.66
30.0	-5.21	-4.99	-4.71
40.0	-5.26	-5.08	-4.81
50.0	-5.33	-5.15	-4.90
60.0	-5.40	-5.21	-4.97
70.0	-5.45	-5.26	-5.03
80.0	-5.49	-5.30	-5.07
90.0	-5.52	-5.33	-5.11
100.0	-5.55	-5.35	-5.13
110.0	-5.56	-5.35	-5.14
120.0	-5.57	-5.37	-5.16
130.0	-5.58	-5.36	-5.15
140.0	-5.56	-5.33	-5.13

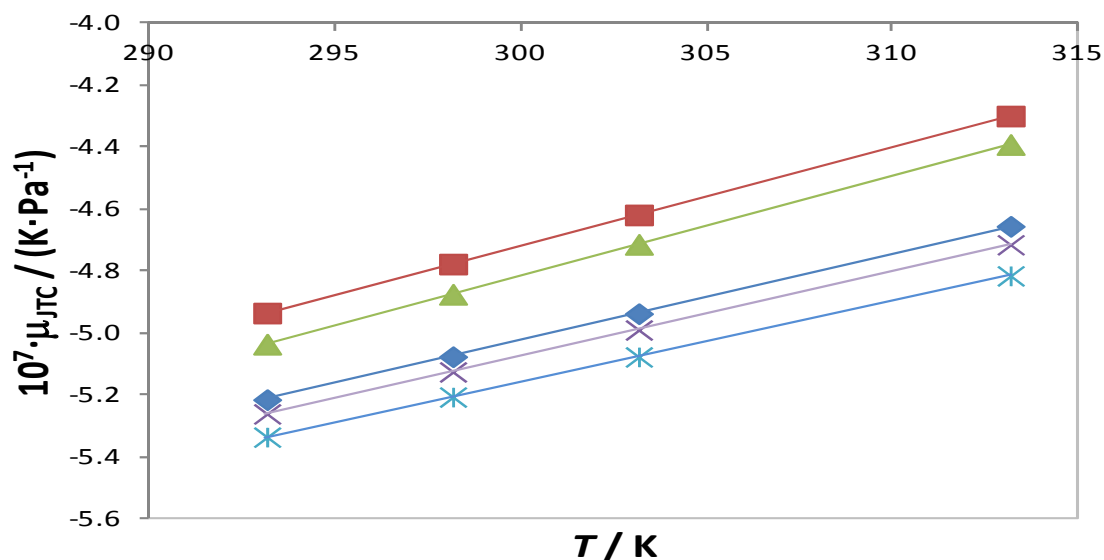


Figura 8.6. Coeficiente Joule-Thomson en función de la temperatura del iso-octano a (\blacksquare) 10 MPa, (\blacktriangle) 20 MPa, (\blacklozenge) 30 MPa, (\times) 40 MPa y (\times) 50 MPa.

Tabla 8.8. Lugar geométrico de la curva de inversión Joule-Thomson del Iso-octano obtenido para esta investigación.

p_{JTIC} / MPa	T_{JTIC} / K
10.0	449.30
20.0	448.58
30.0	482.07
40.0	484.93
50.0	497.47
60.0	509.83
70.0	520.13
80.0	531.06
90.0	538.41
100.0	545.43
110.0	552.63
120.0	552.32
130.0	559.86
140.0	564.29

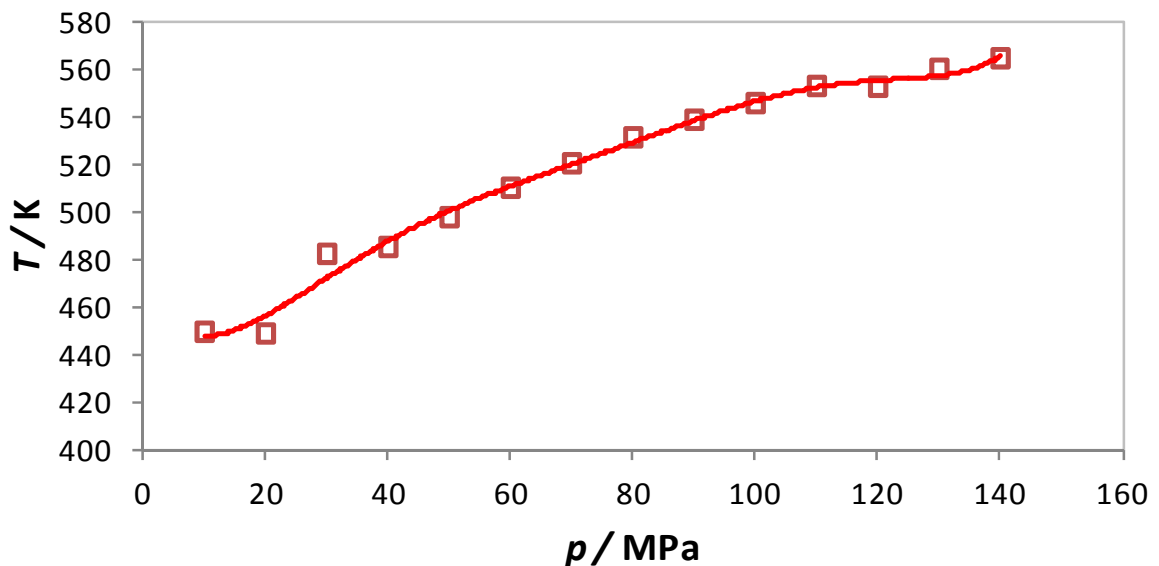


Figura 8.7. Curva de Inversión Joule-Thomson para el iso-octano obtenida a partir de los datos experimentales de esta investigación.

8.2.4. 1, 2, 4 Trimetilbenceno (Pseudocumeno)

Tabla 8.9. Coeficiente Joule-Thomson ($10^7 \cdot \mu_{JT} / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}$) del pseudocumeno en función de la presión y temperatura.

p / MPa	T / K		
	293.15	303.15	313.15
0.1	-4.61	-4.51	-4.42
5.0	-4.72	-4.63	-4.55
10.0	-4.78	-4.68	-4.59
15.0	-4.80	-4.72	-4.64
20.0	-4.85	-4.77	-4.69
25.0	-4.92	-4.82	-4.72
30.0	-4.93	-4.84	-4.74
40.0	-4.97	-4.87	-4.77
50.0	-5.00	-4.90	-4.81
60.0	-5.02	-4.92	-4.83
70.0	-5.04	-4.95	-4.85
80.0	-5.06	-4.96	-4.87
90.0	-5.07	-4.98	-4.89
100.0	-5.08	-4.98	-4.90
110.0	-5.08	-4.99	-4.90
120.0	-5.08	-4.99	-4.90
130.0	-5.08	-4.99	-4.90
140.0	-5.07	-4.98	-4.90

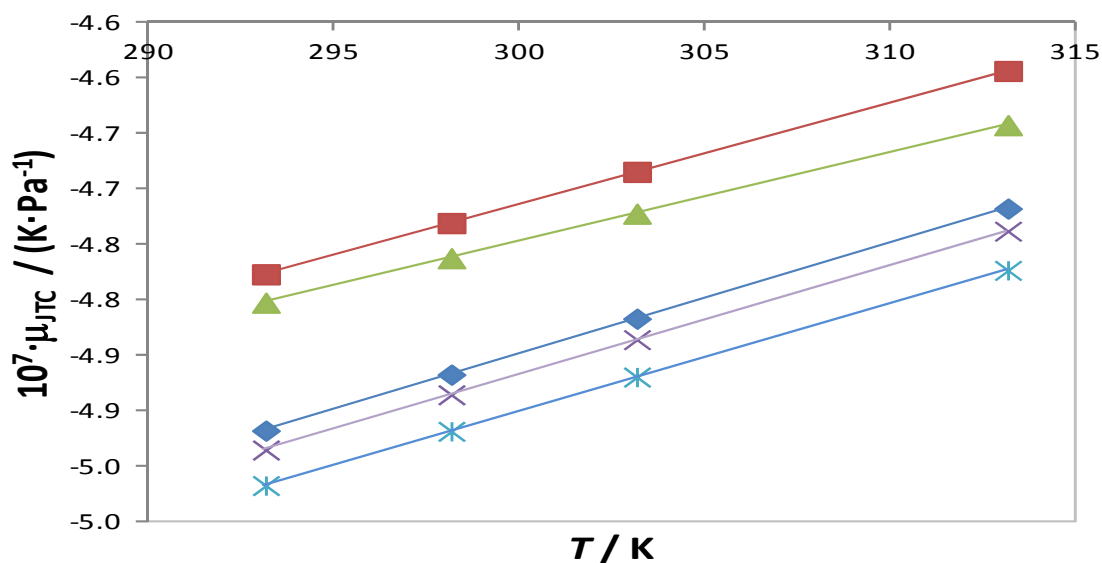


Figura 8.8. Coeficiente Joule-Thomson en función de la temperatura del pseudocumeno a (■) 10 MPa, (▲) 20 MPa, (◆) 30 MPa, (×) 40 MPa y (∗) 50 MPa.

Tabla 8.10. Lugar geométrico de la curva de inversión Joule-Thomson del pseudocumeno obtenido para esta investigación.

p_{JTIC} / MPa	T_{JTIC} / K
10.0	796.85
30.0	785.20
40.0	807.10
50.0	790.20
60.0	820.04
70.0	822.15
80.0	827.70
90.0	826.37
110.0	858.95
120.0	852.49
130.0	852.49
140.0	862.79

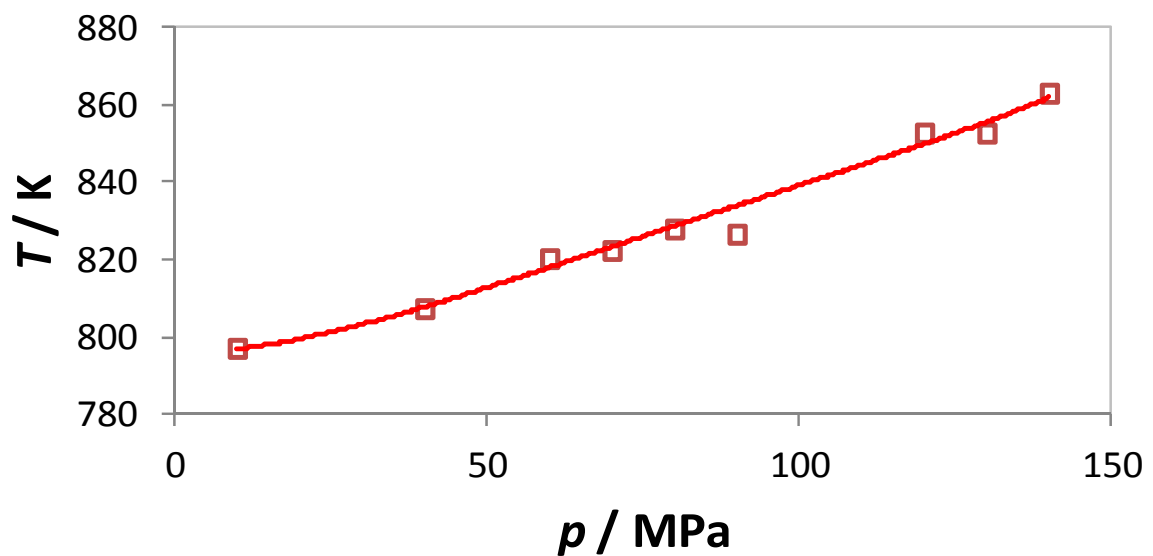


Figura 8.9. Curva de Inversión Joule-Thomson para el pseudocumeno obtenida a partir de los datos experimentales de esta investigación.

8.2.5. 1-Butanol

Tabla 8.11. Coeficiente Joule-Thomson ($10^7 \cdot \mu_{JT} / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}$) del 1-butanol en función de la presión y temperatura.

p / MPa	T / K		
	293.15	303.15	313.15
5.0	-3.86	-3.62	-3.39
10.0	-3.89	-3.65	-3.45
15.0	-3.96	-3.71	-3.49
20.0	-3.99	-3.75	-3.53
25.0	-4.04	-3.79	-3.55
30.0	-4.05	-3.80	-3.57
40.0	-4.09	-3.83	-3.61
50.0	-4.10	-3.85	-3.62
60.0	-4.13	-3.87	-3.65
70.0	-4.15	-3.90	-3.67
80.0	-4.16	-3.90	-3.68
90.0	-4.16	-3.90	-3.68
100.0	-4.17	-3.91	-3.68
110.0	-4.17	-3.91	-3.69
120.0	-4.18	-3.92	-3.70
130.0	-4.19	-3.93	-3.71
140.0	-4.19	-3.93	-3.71

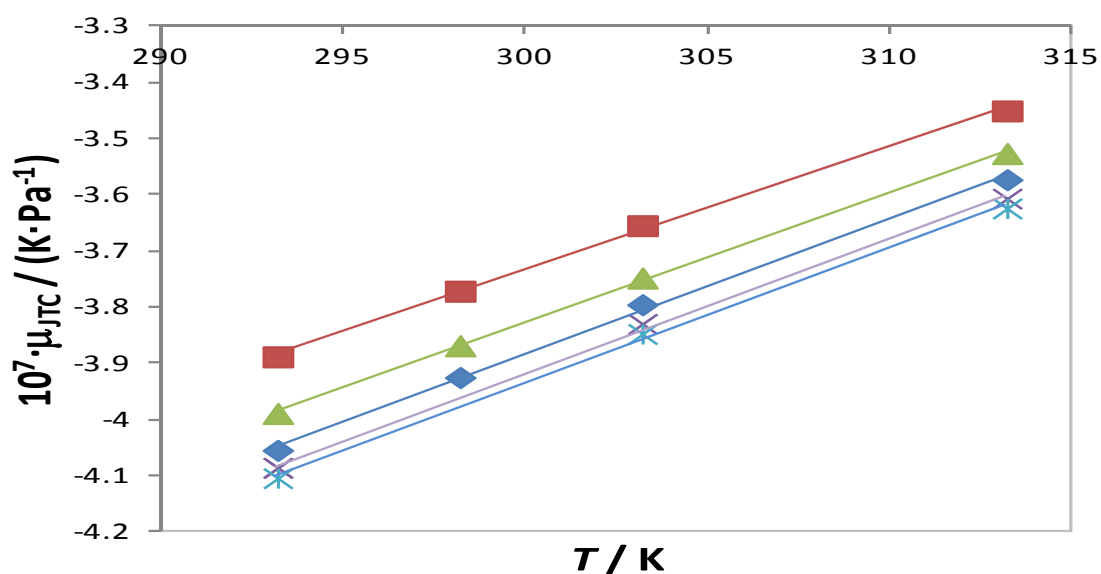


Figura 8.10. Coeficiente Joule-Thomson en función de la temperatura del 1-butanol a (\blacksquare) 10 MPa, (\blacktriangle) 20 MPa, (\blacklozenge) 30 MPa, (\times) 40 MPa y (\times) 50 MPa.

Tabla 8.12. Lugar geométrico de la curva de inversión Joule-Thomson del 1-butanol obtenido para esta investigación.

p_{JTIC} / MPa	T_{JTIC} / K
30.0	460.03
40.0	467.87
50.0	470.89
60.0	477.16
70.0	482.98
80.0	484.69
90.0	484.69
100.0	485.47
110.0	487.36
120.0	490.04
130.0	492.83
140.0	492.83

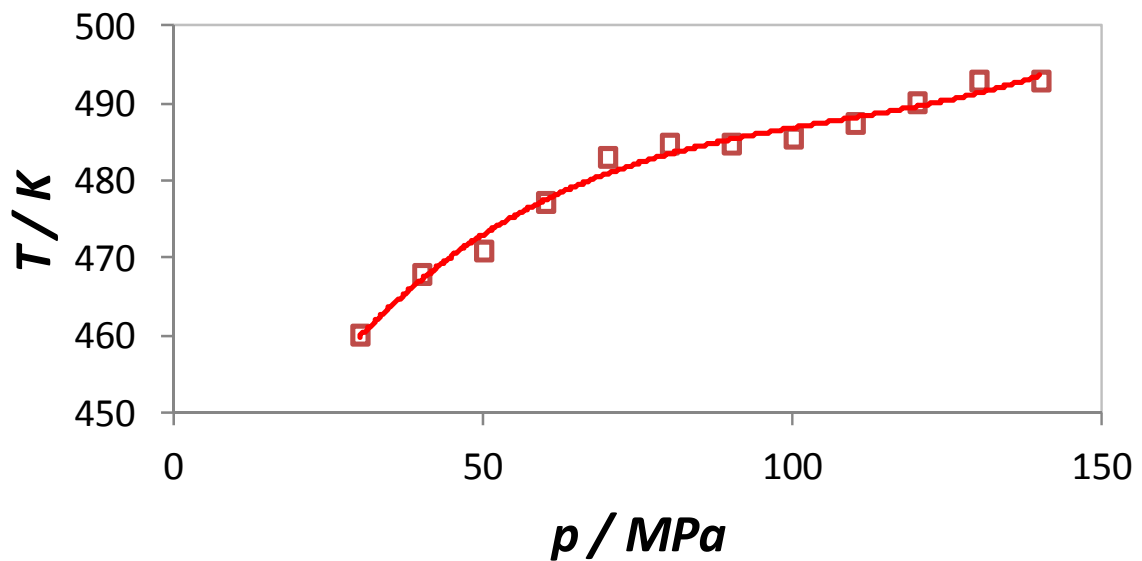


Figura 8.11. Curva de Inversión Joule-Thomson para el 1-butanol obtenida a partir de los datos experimentales de esta investigación.

8.2.6. 2-Butanol

Tabla 8.13. Coeficiente Joule-Thomson ($10^7 \cdot \mu_{JT} / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}$) del 2-butanol en función de la presión y temperatura.

p / MPa	T / K		
	293.15	303.15	313.15
0.1	-3.43	-3.11	-2.81
5.0	-3.46	-3.16	-2.88
10.0	-3.52	-3.21	-2.94
15.0	-3.54	-3.25	-2.99
20.0	-3.59	-3.31	-3.06
25.0	-3.63	-3.37	-3.12
30.0	-3.65	-3.39	-3.15
40.0	-3.68	-3.43	-3.19
50.0	-3.71	-3.46	-3.23
60.0	-3.73	-3.49	-3.26
70.0	-3.75	-3.51	-3.29
80.0	-3.77	-3.53	-3.31
90.0	-3.78	-3.54	-3.33
100.0	-3.78	-3.55	-3.35
110.0	-3.79	-3.56	-3.35
120.0	-3.79	-3.56	-3.35
130.0	-3.78	-3.56	-3.35
140.0	-3.77	-3.55	-3.35

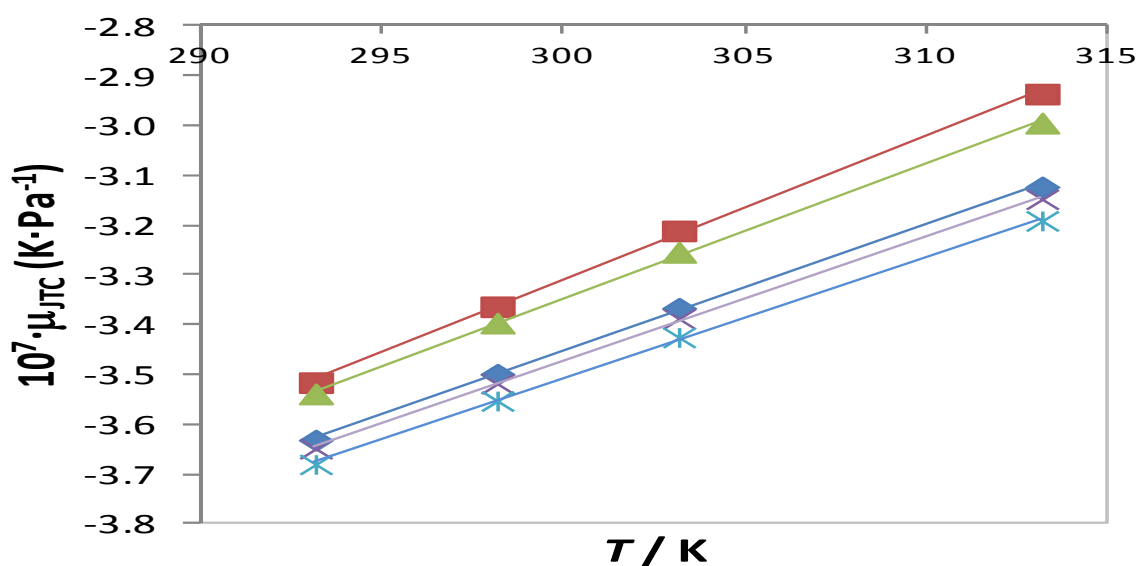


Figura 8.12. Coeficiente Joule-Thomson en función de la temperatura del 2-butanol a (■) 10 MPa, (▲) 20 MPa, (◆) 30 MPa, (×) 40 MPa y (×) 50 MPa.

Tabla 8.14. Lugar geométrico de la curva de inversión Joule-Thomson del 2-butanol obtenido para esta investigación.

p_{JTIC} / MPa	T_{JTIC} / K
10.0	414.77
20.0	421.52
30.0	435.50
40.0	439.14
50.0	443.81
60.0	448.22
70.0	451.89
80.0	456.22
90.0	457.09
100.0	461.19
110.0	468.41
120.0	466.06
130.0	466.06
140.0	469.01

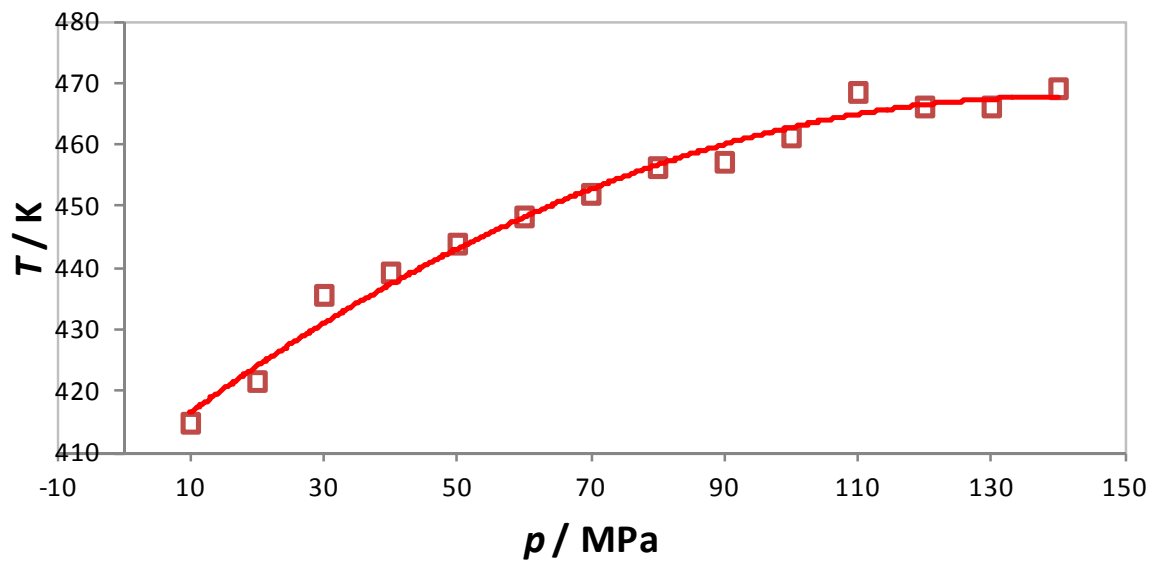


Figura 8.13. Curva de Inversión Joule-Thomson para el 2-butanol obtenida a partir de los datos experimentales de esta investigación.

8.2.7. Biodiesel-1

Tabla 8.15. Coeficiente Joule-Thomson ($10^7 \cdot \mu_{JT} / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}$) del biodiesel-1 en función de la presión y temperatura.

p / MPa	T / K			
	293.15	303.15	313.15	323.15
0.1	-4.41	-4.32	-4.25	-4.11
5.0	-4.44	-4.35	-4.29	-4.15
10.0	-4.46	-4.38	-4.31	-4.18
15.0	-4.47	-4.40	-4.34	-4.21
20.0	-4.50	-4.43	-4.36	-4.24
25.0	-4.51	-4.45	-4.38	-4.27
30.0	-4.52	-4.46	-4.40	-4.28
40.0	-4.55	-4.48	-4.42	-4.31
50.0	-4.56	-4.50	-4.44	-4.33
60.0	-4.58	-4.52	-4.46	-4.35
70.0	-4.58	-4.53	-4.47	-4.37
80.0	-4.59	-4.54	-4.48	-4.38
90.0	-4.59	-4.55	-4.49	-4.39
100.0	-4.60	-4.55	-4.50	-4.39
110.0	-4.60	-4.55	-4.50	-4.40
120.0	-4.61	-4.56	-4.51	-4.40
130.0	-4.60	-4.56	-4.50	-4.40
140.0	-4.60	-4.55	-4.50	-4.39
	333.15	343.15	353.15	
0.1	-3.97	-3.85	-3.74	
5.0	-4.02	-3.89	-3.77	
10.0	-4.05	-3.92	-3.79	
15.0	-4.09	-3.95	-3.82	
20.0	-4.12	-3.98	-3.85	
25.0	-4.16	-4.01	-3.88	
30.0	-4.17	-4.03	-3.89	
40.0	-4.20	-4.06	-3.92	
50.0	-4.23	-4.09	-3.95	
60.0	-4.25	-4.11	-3.97	
70.0	-4.26	-4.12	-3.99	
80.0	-4.27	-4.14	-4.01	
90.0	-4.29	-4.15	-4.02	
100.0	-4.29	-4.16	-4.03	
110.0	-4.30	-4.16	-4.03	
120.0	-4.30	-4.16	-4.03	
130.0	-4.29	-4.15	-4.03	
140.0	-4.29	-4.15	-4.02	

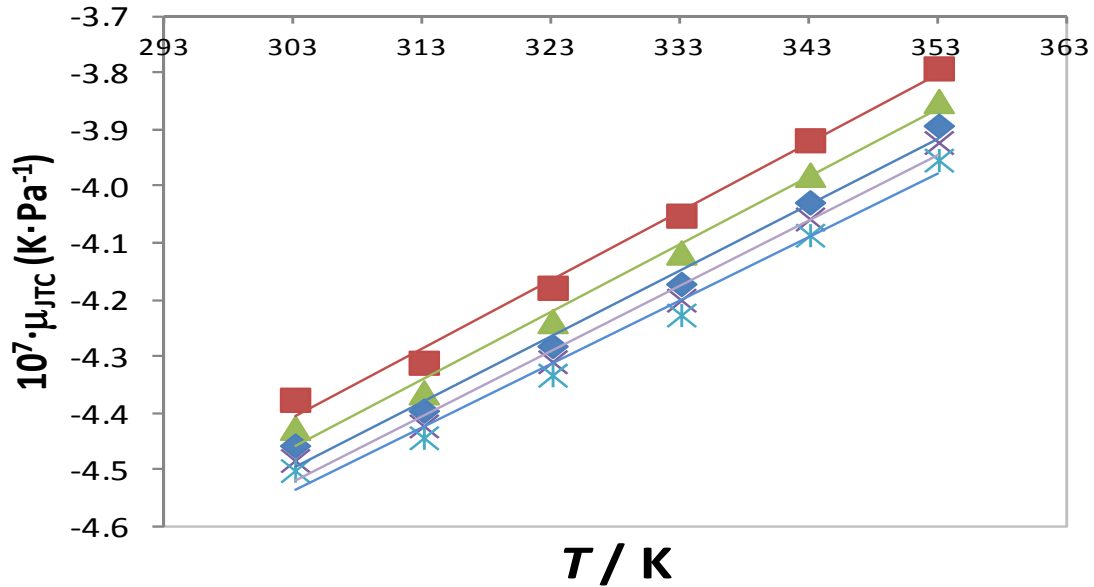


Figura 8.14. Coeficiente Joule-Thomson en función de la temperatura del biodiesel-1 a (■) 10 MPa, (▲) 20 MPa, (◆) 30 MPa, (×) 40 MPa y (✱) 50 MPa.

Tabla 8.16. Lugar geométrico de la curva de inversión Joule-Thomson del Biodiesel-1 obtenido para esta investigación.

p_{JTIC} / MPa	T_{JTIC} / K
10.0	666.21
20.0	678.43
30.0	689.76
40.0	699.35
50.0	710.16
60.0	711.95
70.0	717.14
80.0	726.61
90.0	728.74
100.0	734.60
110.0	734.91
120.0	726.66
130.0	725.15
140.0	725.74

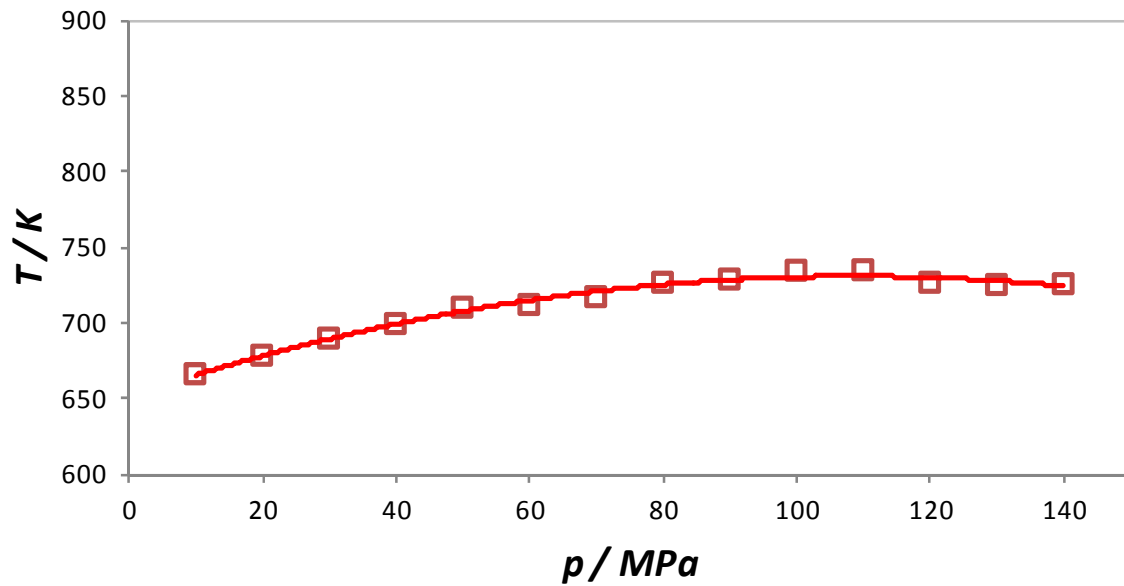


Figura 8.15. Curva de Inversión Joule-Thomson para el Biodiesel-1 obtenida a partir de los datos experimentales de esta investigación.

8.2.8. Biodiesel-2

Tabla 8.17. Coeficiente Joule-Thomson ($10^7 \cdot \mu_{JT} / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}$) del biodiesel-2 en función de la presión y temperatura.

p / MPa	T / K				
	313.15	323.15	333.15	343.15	353.15
5.0	-4.30	-4.17	-4.00	-3.90	-3.81
10.0	-4.40	-4.25	-4.10	-3.99	-3.88
15.0	-4.40	-4.27	-4.12	-4.01	-3.91
20.0	-4.45	-4.29	-4.14	-4.04	-3.94
25.0	-4.48	-4.31	-4.16	-4.07	-3.98
30.0	-4.49	-4.32	-4.17	-4.08	-4.00
40.0	-4.51	-4.35	-4.20	-4.12	-4.04
50.0	-4.53	-4.38	-4.23	-4.15	-4.07
60.0	-4.56	-4.40	-4.25	-4.17	-4.10
70.0	-4.58	-4.42	-4.27	-4.19	-4.12
80.0	-4.58	-4.42	-4.26	-4.20	-4.13
90.0	-4.58	-4.42	-4.26	-4.20	-4.14
100.0	-4.59	-4.43	-4.28	-4.22	-4.16
110.0	-4.61	-4.44	-4.29	-4.23	-4.17
120.0	-4.61	-4.45	-4.30	-4.24	-4.18
130.0	-4.61	-4.45	-4.30	-4.24	-4.18
140.0	-4.61	-4.46	-4.31	-4.24	-4.17

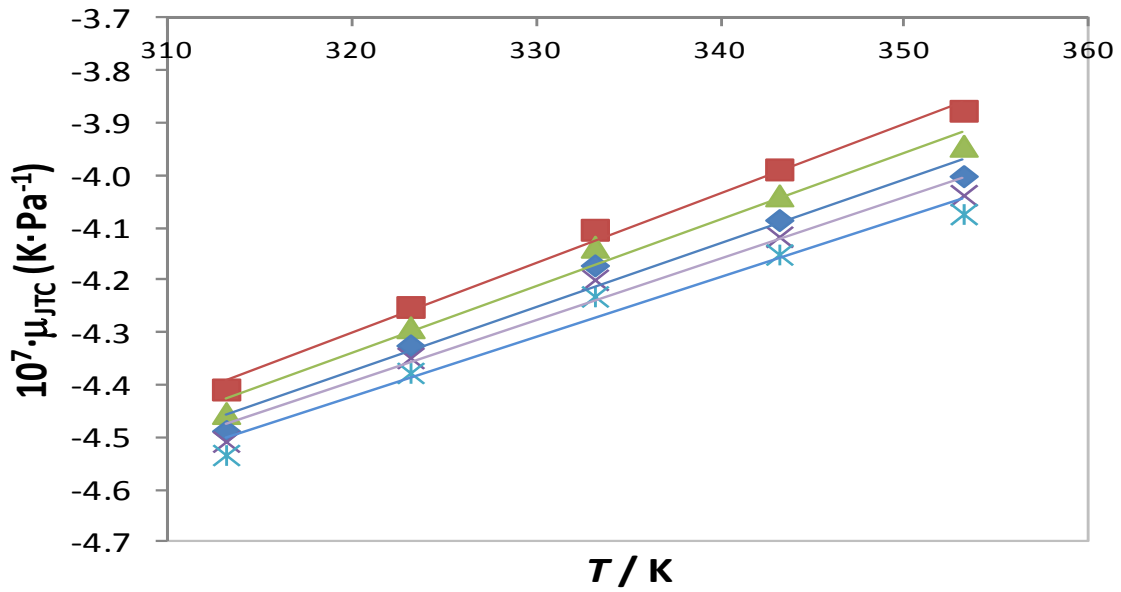


Figura 8.16. Coeficiente Joule-Thomson en función de la temperatura del biodiesel-2 a (■) 10 MPa, (▲) 20 MPa, (◆) 30 MPa, (×) 40 MPa y (✱) 50 MPa.

Tabla 8.18. Lugar geométrico de la curva de inversión Joule-Thomson del Biodiesel-2 obtenido para esta investigación.

p_{JTIC} / MPa	T_{JTIC} / K
10.0	663.97
20.0	682.05
30.0	698.56
40.0	716.59
50.0	727.25
60.0	731.53
70.0	733.39
80.0	746.71
90.0	758.50
100.0	738.38
110.0	732.05
120.0	740.25
130.0	740.25
140.0	729.34

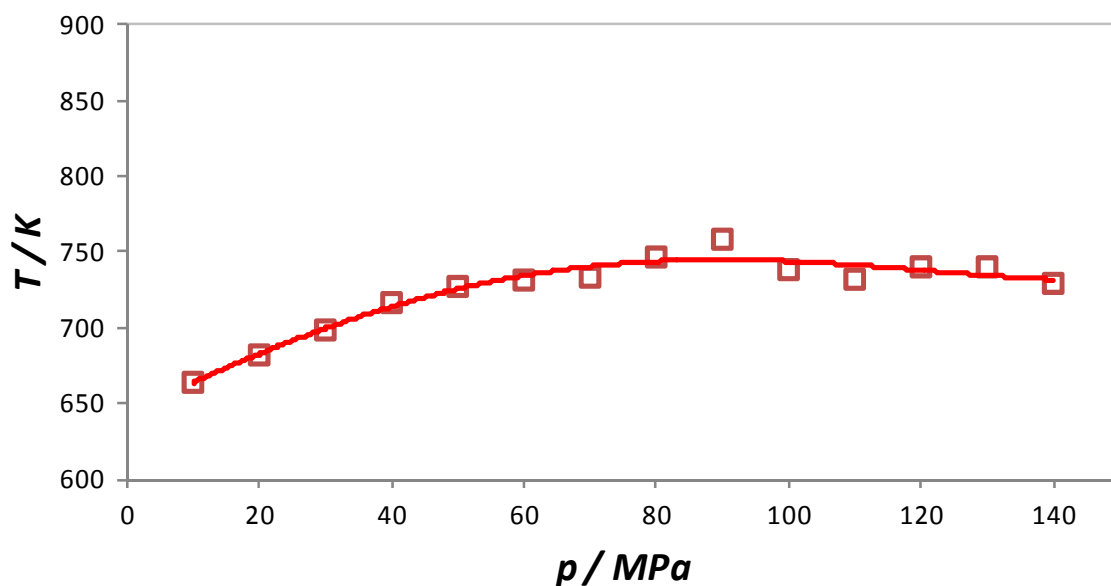


Figura 8.17. Curva de Inversión Joule-Thomson para el Biodiesel-2 obtenida a partir de los datos experimentales de esta investigación.

8.3. Discusión de resultados

En esta investigación se han obtenido los coeficientes de Joule-Thomson de seis compuestos puros y dos mezclas homogéneas, como lo son los biodiesel, a partir de todos los datos experimentales obtenidos en esta tesis en un rango de temperaturas de (293.15 a 353.15) K y hasta 140 MPa de presión.

Dichos coeficientes pueden obtenerse con la ecuación 8.4 conociendo los datos de densidad, de expansión térmica isobárica y de capacidades caloríficas isobáricas las cuales las reportamos en el Capítulo 3, 4, y 7 respectivamente de esta tesis, así como con la temperatura de medida.

Extrapolando linealmente los coeficientes de Joule-Thomson obtenidos, se ha determinado el lugar geométrico (p , T) donde este valor se hace cero para cada isóbara estudiada; es decir, se puede obtener la JTIC para cada uno de los fluidos estudiados.

Aunque en esta investigación sólo se obtiene una parte de dicha curva de inversión para todas de las sustancias estudiadas, podemos asumir que para estos compuestos puros o mezclas homogéneas (como el caso de los biodieseles), dicha curva se extiende a regiones de alta temperatura y presión que no han podido obtenerse experimentalmente. De hecho, las ecuaciones de estado más cuidadosamente desarrolladas no pueden generar curvas de inversión físicamente correctas cuando se extrapola a condiciones tan extremas.

8.4. Referencias bibliográficas

Colina, C. M., Turrens, L. F., Gubbins, K. E., Olivera-Fuentes, C. and Vega, L. F. "Predictions of the Joule-Thomson inversion curve for the n-alkane series and carbon dioxide from the Soft-SAFT equation of state." *Industrial & engineering chemistry research* 41 (2002): 1069-1075.

Edmister, W. C. and Lee, B. I. *Applied hydrocarbon thermodynamics*: Gulf Pub. Co., 1984.

Gunn, R., Chueh, P. and Prausnitz, J. "Inversion temperatures and pressures for cryogenic gases and their mixtures." *Cryogenics* 6 (1966): 324-329.

Khromov, S., *Great Soviet Encyclopedia* New York: Collier Macmillan Publishers, 1979.

Moran, M. J. and Shapiro, H. N. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*: Wiley, 2006.

Perry, R. H. and Green, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*: McGraw-Hill Professional Publishing, 1984.

Roy, B. N. *Fundamentals of Classical and Statistical Thermodynamics*: Wiley, 2002.




CAPÍTULO 9.

CONCLUSIONES


Esta Tesis Doctoral se ha realizado en el marco del proyecto de investigación "Combustibles ambientalmente sostenibles: Caracterización termofísica de mezclas de biocombustibles líquidos y gaseosos con hidrocarburos de referencia convencionales", financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad. ENE2009-14644-C02-01.


El objetivo de este proyecto era el desarrollo de una infraestructura metrológica para el aseguramiento de la calidad de los nuevos biocombustibles. Los datos termodinámicos y termofísicos permiten a través de medidas en la frontera de la exactitud experimental, crear la base para el diseño de los nuevos "blends" biocombustibles en las diferentes fases de su introducción mediante el trinomio medida-correlación- predicción.


Estos datos se han obtenido mediante técnicas experimentales de alta precisión en el Laboratorio de Ingeniería Energética y Fluidomecánica de la Universidad de Valladolid y en el Laboratorio de Termodinámica de Polímeros y Soluciones de la Universidad Blaise Pascal (Clermont-Ferrand, Francia), obteniendo las siguientes conclusiones:


-  Se han determinado experimentalmente las densidades de ocho compuestos puros, seis hidrocarburos: Tolueno, Ciclohexano, 1-Hexeno, Heptano, 2,2,4 Trimetilpentano y 1,2,4 Trimetilbenceno, y dos alcoholes: 1-Butanol y 2-Butanol, así como también se han estudiado seis sistemas binarios hidrocarburo+alcohol. El trabajo se ha completado con dos biodiesel y dos mezclas de los mismos con 1-butanol. El estudio se ha realizado en el intervalo de temperatura de 273.15 a 333.15 K y presiones 0.1 a 140 MPa con una incertidumbre estimada de 0.7 kg/m³. Los resultados experimentales se han correlacionado con la ecuación de Tammann-Tait modificada por Cibulka. A partir de los valores de la densidad de las mezclas se han calculado los correspondientes volúmenes de exceso a diferentes temperaturas y presiones, y ajustado con la ecuación de Redlich-Kister.
-  Se han calculado la expansión térmica isobárica, la compresibilidad isotérmica y las presiones internas de nueve fluidos estudiados, cinco hidrocarburos, dos alcoholes y dos biodiesel, a partir de los datos de densimetría experimentales. Para la obtención de la expansión térmica isobárica a partir de los datos de densidad se ha desarrollado un método basado en la derivación de expresiones polinómicas de la densidad en función de la presión y temperatura, validado con medidas experimentales transitométricas. La desviación máxima entre los valores experimentales y los calculados ha sido de un 6%, mientras para el punto de cruce de las isothermas ha sido de un 4%. La compresibilidad isotérmica y las presiones internas se han derivado de la ecuación de Tammann-Tait.
-  Se ha calibrado una técnica transitométrica, en el laboratorio de Termodinámica de Polímeros y Soluciones de la Universidad Blaise Pascal, para la determinación directa de la expansión térmica isobárica. El rango de temperaturas ha sido de (273.15 a 423.15) K y presiones de hasta 170 MPa. Se


ha realizado el cálculo de la estimación de la incertidumbre de medida, de acuerdo a la guía GUM, obteniendo una incertidumbre de 2%. Se ha seleccionado el tolueno para validar la técnica y se ha determinado experimentalmente la expansión térmica isobárica del 1-butanol y dos biodieseles.


-  Se han obtenido experimentalmente las viscosidades de seis compuestos puros y diez mezclas binarias a presión atmosférica y un intervalo de temperaturas de (273.15 a 373.15) K. La técnica empleada ha sido un viscosímetro Stabinger SVM 3000 y la incertidumbre de medida del 1%. La desviación media de los valores experimentales con respecto a los datos encontrados en la bibliografía ha sido del 2.5%. A partir de estos valores se han estimado las viscosidades a altas presiones con el método de Lucas y con la ecuación híbrida Tait-Litovitz, con una desviación estimada por los autores que no supera el 10%. Estos valores han sido necesarios para realizar las correcciones de la energía disipada por fricción en el calorímetro de flujo con la ley de Poiseuille.

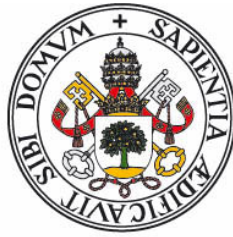
-  Se han determinado experimentalmente las capacidades caloríficas isobáricas de seis compuestos puros, cuatro hidrocarburos: Ciclohexano, 1-Hexeno, 2,2,4 Trimetilpentano y 1,2,4 Trimetilbenceno y dos alcoholes: 1-Butanol y 2-Butanol. A partir de estos compuestos se han preparado seis mezclas binarias de los hidrocarburos con 1-butanol y 2-butanol. El trabajo se ha completado con dos biodiesel y dos mezclas de los mismos con 1-butanol. El estudio se ha realizado a las temperaturas de (293.15 a 353.15) K y presiones de hasta 25 MPa con una incertidumbre estimada de medida de 0.5%. Se han comparado los valores experimentales de los compuestos puros con la literatura, obteniendo una desviación máxima de 3%. A partir de los valores de la capacidad calorífica de las mezclas se han calculado las correspondientes propiedades de exceso a diferentes temperaturas y presiones, para luego ajustarlas con la ecuación de Redlich-Kister.

-  Se han calculado la variación de las capacidades caloríficas isobáricas de los compuestos puros en función de la presión a partir de sus datos volumétricos. Estos valores se han comparado con las determinaciones experimentales, encontrándose una desviación máxima del 6% que aumenta con la presión. La pérdida de información al derivar la ecuación de estado subestima la variación siendo siempre menores los valores experimentales.

-  Se han obtenido los coeficientes de Joule-Thomson a partir de la densidad, el coeficiente de expansión térmico isobárico y la capacidad calorífica isobárica de seis compuestos puros y dos biodiesel en un rango de temperaturas de (293.15 a 353.15) K y hasta 140 MPa de presión. También ha sido posible encontrar una rama de la curva de inversión de Joule-Thomson y ha sido representada en un diagrama p - T para cada uno de los compuestos estudiados.

-  Se han presentado todos los datos medidos directamente, tanto numérica como gráficamente de forma exhaustiva, evaluando la incertidumbre de medida, discutiendo los resultados desde el punto de vista termodinámico y comparándolos cuando ha sido posible con la bibliografía.

-  Finalmente a modo de resumen, se ha aportado con la investigación consignada en la presente memoria, un conocimiento experimental de las funciones termodinámicas de mezclas líquidas multicomponentes para su aplicación a la producción, diseño y utilización de combustibles de nueva generación con componentes renovables.



Universidad de Valladolid

SCHOOL OF INDUSTRIAL ENGINEERS

PhD. THESIS

**“Environmentally sustainable fuels: Thermophysical
characterization of biofuels formulated from biobutanol”**

GERALDINE ARIANNY TORIN OLLARVES

VALLADOLID 2014

“Chemistry is the bridge between the perceived world of substances and the imagined world of atoms...” Peter Atkins

“Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to it, so it doesn't bother you any more...”

Arnold Sommerfeld

ACKNOWLEDGEMENTS

Recent years have evolved a unique important moment in my professional and personal life from a positive point of view: my immersion in the scientific world through the implementation of this original research, the development and the enjoyment of the process. There have been also hard and difficult times for me, but looking back I want to share my joy with you for having this opportunity, taking into account the unconditional support that helped me so much.

I want to express all the gratitude that I feel for all those people who made this work successful. These feelings exceed anything that I can express through these words.

First, I want to express my thanks to my thesis director, Prof. Dr. José Juan Segovia Puras, for guiding me throughout the process and mainly for making all this possible, because without his constant support this work may never have been finished. I want not just to thank him for his availability, patience and dedication, which has allowed my approach to the scientific world, but also I want to thank him for his human qualities and the confidence he gave me from the start.

Similarly, I would like to express my gratitude to Prof. Dr. Jean -Pierre E. Grolier for giving me the opportunity to collaborate with him in his lab and have his support and advice during the different stages of this work. I would also like to thank his accessibility, his unconditional support and advice in the scientific world as well as his human qualities and his higher demand on scientific quality.

I want to express my deepest gratitude to both of them because I have been fortunate. I do not only have two excellent tutors in science but I was able to have their support in all difficult moments that may appear when you live thousands of miles from your home country. I could never thank them enough.

I also want to thank my teachers: Prof. Dr. Miguel Angel Villamañán Olfos, Prof. Dr. María del Carmen González Martín, Dr. César Chamorro, and Dr. Rosa Maria Villamañán Olfos, staff of the Department of Energy Engineering and Fluid Mechanics of the University of Valladolid, for their wise advices, their invaluable help and for their full cooperation in this work, as well as all the interesting discussions during our coffee meetings.

I also want to express my gratitude to the Dr. Séverine A. E. Boyer (University of Poitiers, France), Dr. Mirosław Chorążewski (University of Silesia, Poland), Prof. Dr. Wilhelm Emmerich (Institute of Physical Chemistry, University of Vienna) and Prof. Dr. Stanislaw L. Randzio (Polish Academy of Sciences), for all the support that they gave me during the course of this research .

Additionally I must thank to Angel Gomez, who has guided and supported me not only with technical information, but with everything in his power to help me. Thanks for all the help during these last years.

I want to thank the researchers (now external) who somehow helped me with my research, these are: Dr. Maria Engracia Montagud Mondejar, Dr. David Vega Maza, Dr. María José Pérez Comuñas, Dr. Luis Lugo, Dr. Fernando Aguilar Romero, and Dr. Evelyn Yamal, thanks for all the laughter, for your appreciation and your support.

Also I have to thank all my lab-mates from TERMOCAL: Fernando, Alejandro, Luis Miguel, Manuel and Johnny, for their understanding, patience and support during this time.

I want to thank my friends during my stays outside Spain: Florian, Sandrine, Ricardo, Oleksii, Leila, Cyntich, Yaroslav and Leticia, who have always been there to share experiences and to discuss our results.

Additionally I want to thank my friends from my Master studies: Roberto Hernandez and Felix Mariño who despite the distance, they have always supported me.

I would like to especially thank the Grolier family (Mme Geneviève, Jean -Pierre E. Grolier, Marie Edith et Pierre Stanislas) for being so kind during my stay in Clermont-Ferrand and made me feel like a member of their family.

In a more personal way, I must express my thanks:

To my sister, *Ruth Elizabeth*, because even when unfavorable circumstances appear, she gives me the strength to keep going. Thanks for teaching me that the limit is beyond the sky. To my brother, *Gerardo Alfredo*, whom I deeply admire, particularly because he makes me proud of him every day. It has been wonderful for me to share all these years and all these successes with you by my side. I love you both.

To my father, who always supported me in all my decisions even when that means having to live at many miles away from him.

To my mother, who always gave us (to my siblings and me) all what she could without expecting anything in return. I want you to know that without you, this thesis would not be possible. Thank you very much for all that you do for us.

Finally, I want to thank *Xavier* for all your support and your infinite patience during my long stays while I completed this thesis, thanks for being always positive. I wish I could do more than just dedicate these few words.

In general, I want to thanks to all those people who somehow helped and encouraged me to make this work became reality.

The authors must express their thanks:

To the Spanish Ministry of Science and Innovation for support this work from the project
ENE2009-14644-C02-01.

To Erasmus Mundus Project VECCEU Lot. 19 for its PhD scholarship awarded to
Geraldine Arianny Torín Ollarves.

To the University of Valladolid for its mobility grant with the purpose to get an European
Doctorate which allowed us to stay at the Laboratory of Polymers and Solutions at the
Blaise Pascal University in Clermont-Ferrand, France.

To BioCyL (Biocombustibles de Castilla y León), for provide the biodiesels studied in this
research.

GENERAL INDEX

Chapter 1. Introduction	1
1.1. Introduction.....	3
1.2. European energy policy	4
1.2.1. First generation of biofuel	5
1.2.2. Second generation of biofuels	5
1.3. Objectives of the PhD thesis	6
1.4. Overview of this research	8
1.5. References.....	10
Chapter 2. Experimental determination of density at high pressures	13
2.1. Introduction.....	15
2.1.1. Mechanical oscillation densitometry.....	16
2.2. Working principle	17
2.3. Apparatus description	18
2.3.1. Measurement Cell	19
2.3.2. Thermostatic System	20
2.3.3. Pressure Control System	21
2.3.4. Filling System	21
2.3.5. Vacuum and Cleaning System	22
2.4. Experimental procedure	23
2.5. Densimeter Calibration	24
2.6. Measurement Uncertainty	26
2.7. References.....	29
Chapter 3. Experimental results of densities at high pressures	35
3.1. Introduction.....	37
3.2. Description and properties of fluids.....	38
3.3. Determination of the fluid densities.....	39
3.3.1. Densities of pure components	40
3.3.2. Densities of mixtures.....	43
3.4. Determination of excess molar volumes for the mixtures	48
3.5. Comparison with literature.....	53
3.6. References.....	55

Chapter 4. Determination of derived properties at high pressures	63
4.1. Introduction	65
4.2. Techniques used to determinate derivatives properties	66
4.2.1. Scanning transitiometry	66
4.2.1.1 Working principle	66
4.2.1.2 Apparatus description	67
4.2.1.3 Experimental procedure	71
4.2.1.4 Transitiometer Calibration	75
4.2.1.5 Measurement uncertainty	77
4.2.2. Determination of derived properties from density data	80
4.2.2.1 Isobaric Thermal Expansion	81
4.2.2.2 Isothermal compresibility	82
4.2.2.3 Internal Pressure	83
4.3. Results discussion	83
4.4. References	92
Chapter 5. Experimental determination of viscosity at low pressure and its estimation at high pressures	97
5.1. Introduction	99
5.2. Working principle	100
5.3. Measurement cell	101
5.4. Results discussion	102
5.4.1. Comparison with literature	105
5.5. References	106
Chapter 6. Experimental determination of isobaric heat capacity at high pressures	111
6.1. Introduction	113
6.2. Working principle	117
6.3. Apparatus description	117
6.3.1. Calorimetric Cell	120
6.4. Experimental Procedure	121
6.5. Calibration	123
6.6. Measurement uncertainty	124
6.7. References	127
Chapter 7. Experimental results of isobaric heat capacities at high pressures	131
7.1. Introduction	133
7.2. Experimental determination of isobaric heat capacities	135
7.2.1. Isobaric heat capacities of pure components	135
7.2.1. Isobaric heat capacities of mixtures	138
7.1. Determination of isobaric heat capacities from volumetric data	143
7.2. Comparison with literature	145
7.3. References	146

Chapter 8. Experimental determination of Joule-Thomson coefficient	149
8.1. Introduction	151
8.2. Results discussion	153
8.3. References	156
Chapter 9. Conclusions	157

CHAPTER 1.

INTRODUCTION

1.1	Introduction	3
1.2	European energy policy	4
1.2.1.	First generation of biofuels	5
1.2.2.	Second generation of biofuels	5
1.3	Objectives of the PhD thesis.....	6
1.4	Overview of this research	8
1.5	References	10

1.1 Introduction

Since ancient times humans used fuels such as wood, steam and carbon for survival. However, for thousands of years the knowledge of the oil existence has been considered for the manufacture of torches, waterproofing of fabrics and other uses, and it is not until the Industrial Revolution where its true exploitation occurs. These happened at the end of the seventeenth century because at that time comes a search for new economical fuels for the society. In this time of changes, the chemical industry transforms the oil to create new products as gasoline, gas and diesel, among other products.

Also enhanced by the existence of fuel coming from the oil, new inventions begin to appear, improving the human quality life. Inside these revolutionary inventions, it can be found the internal combustion engines operating with gasoline and the diesel engine (which will gradually replace the machines that used coal), the airplane and the automobile, and the related marketing. That is why the massive use of oil and its derivatives had a huge economic and political implication. These prompted the push for the great nations to expand their commercial and political interests over other countries where there was oil, creating a link between the burning oil and land, and sea and air transports that spread to the worldwide.

The low price of oil has led developed and developing countries to become strongly dependent on this important resource. However, the consumption of oil, coal and natural gas are one of the causes of greenhouse effect which produces the global warming of the earth.

A study made by Baumert and Herzog (Baumert and Herzog 2005) shows that in 2004, road transport was responsible for issuing 10% of total emissions of greenhouse gases in the world. Today it is one of the major contributors to climate change. According to an official report of the European Union Commission, in 2006 the estimated percentage of emissions from road transport was 21% of the greenhouse gases, only in the European Union (EU).




Based on these facts, the EU has been developing for decades some of the strictest environmental standards in the world. Currently its main priorities are to protect species and to promote the efficient use of natural resources, including biofuels and biomass (European Union 1995-2012).

Biomass was previously used as a fuel at the beginning of the nineteenth century, currently it holds only a small share of the total global energy supply. This should increase in a controlled manner to provide an alternative energy to fossil fuels, non using more biomass for energy than for other needs (Favin 2008).

1.2 European energy policy

An important element in European energy policy since 2006 has been to study how to manage its overdependence on imported oil and gas. Also, it is to develop a coherent approach taking into account the impact on the economic, environmental and social fields, on how to reduce progressively this dependency.

To gradually reduce the dependence on oil as a major energy support, the EU established an action plan for biomass setting out a strategy for biofuels with three important objectives:

-  Promote greater use of biofuels in the EU and developing countries and ensure that their use and production are generally positive for the environment.
-  Prepare a large-scale use of biofuels by improving their competitiveness in terms of costs through the optimization of specialized commodity crops and "second generation" biofuels research to support its introduction in the market.
-  Explore opportunities for developing countries - including those affected by the reform of the EU sugar – for the production of biofuels from raw materials, and defining the potential role of the EU to support the development of their sustainable production.

Based on this, the EU has established that biofuels made from biomass are a direct substitute for fossil fuels and can be easily integrated into fuel supply systems (Communication from the Commission 2006).

That is why the use of biofuels in the European Union has experimented a dramatic growth in recent years, from 2.4 million tons in 2004 to 12 million in 2009, representing a growth of 400% (EurObserv'ER 2010). It is expected that the development of biofuels from renewable resources is critical to the sustainability of the global economy and in this way slows the global climate change (Cheng and Timilsina 2011).

It should be noted that the production of biofuels from suitable raw materials can also generate economic and environmental benefits in developing countries, create jobs and open up potential export markets (Comunicación de la Comisión 2006). According to Harvey and Meylemans (Harvey and Meylemans 2011), a variety of techniques, including fermentation, chemical hydrolysis, hydrotreating, and Fischer-Tropsch catalysts have been developed for the conversion of biomass to fuels. Such techniques for converting biomass can form two groups of technologies: the first and second generations.

The material used for the production of the biofuel can be classified into three basic categories: sugar and starch, vegetable oils, and lignocellulose. The first two (sugar and starch, and vegetable oils) are easy to get through and require little processing to their

conversion into biofuels. There are the raw materials used by the technology of first generation. While, the lignocellulose is the one used in second-generation technology.

1.2.1. First generation of biofuels

First generation technologies include transesterification of oil crops, starch crops and sugar fermentation for the production of biofuels, such as bioethanol. Also includes anaerobic fermentation of organic waste to generate biogas and the combustion of organic materials for the recovery of heat and power (or combined systems) to produce heat and electricity.






Currently there are large quantities of bioethanol and biodiesel produced as biofuels to partially replace gasoline and diesel respectively, in the transport industry worldwide. However, these biofuels represent a small portion (<4%) of the total fuel consumption.

Recently, the bioethanol and biodiesel attracted much attention due the use of food crops as feedstock, e.g. the first is produced mainly from sugarcane and corn, and the second from crops and vegetable oils (Cheng and Timilsina 2011). Therefore it is not possible to greatly increase the production of biofuels using current technologies. This makes it crucial to investigate advanced technologies capable of producing biofuels from a wide range of raw materials and having no harmful impact on the environment.

1.2.2. Second generation of biofuels

This technology refers the conversion of the raw material into a second generation biofuels through two main pathways. The first way is to break down lignocellulose through a variety of physical, chemical and enzymatic steps until obtaining sugar fermented and in this manner create the fuel. The second involves thermochemical processes using biomass gasification and Fischer-Tropsch process for synthetic biodiesel.

These second-generation fuels are a very effective alternative to replace fossil fuels as they have advantages over those of the first generation. These advantages are:

-  A lower level of environmental impact.
-  Higher performance in fuel or energy per hectare because it is possible to use the total biomass.
-  The potential stock of a wide range of raw materials, including particular waste such as straw or wood.
-  The ability to "design" synthetic fuels to optimize their energy efficiency.
-  Low harmful industrial emissions.

Second generation technologies offer higher performance because the raw materials can take full advantage of not only cellulose, sugar, starch or oil found in the biomass. A matter of fact it is possible to use more of the existing crop, maximizing the yield per hectare while minimizing the need to expand cultivated surfaces or using food crops to produce biofuels.

Unlike conventional biofuels, the production of second generation biofuels based on lignocellulose offers the option to use those parts of specific plants or crops that have no value for human consumption. In this way it is possible on one side to take advantage of products or wastes for the production of biofuels, while on the other side to exploit a vast range of raw materials providing greater possibility to develop positive farming and more efficient conversion methods.

However, the term "second generation biofuels" is a comprehensive concept that encompasses a wide variety of fuels and technologies with a large number of variants. If it is taken as a key criterion exploiting the complete plant for the manufacture of liquid biofuel, the spectrum of the types of biofuel includes ethanol made from lignocellulosic to synthetic fuels and biodiesel produced by synthetic technologies.

In addition biofuel processing also produces wastes. Some of these wastes such as lignin can be burned to generate energy as electricity or heat, others such as water coming from the fermentation require a specific treatment in order to recover valuable constituents or to reduce the toxicity.

1.3 Objectives of the PhD thesis

As we already mentioned, second generation biofuels are able to use lands unsuitable for food crop production and to provide more efficient engineering processes. This can be considered as environmentally sustainable fuel production through a wide range of renewable raw materials, generating a non harmful impact on the environment.

The lignocellulosic ethanol seems to be the product leader among second-generation biofuels, but it is not the only one. Besides synthetic biodiesel, the methanol, octanol and bio-butanol are considered also as second generation biofuels.

A recent study about bio-butanol has been shown to have the potential to play an important role in a sustainable manner because it can be produced from a variety of waste biomass. According to Szwaja and Naber (Szwaja and Naber 2010), butanol can directly replace gasoline, either as a pure fuel or a blender, thanks to similar thermophysical properties with it. Due to its non-corrosive nature and its immiscibility with conventional fossil fuel, as mentioned by Cheng (Cheng 2009), the bio -butanol has many advantages which are:

1. – It contains 25% more calorific power than ethanol because it has four carbon atoms compared to two from ethanol.

2. - It can be produced biologically from materials like corn, grasses, leaves and crop residues.
3. - It is safer to handle because its vapor pressure is lower compared with gasoline and ethanol.
4. - Can be used in existing engines in the pure form or mixed in any ratio with gasoline without necessary modifications to the engine, while ethanol can be blended up to 85% only.
5. - Can be transported via existing pipelines due to its low corrosion properties and its lower miscibility with water.
6. - This is a green fuel, without the production of SO_x, NO_x or carbon monoxide (CO) when is burned in internal combustion engines.

Based on these facts, it is clearly shown that butanol is a better alternative than ethanol as a biofuel because of its thermophysical properties. According to Harvey and Meylemans (Harvey and Meylemans 2011), the butanol can also be blended with significant amounts of conventional diesel. Several authors (Miers et al. 2008, Rakopoulos et al. 2010, Tornatore et al. 2011, Valentino et al. 2012) agree that this "blend" consisting of butanol/diesel, forms a challenging and promising biofuel for use in engines calibrated to conventional diesel. However, if butanol is wanted to be used as an alternative fuel, either pure or mixed, it is necessary to know its thermodynamic behavior at the entire conditions inside an engine.

Today, there are models that cover a wide range of compositions, temperatures and pressures capable of predicting properties as primary and secondary phase equilibrium, i.e. enthalpy, heat capacity, etc. However, there is still a great need for reliable predictions. That is why experimental data are needed to be accurate, reliable, and thermodynamically consistent in order to provide guidance for future developments (Hendriks et al. 2010).

From a global point of view, the objectives of this PhD Thesis focus on thermophysical characterization of environmentally sustainable biofuels with mixtures of conventional reference hydrocarbons and biodiesels by several experimental techniques. This will permit to have directly or indirectly all thermodynamic properties of the fluids, such as basic data for the design of devices (e.g. like the design of new engine injectors for automobiles) and for the development of products with low environmental impact.

To be more specific, to correlate and model properties in order to predict more complex mixtures behavior in practical conditions of use, the objectives of the present investigation in order to characterize the thermodynamic behavior of the fuel 'blends' are:

1. Determine experimentally the density, ρ , and the excess volume, V_m^E , of the pure components and of binary mixtures of interest for the development of biofuels, in order





to take into account the problems of flow measurement for accurately estimate consumption and behavior of the fluids during the phases of production, transport and use.

2. Get analytically and/or experimentally the derived properties from the density at high pressures over a wide temperature range to set the isobaric thermal expansion, the isothermal compressibility of the fluids, and the interaction of molecules through its internal pressure.
3. Evaluate the viscosity of the pure compounds and binary mixtures at ambient pressure and estimate it at high pressures, for characterization flow of these fluids.
4. Determine the heat capacities of binary mixtures of interest for formulating biofuels.
5. Demonstrate that the Joule-Thomson coefficients of these fluids can be obtained with the properties determined in this investigation.

1.4 Overview of this research

As environmentally sustainable fuels, we chose to evaluate within the family of alcohols, the bio-butanol. However, there are several butanol's isomers, and those have different physical properties due to their different structures. So, we based our selection on the limited solubility in water and in the possibility to use them alone or as oxygenated additives for the formulation of new biofuels (Vogel and Wei 2012). Based in this, we selected 1-butanol and 2-butanol as an oxygenate components of our bio-fuel.

Additionally, the reference hydrocarbons elected was one of each representative group that constitute a gasoline. These are:

-  Paraffin: Iso-octane
-  Cycloparaffin: Cyclohexane
-  Olefin: 1-Hexene
-  Aromatic: 1,2,4 Trimethyl-benzene

On the other hand, it should be noted that according to the European Parliament and Council of the European Union (European Parliament and council of the European Union 2009), commercial biodiesel generally reduces the total emission of carbon dioxide by about 60-80% compared with conventional fossil diesel. This information, wake up in us an undeniable interest to know the behavior of some biodiesels from first generation technology. For this reason, in this research it was decided to study two samples provided by BioCyL from wasted vegetable oils, which according to the features given by its manufacturer, possess antioxidant additives, but does not have additives for Cold Filter Plugging Point (CFPP).

This leads us to the determination of the density and derived properties, viscosity, isobaric heat capacity and the Joule-Thomson coefficient of several components and the admixtures mentioned above, to obtain all the thermodynamic information necessary to use these fluids in required processes. Consequently, the thesis presented hereafter is structured into nine chapters, each one focuses on a specific part of the research.

In this chapter, we briefly introduce a historical review on the development of biofuels over time, a review of the current European scene and the existing interest in second generation biofuels, focusing on bio-butanol as oxygenated additive for reformulated automotive fuels.

A technical and methodological vibrating tube densimeter used to measure densities in a wide range of temperatures and pressures is described in Chapter 2. Here we explain in detail the process of automation, as well as the calibration performed to obtain an acceptable uncertainty for measuring these thermophysical properties.

Density measurements carried out on the pure components and their admixtures referred to this research have been tabulated and plotted in Chapter 3. Also are the excess molar volumes of mixtures and the corresponding discussion of the results.

The following chapter presents the results obtained for the derived properties from the density, i.e. the isobaric thermal expansion, the isothermal compressibility and the internal pressure of the different pure components and the related discussion. This chapter is divided according to each one of the derived properties mentioned above. For the evaluation of isobaric thermal expansion, it has been measured by transitiometry and in this section we also include a description of this technique.

Chapter 5 presents the viscosity measurements performed by commercial equipment (Anton Paar Stabinger SV 3000) in a wide temperature range at ambient pressure. Also is described its principle of operation and the methodology used for estimating viscosities at high pressures which are needed to correct the isobaric heat capacities.

The next chapter presents a detailed technical and methodological description of the flow calorimeter designed to measure isobaric heat capacities in a wide range of temperatures and pressures. Here, we describe also the calibration method and the procedure used to get the measurement uncertainty.

The measurements of the molar isobaric heat capacities are presented in tabular form and graphically in Chapter 7. Excess molar isobaric heat capacities are calculated and adjusted to their corresponding correlation equations, according the results obtained before.

In the eighth chapter we present a brief introduction of the Joule-Thomson coefficient, the importance of knowing the behavior for engineering purposes and how to determine this thermodynamic coefficient of the pure components and biodiesels studied.

Finally, we present the final conclusions of this thesis in Chapter 9.

1.5 References

- Baumert, K. A. and Herzog, T. P., J. *Navigating the Numbers: Greenhouse gas data and international Policy*. Washington, USA: World Resources Institute. , 2005. <http://www.wri.org/publication/navigating-the-numbers> (accessed 14th September, 2011).
- Communication from the Commission. *EU Strategy for Biofuels*, 2006. Vol. 34 final.
- Comunicación de la Comisión. *Estrategia de la UE para los biocarburantes*, 2006. Vol. 34 final.
- Cheng, J. *Biomass to renewable energy processes*. Florida: CRC Press, 2009.
- Cheng, J. J. and Timilsina, G. R. "Status and barriers of advanced biofuel technologies: A review." *Renewable Energy* 36, no. 12 (2011): 3541-3549.
- EurObserv'ER. "Baromètre biocarburants." *Systèmes Solaires, le journal des énergies renouvelables* 198 (2010): 72-96.
- European Parliament and council of the European Union. "Directive 2009/28/EC of the European parliament and of the council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC." *Official Journal of the European Union. English edition*. L140, no. 16 (2009).
- European Union, "Environment: Protect and improve the planet" http://europa.eu/pol/env/index_es.htm (accessed 21th September, 2012).
- Favin, C., "Time to move to a Second Generation of Biofuels", Worldwatch Institute <http://www.worldwatch.org/node/5616> (accessed 23th May, 2010).
- Harvey, B. G. and Meylemans, H. A. "The role of butanol in the development of sustainable fuel technologies." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86, no. 1 (2011): 2-9.
- Hendriks, E., Kontogeorgis, G. M., Dohrn, R., De Hemptinne, J.-C., Economou, I. G., Fele Z' ilnik, L. and Vesovic, V. "Industrial Requirements for Thermodynamics and Transport Properties." *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, (2010): 11131 - 11141.

- Miers, S. A., Carlson, R. W., McConnell, S. S., Ng, H. K., Wallner, T. and LeFeber Esper, J. "Drive Cycle Analysis of Butanol/Diesel Blends in a Light-Duty Vehicle." In *Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting*, edited by SAE Technical Paper. Chicago, Illinois, United States 2008.
- Rakopoulos, D. C., Rakopoulos, C. D., Giakoumis, E. G., Dimaratos, A. M. and Kyritsis, D. C. "Effects of butanol-diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed DI diesel engine." *Energy Conversion and Management* 51, no. 10 (2010): 1989-1997.
- Szwaja, S. and Naber, J. D. "Combustion of n-butanol in a spark-ignition IC engine." *Fuel* 89, no. 7 (2010): 1573-1582.
- Tornatore, C., Marchitto, L., Mazzei, A., Valentino, G., Corcione, F. E. and Merola, S. S. "Effect of Butanol blend on in-cylinder combustion process part 2: Compression ignition engine." In *Journal of KONES Powertrain and Transport*, 18, 473-483. Kraków, Poland, 2011.
- Valentino, G., Corcione, F. E. and Iannuzzi, S. E. "Effects of gasoline-diesel and n-butanol-diesel blends on performance and emissions of an automotive direct-injection diesel engine." *International Journal of Engine Research* 13, no. 3 (2012): 199-215.

CHAPTER 2.

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF DENSITY AT HIGH PRESSURE

2.1	Introduction	15
2.1.1	Mechanical oscillation densitometry.....	16
2.2	Working principle.....	17
2.3	Apparatus description	18
2.3.1	Measurement Cell	19
2.3.2	Thermostatic System	20
2.3.3	Pressure Control System	21
2.3.4	Filling System	21
2.3.5	Vacuum and Cleaning System	22
2.4	Experimental procedure.....	23
2.5	Densimeter Calibration.....	24
2.6	Measurement Uncertainty	26
2.7	References	29

2.1 Introduction

The knowledge of the thermodynamic properties of fluids is transcendental for the advancement of science and for the use of these fluids in industry. When two or more non-reactive liquids are mixed, it originates changes in the physical properties of the pure components that can affect the thermodynamic characteristics of the system then formed. This is the special case of density which it is one of the most important physical properties used to characterize thermodynamically a fluid, being there a determining factor for the calculation of other derived physical variables (Alaoui 2011).

The density knowledge of pure fluids and blends have a great significance for the design of equipment in chemical process and for optimizing the majority of processes (Döhrn and Pfohl 2002, Case et al. 2004, Case et al. 2005, Case et al. 2007, Wakeham et al. 2007). One example of the importance of knowing the density at different pressure and temperature conditions is that this knowledge allows to design a rectification tower height, to optimize the operating and distribution conditions of petroleum products, to calculate properties such as solubility and viscosity, to develop predictive models that consider various physical properties and to determine the solvent ability of a fluid.

In a similar way, the knowledge of the density is essential in the development of theoretical models to understand and predict the thermodynamic behavior of fluids. Also, it may provide information about the transformations at the microscopic level of the pure components or their mixtures. However, it does not exist a generalized theory for the thermodynamic properties of complex fluid mixtures, most of the studies have to be carried out experimentally (Palavra et al. 2007). This implies the need for a systematic and careful selection of the mixtures well characterized by experimental results. Also, this allows a further improvement of the understanding of the thermodynamic behavior of fluids, leading then to the development of predictive quantitative methods.

Literature provides numerous publications that describe different experimental methods for determining densities. This allows to establish a taxonomy based on two families of techniques that measure this property, direct and indirect methods.

Direct methods are those which measure the volume occupied by a well known amount of fluid, compared with the volume occupied by the amount of unknown liquid. These measures can be performed along different experimental techniques as *pycnometry*, *float densimetry* and *hydrostatic balance*. These are techniques very precises but also very demanding in terms of calculations to get the property, while requiring a strict control of temperature and degassing of the products (Grigor and Steele 1966, Barman and Rahim 1977, Lau et al. 1997, Westwood and Kabadi 2003).

On the other hand, *indirect methods* are those where the equipments link properties of fluids with density and require reference standards liquids for calibration. They are very precise techniques. These include *refractometers* and *mechanical oscillation*

densimeters, which are accurate and rapid methods for the determination of densities (Wagner et al. 2003, Wagner and Kleinrahm 2004).

With respect to the determination of densities at high pressure, there are several experimental methods (Wagner et al. 2003, Palavra et al. 2007). As examples we can mentioned the pycnometers (particularly hydrometers) or the variable-volume cells densimeters. In the literature there is also a large number of publications presenting adaptations of different methods at constant volume for density measurements at high pressure. Among them are those using the technique of mechanical oscillation densitometry (Matsuo and Van Hook 1984, Crovetto and Wood 1991, Majer et al. 1991, Morrison and Ward 1991, Defibaugh and Morrison 1992, Ström and Grén 1993, Galicia-Luna et al. 1994, Niesen et al. 1994, Defibaugh and Moldover 1997, Nakamura et al. 1997, Ulbig et al. 1997, Boned et al. 1998, Crespo Colin et al. 1999, Lee et al. 1999, Ihmels and Gmehling 2001).

2.1.1 Mechanical oscillation densitometry

The mechanical oscillation densitometry is currently the most widely used technique for density measurements. The general operating principle of this technique is described in the work of Picker et. al. (Picker et al. 1974), Defibaugh and Moldover (Defibaugh and Moldover 1997), Galicia-Luna *et al.* (Galicia-Luna *et al.* 1994), Morrison y Ward (Morrison and Ward 1991), Sousa *et al.* (Sousa *et al.* 1992), Ström y Grén (Ström and Grén 1993), Holcomb y Outcalt (Holcomb and Outcalt 1998), Bouchot y Richon (Bouchot and Richon 2001), among others. It is based on the resonance frequency measurement of a electronically excited mechanical oscillator which contain inside itself the fluid whose density is desired to know.

A mechanical oscillation of U-shaped tube densimeter (vibrating tube densimeter) is described and used in this work. This is one of the most accurate method for determining $\rho(p, T, x)$ data. The densimeter used in this work offers multiple advantages including: small sample volume required, wide operating range of temperatures and pressures, high accuracy measurement, easy operation, fast measurements, digital display and low maintenance period.

The procedure for obtaining $\rho(p, T, x)$ data has been automated earlier in other studies for a wide range of temperatures and pressures (Fandiño Torres 2009, Vega Maza 2009, Aguilar Romero 2010). The use of this automation allows to modify and control the conditions of the experiment while performing data acquisition with a minimal manual intervention. This permits a significant reduction in measurement time, a greater repeatability and a maximum number of measurements timewise, avoiding as much as possible the risk of error into the measurement, increasing in this way the accuracy.

In recent years, several working groups have published descriptions and references of automatic systems based on vibrating tube densimeters (Marriott et al. 1999, Ihmels et

al. 2000, Troncoso et al. 2003, García et al. 2004, Hnědkovský and Cibulka 2004, Outcalt and McLinden 2007, Segovia et al. 2009).

For this purpose, we used a vibrating tube densimeter which can measure $\rho(p, T, x)$ for compressed fluids in a wide temperature range (273.15 to 413.15) K and pressures (0.1 to 140) MPa. The accurate measurement is made in a range of densities from (0 to 3) $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ with a resolution of $10^{-5} \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The apparatus was calibrated using the method of Lagourette (Lagourette et al. 1992) using water, vacuum and dodecane (at high temperatures) as reference standards.

The uncertainty in the experimental measurement of the density has been calculated following the document EA-4/02 recognized by major institutions as a reference for calculating uncertainties (European Cooperation for accreditation 1999), obtaining a value of $0.7 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. This technique has achieved accurate density measurements of pure components and their mixtures, which is one of the objective of this work.

The present chapter describes the operating principle of a vibrating tube densimeter. Subsequently we describe the entire densitometric technique used in this work. We study the calibration method of the densimeter and the uncertainties calculation. Finally, we indicate the references used.

2.2 Working principle

The vibrating tube densimeter is a relatively rapid and accurate technique based on electronically resonant frequency of a U-shaped tube filled with one liquid whose density, ρ , is to be determined.

The heart of the system is a commercial Anton Paar DMA HPM vibrating-tube densimeter. Within the DMA HPM module is the oscillator U-shaped tube carrying two coupled coils for creating its mechanical vibrations. The external mechanical system comes into resonance with its natural frequency, so in this way, the amplitude of oscillation is not buffered by any dissipative process. The oscillator frequency depends only on the fraction of volume of liquid that is in the vibrating part of the tube. Since this volume in the tube is always the same, it is unnecessary make additional volumetric measurements.

The period of the vibrating tube, τ , was measured by an mPDS 2000V3 evaluation unit. The vibration is transmitted to the cell through a metal foil attached to the tube and this oscillation is perpendicular to the plane defined by the tube. Through its own processing unit, this module interprets any output signal from the measuring cell to reproduce the value of the period of oscillation of the tube containing the sample in digital form.

A simplified form to know what happens can be considering a detailed study of the oscillation tube as a simple harmonic motion. Taking into account this type of motion and considering that all the physical constants of the equipment can be grouped in

function of the density and the tube vibration period (which is directly measured by DMA 60 module), the mathematical equation relating density, ρ , to period of vibration, τ , is:

$$\rho(T, p) = A(T, p)\tau^2(T, p) - B(T, p) \quad (2.1)$$

Consequently, the determination of the density of a liquid from the period of resonance is easily done by knowing the parameters A and B. This is why it is necessary to calibrate the densimeter. This calibration consists in measuring the period of vibration of two fluids having well known densities, at several temperatures and pressures.

Denoting fluids as 1 and 2, we obtain this equations system:

$$\begin{cases} \rho_1 = A\tau_1^2 - B \\ \rho_2 = A\tau_2^2 - B \end{cases} \quad (2.2)$$

Solving this system created for A and B we obtain the following expressions:

$$A = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\tau_1^2 - \tau_2^2} \quad B = A\tau_2^2 - \rho_2 \quad (2.3)$$

With values calculated of A and B and equation 2.1, we can determine the density of any pure fluid or mixture of interest, under the same conditions of temperature, T , and pressure p , for which the constants A and B have been obtained. The reliability of the calibration resides in the right choice of fluids 1 and 2.

For the present work, densitometric measurements were performed in a temperature range of (273.15 to 413.15) K, and pressures up to 140 MPa. Therefore, the reference materials most suitable for this calibration were water, to temperatures below its boiling point, dodecane for temperatures above 373.15 K at low pressures, and vacuum over the entire range of temperatures.

2.3 Apparatus description

The measuring cell of a vibrating tube densimeter is the fundamental part of an assembly that is what we call pVT equipment. There is also a peripheral structure that allows the cell filling and cleaning, control and measurement of pressure and temperature. The current configuration of the vibrating-tube densimeter, the operating range of the DMA HPM module works in a range of (0 to 3000) $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ and it was limited by the peripherals to a temperature range (273.15 to 428.15) K and pressures up to 140 MPa. In figure 2.1, the experimental assembly is presented.

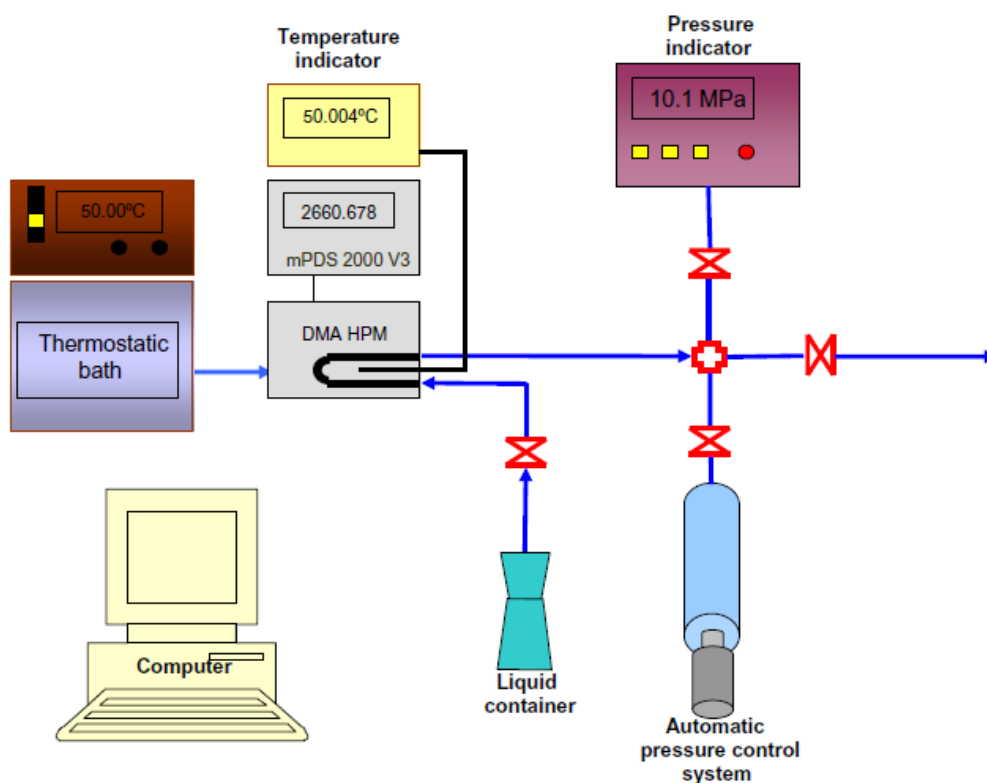


Figure 2.1. Scheme of the densimetry apparatus.

Except for the filling and cleaning procedure of equipment, the entire control system (temperature, pressure, period) and data acquisition is done by computer with a program developed in Agilent VEE language.

2.3.1 Measurement Cell

The HPM DMA module consists in two units, one mechanical and other electronics. In the mechanical unit exist an oscillator U-shape, make it of Hastelloy C-276. This tube is arranged in the center of a double wall cylinder. This is the cell of the densimeter. The space between the oscillator and the cylinder wall is filled with a high thermal conductivity and low density gas for not cause damping of oscillations. This facilitates the thermal equilibrium with the liquid from a thermostat that flows around the cylinder containing the sample through the double wall. The electronic unit is connected by coaxial cables to the measuring cell. These cables provides the electronic excitation to the oscillator through two coils and an electronic circuit that maintains constant amplitude. Through its own processing unit, this module interprets any output signal from the measuring cell to reproduce the value of the oscillation period of the tube containing the sample under study. The mPDS 2000V3 evaluation unit (frequency-meter) measured the tube vibration period τ , with an uncertainty of $1 \cdot 10^{-6} \mu\text{s}$, being the periods around $2.6 \cdot \mu\text{s}$. A photography of those parts can be seen in Figure 2.2.

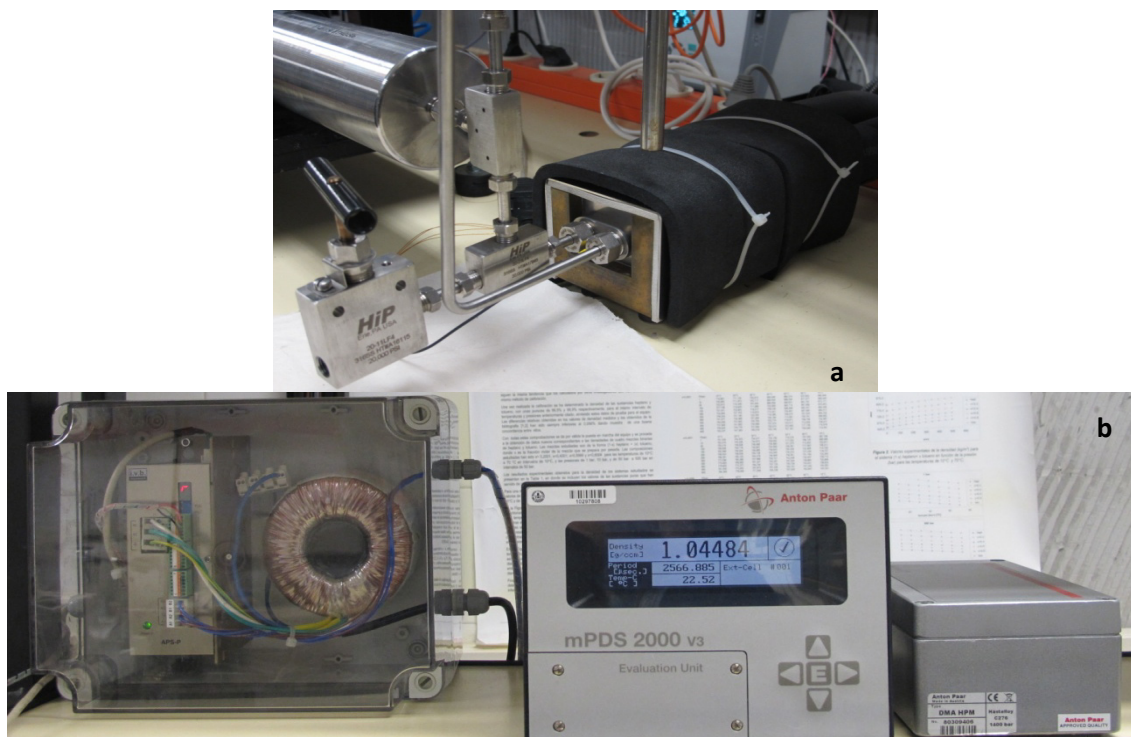


Figure 2.2 DMA HPM module composed of a) the U-shaped tube vibrant b) the electronic part with the mPDS 2000V3 evaluation unit.

2.3.2 Thermostatic System



Figure 2.3 Pt 100 Thermometer. Inside the DMA HPM module.

The temperature of the vibrating tube, was controlled by a external regulated bath Julabo F25-HE working in a temperature range of (248.15 to 473.15) K, a stability of ± 0.01 K and a resolution of 0.01 K. Such equipment thermostated the measuring cell by a circulating silicone fluid on the liner of its. Silicone tubes are protected by circuit thermal insulating foam. The control system is proper to the bath and it is used a Pt100 control temperature sensor inserted in a cavity of the DMA HPM unit. This probe has been calibrated in TERMOCAL, which is a laboratory accredited on temperature, compared with two PRT25 Ω calibrated probes obtaining an uncertainty in temperature measurement to 0.02 K ($k = 2$).

2.3.3 Pressure Control System

To pressurize the system line we use an automatic pressure generator HiP 68-5.75-15. The pressure generator is driven by a stepper motor type ACP+D 6530-R211 where the carrier fluid in the hydraulic circuit is the same as the unknown density fluid. The pressure generator is shown in Figure 2.4.



Figure 2.4 Automatic pressure generator with the stepper motor.

The pressure sensor of this system is a Druck DPI 104 sensor which is a digital microprocessor controller manometer. This manometer works with a resolution of 0.1 MPa along its measuring range of (0.1 to 140) MPa and it is connected directly to a computer for data acquisition. The sensor was calibrated with an uncertainty of $\pm 0.02\%$ ($k = 2$) in the laboratory and it is traceable to national spanish standards.

All necessary pipes for the circuit used at high pressure are HiP $\frac{1}{4}$ " nominal diameter. The valves are all high pressure needle HiP with tube connections $\frac{1}{4}$ ".

2.3.4 Filling System

Filling takes place by suction under vacuum pressure in the circuit, compared to atmospheric pressure in the sample. It uses a high pressure needle valve HiP with pipe section HiP $\frac{1}{4}$ " and a Pyrex funnel, as shows in Figure 2.5. This tube is screwed to the valve at one end while the funnel is adapted at the other end through a Teflon tube section.



Figure 2.5 Filling system with DRUCK DPI 104 pressure sensor.

2.3.5 Vacuum and Cleaning System

A needle valve HiP allows to isolate and connect the circuit pressure to a vacuum line. This includes a vacuum gauge Thermovac Leybold Vakuum, a liquid nitrogen cold trap and a rotary pump Leybold Vacuum Trivac (Figure 2.6). The system achieves a typical vacuum of 2.4 Pa. There are two additional valves in the rotary pump: one can isolate the cold trap of the vacuum tube and the measuring circuit, while the second provides insulation vacuum gauge with respect to the vacuum line. It thus prevents contamination risks by pump lubrication oil.

To avoid contamination by air before performing the measurement in the system, it is necessary to pass through the filling valve a few milliliters of the fluid. Then opens the vacuum line to remove this liquid with the rotary pump until it reaches its nominal value mentioned before to ensuring that the pressurization system exists only with the vacuum generated.



Figure 2.6 Vacuum and cleaning system seen from above and in front.

2.4 Experimental procedure

For the determination of the experimental density of each system at different concentrations and temperatures we degassed all fluids using a Branson DTH-3210 ultrasonic bath with a frequency of 47 kHz and a power of 335 W, always immediately before the filling process.

Densities have been measured for each component of the binary system and for the admixtures at several concentrations. The blends were prepared by weighing. To determine the mass, we have been using a Sartorius 224-S balance with a resolution of 10^{-4} g. Considering this, we obtain an estimated uncertainty in the composition of the mixture in molar fraction of ± 0.0001 .

The introduction of fluid pressure in the circuit is performed by suction, so that it is first necessary to evacuate the pressure circuit through the vacuum line. Achieved the necessary vacuum and immediately after degassing the sample, it proceeds to the introduction of fluid. Isolating the circuit through its valve pressure vacuum circuit a funnel coupled to a needle valve will allow this introduction. The volume added depends on the position of the piston in the variable volume.

The system control and data acquisition published by Segovia et al. (Segovia et al. 2009) were performed using the Agilent VEE Pro 7.0 software. It consist in a program through three hierarchical loops in serie for control the entire measurement process. These loops correspond to temperature, pressure and finally period. It shows in detail the flow chart in Figure 2.7.

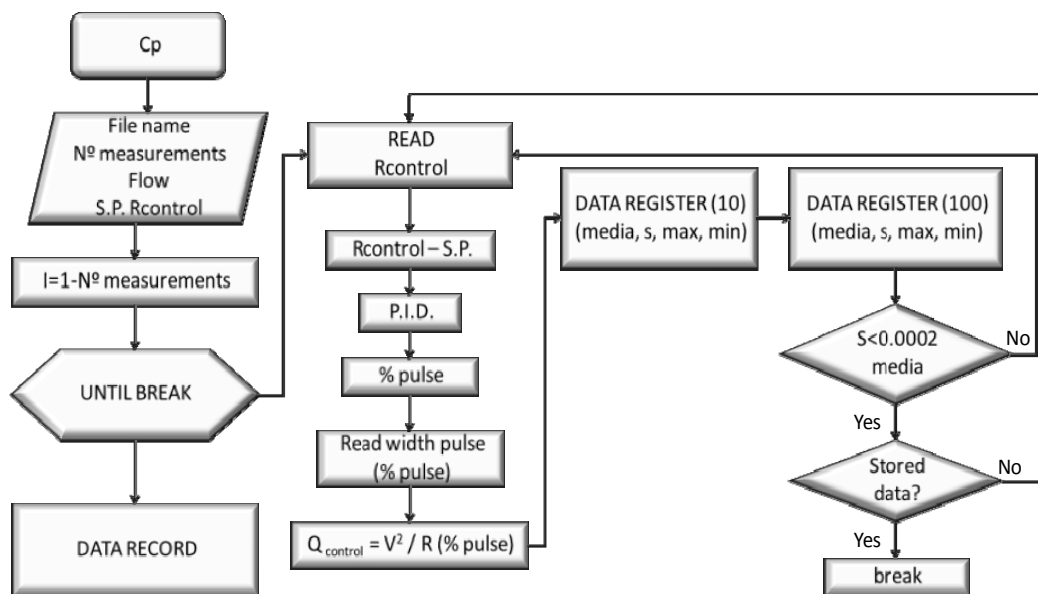


Figure 2.7. Flow chart of the control program of the PVTx the equipment. Standard deviation s .(Vega Maza 2009)

For cleaning the equipment, we circulate through out the liquid with the piston two or three times and then we connect the vacuum line until we are sure that the apparatus is completely clean. Finally after the cleaning process, the equipment is ready to make new measurements.

2.5 Densimeter Calibration

The choice of the references substances for calibration has a trascendental importance in the measurement because they fix the measuring range and limit the uncertainty of the final data.

Given the range of temperatures and pressures at which we work in this research, the reference fluids used for calibration was water and vacuum according to the procedure described by Lagourette et al. (Lagourette et al. 1992). For the high temperatures at low pressure we used dodecane instead of water to prevent boiling within the equipment. According to Lagourette, the independent coefficients of the equation 2.1 have these characteristics: the coefficient $B(T, p)$ varies significantly with pressure, p , while the parameter $A(T)$ depends only on the temperature.

Figure 2.8 shows the ratio $A(T)/B(T,p)$ against the pressure, and $A(T)$ versus temperature is plotted in Figure 2.9. Both are obtained from the calibration data performed with water, vacuum and dodecane, respectively for this work. Clearly these figures show that the ratio $A(T)/B(T,p)$ varies only slightly with pressure and $A(T)$ decreases linearly with T . References for these behaviors are in Lagourette et al. (Lagourette et al. 1992), Lee et al. (Lee et al. 1999), and Lugo (Lugo Latas 2002).

In this way the volumetric behavior of a fluid with p and T could be found thanks to the use of two reference substances and measuring the period of vibration of the cell under vacuum at different temperatures. It is assumed that the density in the vacuum reach the zero value with this equipment ($\approx 2 \cdot 10^{-6}$ MPa) being based on the value of the density of air at 0.1 MPa ($\approx 10^{-3}$ g·cm⁻³). Where the error that we take assuming this zero in the density is lower than the uncertainty itself.

In conclusion, the densimeter is calibrated according Lagourette's method at all points of temperature and pressure at which subsequently densities will be obtained to fulfill one of the objectives of this work. Reference fluids used were water, dodecane and vacuum. Water densities were obtained according to the Wagner and Pruss equation of state (Wagner and Pruss 2002), while dodecane were obtained according to Lemmon and Huber (Lemmon and Huber 2004). The two calibration parameters are:

$$A(T) = \frac{\rho_f(T, 0,1 \text{ MPa})}{\tau_f^2(T, 0,1 \text{ MPa}) - \tau_v^2(T)} \quad (2.4)$$

$$B(T, p) = \frac{\rho_f(T, 0,1 \text{ MPa})}{\tau_f^2(T, 0,1 \text{ MPa}) - \tau_v^2(T)} [\tau_f^2(T, p)] - \rho_f(T, p) \quad (2.5)$$

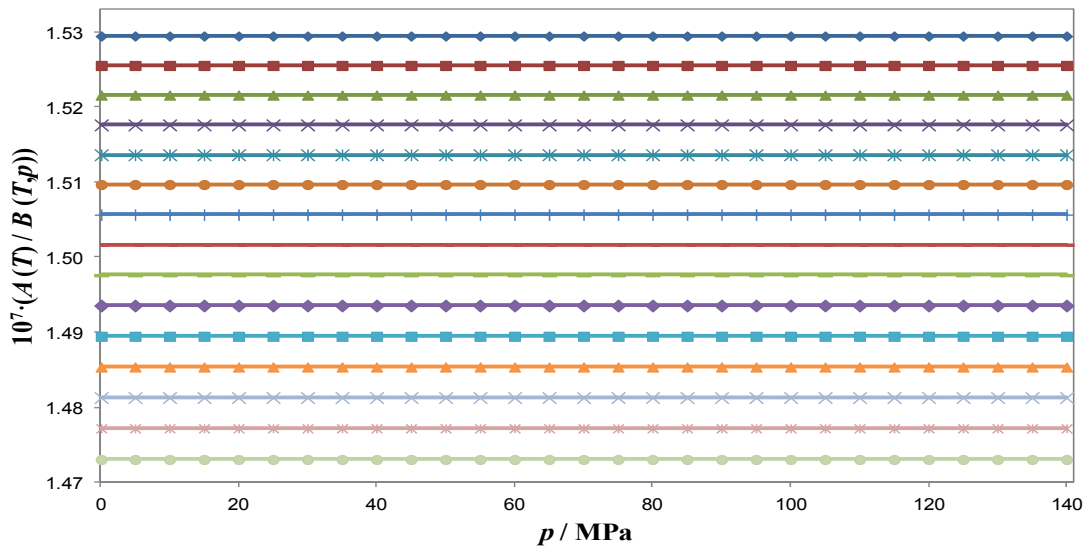


Figure 2.8 Ratio of the characteristic parameters $A(T)/B(T, p)$ obtaining for the vibrating tube calibration versus pressure. (◆) 273.15 K, (■) 283.15 K, (▲) 293.15 K, (×) 303.15 K, (✱) 313.15 K, (●) 323.15 K, (+) 333.15 K, (−) 343.15 K, (—) 353.15 K, (◆) 363.15 K, (■) 373.15 K, (▲) 383.15 K, (×) 393.15 K, (✱) 403.15 K and (●) 413.15 K.

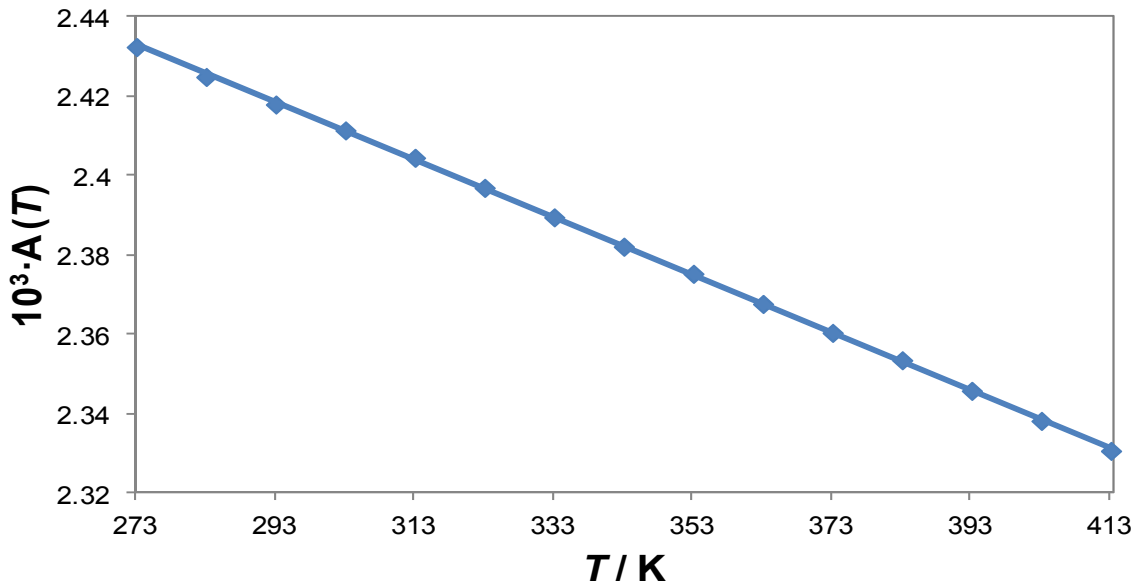


Figure 2.9. Characteristic parameter $A(T)$ versus temperature.

2.6 Measurement Uncertainty

The uncertainty calculation was made according to the document EA-4/02, which is the guide for calculating measurement uncertainties of BIPM, IEC, FICC, ISO, IUPAC, OIML, ISO and IUPAC (European Cooperation for accreditation 1999).

The basic equation for the calculation is the equation 2.1, which establishes a relationship between the density and the oscillation period of the measurement cell, through two calibration parameters defined in Equations 2.4 and 2.5. The propagation law of uncertainties applied the basics of these expressions allows us to calculate the uncertainty in both constants as well as the uncertainty of the density as:

For $A(T)$ the expanded uncertainty ($k = 2$) is:

$$U(A(T)) = 2 \left[\left(\frac{\partial A(T)}{\partial \rho_f} \right)^2 u(\rho_f)^2 + \left(\frac{\partial A(T)}{\partial \tau_f} \right)^2 u(\tau_f)^2 + \left(\frac{\partial A(T)}{\partial \tau_v} \right)^2 u(\tau_v)^2 \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

$$U(A(T)) = 2 \left[\left(\frac{A(T)}{\rho_f} \right)^2 u(\rho_f)^2 + \left(\frac{-2A^2(T)\tau_f}{\rho_f} \right)^2 u(\tau_f)^2 + \left(\frac{2A^2(T)\tau_0}{\rho_f} \right)^2 u(\tau_0)^2 \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

Where ρ_f y τ_f are evaluated in $(T, 0.1 \text{ MPa})$.

For $B(T,p)$ the expanded uncertainty ($k = 2$) is:

$$U(B(T,p)) = 2 \left[\left(\frac{\partial B(T,p)}{\partial \rho_f} \right)^2 u(\rho_f)^2 + \left(\frac{\partial B(T,p)}{\partial \tau_f} \right)^2 u(\tau_f)^2 + \left(\frac{\partial B(T,p)}{\partial \tau_v} \right)^2 u(\tau_v)^2 \right]^{1/2} \quad (2.8)$$

Where:

$$\frac{\partial B(T,p)}{\partial \rho_w} = \frac{A(T)\tau_w(T,p)}{\rho_w(T, 0.1 \text{ MPa})} - 1 \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial B(T,p)}{\partial \tau_w} = 2A(T)\tau_w(T,p) \left[1 - A(T) \frac{\tau_w(T, 0.1 \text{ MPa})\tau_w(T,p)}{\rho_w(T, 0.1 \text{ MPa})} \right] \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial B(T,p)}{\partial \tau_0} = 2 \frac{\tau_0(T)A^2(T)}{\rho_w(T, 0.1 \text{ MPa})} \tau_w^2(T,p) \quad (2.11)$$

Then, the expanded uncertainty ($k = 2$) of density will be:

$$U(\rho(T,p)) = 2 \left[\left(\frac{\partial \rho(T,p)}{\partial A(T)} \right)^2 u^2(A(T)) + \left(\frac{\partial \rho(T,p)}{\partial \tau(T,p)} \right)^2 u^2(\tau(T,p)) + \left(\frac{\partial \rho(T,p)}{\partial B(T,p)} \right)^2 u^2(B(T,p)) \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

$$U(\rho(T,p)) = 2 \left[(\tau^2(T,p))^2 u^2(A(T)) + (2A(T)\tau(T,p))^2 u^2(\tau(T,p)) + u^2(B(T,p)) \right]^{1/2} \quad (2.13)$$

Based on these calculations, Tables 2.1 and 2.2 list the associated uncertainties to the calibration parameters at different temperatures.

Table 2.1 Calculation of the associated uncertainty to the calibration parameters in the temperature range (273.15 to 263.15) K and pressures from 0.1 to 140 MPa, according to the EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999).

		Unit	Estimation	Divisor	$u(x)$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$u(\rho_f)$	Reference material	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.01	$\sqrt{3}$	0.006
$u(\tau)$	Repeatability	μs	$5\cdot 10^{-4}$	1	$7.5\cdot 10^{-3}$
	Resolution		$1\cdot 10^{-3}$	$2\sqrt{3}$	
$u(T)$	Calibration	K	0.020	2	0.0025
	Repeatability		0.005	1	
$u(p)$	Resolution	MPa	0.010	$2\sqrt{3}$	0.014
	Calibration		0.02	2	
	Repeatability		0.01	1	
	Resolution		0.01	$2\sqrt{3}$	
$U(A(T))$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\mu\text{s}^{-2}$		(k=2)	$7\cdot 10^{-8}$
$U(B(T,p))$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		(k=2)	0.5

Table 2.2 Calculation of the associated uncertainty to the calibration parameters in the temperature range (373.15-413.15) K at ambient pressure, according to the EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999)

		Unit	Estimation	Divisor	$u(x)$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$u(\rho_f)$	Reference material	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.1	$\sqrt{3}$	0.060
$u(T)$	Repeatability	μs	$5\cdot 10^{-3}$	1	$2.5\cdot 10^{-3}$
	Resolution		$1\cdot 10^{-2}$	$2\sqrt{3}$	
$u(p)$	Calibration	K	0.020	2	0.014
	Repeatability		0.010	1	
$u(\tau)$	Resolution	MPa	0.010	$2\sqrt{3}$	$7.5\cdot 10^{-3}$
	Calibration		$5\cdot 10^{-4}$	1	
	Repeatability		$1\cdot 10^{-3}$	$2\sqrt{3}$	
$U(A(T))$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\mu\text{s}^{-2}$		(k=2)	$3\cdot 10^{-7}$
$U(B(T,p))$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		(k=2)	5

Tables 2.3 and 2.4 report the associated uncertainty of the density measurement at different temperatures. The expanded uncertainty with $k = 2$ (confidence level 95% normal distribution) to density is $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ for temperatures below 373.15 K and as $5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ for higher temperatures at ambient pressure (Segovia et al. 2009).

Table 2.3 Calculation of the associated uncertainty of the experimental density using EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999) and Table 2.1 in the temperature range (273.15 to 373.15) K and pressures from 0.1 to 140 MPa.

		Unit	Estimation	Divisor	$u(x)$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$u(\rho_f)$	Reference material	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.01	$\sqrt{3}$	0.006
$u(\tau)$	Repeatability	μs	$5\cdot 10^{-4}$	1	$7.5\cdot 10^{-3}$
	Resolution		$1\cdot 10^{-3}$	$2\sqrt{3}$	
$u(T)$	Calibration	K	0.020	2	0.0025
	Repeatability		0.005	1	
	Resolution		0.010	$2\sqrt{3}$	
$u(p)$	Calibration	MPa	0.02	2	0.014
	Repeatability		0.01	1	
	Resolution		0.01	$2\sqrt{3}$	
$U(A(T))$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\mu\text{s}^{-2}$		$7\cdot 10^{-8}$	2	0.25
$U(B(T,p))$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		0.5	2	0.25
$u(\rho)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		1	0.35
$U(\rho)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		(k=2)	0.70
$U(\rho)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$		(k=2)	$8\cdot 10^{-4}$

Table 2.4 Calculation of the associated uncertainty of the experimental density using EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999) and Table 2.2 in the temperature range (373.15 to 413.15) K at ambient pressure.

		Unit	Estimation	Divisor	$u(x)$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$u(\rho_f)$	Reference material	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.01	$\sqrt{3}$	0.006
$u(\tau)$	Repeatability	μs	$5\cdot 10^{-4}$	1	$7.5\cdot 10^{-3}$
	Resolution		$1\cdot 10^{-3}$	$2\sqrt{3}$	
$u(T)$	Calibration	K	0.020	2	0.0025
	Repeatability		0.005	1	
	Resolution		0.010	$2\sqrt{3}$	
$u(p)$	Calibration	MPa	0.02	2	0.014
	Repeatability		0.01	1	
	Resolution		0.01	$2\sqrt{3}$	
$u(A(T))$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\mu\text{s}^{-2}$		$7\cdot 10^{-8}$	2	1.20
$u(B(T,p))$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		0.5	2	2.40
$u(\rho)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		1	2.70
$U(\rho)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		(k=2)	5
$U(\rho)$		$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$		(k=2)	$9\cdot 10^{-3}$

As we can see in Table 2.4, the largest contribution to the uncertainty comes from the calibration procedure through the uncertainty of the constants $A(T)$ and $B(T, p)$. Only good data of the references fluid density can reduce the uncertainty in the measurement (Fehlauer and Wolf 2006). This is precisely one of the main motivations for having good density measurements in different ranges of temperature and pressure.

2.7 References

- Aguilar Romero, F. "Puesta en marcha de una Técnica de Equilibrio Líquido Vapor Isóbaro e Investigación termodinámica de equilibrios binarios y ternarios de aditivos oxigenados en hidrocarburos de sustitución de gasolinas sin plomo." Tesis Doctoral, Universidad de Burgos, 2010.
- Alaoui, F. E. M. H. "Investigación experimental de propiedades termodinámicas de entalpía de mezcla y densidad en sistemas multicomponentes de aditivos oxigenados e hidrocarburos en biocombustibles de bajo impacto ambiental." Tesis Doctoral, Universidad de Burgos, 2011.
- Barman, B. N. and Rahim, Z. "Magnetic float densimeter for wide range density measurements." *Review of Scientific Instruments* 48, no. 12 (1977): 1695-1698.
- Boned, C., Moha-Ouchane, M., Allal, A. and Benseddik, M. "Viscosity and density at high pressures in an associative ternary." *International Journal of Thermophysics* 19, no. 5 (1998): 1325-1341.
- Bouchot, C. and Richon, D. "An enhanced method to calibrate vibrating tube densimeters." *Fluid Phase Equilibria* 191, no. 1-2 (2001): 189-208.
- Case, F., Chaka, A., Friend, D. G., Frurip, D., Golab, J., Gordon, P., Johnson, R., Kolar, P., Moore, J., Mountain, R. D., Olson, J., Ross, R. and Schiller, M. "The second industrial fluid properties simulation challenge." *Fluid Phase Equilibria* 236, no. 1-2 (2005): 1-14.
- Case, F., Chaka, A., Friend, D. G., Frurip, D., Golab, J., Johnson, R., Moore, J., Mountain, R. D., Olson, J., Schiller, M. and Storer, J. "The first industrial fluid properties simulation challenge." *Fluid Phase Equilibria* 217, no. 1 (2004): 1-10.
- Case, F. H., Brennan, J., Chaka, A., Dobbs, K. D., Friend, D. G., Frurip, D., Gordon, P. A., Moore, J., Mountain, R. D., Olson, J., Ross, R. B., Schiller, M. and Shen, V. K. "The third industrial fluid properties simulation challenge." *Fluid Phase Equilibria* 260, no. 2 (2007): 153-163.
- Crespo Colin, A., Cancho, S. M., Rubio, R. G. and Compostizo, A. "Equation of state of aqueous polymer systems: Poly(propylene glycol) + water." *Physical Chemistry Chemical Physics* 1, no. 2 (1999): 319-322.

- Crovetto, R. and Wood, R. H. "New detection method for determining phase boundaries." *Fluid Phase Equilibria* 65, no. C (1991): 253-261.
- Defibaugh, D. R. and Moldover, M. R. "Compressed and saturated liquid densities for 18 halogenated organic compounds." *Journal of Chemical and Engineering Data* 42, no. 1 (1997): 160-168.
- Defibaugh, D. R. and Morrison, G. "Compressed liquid densities and saturation densities of chlorodifluoromethane (R22)." *Journal of Chemical and Engineering Data* 37, no. 1 (1992): 107-110.
- Döhrn, R. and Pfohl, O. "Thermophysical properties - Industrial directions." *Fluid Phase Equilibria* 194 - 197, (2002): 15-29.
- European Cooperation for accreditation. *Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, EA-4/02, 1999.*
- Fandiño Torres, O. "Propiedades Termofísicas de lubricantes tipo Éster: Densidad y solubilidad del CO₂." Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 2009.
- Fehlauer, H. and Wolf, H. "Compressibility measurements using an oscillation-type density meter." *Measurement Science and Technology* 17, no. 10 (2006): 2593-2596.
- Galicia-Luna, L. A., Richon, D. and Renon, H. "New loading technique for a vibrating tube densimeter and measurements of liquid densities up to 39.5 MPa for binary and ternary mixtures of the carbon dioxide-methanol-propane system." *Journal of Chemical and Engineering Data* 39, no. 3 (1994): 424-431.
- García, B., Aparicio, S., Alcalde, R., Dávila, M. J. and Leal, J. M. "Modeling the PVTx behavior of the N-methylpyrrolidinone/water mixed solvent." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43, no. 12 (2004): 3205-3215.
- Grigor, A. F. and Steele, W. A. "Density balance for low temperatures and elevated pressures." *Review of Scientific Instruments* 37, no. 1 (1966): 51-54.
- Hnědkovský, L. and Cibulka, I. "An automated vibrating-tube densimeter for measurements of small density differences in dilute aqueous solutions." *International Journal of Thermophysics* 25, no. 4 (2004): 1135-1142.

-
- Holcomb, C. D. and Outcalt, S. L. "A theoretically-based calibration and evaluation procedure for vibrating-tube densimeters." *Fluid Phase Equilibria* 150, no. 151 (1998): 815-827.
- Ihmels, E. C. and Gmehling, J. "Densities of toluene, carbon dioxide, carbonyl sulfide, and hydrogen sulfide over a wide temperature and pressure range in the sub- and supercritical state." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40, no. 20 (2001): 4470-4477.
- Ihmels, E. C., Ufderhaar, C. A., Rarey, J. and Gmeliling, J. "Computer-controlled vibrating tube densimeter for liquid density measurement in a wide temperature and pressure range." *Chemical Engineering and Technology* 23, no. 5 (2000): 409-412.
- Lagourette, B., Boned, C., Saintguirons, H., Xans, P. and Zhou, H. "Densimeter Calibration Method Versus Temperature And Pressure." *Measurement Science & Technology* 3, no. 8 (1992): 699-703.
- Lau, W. R., Hwang, C. A., Brugge, H. B., Iglesias-Silva, G. A., Duarte-Garza, H. A., Rogers, W. J., Hall, K. R., Holste, J. C., Gammon, B. E. and Marsh, K. N. "A Continuously Weighed Pycnometer for Measuring Fluid Properties." *Journal of Chemical & Engineering Data* 42, no. 4 (1997): 738-744.
- Lee, M. J., Lo, C. K. and Lin, H. M. "PVT measurements for mixtures of 1-octanol with oligomeric poly(ethylene glycol) from 298 K to 338 K and pressures up to 30 MPa." *Journal of Chemical and Engineering Data* 44, no. 6 (1999): 1379-1385.
- Lemmon, E. W. and Huber, M. L. "Thermodynamic Properties of n-Dodecane." *Energy & Fuels* 18, no. 4 (2004): 960-967.
- Lugo Latas, L. "Efecto de la presión en las propiedades termodinámicas de sistemas carbonato de dialquilo + alcano o alquilbenceno." Tesis Doctoral, Universidade de Santiago de Compostela, 2002.
- Majer, V., Crovetto, R. and Wood, R. H. "A new version of vibrating-tube flow densitometer for measurements at temperatures up to 730 K." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 23, no. 4 (1991): 333-344.
- Marriott, R. A., Hakin, A. W., Liu, J. L. and Roussel, M. R. "Automated statistical analysis of high temperature and pressure vibrating tube densimeter data." *Computers and Chemistry* 23, no. 5 (1999): 487-492.
-

- Matsuo, S. and Van Hook, A. "Isothermal compressibility of C₆H₆, C₆D₆, c-C₆H₁₂, c-C₆D₁₂, and their mixtures from 0.1 to 35 MPa at 288, 298, and 313 K." *Journal of Physical Chemistry* 88, no. 5 (1984): 1032-1040.
- Morrison, G. and Ward, D. K. "Thermodynamic properties of two alternative refrigerants: 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane (R123) and 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a)." *Fluid Phase Equilibria* 62, no. 1-2 (1991): 65-86.
- Nakamura, S., Fujiwara, K. and Noguchi, M. "PVT properties for 1,1,1-trifluoroethane (R-143a)." *Journal of Chemical and Engineering Data* 42, no. 2 (1997): 334-338.
- Niesen, V. G., Van Poolen, L. J., Outcalt, S. L. and Holcomb, C. D. "Coexisting densities and vapor pressures of refrigerants R-22, R-134a, and R-124 at 300–395 K." *Fluid Phase Equilibria* 97, no. 0 (1994): 81-95.
- Outcalt, S. L. and McLinden, M. O. "Automated densimeter for the rapid characterization of industrial fluids." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46, no. 24 (2007): 8264-8269.
- Palavra, A. M. F., Tavares Cardoso, M. A., Coelho, J. A. P. and Mourato, M. F. B. "Density Measurements of Fluids and Their Mixtures at High Pressure." *Chemical Engineering & Technology* 30, no. 6 (2007): 689-694.
- Picker, P., Tremblay, E. and Jolicoeur, C. "A high-precision digital readout flow densimeter for liquids." *Journal of Solution Chemistry* 3, no. 5 (1974): 377-384.
- Segovia, J. J., Fandiño, O., López, E. R., Lugo, L., Martín, M. C. and Fernández, J. "Automated densimetric system: Measurements and uncertainties for compressed fluids." *Journal of Chemical Thermodynamics* 41, no. 5 (2009): 632-638.
- Sousa, A. T., Fialho, P. S., de Castro, C. A. N., Tufeu, R. and Le Neindre, B. "Density of HCFC 142b and of its mixture with HCFC 22." *Fluid Phase Equilibria* 80, no. C (1992): 213-225.
- Ström, K. H. U. and Grén, U. B. "Liquid molar volumes of CH₂FCF₃, CH₃CClF₂, and CH₃CHF₂ and the mixtures CHF₂Cl + CH₃CClF₂ and CHF₂Cl + CH₃CHF₂." *Journal of Chemical and Engineering Data* 38, no. 1 (1993): 18-22.
- Troncoso, J., Bessières, D., Cerdeiriña, C. A., Carballo, E. and Romani, L. "Automated measuring device of (p, [rho], T) data: Application to the 1-hexanol+n-hexane system." *Fluid Phase Equilibria* 208, no. 1-2 (2003): 141-154.

- Ulbig, P., Bubolz, M., Kornek, C. and Schulz, S. "Excess volumes of binary mixtures containing diisopropyl ether + 1-butanol or diisopropyl ether + diethyl ketone and ethanol + heptane at high pressures." *Journal of Chemical and Engineering Data* 42, no. 3 (1997): 449-452.
- Vega Maza, D. "Thermodynamic Characterization of New Generation Liquid Fuels with Renewable Components using a New High Pressure Isobaric Calorimeter and Volumetric Measurements." PhD. Thesis, Universidad de Valladolid, 2009.
- Wagner, W. and Kleinrahm, R. "Densimeters for very accurate density measurements of fluids over large ranges of temperature, pressure, and density." *Metrologia* 41, no. 2 (2004): S24-S39.
- Wagner, W., Kleinrahm, R., Lösch, H. W., Watson, J. T. R., Majer, V., Padua, A. A., Woolf, L. A., Holstte, J. C., Palavra, A. M. F., Fujii, K. and J.W., S. "Measurements of the Thermodynamic Properties of Single Phases." *Elsevier* VI, (2003).
- Wagner, W. and Pruss, A. "The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 31, no. 2 (2002): 387-535.
- Wakeham, W. A., Assael, M. A., Atkinson, J. K., Bilek, J., Fareleira, J. M. N. A., Fitt, A. D., Goodwin, A. R. H. and Oliveira, C. M. B. P. "Thermophysical Property Measurements: The Journey from Accuracy to Fitness for Purpose." *International Journal of Thermophysics* 28, no. 2 (2007): 372-416.
- Westwood, B. M. and Kabadi, V. N. "A novel pycnometer for density measurements of liquids at elevated temperatures." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 35, no. 12 (2003): 1965-1974.


CHAPTER 3.


EXPERIMENTAL RESULTS OF DENSITIES AT HIGH PRESSURES

3.1	Introduction	37
3.2	Description and properties of fluids	38
3.3	Determination of the fluid densities	39
3.3.1	Densities of pure components	40
3.3.2	Densities of mixtures.....	43
3.4	Determination of excess molar volumes for the mixtures.....	48
3.5	Comparison with literature	53
3.6	References	55

3.1 Introduction

There are two important reasons to tabulate thermodynamic properties of non-ideal mixtures based on excess properties:

 The first, for practical interest of chemical engineering, aims at designing and improving chemical reactors, distillation columns and other separation operations;

 The second, for a qualitative interest in statistical mechanics and modeling of liquid solutions is the potential prediction of theoretical values of the excess functions. Therefore, accurate experimental values for certain representative mixtures allow us to discriminate and judge of the validity and usefulness of these different theories (Rowlinson and Swinton 1982).

Considering the huge number of possible mixtures, it is clear that there will never be enough experimental data to provide an adequate empirical description of the bulk properties of mixed fluids. Only it is possible to advance by steps using a few generalizations based on reliable experimental results, and extending as far as possible, techniques taking into account the molecular behavior (Prausnitz et al. 2000).

The density is a critical property for fuels because this directly affects the performance characteristics of engines. Many performance characteristics such as cetane number and heat capacities are related to the density (Tat and Gerpen 2000). Moreover, for injection systems, the amount of diesel fuel is determined by volume, making that the density changes affect the power of the motor (Bahadur et al. 1995).

Densities of eight pure components have been measured always in the liquid state by the automated vibrating tube densimeter described in the previous chapter along isotherms in the range of (273.15 to 333.15) K with 10 K increments and at nineteen pressures in the range of (0.1 to 140) MPa. The study of the mixtures has been realized on six binary mixtures bio-butanol/hydrocarbon, two biodiesels and two of those biodiesels in admixtures with bio-butanol. For these mixtures, measurement were taken at a maximum of thirteen isotherms in the range of temperatures of (273.15 to 393.15) K and at thirty eight pressures in the range of (0.1 to 140) MPa. All these measurement have been carried out in the research laboratory of TERMOCAL in the Energy Engineering and Fluid Mechanics Department at the University of Valladolid.

In this chapter, we will describe the experimental data set obtained from the densitometry for pure compounds and their mixtures. The raw data obtained are plotted in function of pressure and composition, and compared to the calculated values obtained from the Tammann-Tait correlating equation. These density data are used to calculate the molar volume and the excess volume. The excess volumes are plotted and fitted with the Redlich-Kister equation. Whenever possible the experimental data were compared with literature. Finally, we outline the references to the literature used.

3.2 Description and properties of fluids

According to what was mentioned in Chapter 1, the pure liquids chosen as reference hydrocarbons are one paraffin, one cyclo-paraffin, one isoparaffin, one olefin and one aromatic hydrocarbon. The oxygenated compounds chosen for this work are 1-Butanol and 2-Butanol. Table 3.1 shows the origins and purities of the pure components used as received from the different providers.

Table 3.1 Characteristics of the components studied in this research.

Component	Brand	Purity (GC %)	Water content (%)
Toluene	Sigma Aldrich 24451-1 anhydrous	99.80	< 0.001
1-Heptane	Fluka 51745 puriss p.a.	99.80	0.001
Cyclohexane	Sigma Aldrich 28932 puriss p.a.	99.98	0.002
1-hexene	Aldrich Chemistry 32032-3, 97%	99.20	< 0.020
2,2,4 Trimetilpentane	Sigma Aldrich 32291 puriss p.a.	99.90	0.004
1,2,4 Trimetilbenzene	Aldrich Chemistry T73601, 98%	99.70	< 0.020
1-Butanol	Sigma Aldrich 33065 puriss p.a.	99.90	0.020
2-Butanol	Sigma Aldrich 19440 puriss p.a.	99.70	0.024

Table 3.2 shows the basic data of the pure components available in literature compilation (Riddick et al. 1986), at 298.15 K and atmospheric pressure.

Table 3.2. Pure components properties at atmospheric pressure.

Component	Molecular weight (g·mol ⁻¹)	Fusion point (K)	Boiling point (K)	Density at 298.15 K (kg·m ⁻³)
Cyclohexane	84.16	279.87	353.88	773.80
1-Hexene	84.16	133.34	336.63	673.00
Toluene	92.14	178.16	383.78	862.24
1-Heptane	100.20	182.57	371.57	684.00
2,2,4 Trimetilpentane	114.23	165.85	372.39	692.50
1,2,4 Trimetyl-benzene	120.19	229.35	442.50	880.00
1-Butanol	74.12	184.53	390.88	809.80
2-Butanol	74.12	159.15	372.65	806.30

All these components are part of a simplified formulation of a gasoline and considering the alcohols from renewable oxygenate origin purpose of this study, the measurements were made to enabling the thermodynamic modeling of such fuels.

In the same way two samples have been investigated for the thermodynamic modeling of industrial biodiesel. In this case, we have used a renewable biodiesel made mostly from used vegetable oil which has been supplied by BioCyL Company. In Table 3.3 we report the properties of those biodiesels obtained from its certificates.

Table 3.3. Properties of biodiesels provided by BioCyL

Property	Norm	Biodiesel-1	Biodiesel-2
Ester content, % (m/m)	UNE ISO 14103:2003	94.8	94.6
Density at 15°C, (kg/m ³)	UNE-EN ISO 12185:1999	882	883
Viscosity at 40°C, (mm ² /s)	UNE EN ISO 3104:1996	4.73	4.73
Flah point , (°C)	ISO 3679:2002	176	176
Sulphur content, (mg/kg)	ISO 20846:2004	9.0	9.0
Acidity, mg KOH/g	UNE EN 14104:2003	0.18	0.26
Carbon residue-Micro method, %(m/m)	ISO I0370:1996	0.28	0.29
Sulphated ash content, %(m/m)	ISO 3987:1994	< 0.01	< 0.01
Water content, mg/kg	UNE EN ISO 12937:2001	351	386
Total contamination, (mg/kg)	UNE EN 12662:2008	18.0	15.0
Corrosion to copper strip (3h a 50°C)	EN ISO 2160:1999	1A	1A
Oxidation stability, (h)	UNE EN 14112:2003	10.0	10.0
Iodine, (g of iodine/ 100 g)	UNE EN 14111:2003	103.6	103.6
Methyl ester of linolenic acid, % (m/m)	UNE EN 14103:2003	0.40	0.50
Polyunsaturated methyl ester, %(m/m)	EN 15779:2009	0.90	0.90
Metanol content, %(m/m)	UNE EN 14110:2003	< 0.01	< 0.01
Monoglycerides content, %(m/m)	UNE EN 14105:2003	0.67	0.61
Diglycerides content, %(m/m)	UNE EN 14105:2003	0.11	0.12
Triglycerides content, %(m/m)	UNE EN 14105:2003	< 0.05	< 0.05
Free glycerol, % (m/m)	UNE EN 14105:2003	0.00	0.00
Total glycerol, % (m/m)	UNE EN 14105:2003	0.19	0.18
Group I metal contents, Na+K, (mg/kg)	EN 14538:2006	3.0	3.0
Group II metal contents, Ca+Mg, (mg/kg)	EN 14538:2006	< 2.0	< 2.0
CFPP, (°C)	EN 116:1998	-1.0	-1.0
Calculated cetane index		52.0	52.0
Phosphorus content, (mg/kg)	UNE EN 14107:2003	3.9	3.9

These biodiesels, have been measured as supplied by the provider, and in two mixtures with 1-butanol from renewable sources.

3.3 Determination of the fluid densities

The empirical Tammann-Tait equation is used since the late nineteenth century to adjust results of high-pressure density of all type of liquids (Wohl 1921, Hayward 1967, Cibulka and Zikova 1994), high molecular weight polymers and even the compressibility data of solids and molten salts.

Hayward (Hayward 1967) and Le Neindre and Osugi (Le Neindre and Osugi 1987) have found that Tammann-Tait equation is the most satisfactory equation to represent liquid density data over a wide range of pressures.

The Tammann-Tait equation modified in successive steps by Cibulka et al (Cibulka and Zikova 1994, Cibulka and Hnědkovský 1996, Cibulka and Takagi 1999) has the following expression:

$$\rho(T, p, \bar{c}, \bar{b}) = \frac{\rho(T, p_{ref}(T))}{1 - C(T, \bar{c}) \ln \left(\frac{B(T, \bar{b}) + p}{B(T, \bar{b}) + p_{ref}(T)} \right)} \quad (3.1)$$

where ρ is the molar density, p, T pressure and temperature, $\rho(T, p_{ref}(T))$ is the dependence of density with temperature at the reference pressure. For this work the atmospheric pressure has been taken as reference pressure. This function $\rho(T, p_{ref}(T))$ takes the following form:

$$\rho(T, p_{atm}) = \sum_{i=0}^{N_A} A_i T^i \quad (3.2)$$

where A_i coefficient values are determined from the experimental results of the density at atmospheric pressure.

The denominator of equation (3.1) changes with the temperature and the pressure. The parameter C is considered independent of temperature and $B(T)$ has been used with the following polynomial expression:

$$B(T, \bar{b}) = \sum_{i=0}^{N_B} B_i T^i \quad (3.3)$$

The values of the coefficients B_i are determined from experimental data. Then this Tammann-Tait equation can adequately represent the density data in the range (0-300) MPa with a reasonable number of parameters.

Density data obtained by the automated vibrating tube densimeter at different temperatures and pressures have been correlated by the modified Tammann-Tait equation for each fluid presented in the previous section.

3.3.1 Densities of pure components

In the present work we determined the density of eight pure components for seven isotherms in the range of (273.15 to 333.15) K and nineteen pressures in the range of (0.1 to 140) MPa. With the exception of cyclohexane, measured in the pressure range (0.1 to 40) MPa because according Penoncello (Penoncello et al. 1995), this component solidified at 42-45 MPa at room temperature. Similarly, heptane has been measured only up to 50 MPa.

These density data over the entire ranges of temperature and pressure have been listed in the Tables 3.3, 3.5, 3.7, 3.9, 3.11, 3.13, 3.15, 3.17 of the spanish version of this thesis for toluene, cyclohexane, 1-hexene, heptane, iso-octane, 1,2,4 trimethylbenzene, 1-butanol and 2-butanol, respectively. Only some density data are presented in the table showed hereafter.

Table 3.3 Experimental densities ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) for all pure components at some selected temperatures, T , and pressures, p . Estimated uncertainty of $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k = 2$).

p/MPa	T/K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
Toluene				
0.1	884.6	866.1	847.4	828.6
20.0	897.3	880.3	863.2	846.3
40.0	908.6	892.7	876.9	861.3
60.0	918.8	903.7	888.8	874.2
80.0	928.1	913.6	899.5	885.7
100.0	936.6	922.7	909.2	896.1
120.0	944.5	931.1	918.2	905.5
140.0	951.9	939.0	926.4	914.2
Cyclohexane				
0.1		778.4	759.7	740.3
10.0		786.2	768.5	750.5
20.0		793.5	776.6	759.7
40.0			790.9	775.7
1-Hexene				
0.1	691.5	672.9	653.8	634.0
10.0	700.1	682.8	665.5	647.7
20.0	707.9	691.7	675.6	659.4
40.0	721.5	707.0	692.7	678.4
60.1	733.2	719.8	706.7	693.7
70.2	738.6	725.6	713.0	700.5
Heptane				
0.1	700.7	683.9	667.0	649.5
10.0	708.4	692.6	677.0	661.1
20.0	715.5	700.5	685.8	671.1
40.0	727.8	714.2	700.9	687.8
50.0	733.3	720.2	707.4	694.9
Iso-octane				
0.1	707.7	691.7	675.1	658.1
20.0	723.0	709.1	695.0	680.7
40.0	735.8	723.3	710.7	698.0
60.0	746.7	735.4	723.8	712.1
80.0	756.4	745.8	735.1	724.1
100.0	765.1	755.1	745.0	734.6
120.0	773.1	763.6	753.9	744.0
140.0	780.3	771.3	762.0	752.5

Table 3.3 Experimental densities ($\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) for all pure components at different temperatures, T , and pressures, p . Estimated uncertainty of $0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($k = 2$) (Continued).

p/MPa	T/K			
	273.15	293.15	313.15	333.15
1, 2, 4 Trimethyl-benzene				
0.1	891.7	875.1	859.0	843.6
20.0	902.8	887.3	872.6	858.6
40.0	912.9	898.2	884.5	871.6
60.0	921.9	908.0	895.0	883.0
80.0	930.3	916.9	904.6	893.2
100.0	938.0	925.1	913.3	902.5
120.0	945.2	932.8	921.4	911.1
140.0	952.0	939.9	928.9	919.0
1-Butanol				
0.1	824.6	809.6	794.1	778.0
20.0	836.7	822.9	808.9	794.4
40.0	847.6	834.7	821.6	808.2
60.0	857.2	845.0	832.7	820.1
80.0	866.0	854.4	842.7	830.7
100.0	874.0	862.9	851.7	840.3
120.0	881.5	870.8	860.0	849.0
140.0	888.5	878.2	867.8	857.1
2-Butanol				
0.1	822.3	806.3	789.4	770.7
20.0	834.7	820.2	805.1	788.6
40.0	845.7	832.3	818.3	803.2
60.0	855.4	842.8	829.6	815.7
80.0	864.3	852.3	839.9	826.7
100.0	872.4	860.9	849.0	836.6
120.0	879.9	868.8	857.5	845.5
140.0	887.2	876.3	865.4	853.9

As we can observe, the experimental densities increase when the temperature decreases or when pressure increases. These values are consistent with the uncertainty for all pure components and they can be fitted very well with the modified Tammann-Tait equation.

Densities have been plotted over the entire range of temperature and pressure in Figures 3.1 to 3.8 of the spanish version of this thesis. These figures have been extended over a sufficiently large temperature range to show the non-linearity of the variation in function of temperature. See for example, the experimental density obtained for 1-butanol plotted in Figure 3.1.

Using the same analysis, the shape of the isothermal curves of densities against pressure is consistent with the logarithmic ratio used in the modified Tammann-Tait equation (equation (3.1)) in order to model the influence of pressure on densities.

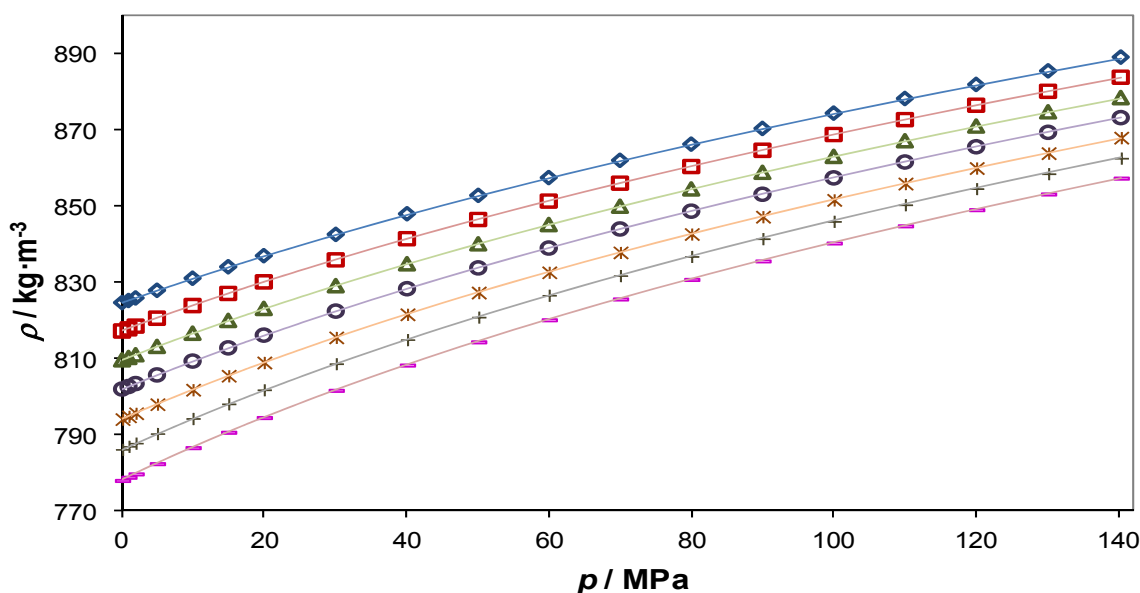


Figure 3.1. Experimental values of density ρ (p) for 1-butanol at several temperatures: (\diamond) 273.15 K; (\square) 283.15 K; (\triangle) 293.15 K; (\circ) 303.15 K; (\ast) 313.15 K; ($+$) 323.15 K and ($-$) 333.15 K. The solid lines represent the calculated values with the coefficients of the modified Tamman-Tait equation used in this investigation.

Above statements are reflected into the fitting coefficients given in the Tables 3.4, 3.6, 3.8, 3.10, 3.12, 3.14, 3.16, 3.18 of the spanish version of this thesis. Average standard deviation and the maximum deviation obtained between the fittings with the modified Tamman-Tait equation are also listed in these tables. The maximum deviation obtained is within the reported uncertainty.

3.3.2 Densities of mixtures

Several authors argue that butanol is the fuel of the future (Ramey 2007, Miers et al. 2008, Pukalskas et al. 2009, Rajchenberg-Ceceña et al. 2009, Szwaja and Naber 2010, Harvey and Meylemans 2011). This alkanol is having a great significance on the fuel market, both as a gasoline or as a diesel additive. This is the reason why we decided to study the thermodynamic properties of this component in a general manner, evaluating as well several of its isomers.

These were done in order to observe the differences or similarities at a thermodynamic level occurring between two isomers when they are mixed with references hydrocarbons. For this study were selected two isomers of the “bio-butanol”: the 1-butanol and the 2-butanol.

Then the following binary mixtures were investigated:

- 1-Butanol + references hydrocarbons:
 - 1-Butanol + 2,2,4 Trimethyl-pentane (Iso-octane)
 - 1-Butanol + 1-Hexene
 - 1-Butanol + Cyclohexane
 - 1-Butanol + 1,2,4 Trimethyl-benzene (Pseudocumene)

- 2-Butanol + iso-parafin/aromatic :
 - 2-Butanol + 2,2,4 Trimethylpentane (Iso-octane)
 - 2-Butanol + 1,2,4 Trimethylbenzene (Pseudocumene)

Along this line, the densities of five binary mixtures along four isotherms in the range of (273.15 to 333.15) K and nineteen pressures in the range of (0.1 to 140) MPa have been measured, while the system 1-butanol+cyclohexane has been measured along five isotherms in the range of (293.15 to 333.15) K and pressures up to 100 MPa.

As observed in the previous section, the experimental densities for the binary mixtures show similar trend to the pure components i.e. the density increases with pressure and decreases with temperature. For this reason, the binary mixtures are also well correlated with the modified Tammann-Tait equation.

While comparing the binary systems made with an alcohol and a reference hydrocarbon, we observe that for equimolar mixtures of 1-butanol at constant temperature (see Figure 3.2), the respective densities are in the following sequence:

$$\rho_{heptane} < \rho_{iso-octane} < \rho_{1-hexene} < \rho_{cyclohexane} < \rho_{pseudocumene}$$

The density increases from the aliphatic towards the cyclic and then the aromatics mixtures. Most likely this is a consequence of the lack of strong interactions between n-heptane and 1-butanol due to its intermolecular dispersion forces, making the density mixture lower than the system pseudocumene+1-butanol which have stronger interactions due the electronic structure of the aromatic molecules.

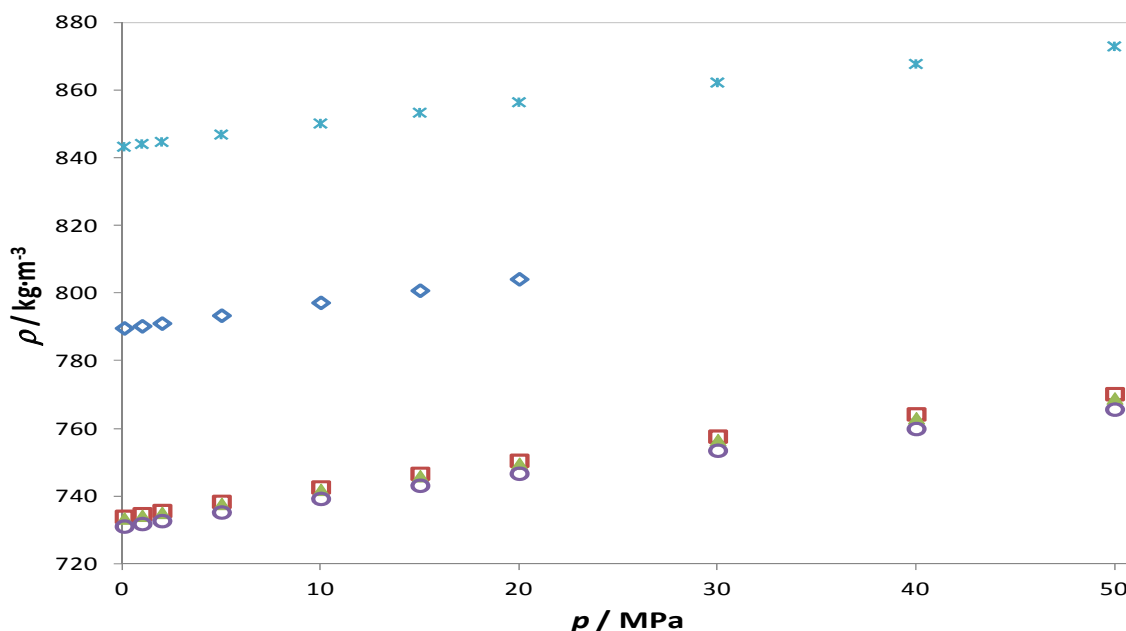


Figure 3.2. Densities of equimolar mixtures of 1-butanol ($x_{1-Butanol} = 0.5$) with: (◇) Cyclohexane; (□) 1-Hexene; (○) Heptane; (▲) Iso-octane and (×) 1,2,4 Trimethyl-benzene at 293.15 K.

If we consider now the comparison of the same hydrocarbon reference in admixture with both alcohols at constant temperature over a range of temperatures (273.15 to 333.15) K, it can be seen in the Figure 3.3 and Figure 3.4, the relationship between density values are always: $\rho_{2-Butanol} < \rho_{1-Butanol}$. This shows that the density decreases with branched chain alcohol as in the case of 2 - butanol.

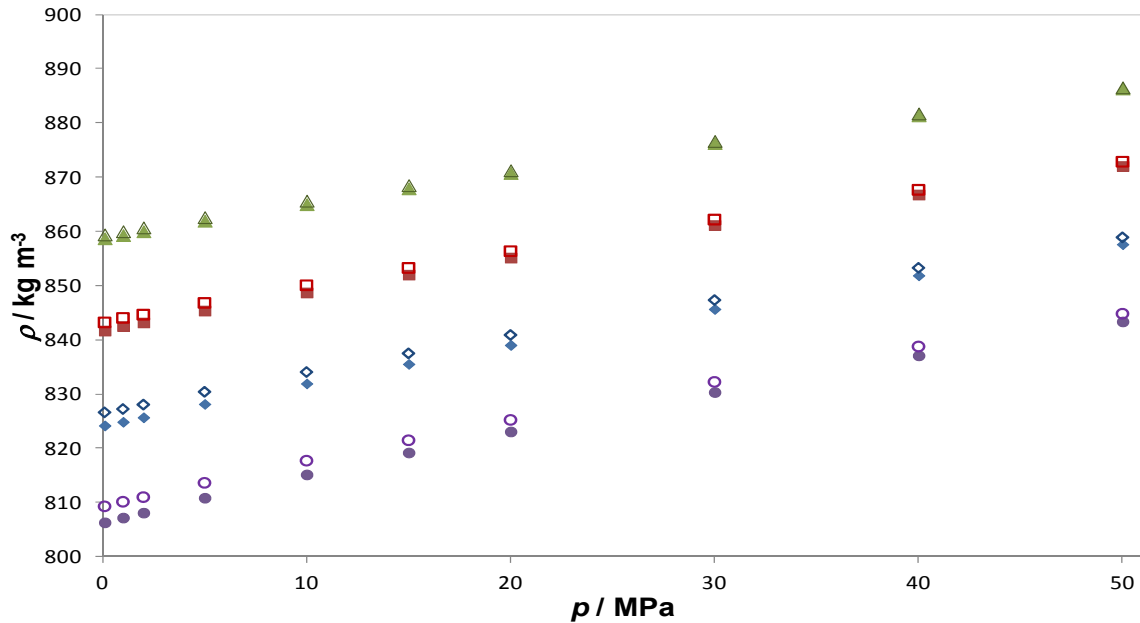


Figure 3.3. Densities of equimolar composition ($x_{\text{alcohol}} = 0.5$) of the mixture 1,2,4 Trimethyl-benzene with: (empty symbols) 1-butanol and (filled symbols) 2-butanol at (triangle) 273.15 K, (square) 293.15 K; (rhombus) 313.15 K and (circle) 333.15 K.

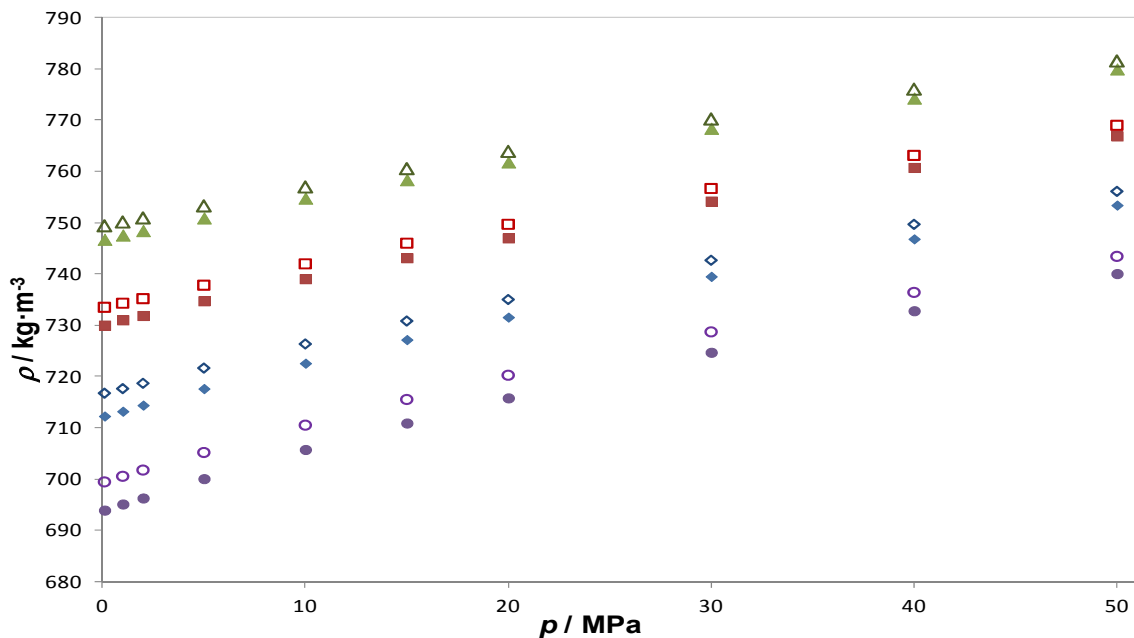


Figure 3.4. Densities of equimolar composition ($x_{\text{alcohol}} = 0.5$) of the mixture Iso-octane with: (empty symbols) 1-butanol and (filled symbols) 2-butanol at (triangle) 273.15 K, (square) 293.15 K; (rhombus) 313.15 K and (circle) 333.15 K.

This fact can be attributed to the isomerism component, because the molar volume in the mixture of linear molecules (1-butanol) is less than the volume occupied by interstitial branched molecules (2-butanol). These results agree with those reported by several authors (Rodríguez et al. 2001, Pan et al. 2004, Zúñiga-Moreno et al. 2007, Ranjith Kumar et al. 2008, Outcalt et al. 2010).

In other words, the variation with temperature of the density is greater for 2-butanol than its isomer, noticing that for mixing with 1,2,4 trimethylbenzene at 273.15 K behaves similar to the mixture with 1-butanol. These temperature variations are up to 0.4% for the case of the alcohol+1,2,4 trimethylbenzene mixture while with iso-octane this difference reached to 0.8%, always taking the 1-butanol as the reference linear aliphatic.

According to Rakopoulos et al. (Rakopoulos et al. 2010) and Miers et al. (Miers et al. 2008), the mixture of diesel and alcohol forms a challenging and promising biofuels. For this reason, we study mixtures containing biodiesels.

It has been shown (Miers et al. 2008, Rakopoulos et al. 2010, Dogan 2011), that for diesel with butanol mixtures at different compositions up to 25% of butanol, there is no phase separation. This will significantly reduce CO emissions without increasing solid particles and NO_x emissions. However, according to Yao et al. (Yao et al. 2010), if the increase of the fraction of butanol may represent a reduction in the amount in the above emissions, it might affect the efficiency of the injection.

Taking into account all these data, we have determinate the density of:

- Biodiesel-1,
- Biodiesel-2,
- Biodiesel-1 + 1-Butanol (18.32% weight of alcohol),
- Biodiesel-2 + 1-Butanol. (20.49% weight of alcohol),

using the composition which provides the highest engine efficiency, which is approximately 20% weight of alcohol.

As in the previous cases, the four combination containing biodiesel have been measured in a maximum of thirteen isotherms in the range of (273.15 to 393.15) K and thirty-seven pressures in the range of (0.1 to 140) MPa, where the experimental data show a similar trend of increasing density with decreasing temperature and increasing pressure, as in the other cases. These data are showed into the tables 3.42, 3.44, 3.46 and 3.48 of the spanish version of this thesis.

However, when we plot at least one of these four systems, as plotted in the Figure 3.5, at temperatures below 293.15 K, the experimental data are not correlated with the modified Tammann-Tait equation.

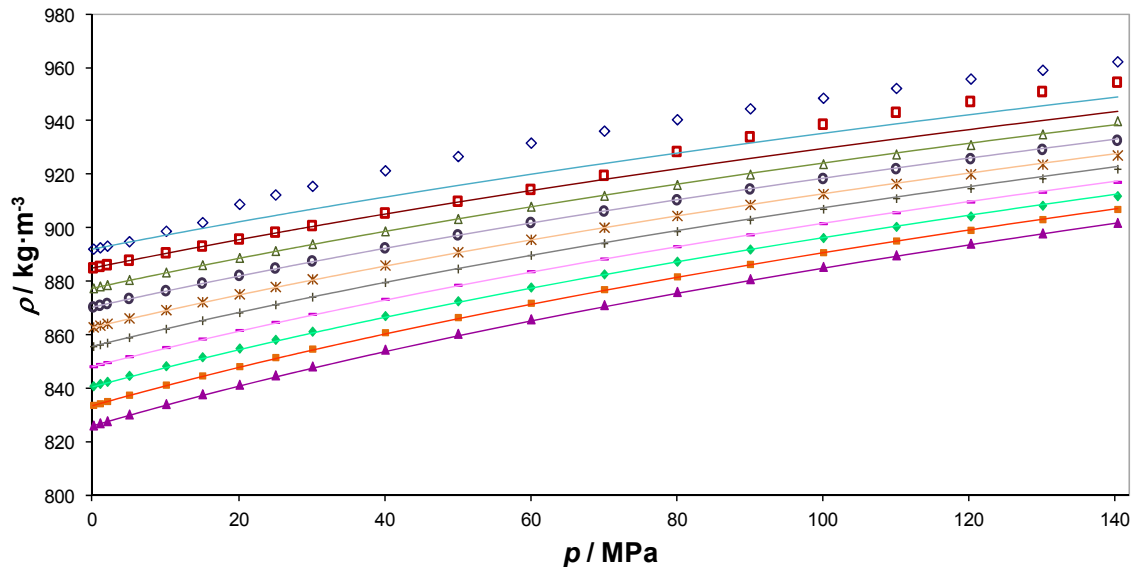


Figure 3.5. Experimental values of density $\rho(p)$ for Biodiesel-1 at several temperatures: (\diamond) 273.15 K; (\square) 283.15 K; (\triangle) 293.15 K; (\circ) 303.15 K; (\ast) 313.15 K; ($+$) 323.15 K; ($-$) 333.15 K; (\diamond) 343.15 K; (\square) 353.15 K and (\blacktriangle) 363.15 K. The solid lines represent the calculated values with the coefficients of the modified Tamman-Tait equation used in this investigation.

One of the main disadvantages of diesel fuel is wax precipitation at low temperatures which may block the fuel filters, causing the engine failure. It can also produce fuel solidification in the transportation facilities, by obstructing the pipe lines. According to this, even if the chemical compositions are not equal in both biodiesels or in their mixtures one can expect that for lower temperatures there is a possible creation of wax or solidification of the fuels studied.

It is most probably at low temperatures the fluid becomes more viscous approaching solidification. For that reason, the lower temperatures are not taken into account to adjust the modified Tamman-Tait equation in any of the systems with biodiesel, because even if it is the more satisfactory relationship to represent liquid density data on a wide range of pressures it cannot be used for non homogeneous phases.

To avoid the problems of solidification of the paraffins contained in the oils, fuels usually contain additives acting as cold filter plugging point (CFPP) depressants. These additives modify the shape and the behavior of the wax crystals that are formed when the temperature is lowered. However, according to the features provided by the manufacturer of both biodiesel studied, no depressant was added to the samples, so it is expected a potential formation of waxes or even taking into account the most unfavorable situation, solidification of biofuels at low temperature.

Regarding the mixtures of biodiesel with 1-butanol, which have a composition of 81.68% in weight of biodiesel-1 and 79.51% in weight of biodiesel-2, respectively, have a similar behavior as obtained for biodiesel-1, see Figure 3.6 in the case of the first mixture. As in previous cases, the modified Tamman-Tait equation can be used at temperatures above 293.15 K only.

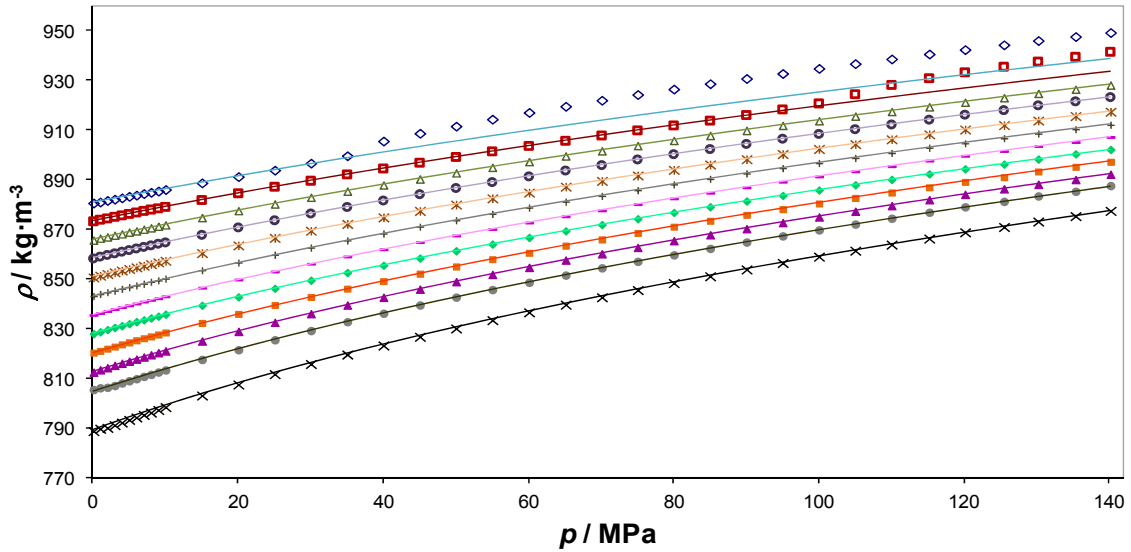


Figure 3.6. Experimental values of density $\rho(p)$ for the mixture Biodiesel-1 + 1-Butanol with a composition of 81.68% in weight of biodiesel at several temperatures: (\diamond) 273.15 K; (\square) 283.15 K; (\triangle) 293.15 K; (\circ) 303.15 K; ($*$) 313.15 K; ($+$) 323.15 K; ($-$) 333.15 K; (\diamond) 343.15 K; (\square) 353.15 K; (\triangle) 363.15 K; (\bullet) 373.15 K and (\times) 393.15 K. The solid lines represent the calculated values with the coefficients of the modified Tamman-Tait equation used in this investigation.

3.4 Determination of excess molar volumes for the mixtures

From the experimental values of the densities at different temperatures, T , and several pressures, p , the excess molar volumes V_m^E , were determined for the different binary mixtures, using the following expression:

$$V_m^E = V_{m,real} - V_{m,ideal} \quad (3.4)$$

where $V_{m,real}$ and $V_{m,ideal}$, are the molar volume considering the mixture has a real and an ideal behavior. The difficulty to conveniently represent the behavior of a fluid in the liquid state necessitates to determine the changes in the liquid solutions versus an ideal solution behavior, defining then in this case the excess properties.

Excess volume associated to the volume of the mixture, defined as a mixing property which is the difference between the molar property (or unit weight) of a solution with the sum of the molar properties (or per unit mass) of pure species in the same conditions of temperature and pressure. Measuring density of the mixture and the density of the pure substance, the excess volume of known molecular masses is directly calculated (Van Ness et al. 1996).

Considering the relationship between the molar volume and density, the equation (3.4) can be written for binary mixtures as:

$$V_m^E(T, p, x) = xM_1 \left(\frac{1}{\rho_x(T, p)} - \frac{1}{\rho_1(T, p)} \right) + (1 - x)M_2 \left(\frac{1}{\rho_x(T, p)} - \frac{1}{\rho_2(T, p)} \right) \quad (3.5)$$

where M_i and ρ_i denote molecular mass and density of the pure liquid $i=1,2$, respectively, and x , ρ_x are the molar fraction of the mixture and the corresponding density, respectively.

Considering the experimental uncertainty in the determination of densities and the molar fraction, the estimate uncertainty on the excess molar volumes, is $\pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. To calculate the experimental values of V_m^E at constant pressure and temperature the following relationship Redlich-Kister was used:

$$V_m^E(x) = x(1 - x) \sum_{i=0}^n A_i (2x - 1)^i \quad (3.6)$$

where x is the mole fraction of alcohol. For each system studied a statistical study on the weight of each of these coefficients was considered. In other words, each system studied has the minimum number of coefficients necessary to fit the data.

For the binary systems mentioned before the excess molar volumes were calculated in the entire temperature and compositions ranges, and at different pressures from (0.1 to 50) MPa, using the fundamental expression of the equation (3.5). Then these values have been fitted with the Redlich Kister (equation (3.6)).

As the density data, the molar excess volumes for the binary mixtures are tabulated in the tables 3.21, 3.24, 3.27, 3.30, 3.33, 3.36, 3.39 of the spanish version of this thesis for the binary mixtures.

From the V_m^E plotted as functions of the molar fractions, three distinctive behaviors are observed that will be examined hereafter.

First, for the binary system consisting of iso-octane with 1-butanol and the system of 1,2,4 trimethyl-benzene with 1-butanol, a sigmoidal behavior is observed (see Figure 3.7). This behavior is modified with temperature. The excess volumes curves are shifted to more positive values, becoming even entirely positive and the S-shape form vanish to parabolic shape with a remaining inflection in the alcohol rich region.

These results can be explained in terms of the effects of packing, the breaking hydrogen bonds and the differences in dispersion of the molecules forces. The negative contribution from ideality could be due to geometrical fit between the components, as suggested by Wang et al. (Wang et al. 2005). This negative contribution results from better fit of packed structures of hydrocarbons into the hydrogen bonding structure of alcohol molecules, and this appears only in a high enough molar fraction of alcohol. While the large positive excess volume in the hydrocarbon rich region is due to the destruction of hydrogen bond by the predominant concentration of hydrocarbons.

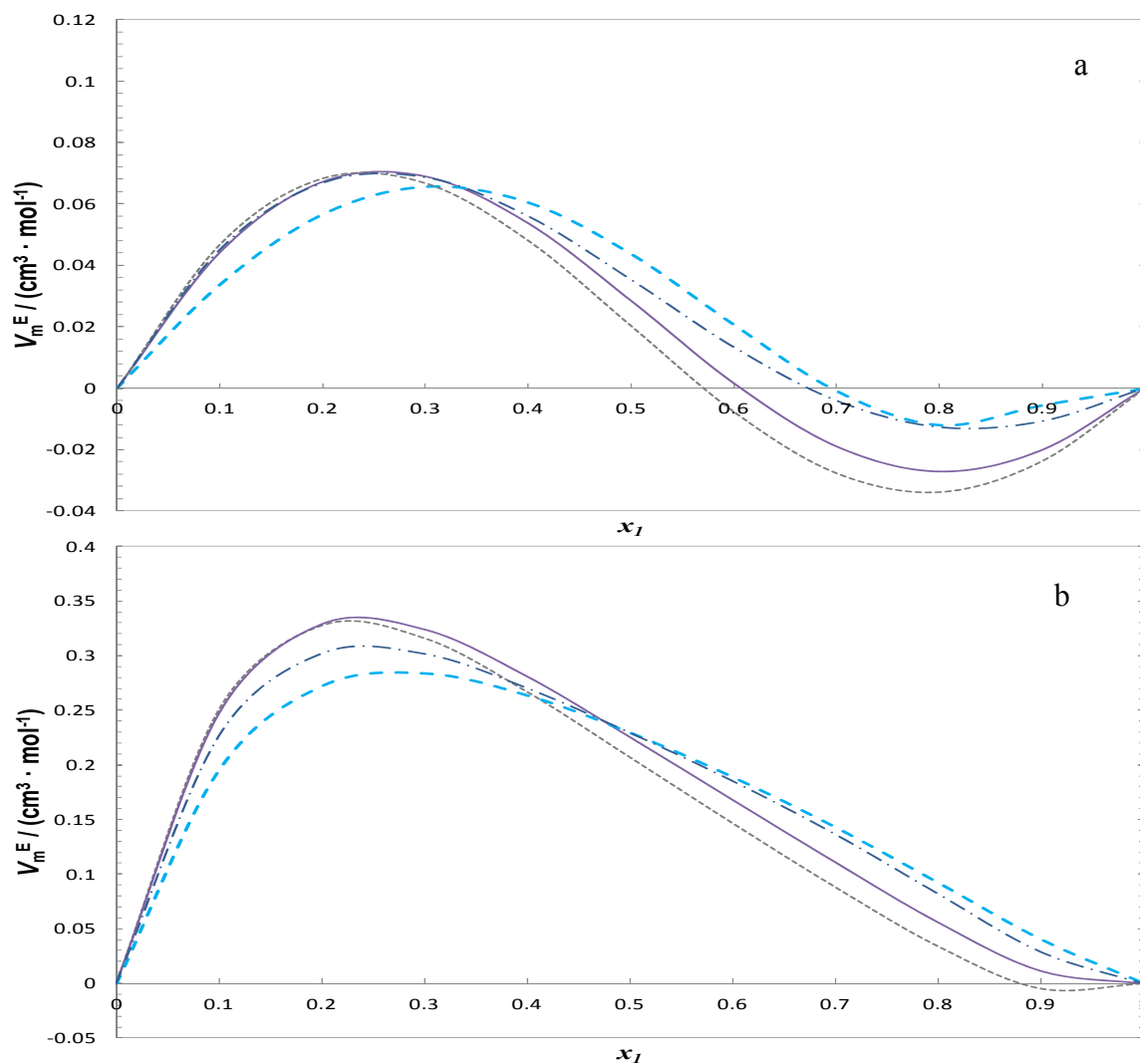


Figure 3.7. Experimental values of excess molar volumes, V_m^E , at a) 273.15 K and b) 333.15 K for the binary system 1-Butanol + Iso-octane : (---) $p = 0.1$ MPa; (—) $p = 5$ MPa; (- · -) $p = 15$ MPa; (- - -) $p = 30$ MPa.

The interactions between unlike molecules do not compensate the hydrogen bond breaking. In fact, by raising the pressure, there is less space available in the interstices of alcohol to accommodate alkane molecules, while the increased temperature has the opposite effect. This geometric adjustment is the cause of why the excess molar volumes are greater for 2-butanol than for its isomer.

In second place, for the binary system 1-butanol + 1-hexene, a sigmoidal behavior is observed in the excess molar volume which remains almost unchanged as the temperature increases. Although, it is slightly shifted to more positive values while the pressure does not affect too much the behavior (see Figure 3.8).

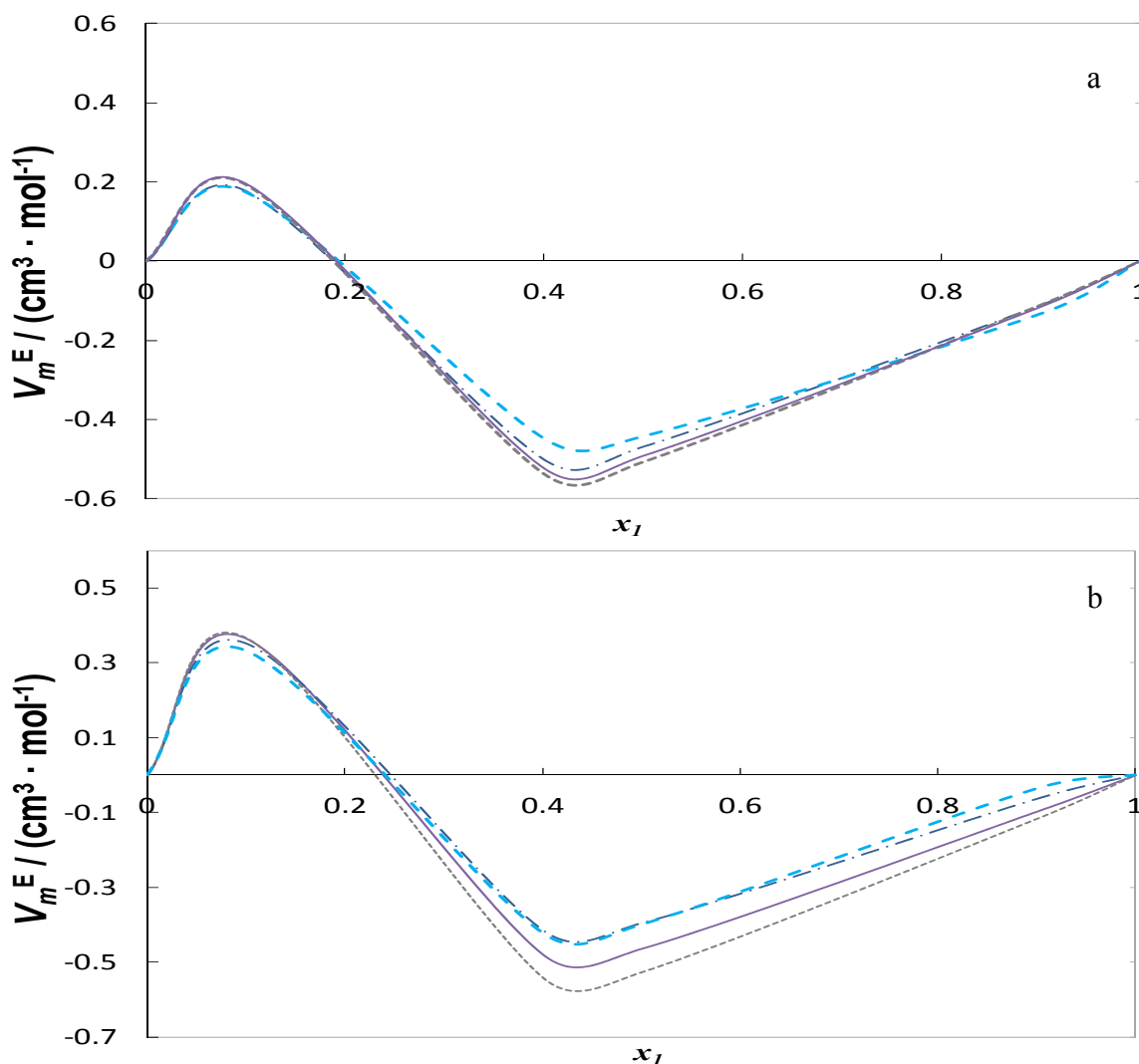


Figure 3.8. Experimental values of excess molar volume, V_m^E , at a) 273.15 K and b) 333.15 K for the binary system of 1-Butanol + 1-Hexene at (---) $p = 0.1$ MPa; (—) $p = 5$ MPa; (— · —) $p = 15$ MPa; (— —) $p = 30$ MPa.

This symmetry is explained in Treszczanowicz et al. (Treszczanowicz et al. 2010), as a result of the superposition of the contribution related to the negative interactions effects of $\text{OH} \cdots \pi$ and the free volume, with the positive effects of self-association of alcohol and a residual nonspecific interactions due the variation of the order to the pure components (not auto-association).

Finally, the binary systems 1,2,4 trimethyl-benzene and iso-octane +2-butanol, and heptane and cyclohexane +1-butanol systems, it exhibits similar excess molar volumes, positive in the entire range of compositions at all temperatures studied, decreasing in pressure and increasing with temperature, (see Figure 3.9 as example). In a general way, this results from the usual compensation between hydrogen bonding breaking and dispersion forces of hydrocarbons.

According to Mascato et al. (Mascato et al. 2001), the effect of the excess molar volume expansion displayed by these systems can be described easily as a result of the combination of various effects.

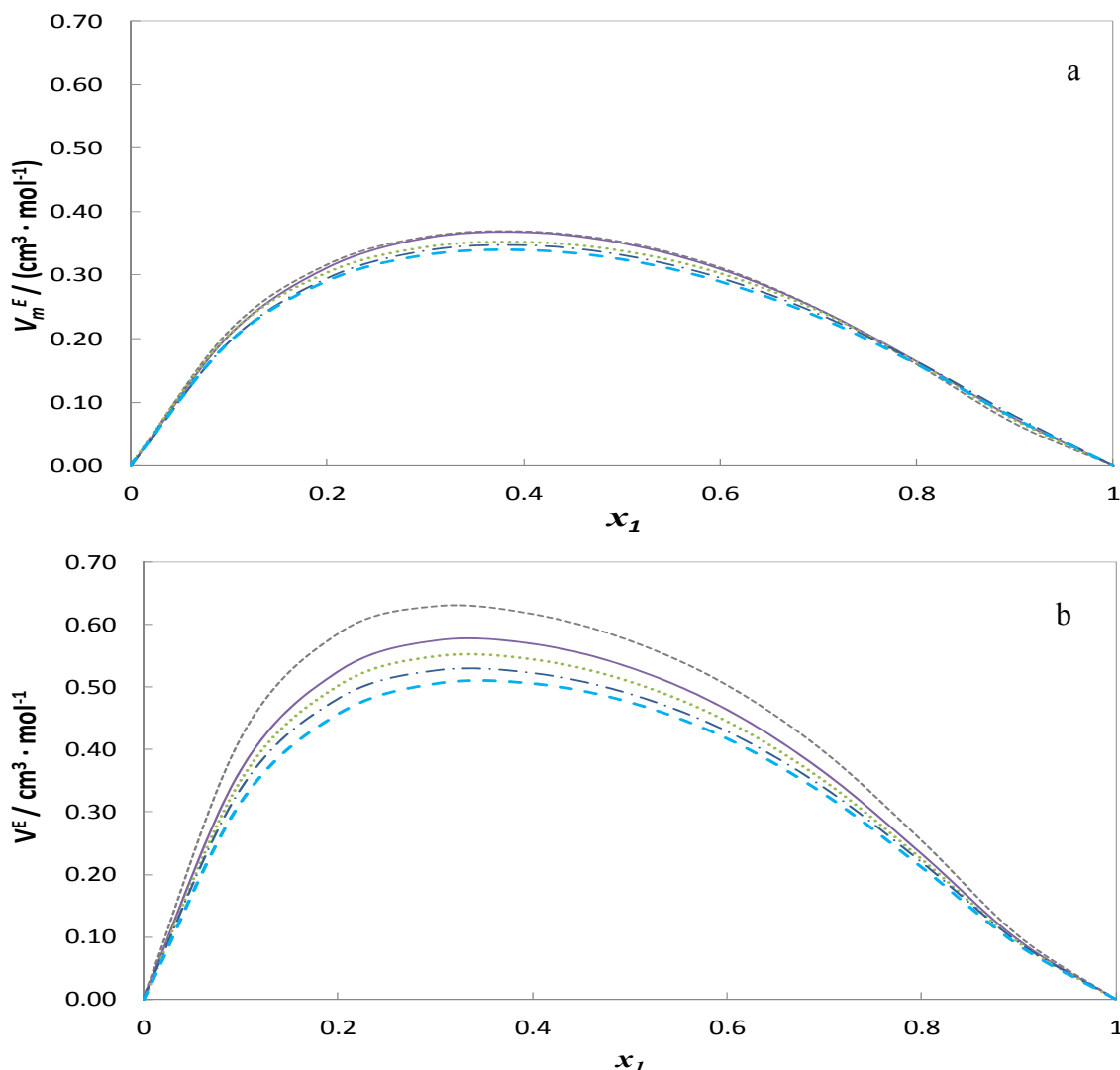


Figure 3.9. Experimental values of excess molar volume, V_m^E , at a) 293.15 K and b) 333.15 K for the binary system of 1-Butanol + Cyclohexane: (---) $p = 0.1$ MPa; (—) $p = 5$ MPa; (····) $p = 10$ MPa; (- · -) $p = 15$ MPa; (- - -) $p = 20$ MPa.

First, the breakdown of self-association links between alcohol molecules and the promotion of weaker bonds between different molecules, producing an increase in the mixture volume. The breaking effect of hydrogen bonds between the hydroxyl groups is more pronounced at low concentrations of alcohol. This makes that the shape of the excess molar volume is asymmetrical, with a maximum at lower alcohol compositions.

Large values in excess volumes are the result of the size differences between molecules in the mixture. So, the steric hindrance should be taken into account in all mixtures.

In contrast to the binary mixtures, the biodiesel used is produced from used vegetable oil, so its composition cannot be estimated by any known method. Therefore their molar masses are unknown. For this reason, the fundamental expression provided in equation (3.6) cannot be performed to estimate the excess molar volume of their mixtures with 1-butanol.

3.5 Comparison with literature

After obtaining the adjustment of the experimental data, the comparison between the experimental values of the density for the pure compounds with those reported in the literature is satisfactory. For the entire components studied, the deviation obtained is less than the estimated uncertainty of the density measurement. Taking for comparison, the average of the absolute deviations between the relative density data presented in this study and those of Anderko (Anderko 1990), Aminabhavi et al. (Aminabhavi et al. 1994), Tojo y Díaz.(Tojo and Diaz 1995), Padua et al. (Padua et al. 1996), Indraswati et al.(Indraswati et al. 2001), Comuñas (Perez Comuñas 2002), Langa et al.(Langa et al. 2006) and Yang et al. (Yang et al. 2007), they are in the order of (0.20, 0.09, 0.09, 0.06, 0.06, 0.19, 0.09 and 0.11)% respectively.

Here below are presented the maximum relative deviations between the literature and our experimental data for each one of the components studied.

Toluene is well known as a reference component which has been studied by several authors. Comparing the results obtained for the density with those published by Cibulka et. al. (Cibulka and Takagi 1999), who has done a critical comparison with all authors to the year of its publication, Assael et al. (Assael et al. 2001), Masui et al. (Masui 2002), Perez Comuñas (Perez Comuñas 2002) and Vega Maza (Vega Maza 2009); the maximum relative deviation between the experimental data of this study and those reported by them is in the order to (0.10, 0.06, 0.09, 0.09 and 0.10)% respectively.

Comparing the density data obtained for cyclohexane with those published by Aminabhavi et al. (Aminabhavi and Gopalakrishna 1995), Awwad et. al.(Awwad and Abu-Daabes 2008), Beg et al. (Beg et al. 1995), Jonas et al. (Jonas et al. 1980), Padua et al. (Padua et al. 1996), Pardo et al.(Pardo et al. 2001), Silva et al.(Silva et al. 2009), Sommer et al.(Sommer et al. 2011), Sun et al.(Sun et al. 1987), Takagi et al. (Takagi et al. 2002), Tanaka et al.(Tanaka et al. 1991), Yang et al. (Yang et al. 2007), and the values calculated by the thermal equation of state by Penoncello et al. (Penoncello et al. 1995), the obtained deviations are (0.01, 0.02, 0.02, 0.04, 0.04, 0.02, 0.04, 0.02, 0.04, 0.07, 0.04, 0.02 and 0.11) % respectively.

In the case of 1-hexene, the maximum relative deviation between the experimental density data and those published by Vega-Maza et al. (Vega-Maza et al. 2013) and Tojo and Diaz (Tojo and Diaz 1995) can be quantified in (0.01 and 0.09) % , respectively for each author.

For heptane, the maximum relative deviations between our experimental density data and those published by different authors should be compared at atmospheric pressure with Aminabhavi et al. (Aminabhavi et al. 1994), Aralaguppi et al. (Aralaguppi et al. 1999), Trenzado et al. (Trenzado et al. 2002), Rathnam et al. (Rathnam et al. 2009) and Yang et al. (Yang et al. 2004), obtaining values of (0.09, 0.06, 0.04, 0.04 and 0.03)%, respectively. While at high pressures can be compared with Perez Comuñas (Perez

Comuñas 2002), Schilling et al. (Schilling et al. 2008) and Vega Maza (Vega Maza 2009) obtaining values of (0.10, 0.03 and 0.01)%, respectively.

The comparison between the experimental data of iso-octane with those published in the literature, we find at high pressures, a maximum deviation with Padua et al. (Padua et al. 1996) of 0.06%, while at low pressures have been compared with Malhotra and Woolf (Malhotra and Woolf 1990) obtaining a maximum deviations of 0.05%.

For 1,2,4-trimethyl-benzene, the obtained maximum relative deviation between our experimental data at atmospheric pressure and those reported by Timmermans (Timmermans 1950), Dreisbach (Dreisbach 1955), Wilhelm et al.(Wilhelm et al. 1987), Pan et al. (Pan et al. 2004) and He et al. (He et al. 2008) are (0.10, 0.10, 0.08, 0.08, 0.10)% respectively.

Comparing the density for 1-butanol with those reported at atmospheric pressure by Langa et al. (Langa et al. 2006), Indraswati et al.(Indraswati et al. 2001), Vallés et al.(Vallés et al. 2004), Rodriguez et al.(Rodríguez et al. 2001), Outcalt et al.(Outcalt et al. 2010), Mutalik et al.(Mutalik et al. 2006), Bravo-Sánchez et al.(Bravo-Sánchez et al. 2010) and TRC (Thermodynamics Research Center 1966) are (0.05, 0.06, 0.03, 0.002, 0.01, 0.05, 0.04 and 0.06) % respectively. While at high pressure, the deviation compared to Zúñiga-Moreno et al. (Zúñiga-Moreno et al. 2007) and Alaoui et al. (Alaoui et al. 2011) are (0.06 and 0.05)%, respectively.

Comparing the density results obtained for 2- butanol with those found in the literature, the maximum relative deviation between our data and those reported at atmospheric pressure by Okano et al. (Okano et al. 1988), Langa et al. (Langa et al. 2006), Rodriguez et al. (Rodríguez et al. 2001), Outcalt et al. (Outcalt et al. 2010), Bravo-Sánchez et al. (Bravo-Sánchez et al. 2010) and TRC (Thermodynamics Research Center 1966) are (0.05, 0.09, 0.02, 0.01, 0.04 and 0.04) % respectively.

In general, all our experimental density data are consistent not only with the literature but also within the combined respective uncertainties.

3.6 References

- Alaoui, F., Montero, E., Bazile, J. P., Comunas, M. J. P., Galliero, G. and Boned, C. Liquid density of 1-butanol at pressures up to 140 MPa and from 293.15 K to 403.15 K. *Fluid Phase Equilibria* 301, no. 2 (2011): 131-136.
- Aminabhavi, T. M., Aralaguppi, M. I., Bindu, G. and Khinnavar, R. S. Densities, Shear Viscosities, Refractive Indices, and Speeds of Sound of Bis(2-methoxyethyl) Ether with Hexane, Heptane, Octane, and 2,2,4-Trimethylpentane in the Temperature Interval 298.15-318.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 39, no. 3 (1994): 522-528.
- Aminabhavi, T. M. and Gopalakrishna, B. Density, Viscosity, Refractive-Index, And Speed Of Sound In Binary-Mixtures Of 2-Ethoxyethanol With N-Alkanes (C-6 To C-12), 2,2,4-Trimethylpentane, And Cyclohexane In The Temperature Interval 298.15-313.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 40, no. 3 (1995): 632-641.
- Anderko, A. Excess volumes of (phenol + butylbenzene or propylbenzene or isopropylbenzene or 1,2,4-trimethylbenzene or ethylbenzene) at 318.15 and 348.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 22, no. 1 (1990): 55-60.
- Aralaguppi, M. I., Jadar, C. V. and Aminabhavi, T. M. Density, Refractive Index, Viscosity, and Speed of Sound in Binary Mixtures of Cyclohexanone with Hexane, Heptane, Octane, Nonane, Decane, Dodecane, and 2,2,4-Trimethylpentane. *Journal of Chemical & Engineering Data* 44, no. 3 (1999): 435-440.
- Assael, M. J., Avelino, H. M. T., Dalaouti, N. K., Fareleira, J. M. N. A. and Harris, K. R. Reference Correlation for the Viscosity of Liquid Toluene from 213 to 373 K at Pressures to 250 MPa. *International Journal of Thermophysics* 22, no. 3 (2001): 789-799.
- Awwad, A. M. and Abu-Daabes, M. A. Densities, viscosities, and excess properties of (N-methylmorpholine plus cyclohexane, plus benzene, and plus toluene) at T = (298.15,303.15,313.15,323.15) K. *Journal of Chemical Thermodynamics* 40, no. 4 (2008): 645-652.
- Bahadur, N. P., Boocock, D. G. B. and Konar, S. K. Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties. *Energy & Fuels* 9, no. 2 (1995): 248-256.
-

- Beg, S. A., Tukur, N. M. and Alharbi, D. K. Densities and excess volumes of cyclohexane plus hexane between 298.15 K and 473.15 K. *Fluid Phase Equilibria* 113, no. 1-2 (1995): 173-184.
- Bravo-Sánchez, M. G., Iglesias-Silva, G. A., Estrada-Baltazar, A. and Hall, K. R. Densities and Viscosities of Binary Mixtures of n-Butanol with 2-Butanol, Isobutanol, and tert-Butanol from (303.15 to 343.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55, no. 6 (2010): 2310-2315.
- Cibulka, I. and Hnědkovský, L. Liquid densities at elevated pressures of n-alkanes from C5 to C16: A critical evaluation of experimental data. *Journal of Chemical and Engineering Data* 41, no. 4 (1996): 657-668.
- Cibulka, I. and Takagi, T. P- ρ -T data of liquids: summarization and evaluation. 5. Aromatic hydrocarbons. *Journal of Chemical and Engineering Data* 44, no. 3 (1999): 411-429.
- Cibulka, I. and Zikova, M. Liquid densities at elevated pressures of 1-alkanols from C1 to C10: a critical evaluation of experimental data. *Journal of Chemical and Engineering Data* 39, no. 4 (1994): 876-886.
- Dogan, O. The influence of n-butanol/diesel fuel blends utilization on a small diesel engine performance and emissions. *Fuel* 90, no. 7 (2011): 2467-2472.
- Dreisbach, R. R. Physical properties of chemical compounds. Vol. 1. Washington, DC: American Chemical Society, 1955.
- Harvey, B. G. and Meylemans, H. A. The role of butanol in the development of sustainable fuel technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86, no. 1 (2011): 2-9.
- Hayward, A. T. J. Compressibility equations for liquids; a comparative study. *British Journal of Applied Physics* 18, (1967): 965-977.
- He, Y., Jiang, R., Zhu, F., Luan, T., Huang, Z. and Ouyang, G. Excess Molar Volumes and Surface Tensions of 1,2,4-Trimethylbenzene and 1,3,5-Trimethylbenzene with Isopropyl Acetate and Isobutyl Acetate at (298.15, 308.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 53, no. 5 (2008): 1186-1191.
- Indraswati, N., Mudjijati, Wicaksana, F., Hindarso, B. and Ismadji, S. Measurements of density and viscosity of binary mixtures of several flavor compounds with 1-butanol and 1-pentanol at 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K, and 323.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 46, no. 3 (2001): 696-702.
-

-
- Jonas, J., Hasha, D. and Huang, S. G. Density effects on transport-properties in liquid cyclohexane. *Journal of Physical Chemistry* 84, no. 1 (1980): 109-112.
- Langa, E., Mainar, A. M., Pardo, J. I. and Urieta, J. S. Excess enthalpy, density, and speed of sound for the mixtures beta-pinene plus 1-butanol or 2-butanol at (283.15, 298.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 51, no. 2 (2006): 392-397.
- Le Neindre, B. and Osugi, J. Property Data at High Pressures: Some Aspects of International Cooperation, a Report of the CODATA Task Group on Property Data of High Pressure Phases, Edited by CODATA. Task Group on Property Data of High Pressure Phases: Pergamon Press, 1987.
- Malhotra, R. and Woolf, L. A. Thermodynamic Properties of 2,2,4-Trimethylpentane. *International Journal of Thermophysics* 11, no. 6 (1990): 1059-1073.
- Mascato, E., Mosteiro, L., Piñeiro, M. M., García, J., Iglesias, T. P. and Legido, J. L. Thermodynamic properties of mixing for (1-alkanol + an-alkane + a cyclic alkane) at $T=298.15$ K. I. (n-Hexane + cyclohexane + 1-butanol). *The Journal of Chemical Thermodynamics* 33, no. 3 (2001): 269-285.
- Masui, R. Development of a Magnetic Suspension Densimeter and Measurement of the Density of Toluene. *International Journal of Thermophysics* 23, no. 4 (2002): 921-935.
- Miers, S. A., Carlson, R. W., McConnell, S. S., Ng, H. K., Wallner, T. and LeFeber Esper, J. Drive cycle analysis of butanol/diesel blends in a light-duty vehicle. In *Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting*, edited by SAE Technical Paper. Chicago, Illinois, United States 2008.
- Mutalik, V., Manjeshwar, L. S., Sairam, M. and Aminabhavi, T. M. Thermodynamic interactions in binary mixtures of anisole with ethanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, and 3-methylbutan-1-ol at $T=(298.15, 303.15, \text{ and } 308.15)$ K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38, no. 12 (2006): 1620-1628.
- Okano, T., Ogawa, H. and Murakami, S. Molar excess volumes, isentropic compressions, and isobaric heat capacities of methanol - isomeric butanol systems at 298.15 K. *Canadian Journal of Chemistry* 66, no. 4 (1988): 713-717.
- Outcalt, S. L., Laesecke, A. and Fortin, T. J. Density and speed of sound measurements of 1- and 2-butanol. *Journal of Molecular Liquids* 151, no. 1 (2010): 50-59.
-

- Padua, A. A. H., Fareleira, J., Calado, J. C. G. and Wakeham, W. A. Validation of an accurate vibrating-wire densimeter: Density and viscosity of liquids over wide ranges of temperature and pressure. *International Journal of Thermophysics* 17, no. 4 (1996): 781-802.
- Padua, A. A. H., Fareleira, J. M. N. A., Calado, J. C. G. and Wakeham, W. A. Density and Viscosity Measurements of 2,2,4-Trimethylpentane (Isooctane) from 198 K to 348 K and up to 100 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data* 41, no. 6 (1996): 1488-1494.
- Pan, C., Ouyang, G., Lin, J., Rao, Y., Zhen, X., Lu, G. and Huang, Z. Excess Molar Volumes and Surface Tensions of 1,2,4-Trimethylbenzene and 1,3,5-Trimethylbenzene with 1-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Butanol, and 2-Methyl-2-propanol at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 49, no. 6 (2004): 1744-1747.
- Pardo, J., Tovar, C., Cerdeirina, C., Carballo, E. and Romani, L. Excess quantities of dialkyl carbonate plus cyclohexane mixtures at a variable temperature *Fluid Phase Equilibria* 179, no. 1-2 (2001): 151-163.
- Penoncello, S. G., Jacobsen, R. T. and Goodwin, A. R. H. A Thermodynamic Property Formulation For Cyclohexane. *International Journal of Thermophysics* 16, no. 2 (1995): 519-531.
- Perez Comuñas, M. J. Densidades y Viscosidades a Alta Presión de nuevos lubricantes sintéticos y de las mezclas lubricante + HFC-13a. Medidas y Modelización. Universidad de Santiago de Compostela y Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2002.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and de Azevedo, E. G. Termodinámica molecular de los equilibrios de fase: Pearson Educación, 2000.
- Pukalskas, S., Bogdanovicus, Z., Sendzikiene, E., Makareviciene, V. and Janulis, P. The Mixture of Biobutanol and Petrol for Otto Engines. *Transport* 24, no. 4 (2009): 301-307.
- Rajchenberg-Ceceña, E., Rodríguez-Ruiz, J. A., Juárez López, K., Martínez Jiménez, A. and Morales Arrieta, S. Producción Microbiológica de Butanol. *BioTecnología* 13, no. 3 (2009): 26-37.
- Rakopoulos, D. C., Rakopoulos, C. D., Giakoumis, E. G., Dimaratos, A. M. and Kyritsis, D. C. Effects of butanol-diesel fuel blends on the performance and

-
- emissions of a high-speed DI diesel engine. *Energy Conversion and Management* 51, no. 10 (2010): 1989-1997.
- Ramey, D. E. Butanol: The Other Alternative Fuel. In *Proceedings of the nineteenth annual conference of the National Agricultural Biotechnology Council*, edited by Allan Eaglesham and Ralph W.F. Hardy, 19, 137-148. South Dakota State University: National Agricultural Biotechnology Council Ithaca, New York, 2007.
- Ranjith Kumar, B., Murali Krishna, P., Sathyanarayana, B., Savitha Jyostna, T. and Sathyanarayana, N. Densities, viscosities and speed of sound of binary mixtures of phenylacetonitrile with some aliphatic alcohols at 308.15 K. *Indian Journal of Chemistry* 47, no. A (2008): 1026-1031.
- Rathnam, M. V., Mankumare, S. and Kumar, M. S. S. Density, Viscosity, and Speed of Sound of (Methyl Benzoate + Cyclohexane), (Methyl Benzoate + n-Hexane), (Methyl Benzoate + Heptane), and (Methyl Benzoate + Octane) at Temperatures of (303.15, 308.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55, no. 3 (2009): 1354-1358.
- Riddick, J. A., Bunger, W. B. and Sakano, T. K. *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*: Wiley, 1986.
- Rodríguez, A., Canosa, J. and Tojo, J. Density, refractive index, and speed of sound of binary mixtures (diethyl carbonate plus alcohols) at several temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data* 46, no. 6 (2001): 1506-1515.
- Rowlinson, J. S. and Swinton, F. L. *Liquids and liquid mixtures*: Butterworth Scientific, 1982.
- Schilling, G., Kleinrahm, R. and Wagner, W. Measurement and correlation of the (p , ρ , T) relation of liquid n-heptane, n-nonane, 2,4-dichlorotoluene, and bromobenzene in the temperature range from (233.15 to 473.15) K at pressures up to 30 MPa for use as density reference liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 40, no. 7 (2008): 1095-1105.
- Silva, A. A., Reis, R. A. and Paredes, M. L. L. Density and Viscosity of Decalin, Cyclohexane, and Toluene Binary Mixtures at (283.15, 293.15, 303.15, 313.15, and 323.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 54, no. 7 (2009): 2067-2072.
- Sommer, D., Kleinrahm, R., Span, R. and Wagner, W. Measurement and correlation of the (p , ρ , T) relation of liquid cyclohexane, toluene, and ethanol in the temperature range from 233.15 K to 473.15 K at pressures up to 30 MPa for use
-

- as density reference liquids. *Journal of Chemical Thermodynamics* 43, no. 2 (2011): 117-132.
- Sun, T. F., Kortbeek, P. J., Trappeniers, N. J. and Biswas, S. N. Acoustic and Thermodynamic Properties of Benzene and Cyclohexane as a Function of Pressure and Temperature. *Physics and Chemistry of Liquids* 16, no. 3 (1987): 163-178.
- Szwaja, S. and Naber, J. D. Combustion of n-butanol in a spark-ignition IC engine. *Fuel* 89, no. 7 (2010): 1573-1582.
- Takagi, T., Sakura, T. and Guedes, H. J. R. Speed of sound in liquid cyclic alkanes at temperatures between (283 and 343) K and pressures up to 20 MPa. *Journal of Chemical Thermodynamics* 34, no. 12 (2002): 1943-1957.
- Tanaka, Y., Hosokawa, H., Kubota, H. and Makita, T. Viscosity and Density of Binary-Mixtures of Cyclohexane with n-Octane, n-Dodecane, and n-Hexadecane under High-Pressures. *International Journal of Thermophysics* 12, no. 2 (1991): 245-264.
- Tat, M. and Gerpen, J. The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77, no. 2 (2000): 115-119.
- Thermodynamics Research Center, T. E. E. S. TRC Thermodynamic Tables. Non-Hydrocarbons. TX: Thermodynamics Research Center, Texas Engineering Experiment Station, Texas A & M University System, 1966.
- Timmermans, J. Physico-chemical constants of pure organic compounds. Vol. 1. New York: Elsevier Pub. Co. , 1950. Reprint, Vol. 2 1965.
- Tojo, J. and Diaz, C. Densities and Refractive-Indexes for 1-Hexene plus O-Xylene, plus m-Xylene, plus p-Xylene, and plus Ethylbenzene. *Journal of Chemical and Engineering Data* 40, no. 1 (1995): 96-98.
- Trenzado, J. L., Matos, J. S. and Alcalde, R. Volumetric properties and viscosities of the methyl butanoate + n-heptane + cyclo-octane ternary system at 283.15 and 313.15 K and its binary constituents in the temperature range from 283.15 to 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria* 200, no. 2 (2002): 295-315.
- Treszczanowicz, A. J., Pawłowski, T. S. and Treszczanowicz, T. Temperature dependence of the excess molar volume of 1-hexanol + 1-alkene systems in terms of an association and equation of state model. *Fluid Phase Equilibria* 295, no. 2 (2010): 155-162.

-
- Vallés, C., Pérez, E., Cardoso, M., Domínguez, M. and Mainar, A. M. Excess enthalpy, density, viscosity, and speed of sound for the mixture tetrahydropyran+1-butanol at (283.15, 298.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 49, no. 5 (2004): 1460-1464.
- Van Ness, H. C., Smith, J. M. and Abbott, M. M. Introduction to chemical engineering thermodynamics 5th ed.: McGraw-Hill, 1996.
- Vega-Maza, D., Martín, M. C., Martín Trusler, J. P. and Segovia, J. J. Heat capacities and densities of the binary mixtures containing ethanol, cyclohexane or 1-hexene at high pressures. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 57, (2013): 550-557.
- Vega Maza, D. Thermodynamic characterization of new generation liquid fuels with renewable components using a new high pressure isobaric calorimeter and volumetric measurements. PhD. Thesis, Universidad de Valladolid, 2009.
- Wang, C. C., Chen, H. W. and Tu, C. H. Densities, viscosities, and refractive indices for binary and ternary mixtures of ethanol, 2-methylpropan-2-ol, and 2,2,4-trimethylpentane. *Journal of Chemical and Engineering Data* 50, no. 5 (2005): 1687-1693.
- Wilhelm, E., Inglese, A., Roux, A. H. and Grolier, J. P. E. Excess enthalpy, excess heat capacity and excess volume of 1,2,4-trimethylbenzene +, and 1-methylnaphthalene + an n-alkane. *Fluid Phase Equilibria* 34, no. 1 (1987): 49-67.
- Wohl, A. Untersuchungen über die Zustandsgleichung. IV. Die kompressionsgleichung der flüssigkeiten (Zustandsgleichung stark verdichteter stoffe). *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal Of Research In Physical Chemistry & Chemical Physics* 99, (1921): 226-233.
- Yang, C., Xu, W. and Ma, P. Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of p-Xylene with Cyclohexane, Heptane, Octane, and N-Methyl-2-pyrrolidone at Several Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data* 49, no. 6 (2004): 1794-1801.
- Yang, C. S., Liu, Z. G., Lai, H. X. and Ma, P. S. Thermodynamic properties of binary mixtures of N-methyl-2-pyrrolidinone with cyclohexane, benzene, toluene at (303.15 to 353.15) K and atmospheric pressure. *Journal of Chemical Thermodynamics* 39, no. 1 (2007): 28-38.
-

Yao, M., Wang, H., Zheng, Z. and Yue, Y. Experimental study of n-butanol additive and multi-injection on HD diesel engine performance and emissions. *Fuel* 89, no. 9 (2010): 2191-2201.

Zúñiga-Moreno, A., Galicia-Luna, L. A. and Camacho-Camacho, L. E. Compressed liquid densities of 1-butanol and 2-butanol at temperatures from 313 K to 363 K and pressures up to 25 MPa. *Journal of Chemical Thermodynamics* 39, no. 2 (2007): 254-260.

CHAPTER 4.

DETERMINATION OF DERIVED PROPERTIES AT HIGH PRESSURES

4.1.	Introduction	65
4.2.	Techniques used to determinate derivatives properties	66
4.2.1.	Scanning transitiometry	66
4.2.1.1	Working principle	66
4.2.1.2	Apparatus description	67
4.2.1.3	Experimental procedure	71
4.2.1.4	Transitiometer Calibration	75
4.2.1.5	Measurement uncertainty	77
4.2.2.	Determination of derived properties from density data	80
4.2.2.1	Isobaric Thermal Expansion	81
4.2.2.2	Isothermal compresibility	82
4.2.2.3	Internal Pressure	83
4.3.	Results discussion	83
4.4.	References	92

4.1. Introduction

Summarizing what was stated in Chapter 2, knowledge of the thermodynamic/thermophysical properties of fluids has great importance for the advancement of science and for its use in industry. This is why a technique and methodology capable to generate derivative properties are of great interest to obtain full pertinent thermodynamic information.

In the particular case of density, the excess volume is calculated for the binary mixtures, and it is described and analyzed in the previous chapter. However, it is also possible to establish the relationship between temperature and pressure from their derivatives.

These derivatives are converted into various thermophysical properties such as: isobaric thermal expansion, α_p , isothermal compressibility, κ_T , or the internal pressure, π , which is the relationship between the first two properties. These derived properties will be investigated in this section.

This chapter presents the determination of each derived property. In the case of isobaric thermal expansion, we describe its determination by two different methods: the direct and the indirect method. The first method is their experimental determination with the scanning transiometer at the Laboratory of Thermodynamics of Polymer and Solutions at Blaise Pascal University, while the second method is their calculation from experimental density data.

For the experimental measurements, we describe the apparatus working principle, the calibration method, and the estimation of the experimental uncertainties. In addition, for analytical consideration, we describe the methodology to obtain the isobaric thermal expansion by minimizing the differences between the experimental data and the analytical data. Subsequently, the data obtained by both techniques are plotted and fitted against pressure.

For the other derived properties, the determination from the experimental data of density are described and are plotted as a function of pressure and of molar volume at various pressures and temperatures. A comparison of experimental data with the literature is made wherever possible, as resulting from bibliographic search.

4.2. Techniques used to determinate derivatives properties

4.2.1. Scanning transitiometry

4.2.1.1 Working principle

Scanning transitiometry is a newly emerging technique that includes calorimetry and covers the perturbation of a state parameter of a system, associating this with a thermal effect (Randzio 2007). The principle of scanning transitiometry is based on the control of the variation of an independent thermodynamic variable (p , V or T) to induce a transition or change of the state of a fluid, while another independent variable remains constant.

The equilibrium of the system should be closely maintained when the selected independent variables are scanned, ensuring validity of the thermodynamic relationships and reversible process. During the scan, the apparatus registers as output signals the variation of the dependent variable and its associated calorimetric signal. In this case, one can simultaneously record the four variables process (p , V , T , Q) being studied.

Depending on the choice of the independent variables, a pair of derived thermodynamic (always a thermal and other mechanical) are determined simultaneously in every situation, as is shown in Figure 4.1.

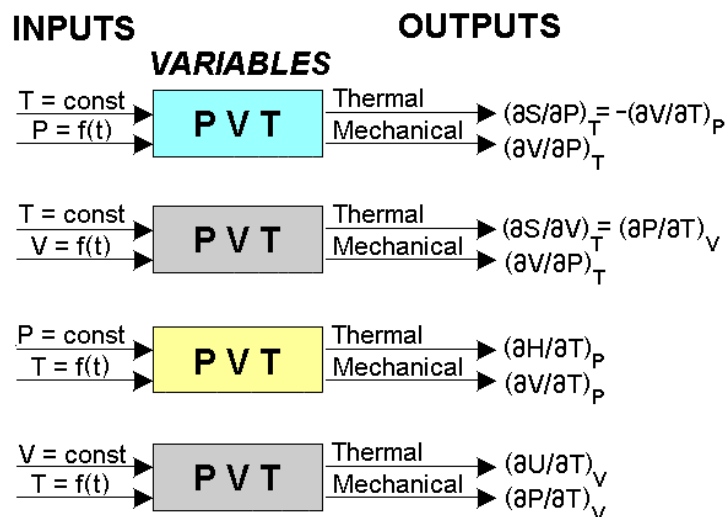


Figure 4.1. Thermodynamic functional scheme of scanning transitiometry (Randzio 1996)

In a general manner, scanning transitiometry allows to obtain simultaneous measurements of thermal and mechanical parameters of equation of state of the investigated sample (gas, liquid, solid), under any changes that occurs in the thermodynamic potential, at specific conditions.

In this work, the temperature will remain constant (isothermal measurements) while scanning the pressure. The experimental determination allows to determine directly the isobaric thermal expansion coefficient over a wide range of pressure and temperature for a variety of liquids. From this, it is possible to assess the influence of pressure on thermodynamic properties including excess functions.

4.2.1.2 Apparatus description

The transitiometer consist in a calorimeter capable of working in a large temperature ranges of (173-673) K, and pressures from (0.1 to 400) MPa respectively. It uses high pressure cells, a (p, V, T) system and makes use of two calorimetric detectors for differential detection, one for the sample and the other as a temperature reference. These detectors (e.g. thermopiles detectors) are placed in a calorimetric block, which is controlled by a flow thermostatic system with heating and cooling fluid. The calorimetric signal (CS) obtained through the program, is the difference between the heat flows from the calorimetric detectors. In the absence of changes in the measuring cell (maintaining the thermodynamic variables constant) the baseline is obtained. The whole system is mounted by an appropriate software specially develop for the transitiometric technique.

The temperature control is performed with a feedback loop with fully digital heaters accommodated in the outer surface of the calorimetric block and of the thermostatic system (Randzio et al. 2003). For the variation of pressure, a piston pump is used (using a pressuring fluid), which is driven by a stepper motor which permits to compress or decompress the sample in the measuring cell.

The software developed to control the apparatus uses LabView V language and making the technique to work as a virtual instrument. A schematic view of the experimental setup is shown in Figure 4.2, identifying the different components.

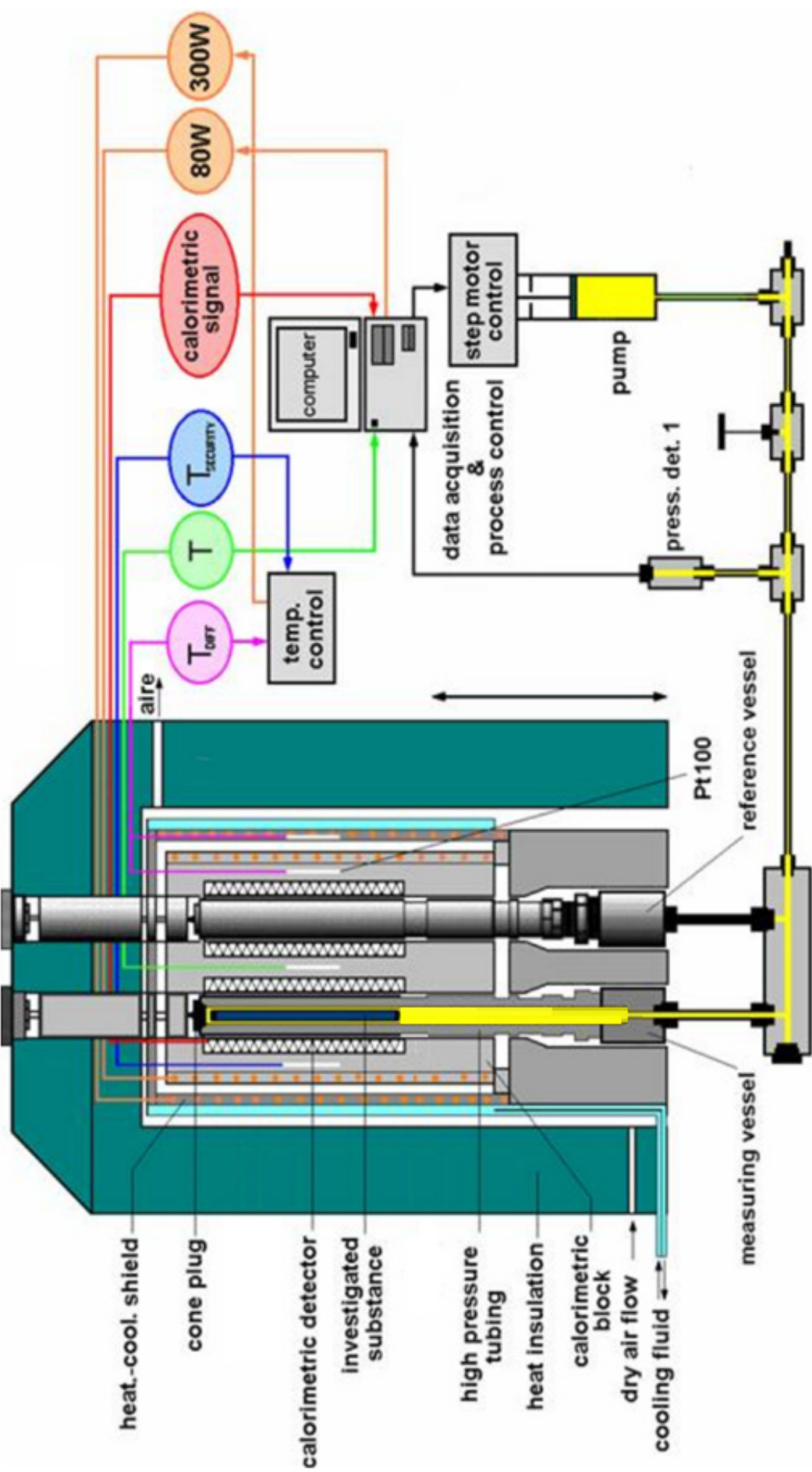


Figure 4.1. Transitiometer scheme used for this research.

4.2.1.2.1 . Transitiometric cell

A diagram of the transitiometric cells (the measuring and reference cell are identical) is shown in Figure 4.3. They are made of stainless steel type 316 with an internal diameter of 0.48 cm and a total volume of 8 cm³.

Both cells are closed with a cone plug and secured by an internally threaded cover which also serves as a heat exchanger between cells and calorimetric thermopile detectors.

The cells are connected through a high pressure reducer to a capillary tube inside the thermostat calorimeter. This capillary connects the measuring cell with pressure generating system. These cells are firmly fixed on a stand attached to the computer base.

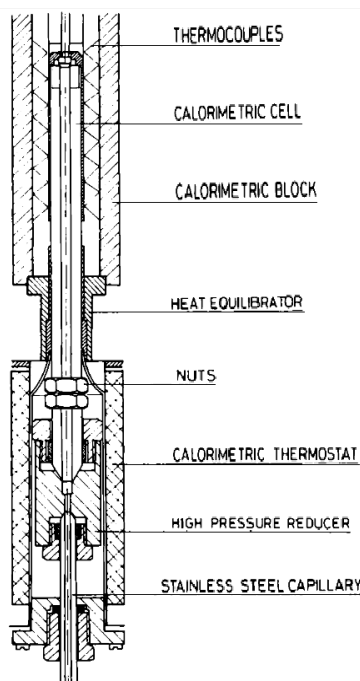


Figure 4.3. Schematic diagram of the calorimetric cell.

4.2.1.2.2 . Detectors

The calorimetric detectors thermopiles are cylindrical with a diameter of 17 mm and a length of 80 mm. Each one is made of 622 type K thermocouples differentially mounted and connected to a nanovolt amplifier.

4.2.1.2.3 . Thermostatic System

Temperatures control is made with a completely digital feedback loop of 22 bits of resolution as part of the apparatus software and it allows a stability of 10^{-4} K. The heaters are accommodated in the outer surface of the calorimetric block and of the thermostatic system. With an additional analog controller, the temperature difference between the block and the thermostatic system remains constant at (5, 10, 20 or 30) K (Randzio et al. 2003). The temperature measurements in both absolute and differential way are performed with a calibrated thermometer of 100Ω platinum resistance. The entire assembly is placed inside the thermal insulation composed by a cylindrical body of stainless steel (Figure 4.4); it is placed in a vertical position to allow the calorimeter to move up and down on the cells of the calorimeter.



Figure 4.4. Calorimetric block on the cells in the lower position.

4.2.1.2.4 . Pressure system

To control the pressure, there is a piston pump with a volume of 9 cm^3 of total displacement, which is driven by a stepping motor activated either manually or by software. Each step of the motor corresponds to a displacement volume of $(5.240 \pm 0.004) \cdot 10^{-6}\text{ cm}^3$.

Pressure sensors, called PS1 and PS2, have a full-scale of 400 MPa and an accuracy of 0.15%.

The hydraulic system is filled with mercury (as pressurizing fluid). Over this mercury, it is placed the fluid under study.

4.2.1.3 Experimental procedure

The experimental procedure is divided into three parts as sample preparation, setting up the experiment and the calculations to obtain the isobaric thermal expansion of the fluid under investigation.

The sample to be measured is degassed in an ultrasonic bath and an amount of 3.70 g is injected into the cell.

Before introducing the sample into the measuring cell, the position of mercury level inside the capillary is checked. For this, an electrical circuit is made, to evaluate the value of the resistance created with the mercury surface indicating then the upper position of the mercury surface (See Figure 4.5).

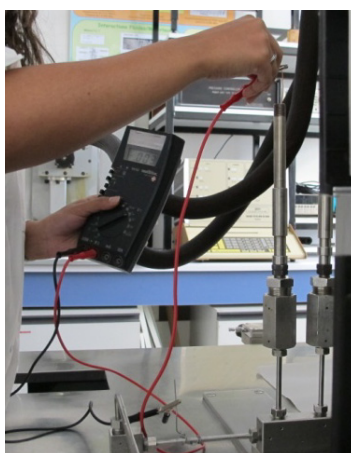


Figure 4.5. Electrical circuit for evaluating the position of the mercury surface inside the cell.

If the position of the mercury is too high, the fluid needs to displace lower with the piston pump, through the pressure controller and programmer. (Figure 4.6)

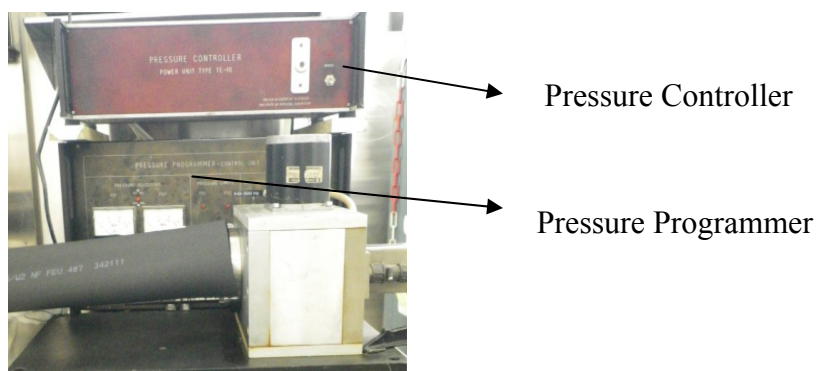


Figure 4.6. Pressure controller and programmer of the entire system.

This mercury level can be adjusted by pressing the "high" to compress or "low" to decompress the fluid.

Once the position of the mercury is low enough, a metal needle is positioned on the inner edge of the measuring cell to avoid creating air bubbles within it. Gradually the sample is introduced into the cell pressing the syringe plunger, always touching the inner edge with the needle until the meniscus of the sample reaches the limit where the cone stands to close the cell, as shown in Figure 4.7.

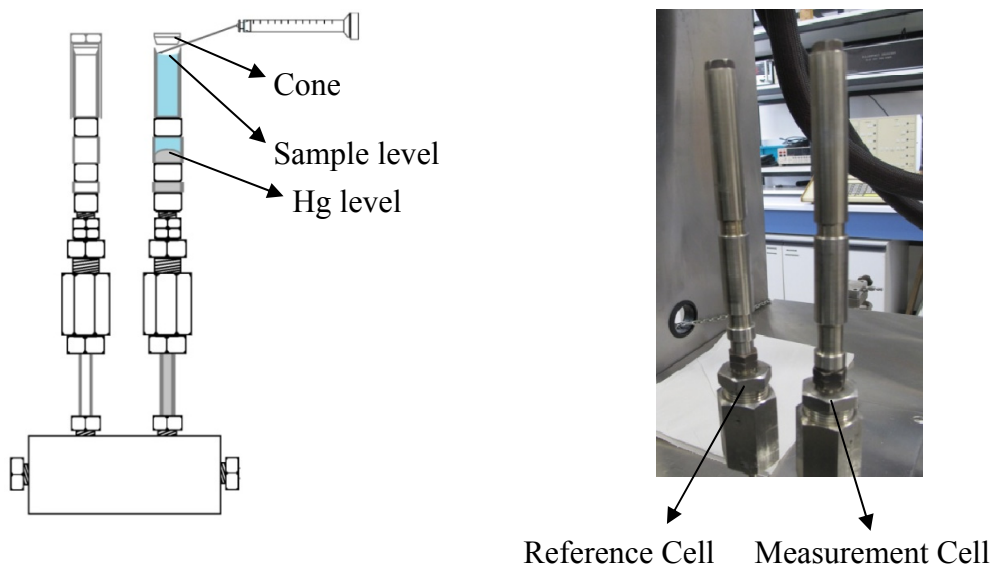


Figure 4.7. Scheme of the high pressure cell with Hg and the sample.

Once the sample is inside the cell, the closure of the cell (composed by a cone and a high pressure screw-cap) can be carefully closed manually. To verify if the system is correctly closed, that is the cone is well positioned a metal stem which can be screwed on the cone helps to maintain in place while closing the cell with its cap. (Figure 4.8).

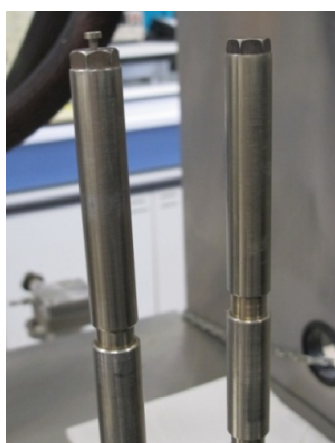


Figure 4.8. Metal stem screwed by hand in the top of the measurement cell.

A special holder serves to maintain firmly the cell. This holder is made of two aluminum sides which grip tightly the cell in the vertical position. The two sides permit then to screw the cap on the cell using a dynamometric wrench (Figure 4.9).

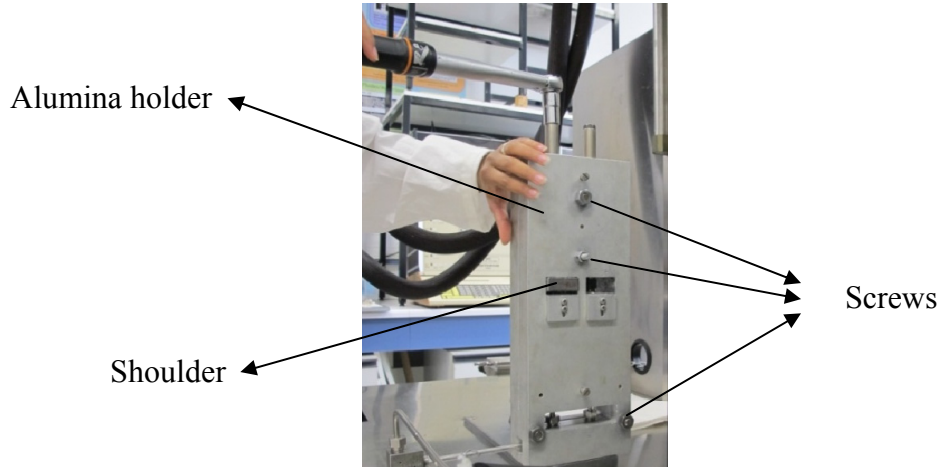


Figure 4.9. Experimental procedure to closes the measurement cell.

Before starting an experiment, we must set the pressure gage to zero at atmospheric pressure value (0.24 MPa), as is shown in Figure 4.10. Once this step is done, the pressure of the system is increased until 170 MPa in several steps for verify there is no leak. After checking there is no leak, the calorimetric block can positioned over the cells as is shown in Figure 4.4.



Figure 4.10. Putting the pressure gage to zero.

To start the experiment, it is necessary to set the parameters corresponding to the thermodynamic study to perform. A sample of these parameters is shown in Table 4.1. of the spanish version of this chapter.

The temperature of the heat exchanger must then show a linear relationship between the desired temperature for the experiment, T_{real} , and the temperature that has the apparatus in the program T_{transit} , according to the following relationship:

$$T_{\text{real}} = 7.013 + 0.979 * T_{\text{transit}} \quad (4.1)$$

Solving this equation for various temperatures, it is possible to set some of the temperatures that will be used in our study (for more details see Table 4.2 of the spanish version of this chapter).

To perform the experiment, it is necessary to stabilize temperature and pressure, in order to obtain the thermal and mechanical equilibrium. At this stage the program

parameters are restored to their initial values as shown in Table 4.3 of the spanish version of this chapter.

Once the experiment is over, the calorimetric signal (CS) recorded by the software of the apparatus must be standardized to reduce uncertainty in the system, as:

$$CS_{normal} = \frac{CS_{sf}}{CS_{gan}} \cdot 10 \quad (4.2)$$

Where CS_{normal} is the standard, CS_{sf} is the unfiltered and CS_{gan} is the gain applied to the CS. Once CS is standardized for all the recorded data, these values as well as the pressure are represented together in function of time in order to obtain the peaks that will allow us to obtain the isobaric thermal expansion. This step of the procedure is expressed in Figure 4.11.

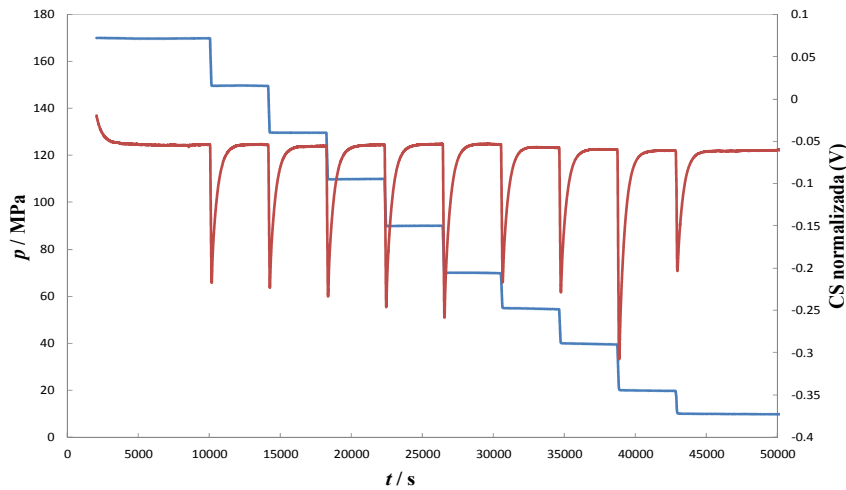


Figure 4.11. Peaks obtained for n-hexane at 303.15 K.

To obtain the isobaric thermal expansion the following relationship is used:

$$\alpha_p = \alpha_{ss} - \frac{K \cdot I}{T \cdot \Delta p} \quad (4.3)$$

where α_p is the isobaric thermal expansion K^{-1} , the α_{ss} is the stainless steel coefficient of expansion with a value of $5.1 \cdot 10^{-5} K^{-1}$, I is the integral of each peak in $V \cdot s^{-1}$, K is the calibration constant in $W \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, T is the temperature in K, and Δp is the pressure drop for each step in MPa.

Given the importance of calculating the area of each peak, a procedure have been established for calculating the area which consists in representing each of the recorded peaks versus time separately. The peak area is obtained from the surface integral obtained from the beginning to the end of the peak, using a program called UN-SCAN-IT (USI), Version 4.0 of Silk Scientific Corporation. This program uses trapezoidal method to calculate the surface integral, as is shown in Figure 4.12.

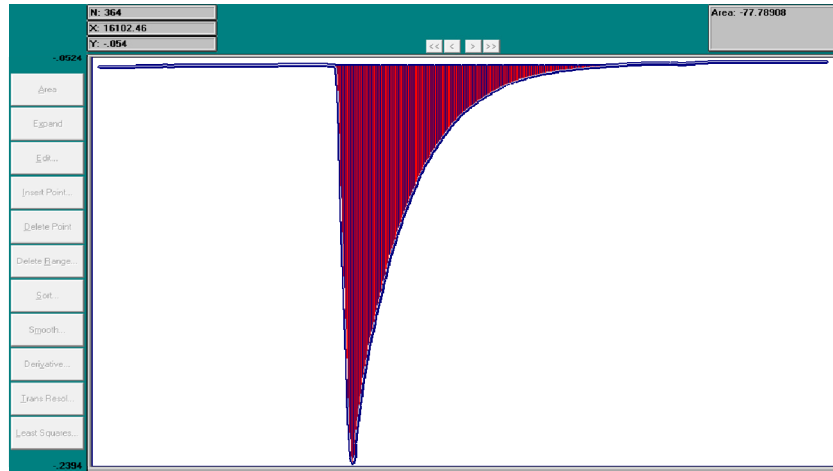


Figure 4.12. USI Program to calculate the surface of a peak.

For the pressure drop in the system, Δp , the average value of the pressure before obtaining the thermodynamic equilibrium is taking into account. This is done by a statistical study of the data points before the pressure drop and taking the data points which correspond to the stabilized thermodynamic equilibrium, as shown in Figure 4.13.

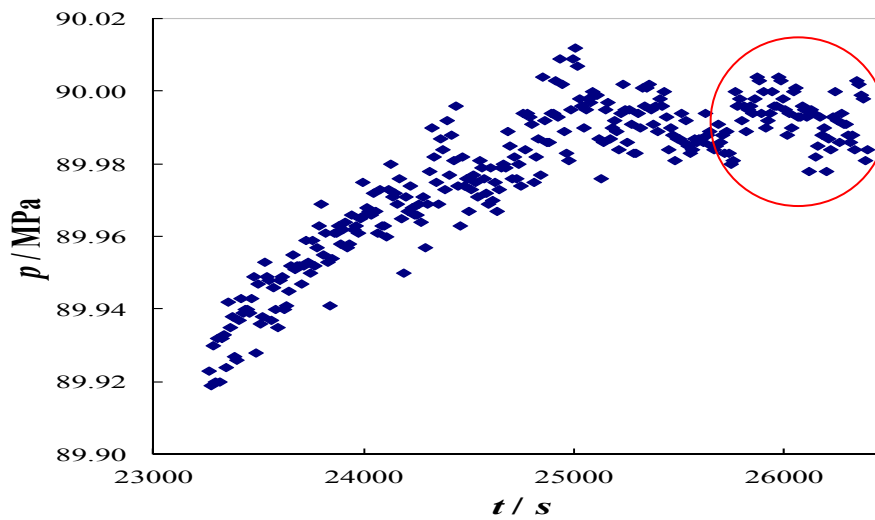


Figure 4.13. Statistical study of the equilibrium data points.

4.2.1.4 Transitiometer Calibration

As already described above the quantity measured i.e. the isobaric thermal expansion relies on five parameters: the coefficient of expansion of stainless steel, α_{ss} , the integral of each peak, I , the temperature T , the pressure drop existing in each step, Δp , and the calibration constant, K as a function of temperature. This means that equation 4.3. can be expressed as:

$$\alpha_p = \alpha_{ss} - \frac{K(T) \cdot I}{T \cdot \Delta p} \quad (4.4)$$

where $K(T)$ is a parameter characteristic of the equipment that can be determined through a reference substance.

The selected reference substance must have its isobaric thermal expansion known in the wide range of T , and p considered for this study. For this reason, the n-hexane is proposed to be the calibration fluid (Randzio et al. 1994, Randzio et al. 1997).

In Figure 4.14, the behavior of the calibration constant, K , as a function of temperature, T .

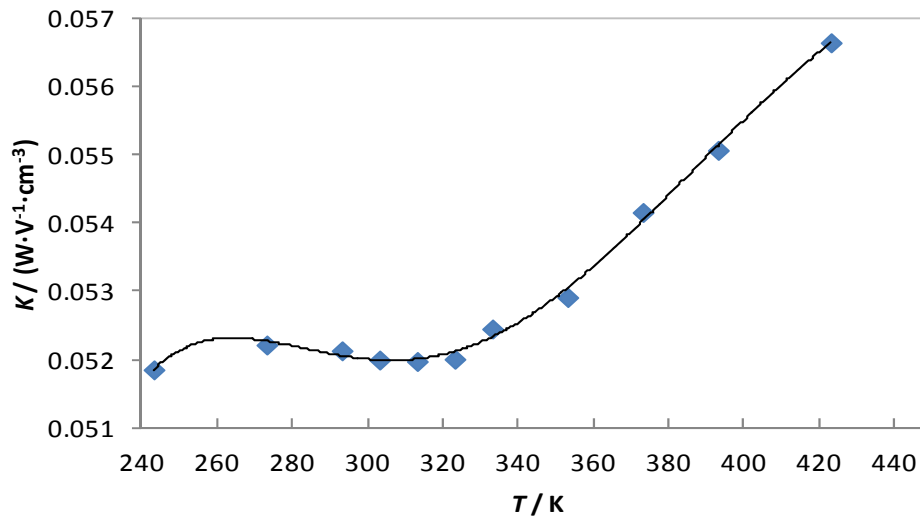


Figure 4.14. Calibration constant variation as function of temperature evaluated.

This result is adjusted to obtain the following relationship:


$$K(T) = -1.813 + 2.814 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1.668 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 4.942 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 0.720 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 + 4.153 \cdot 10^{-13} \cdot T^5 \quad (4.5)$$

Thus the behavior of the isobaric thermal expansion of a fluid can be established from the use of a single reference substance to calibrate the transitiometer at different temperatures.

4.2.1.5 Measurement uncertainty


The measurement uncertainties of the transitometer are calculated by two methods : first by the method of propagation of uncertainty according to the document EA-4/02, which is the guide to calculate the measurement uncertainty of the BIPM, IEC, IUPAC, FICC, ISO OIML, IUPAP (European Cooperation for accreditation 1999), and second by the Monte Carlo method defined in Attachment 1 of the Guide to the expression of uncertainty in Measurement (BIPM et al. 2008).

To develop the uncertainty propagation method, it should be noted that the equation (4.4) establishes a relationship between the isobaric thermal expansion coefficient and the calibration constant, defined in equation (4.5). Based on these expressions to calculate the uncertainty in all variables involved in the process as well as to calculate the uncertainty of isobaric thermal expansion, the applied uncertainty law propagation should be as follows :

 For the calibration constant $K(T)$, the expanded uncertainty (k=2) is:

$$U(K(T)) = 2 \left[\left(\frac{\partial K(T)}{\partial T} \right)^2 u(T)^2 \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

$$U(K(T)) = 2 \left[(2.814 \cdot 10^{-2} - 3.336 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1.483 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 2.879 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 20.767 \cdot 10^{-13} \cdot T^4)^2 u(T)^2 \right]^{1/2} \quad (4.7)$$

 For the isobaric thermal expansion $\alpha_p(T, p)$, the expanded uncertainty (k=2) is:

$$U(\alpha_p(T, p)) = 2 \left[\left(\frac{\partial \alpha_p(T, p)}{\partial T} \right)^2 u(T)^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p(T, p)}{\partial p} \right)^2 u(p)^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p(T, p)}{\partial I} \right)^2 u(I)^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p(T, p)}{\partial K(T)} \right)^2 u(K(T))^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p(T, p)}{\partial \alpha_{ss}} \right)^2 u(\alpha_{ss})^2 \right]^{1/2} \quad (4.8)$$

$$U(\alpha_p(T, p)) = 2 \left[\left(\frac{K \cdot I}{T^2 \cdot \Delta p} - \frac{(\partial K(T)/\partial T)}{T \cdot \Delta p} \right)^2 u(T)^2 + \left(\frac{K \cdot I}{T \cdot \Delta p^2} \right)^2 u(p)^2 + \left(\frac{-K}{T \cdot \Delta p} \right)^2 u(I)^2 + \left(\frac{-I}{T \cdot \Delta p} \right)^2 u(K(T))^2 \right]^{1/2} \quad (4.9)$$

Based on the calculations aforementioned, the associated uncertainties of the variables that influence the process for a pressure drop of 170 MPa and in the temperature range of (273.15 to 423.15) K, it documented in Table 4.5.

Table 4.5. Associated uncertainty $u(x)$ calculation of the calibration constant, using the document EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999) in a temperature range of (273.15 to 423.15) K and at 170 MPa with a pressure drop of 20 MPa.

		Units	Estimation	Divisor	$u(x)$
$u(\alpha_{ss})$	Reference material	K^{-1}	$1 \cdot 10^{-6}$	1	$1.00 \cdot 10^{-6}$
	Repeatability in calculus		0.5	1	$3.44 \cdot 10^{-6}$
$u(I)$	Repeatability of apparatus	$V \cdot s^{-1}$	0.5	$\sqrt{3}$	$1.97 \cdot 10^{-6}$
	Resolution		0.5	$\sqrt{3}$	$1.99 \cdot 10^{-6}$
	Calibration		0.1	2	$-7.98 \cdot 10^{-8}$
	Homogeneity		0.001	$\sqrt{3}$	$-9.21 \cdot 10^{-10}$
$u(T)$	Resolution	K	0.001	$2\sqrt{3}$	$-4.61 \cdot 10^{-10}$
	Stability		0.002	1	$-3.19 \cdot 10^{-9}$
	Derive		0.1	$\sqrt{3}$	$-9.21 \cdot 10^{-8}$
	Repeatability		0.007	$\sqrt{3}$	$-6.19 \cdot 10^{-9}$
	Calibration		0.1	2	$-1.54 \cdot 10^{-6}$
	Homogeneity		0.013	$\sqrt{3}$	$-2.32 \cdot 10^{-7}$
$u(p)$	Resolution	MPa	0.001	$2\sqrt{3}$	$-8.91 \cdot 10^{-9}$
	Stability		0.09	1	$-2.78 \cdot 10^{-6}$
	Derive		0.1	$\sqrt{3}$	$-1.78 \cdot 10^{-6}$
	Repeatability		0.0003	$\sqrt{3}$	$-5.10 \cdot 10^{-9}$
$U(K(T))$		$W \cdot V^{-1} \cdot cm^{-3}$		k=2	$5.1 \cdot 10^{-8}$

Table 4.6 shows the uncertainty associated with the measurement of the isobaric thermal expansion at the aforementioned conditions, where the expanded uncertainty with coverage factor k equal to 2 (confidence level of 95%, assuming normal distribution) in the experimental measurements results about $1.2 \cdot 10^{-5} K^{-1}$.

Table 4.6. Associated uncertainty $u(x)$ calculation of the isobaric thermal expansion, using the document EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999) in a temperature range of (273.15 to 423.15) K and at 170 MPa with a pressure drop of 20 MPa.

		Units	Estimation	Divisor	$u(x)$
$u(\alpha_{ss})$	Reference material	K^{-1}	$1 \cdot 10^{-6}$	1	$1.00 \cdot 10^{-6}$
	Repeatability in calculus		0.5	1	$3.44 \cdot 10^{-6}$
$u(I)$	Repeatability of apparatus	$V \cdot s^{-1}$	0.5	$\sqrt{3}$	$1.97 \cdot 10^{-6}$
	Resolution		0.5	$\sqrt{3}$	$1.99 \cdot 10^{-6}$

Table 4.6. Associated uncertainty $u(x)$ calculation of the isobaric thermal expansion, using the document EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999) in a temperature range of (273.15 to 423.15) K and at 170 MPa with a pressure drop of 20 MPa (Continued).

	Units	Estimation	Divisor	$u(x)$
$u(T)$	Calibration	0.1	2	$-7.98 \cdot 10^{-8}$
	Homogeneity	0.001	$\sqrt{3}$	$-9.21 \cdot 10^{-10}$
	Resolution	0.001	$2\sqrt{3}$	$-4.61 \cdot 10^{-10}$
	Stability	0.002	1	$-3.19 \cdot 10^{-9}$
	Derive	0.1	$\sqrt{3}$	$-9.21 \cdot 10^{-8}$
	Repeatability	0.007	$\sqrt{3}$	$-6.19 \cdot 10^{-9}$
$u(p)$	Calibration	0.1	2	$-1.54 \cdot 10^{-6}$
	Homogeneity	0.013	$\sqrt{3}$	$-2.32 \cdot 10^{-7}$
	Resolution	0.001	$2\sqrt{3}$	$-8.91 \cdot 10^{-9}$
	Stability	0.09	1	$-2.78 \cdot 10^{-6}$
	Derive	0.1	$\sqrt{3}$	$-1.78 \cdot 10^{-6}$
	Repeatability	0.0003	$\sqrt{3}$	$-5.10 \cdot 10^{-9}$
$u(K(T))$	$W \cdot V \cdot cm^{-3}$	$5.03 \cdot 10^{-8}$	2	$1.00 \cdot 10^{-7}$
$u(\alpha_p(T,p))$	K^{-1}		(k=1)	$5.83 \cdot 10^{-6}$
$U(\alpha_p(T,p))$	K^{-1}		(k=2)	$1.2 \cdot 10^{-5}$
			$(\alpha_p = 7.0 \cdot 10^{-4} K^{-1})$	2.0 %

Moreover, the uncertainties obtained for each one of the pressures studied are listed in Table 4.7.

Table 4.7. Extended uncertainty (k= 2) associated to the experimental isobaric thermal expansion using the document EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999) for a range of temperatures of (273 a 423.15) K and for a range of pressures of (10 a 170) MPa.

p / MPa	$\Delta p / MPa$	$U(x)$
170.000	20.000	$1.2 \cdot 10^{-5}$
150.000	20.000	$1.2 \cdot 10^{-5}$
130.000	20.000	$1.2 \cdot 10^{-5}$
110.000	20.000	$1.3 \cdot 10^{-5}$
90.000	20.000	$1.4 \cdot 10^{-5}$
70.000	15.000	$1.9 \cdot 10^{-5}$
55.000	15.000	$2.0 \cdot 10^{-5}$
40.000	15.000	$2.1 \cdot 10^{-5}$
25.000	15.000	$2.4 \cdot 10^{-5}$
10.000	8.000	$5.1 \cdot 10^{-5}$

As for the calculation of the uncertainty using the Monte Carlo method, we have chosen the Chi-square test (χ^2), to test the normality of our probability distribution function output. According to Ruiz (Ruiz González 2011), even when the normality test throws out results in a lack of normality of the probability distribution function, the simple observation of a graph of the estimated frequency distribution, is able to define the approach to a standard one.

The use of the Monte Carlo method performed at 170 MPa, considering the input values listed in Table 4.6, on a sample of 100.000 values, results in generating the normality of the probability distribution function. The results are consistent with those obtained by the method of propagation of uncertainty (Figure 4.15).

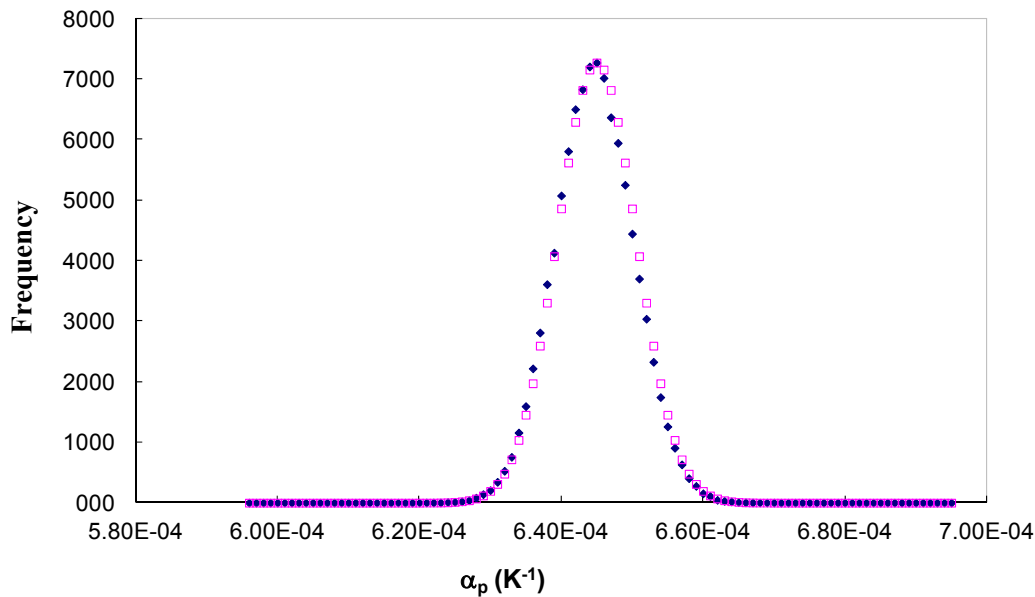


Figure 4.15. Probability Distribution Function of the isobaric thermal expansion at 423.15 K and 170 MPa, considering a pressure drop of 20 MPa. (◆) Output Magnitude of Monte Carlo simulation method, and (□) normal function.

4.2.2. Determination of derived properties from density data

The following section is based on obtaining different derived properties from the density data for pure components and for biodiesels which were already described before for the densitometric technique. The indirect determination of these properties is carried out using the relationship between density, temperature and pressure measurements measured at the Laboratory of Energy Engineering and Fluid Mechanics at the University of Valladolid.

As previously mentioned, the experimental values of the density can be derived to obtain significant properties as isobaric thermal expansion (α_p), isothermal compressibility (κ_T) and the internal pressure (π). These properties may be related to the density as follows:

$$\alpha_p(T, p) = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (4.10)$$

$$\kappa_T(T, p) = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (4.11)$$

$$\pi(T, p) = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (4.12)$$

However, we will begin to explain in detail, each one.

4.2.2.1 Isobaric Thermal Expansion

Based on Equation 4.10, the derived calculation from the density can be obtained in several ways, mathematically speaking i.e. by resolution numerical or by analytical form.

According to Cerdeiriña (Cerdeirina et al. 2001) and Troncoso (Troncoso et al. 2003), the isobaric thermal expansion in some cases depends on the functions $B(T)$ and $\rho(T, p_{\text{atm}})$ used (equations 3.2 and 3.3), generating high sensitivity. Therefore they propose not to calculate α_p by analytical derivation considering the Tammann-Tait correlation. Instead, they propose deriving the density measured at constant pressure, considering density as a polynomial function of degree n .

Based on that, density can be considered as a polynomial of degree two, because the pressure range at which it has been measured is so broad that a slight curvature is observed; eliminating then to consider it as linear pressure dependence.

Additionally, to eliminate any fluctuation that the experimental points may generate, these have been adjusted as function of pressure at constant temperature, using the following function:

$$\rho_{\text{exp}}(p) = a_0 + a_1 p + a_2 p^2 \quad (4.13)$$

This allows to have discrete values. Considering that density depends not only on pressure but also on temperature, we express the values previously obtained with the following relation:

$$\rho(T) = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 \quad (4.14)$$

Consequently the density derivative is:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p = b'_1 + 2b'T \quad (4.15)$$

For each pressure using a least squares fit, a set of values (a_0 , a_1 , a_2) is obtained. Combining equations (4.14 and (4.15, the isobaric thermal expansion at different conditions T and p for each mixture, is obtained as:

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p = -\frac{b'_1 + 2b'T}{b_0 + b_1T + b_2T^2} \quad (4.16)$$

Using this methodology, the uncertainty for the obtained α_p is estimated to be $\pm 3\%$, which is consistent with similar studies (Watson et al. 2006, Boned et al. 2008, Comuñas et al. 2008, Miyake et al. 2008) at high pressure.

In order to observe the changes on isobaric thermal expansion on with respect to pressure in a wide range of pressures and temperatures the data were expressed as function of temperature with the following relation:

$$\alpha_p = C_0 + C_1T + C_2T^2 \quad (4.17)$$

This relationship allows to obtain isobaric thermal expansion over a wide range of pressure and temperature.

4.2.2.2 Isothermal compressibility

As isobaric thermal expansion, based on the equation (4.11, the isothermal compressibility can be determined mathematically through various paths. However, as stated by Rowlinson and Swinton (Rowlinson and Swinton 1982), analytical differentiation of the Tammann-Tait equation with respect to pressure is one way to obtain this property.

In the present work the isothermal compressibility is obtained by derivation of the density estimated with Tammann-Tait, expressed in equation 3.1.

Using Equation 4.11, we obtain the following expression:

$$k_T(T, p) = \frac{C}{[B(T) + p] \left[1 - C \ln \left(\frac{B(T) + p}{B(T) + p_0}\right)\right]} \quad (4.18)$$

It has been indicated recently that the uncertainty of the isothermal compressibility estimated from density at high pressure is around 1%. (Watson et al. 2006)

4.2.2.3 Internal Pressure

This property has been defined by Ramos (Ramos 1989) as a macroscopic property used to represent the dispersion/cohesion of liquids and to reflect the presence of molecular order .

In other words, the internal pressure is a measure of the internal energy variation of a fluid which undergoes a small isothermal expansion, since a differential change in volume does not necessarily interrupts equally all intermolecular interactions. The most affected interactions by this volume changes are repulsion, dispersion and dipole interactions. This means that among all the ρpT relationships considered so far, internal pressure (π), according to various authors (Barton 1974, Ramos 1989, Kolker et al. 2005, Verdier and Andersen 2005), provides information about the strength of the intermolecular interactions, encompassing the polar and dispersion forces between molecules.

However, the equation 4.12 can be thermodynamically developed, as:

$$\pi = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \frac{\alpha_p}{k_T} - p \quad (4.19)$$

Where α_p , is the isobaric thermal expansion previously calculated, and k_T , is the isothermal compressibility obtained in the previous section. π estimated uncertainty is less than 1 MPa over the entire pressure and temperature range studied.

4.3. Results discussion

In this section we present the results obtained from the three derivative properties discussed above.

From a general point of view, isobaric thermal expansion (α_p), isothermal compressibility (κ_T) and the internal pressure (π) of nine fluids have been determined from the data obtained by the density measurement at a maximum of fourteen isotherms and a range of pressures up to 140 MPa. The estimated uncertainty for the three properties over the entire pressure and temperature range is about 3%, 1% and 1 MPa, respectively.

In addition, the isobaric thermal expansion of toluene, 1-butanol and both biodiesels has been measured by scanning transitiometry in a maximum of eight isotherms and a range of pressures up to 170 MPa, with 2% uncertainty.

As regards to isobaric thermal expansion, for all the fluids studied, this property decreases with increasing pressure for all temperatures studied. This is explained by the liquid ability to expand which diminishes by applying pressure due to the intermolecular spaces decrease. As an example of this the isobaric thermal expansion is showed for toluene in Figure 4.16.

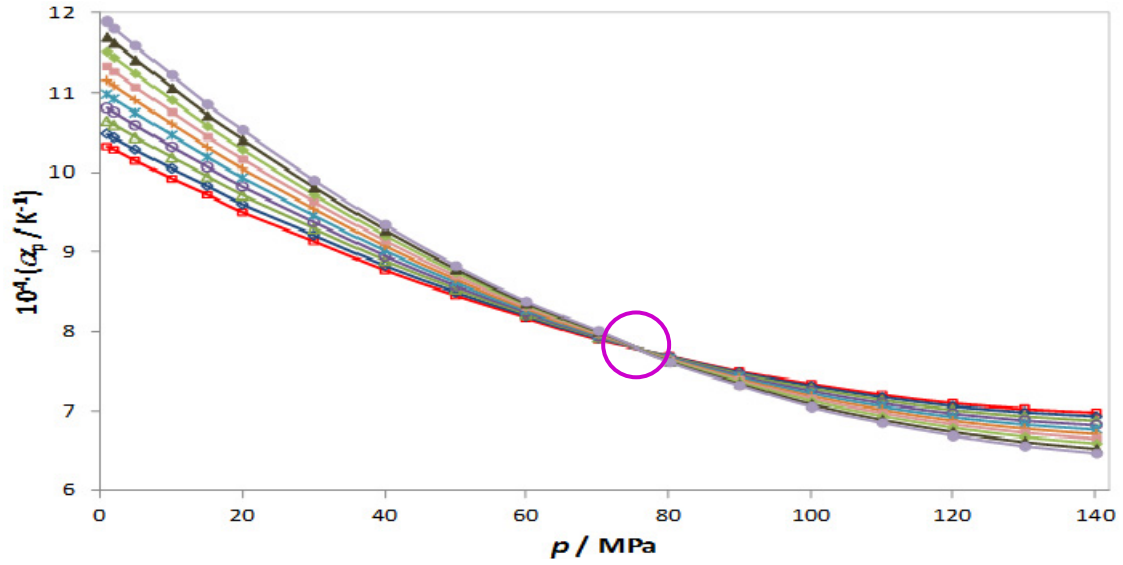


Figure 4.16. Toluene isobaric thermal expansion obtained from the density measurement at various pressures at temperatures: (◻) 273.15 K; (◊) 283.15 K; (△) 293.15 K; (○) 303.15 K; (×) 313.15 K; (+) 323.15 K; (◼) 333.15 K; (◊) 343.15 K; (▲) 353.15 K and (●) 363.15 K.

It is important to note that when this property is plotted as a function of pressure, the isotherms cross at one single point which is independent of temperature. This effect can be also observed in Figures 4.18, 4.19, 4.53, 4.54, 4.55, 4.61, 4.62, and 4.63 in the spanish version of this chapter.

This crossing point is characteristic of all substances and can be found at higher pressure to those fluids that have shown no sign inversion of $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p$.

In the investigated pressure range some authors (Jenner and Millet 1970, Jenner and Millet 1973, Randzio 1986, Taravillo et al. 2003) attribute this change of sign to the predominant influence of intermolecular inharmonic vibrations and of intermolecular potential variation with pressure, due to these inharmonic effects. As pointed out by Randzio (Randzio 1986), Comuñas (Perez Comuñas 2002) and Fandino et al. (Fandino et al. 2005), α_p is related to the isobaric heat capacity according to the equation:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_p = -TV_m \left(\alpha_p^2 + \frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p \quad (4.24)$$

with V_m as the fluid molar volume. That means that a change in the sign of $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p$, implies that $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$ can be zero, and the isobaric heat capacity exhibits a minimum at a couple conditions of temperature and pressure. This specific behavior of isobaric thermal expansion has been analyzed by Miyake (Miyake et al. 2008) as a macroscopic manifestation of the association phenomenon that occurs at molecular level, while Randzio (Randzio 2007) affirms that this phenomenon is caused by the change of the shape to the effective intermolecular potential as a function of the fluid density.

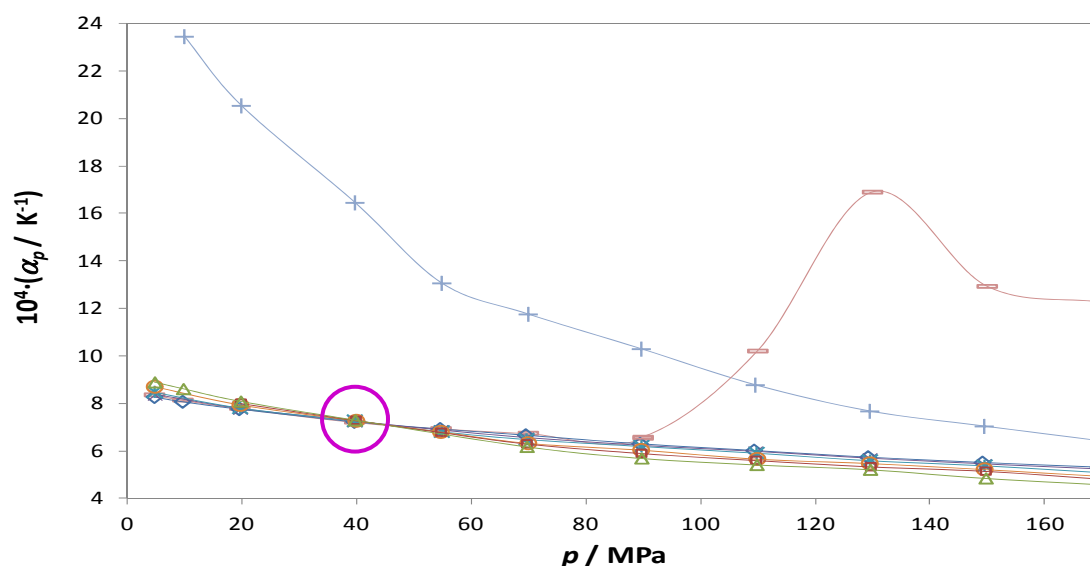


Figure 4.17. Experimental isobaric thermal expansion obtained by transitiometry for biodiesel-1 as function of pressure and temperatures: (+) 273.15 K; (–) 293.15 K; (◊) 313.15 K; (×) 333.15 K; (*) 353.15 K; (○) 373.15 K; (◻) 393.15 K and (△) 423.15 K.

In Figure 4.17 are plotted the entire range of temperatures at which the biodiesel -1 was studied. Considering that for the two lower temperatures (273.15 K and 293.15 K) a different behavior is observed, and since the apparatus is able to measure any change in variables even if it is small, hereafter we proceed detailing the behavior for these two isotherms

At 293.15 K and about 90 MPa, there is a maximum decreasing from 130 MPa. This change can also be observed at similar conditions for biodiesel-2, for which at this pressure, the modified Tammann-Tait equation is still effective to represent the density data (more details in Chapter 3). However, this means that a phase change would appear in the fluid, considering that the isobaric thermal expansion for solids has values greater than for liquids and this behavior would exist whenever a phase change occurs (Chorażewski et al. 2013).

As regards the isotherm of 273.15 K, we can see that although it has the same behavior as that of the higher temperatures, i.e. decreasing when pressures increases; their values are higher than those obtained at higher temperatures. This fact leads us to conclude that at this temperature, the biodiesel sample is completely solid and there is no transition behavior presented at the following temperature.

However, this research focuses specifically on the study of liquid biofuels. For this reason, we will not take into account the lower temperatures and we will focus on temperatures above 303.15 K.

Comparing the experimentally measured by transitiometry values with those determined from the density measurements, appreciable deviations are found between them. A clear example is made detailing the crossing point in Figures 4.17 and 4.18, where

experimental data presents a crossing point at 45.90 MPa, while the obtained from densimetry derivative is about to 44.25 MPa.

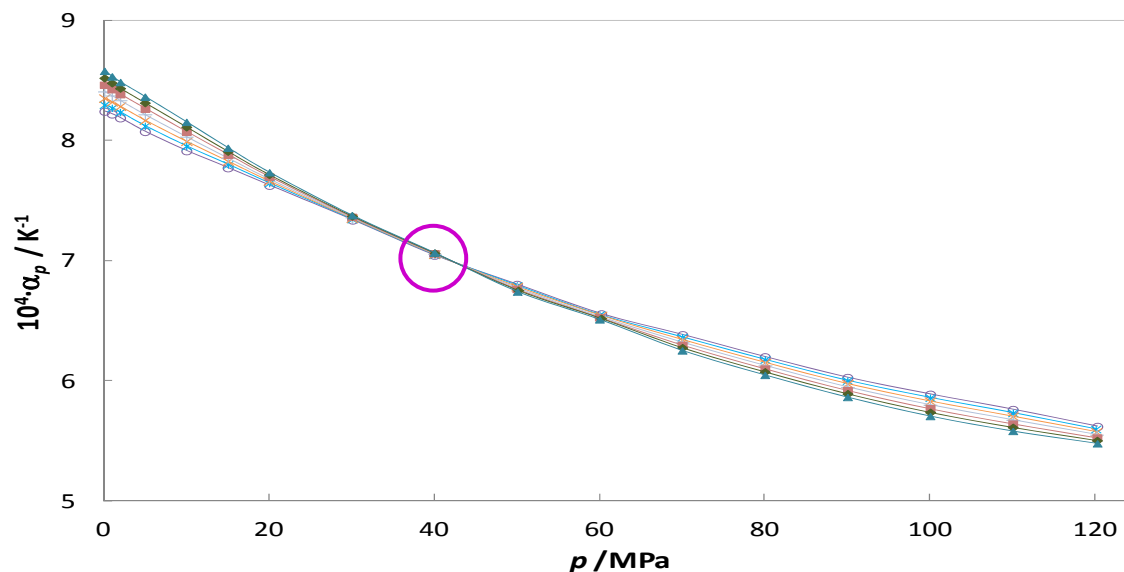


Figure 4.18. Isobaric thermal expansion for biodiesel-1 obtained from density data at several pressures at the temperatures: (○) 303.15 K; (✱) 313.15 K; (✕) 323.15 K; (+) 333.15 K; (■) 343.15 K; (◆) 353.15 K; (▲) 363.15 K.

However, comparing each one of the numerical values in the tables obtained with the two techniques for biodiesels at low temperatures (for more details see the Tables in the spanish version of this chapter), large deviations are found. This result from experimental measurements made with two experimental set ups in which the residence time of the samples are quite different. Effectively, the measurements by transitiometry are made on a fluid loaded in a cell and remaining immobilized long enough to reach the thermal equilibrium, while the measurements obtaining with densimetry are made on a fluid loaded in a vibrating tube where its residence time is much shorter prohibiting the fluid to become viscous or even to solidify, especially at low temperature and high pressure.

Interestingly a similar observation has been show by a standard diesel such as Shell-Normafluid at low temperatures. According to Chorążewski et al. (Chorążewski et al. 2010), this unusual behavior is probably due to precipitation or partial crystallization of some of the components making up the homogeneous state of the sample to be modified.

This leads us to think that we are seeing a solid-liquid transition at 293.15 K inducing changes at pressures greater than 90 MPa for biodiesels. Therefore, considering that biodiesels at temperatures below 303.15 K are in solid phase or samples have a very different viscous state, these temperatures are not considered for reporting the other derived properties.

At temperatures above 303.15 K, deviations of 5% are obtained, indicating that although the estimates made from density data achieve good agreement with the experimental transitiometry data. As long as the fluid is in the liquid state at the

conditions of the density measurements, the methodology to obtain the isobaric thermal expansion provides similar values than those obtained directly with the dilatometry technique.

Regards to isothermal compressibility, it can be seen that the behavior of the nine figures represented in the spanish version, can be resumed in Figure 4.19 for pseudocumene.

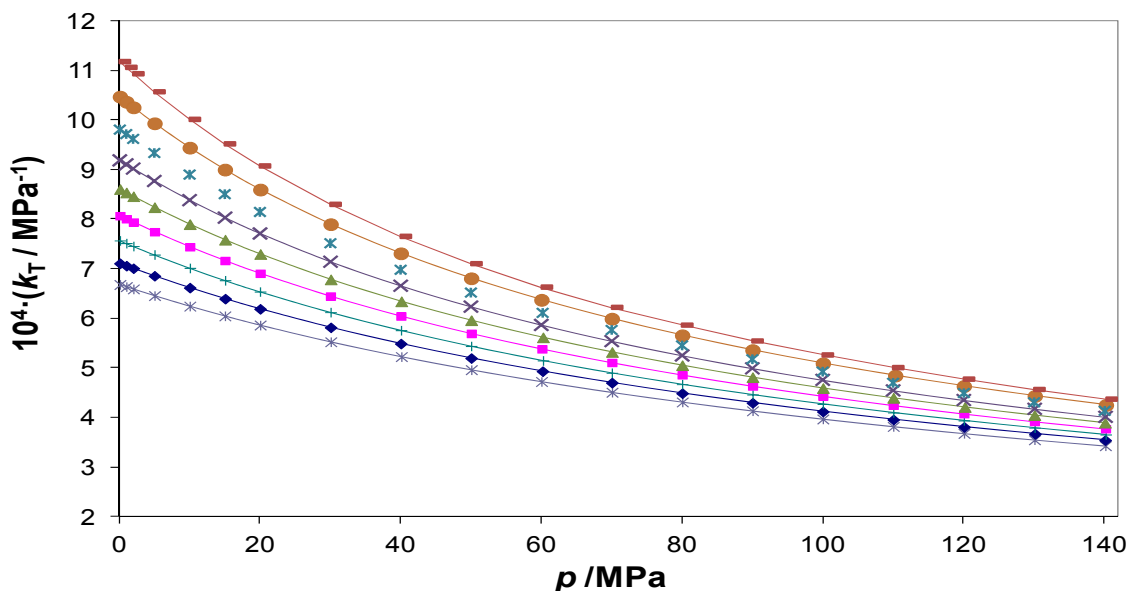


Figure 4.19. Isothermal compressibility of pseudocumene obtained from densimetry data at several pressures and at temperatures of: ($*$) 273.15 K; (\blacklozenge) 283.15 K; ($+$) 293.15 K; (\blacksquare) 303.15 K; (\blacktriangle) 313.15 K; (\times) 323.15 K; ($*$) 333.15 K; (\bullet) 343.15 K and ($-$) 353.15 K.

That means that the isothermal compressibility decreases when the pressure increases along the same isotherm, and increases with temperature at constant pressure. This occurs because as the temperature increases, the cohesive forces of the molecules diminish. In other words, the increasing temperature favors the random distribution of the molecules, incrementing the intermolecular distance and free volume, and hence, favoring the liquid compression. Furthermore, the increase in pressure causes the opposite effect, so the liquids become less compressible as pressure increased.

When all hydrocarbons measured in this chapter are compared, it can be noted that the linear chains are more compressible and expandable than branched chains and aromatic, e.g. the isobaric thermal expansions and the isothermal compressibilities obtained, respectively at 303.15 K may be ordered as follows:

$$\alpha_{p_{\text{pseudocumene}}} < \alpha_{p_{\text{toluene}}} < \alpha_{p_{\text{iso-octane}}} < \alpha_{p_{\text{cyclohexane}}} < \alpha_{p_{1\text{-hexene}}}$$

$$\kappa_{T_{\text{pseudocumene}}} < \kappa_{T_{\text{toluene}}} < \kappa_{T_{\text{cyclohexane}}} < \kappa_{T_{\text{iso-octane}}} < \kappa_{T_{1\text{-hexene}}}$$

where for both properties, for the components we are go from branched aromatic, to cyclic or branched aliphatic components, and finally to linear unsaturated. The same

behavior for compounds where the linear chains are more expandable has been noted by other authors (Fandiño et al. 2007, Miyake et al. 2008).

Apparently, this behavior obtained for the reference hydrocarbon is inverted when the study is about polar components. When the alcohols are compared, it shows that $\alpha_{p_{1-Butanol}} < \alpha_{p_{2-Butanol}}$ and $\kappa_{T_{1-Butanol}} < \kappa_{T_{2-Butanol}}$. Therefore, the position of the hydroxyl group OH...R within alkane molecule improves the compressibility and its ability to expand at a constant temperature.

Comparing the numerical values obtained for the alcohols, the association can be observed as significantly improved. Effectively the observed α_p , from 9.7 K⁻¹ (1-butanol) to 12.6 K⁻¹ (2-butanol) at 303.15 K; whereas for κ_T , the association does not affect, reaching values of 9.55 MPa⁻¹ for linear alcohol and 10.29 MPa⁻¹ for the secondary alcohol at the same conditions, which is consistent with recent observations (González-Salgado et al. 2006, Cerdeiriña et al. 2007) showing that the association does not significantly affect the behavior of the isothermal compressibility.



As regards the internal pressure, it is known that this is an important factor in the study of liquids behavior because it is a measure of their cohesive forces. When the internal pressure is plotted as a function of the molar volume, this describes the sensitivity of the internal energy, U , with the change in V_m . This gives the Mie potential, for which the representative curves show a minimum and an inflexion point (Lugo et al. 2001, Verdier and Andersen 2005, Moeini 2006).


According to Lugo et al. (Lugo et al. 2006) and Moeini (Moeini 2006), the internal pressure can be expressed as a sum of repulsive (π_R) and attractive (π_A) contributions according to the equation:

$$\pi = \pi_A + \pi_R = \frac{m(m+1)b}{V_m^{m+2}} - \frac{n(n+1)a}{V_m^{n+2}} \quad (4.25)$$

where a , b and the subscripts m and n , are positive constants and $n > m$, while the subscripts A and R represent attractive and repulsive contributions, respectively.

Based on this, we can understand that when the internal pressure is plotted as a function of molar volume, these curves can have:

-  Negative slope smaller than zero, where the repulsive internal energy is predominant;
-  Positive slope with positive values, when the attractive internal pressure is predominant but its derivative with respect to volume is smaller in absolute value than the repulsive internal pressure (usually obtained when the molar volume is between the minimum and the inflection point).

 Negative slope with greater than zero values, the attractive internal energy and its derivative volume are larger than the repulsive internal pressure and its respective derivative.

The behavior of the internal pressure with temperature has been studied by Kartsev et al. (Kartsev et al. 2004) for several components. In this study, it is indicated that the derivative $\left(\frac{\partial\pi}{\partial T}\right)_p$ is related to the structural organization of the fluids. Then, depending on the sign of the slope, the fluids can be classified into two structural groups: the weakly associated with a negative slope and the ones associated by hydrogen bonds with positive slope.

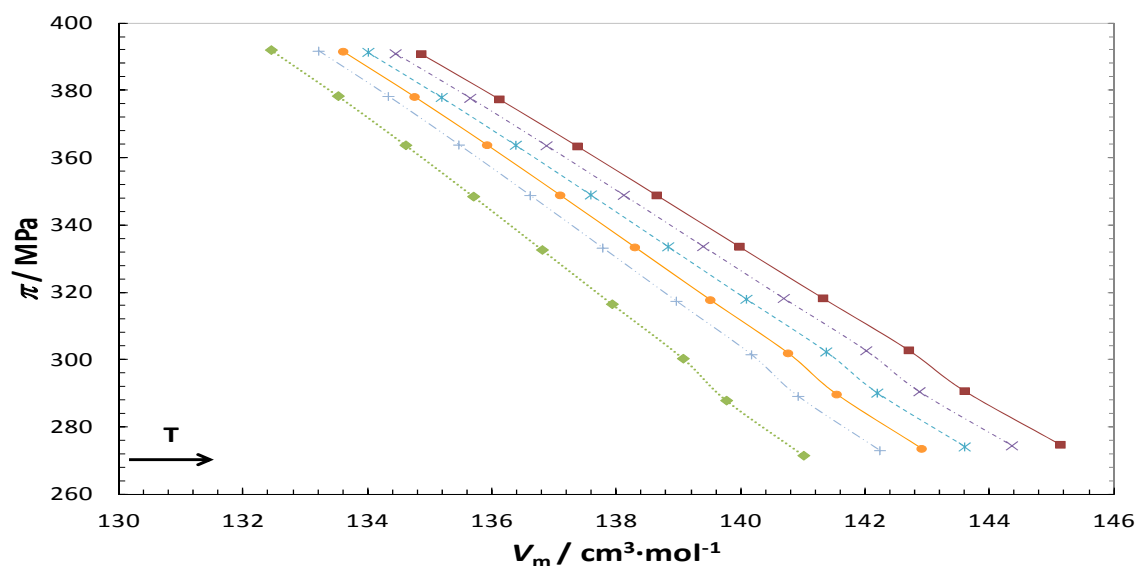


Figure 4.20. Internal pressure of pseudocumene obtained from density data at several molar volumes, at pressures: (■) 0.1 MPa; (×) 5 MPa; (*) 10 MPa; (●) 15 MPa and (+) 20 MPa.

For our particular case, we observe that for the components: cyclohexane, 1-hexene and 1,2,4-trimethyl-benzene, the internal pressure decreases with increasing temperature $\left(\frac{\partial\pi}{\partial T}\right)_p < 0$, over the entire range studied (further details in Figure 4.20).

This is because they are weakly associated fluids in which the cohesive forces also decrease when the temperature rises.

In the case of toluene and iso-octane, the derivative $\left(\frac{\partial\pi}{\partial T}\right)_p$ is negative at low pressures and becomes positive at high pressures from 343.15 K, and at pressures greater than 40 MPa, respectively. This fact may be interpreted by an association induced because the decrease of intermolecular spaces.

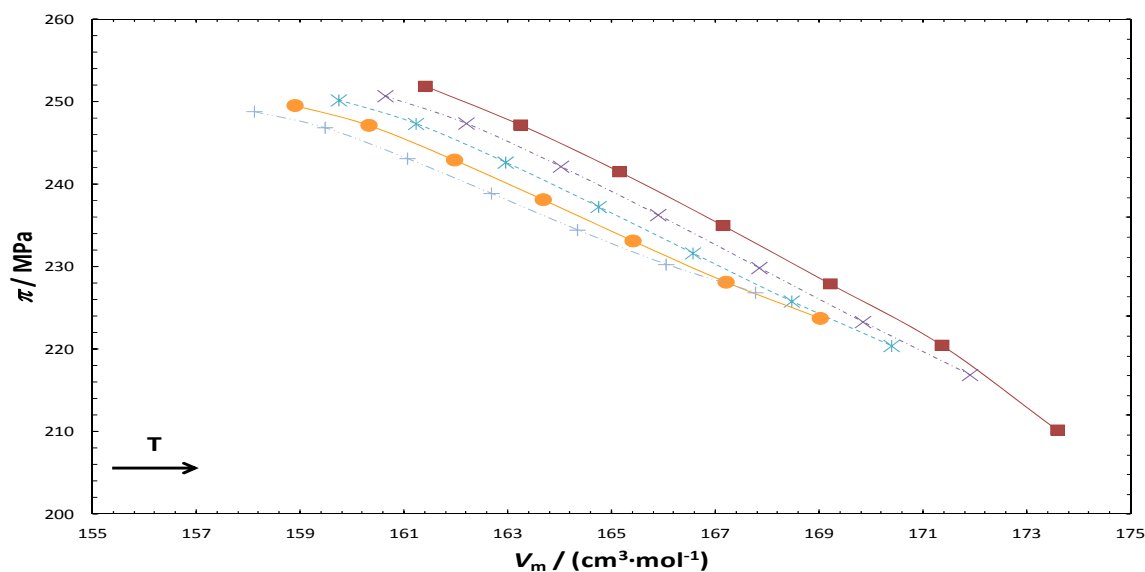


Figure 4.21. Internal pressure of iso-octane obtained from density data at several molar volumes, at pressures: (■) 0.1 MPa; (×) 5 MPa; (*) 10 MPa; (●) 15 MPa; (+) 20 MPa.

With respect to a linear alcohol at low temperatures and low pressures, it is observed that it has a negative derivative, which indicates the existence of weak interactions, but with an increase of temperature above 303.15 K, a positive derivative is noted and can be interpreted as the hydrogen bonding overcoming cohesion forces.

While for the 2-butanol, $\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_p > 0$ over the entire range of pressures and temperatures, as is represented in Figure 4.22.

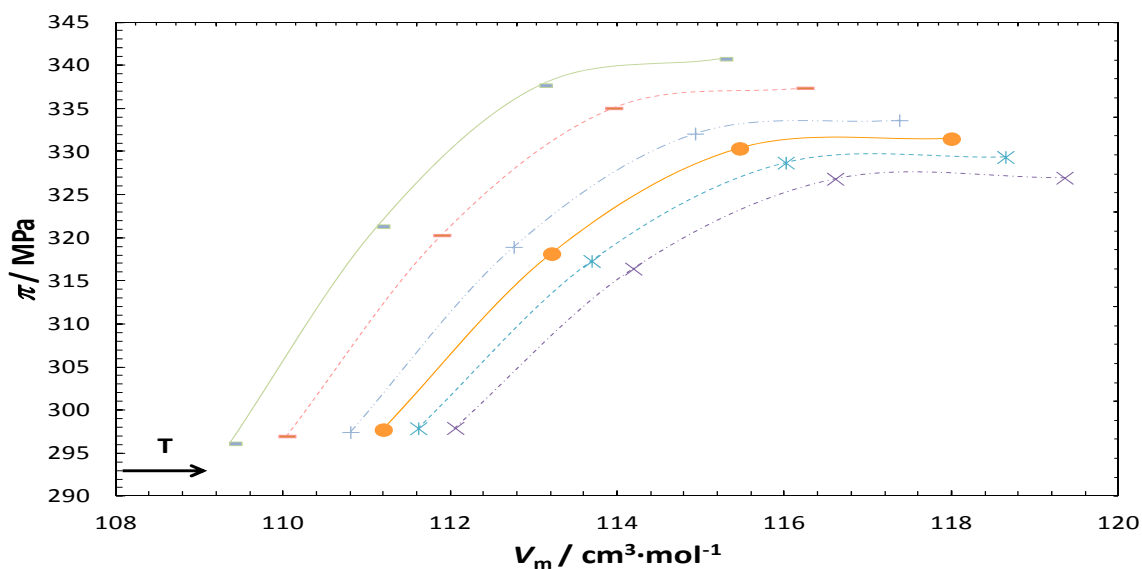


Figure 4. 22. Internal pressure of 2-butanol obtained from density data at several molar volumes, at pressures: (×) 5 MPa; (*) 10 MPa; (●) 15 MPa; (+) 20 MPa; (—) 30 MPa and (■) 40 MPa.

As for biodiesels, depending on the temperature and pressure, the π -derivative changes sign. In the case of biodiesel-1, the derivative of the internal pressure with respect to temperature is negative only at high pressures, while as temperature increases, it becomes entirely negative over the whole pressure range. However, for this biofuel, this derivative is positive at low temperatures and low pressures (see Figure 4.23).

Furthermore, for biodiesel-2, its derivative is negative for all pressures and temperatures below 343.15 K, because at high temperature, the derivative changes its sign and becomes positive at high pressures.

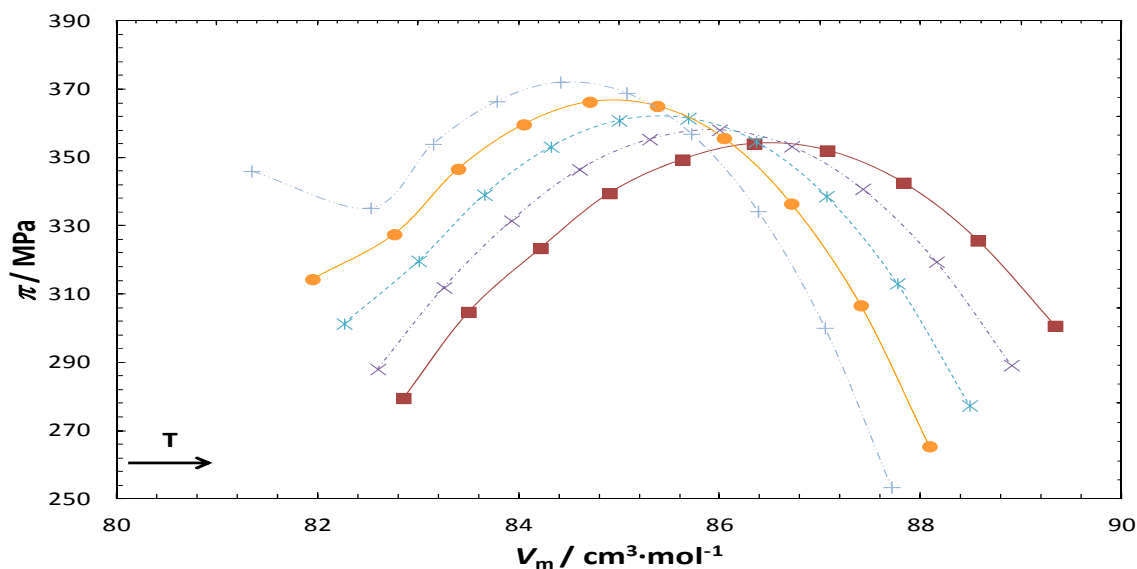


Figure 4.23. Internal pressure of biodiesel-1 obtained from density data at several molar volumes, at pressures: (■) 0.1 MPa; (×) 5 MPa; (*) 10 MPa; (●) 15 MPa and (+) 20 MPa.

4.4. References

- Barton, A. F. M. *The Dynamic Liquid State*: Longman, 1974.
- BIPM, IEC, IFCC, ISO and IUPAC. "Evaluation of Measurement Data-Supplement 1 to the "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" - Propagation of distributions using a Monte Carlo method." 101:2 (September), 90: Joint Committee for Guides in Metrology - JCGM, 2008.
- Boned, C., Baylaucq, A. and Bazile, J. P. "Liquid density of 1-pentanol at pressures up to 140 MPa and from 293.15 to 403.15 K." *Fluid Phase Equilibria* 270, no. 1 (2008): 69-74.
- Cerdeirina, C. A., Tovar, C. A., Gonzalez-Salgado, D., Carballo, E. and Romani, L. "Isobaric thermal expansion and thermophysical characterization of liquids and liquid mixtures." *Physical Chemistry Chemical Physics* 3, no. 23 (2001): 5230-5236.
- Cerdeiriña, C. A., Troncoso, J., González-Salgado, D., García-Miaja, G., Hernández-Segura, G. O., Bessières, D., Medeiros, M., Romani, L. and Costas, M. "Heat Capacity of Associated Systems. Experimental Data and Application of a Two-State Model to Pure Liquids and Mixtures." *The Journal of Physical Chemistry B* 111, no. 5 (2007): 1119-1128.
- Comuñas, M. J. P., Bazile, J. P., Baylaucq, A. and Boned, C. "Density of diethyl adipate using a new vibrating tube densimeter from (293.15 to 403.15) K and up to 140 MPa. Calibration and measurements." *Journal of Chemical and Engineering Data* 53, no. 4 (2008): 986-994.
- Chorażewski, M., Dergal, F., Sawaya, T., Mokbel, I., Grolier, J.-P. E. and Jose, J. "Thermophysical properties of Normafluid (ISO 4113) over wide pressure and temperature ranges." *Fuel* 105, no. 0 (2013): 440-450.
- Chorażewski, M., Grolier, J.-P. E. and Randzio, S. L. "Isobaric thermal expansivities of toluene measured by scanning transitionometry at temperatures from (243 to 423) K and pressures up to 200 MPa." *Journal of Chemical and Engineering Data* 55, no. 12 (2010): 5489-5496.
- European Cooperation for accreditation. *Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, EA-4/02*, 1999.
- Fandino, O., Pensado, A. S., Lugo, L., Lopez, E. R. and Fernandez, J. "Volumetric behaviour of the environmentally compatible lubricants pentaerythritol

-
- tetraheptanoate and pentaerythritol tetranonanoate at high pressures." *Green Chemistry* 7, no. 11 (2005): 775-783.
- Fandiño, O., Comuñas, M. J. P., Lugo, L., López, E. R. and Fernández, J. "Density measurements under pressure for mixtures of pentaerythritol ester lubricants. Analysis of a density-viscosity relationship." *Journal of Chemical and Engineering Data* 52, no. 4 (2007): 1429-1436.
- González-Salgado, D., Troncoso, J., Plantier, F., Daridon, J. L. and Bessières, D. "Study of the volumetric properties of weakly associated alcohols by means of high-pressure speed of sound measurements." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38, no. 7 (2006): 893-899.
- Jenner, G. and Millet, M. "Relations pression-volume-temperature des bromures d'alcoyle primaries. 4. Dilatation isobare du bromoethane et du bromo-1-butane." *High Temp. High Pressures* 2, (1970): 205-213.
- Jenner, G. and Millet, M. "Relations pression-volume-temperature des bromures d'alcoyle primaries. 6. Compression du bromo-1-hexane et du bromo-1-heptane." *High Temp. High Pressures* 5, (1973): 145-153.
- Kartsev, V. N., Rodnikova, M. N. and Shtykov, S. N. "Inversion of the temperature coefficient of internal pressure and structural organization of liquid phase systems." *Journal of Structural Chemistry* 45, no. 1 (2004): 91-95.
- Kolker, A. M., Korolev, V. P. and Batov, D. V. "Relationship between the internal pressure and cohesive energy density of liquids." *Journal of Structural Chemistry* 46, no. 5 (2005): 927-930.
- Lugo, L., Comuñas, M. J. P., López, E. R. and Fernández, J. "(p, V-m, T, x) measurements of dimethyl carbonate plus octane binary mixtures I. Experimental results, isothermal compressibilities, isobaric expansivities and internal pressures." *Fluid Phase Equilibria* 186, no. 1-2 (2001): 235-255.
- Lugo, L., Fandiño, O., Comuñas, M. J. P., López, E. R. and Fernández, J. "Volume dependence of the internal pressure for several compressed fluids." *VII conferencia iberoamericana sobre equilibrio entre fases para el diseño de procesos. EQUIFASE 2006*, (2006).
- Miyake, Y., Baylaucq, A., Plantier, F., Bessières, D., Ushiki, H. and Boned, C. "High-pressure (up to 140 MPa) density and derivative properties of some (pentyl-, hexyl-, and heptyl-) amines between (293.15 and 353.15) K." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 40, no. 5 (2008): 836-845.
-

- Moeini, V. "A New Regularity for Internal Pressure of Dense Fluids." *The Journal of Physical Chemistry B* 110, no. 7 (2006): 3271-3275.
- Perez Comuñas, M. J. "Densidades y Viscosidades a Alta Presión de nuevos lubricantes sintéticos y de las mezclas lubricante + HFC-13a. Medidas y Modelización." Universidad de Santiago de Compostela y Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2002.
- Ramos, J. J. M. "Molecular shape and orientational order. Effects in the energy of cavity formation in liquids." *Journal of Solution Chemistry* 18, no. 10 (1989): 957-975.
- Randzio, S. L. "An attempt to explain thermal properties of liquids at high pressures." *Physics Letters A* 117, no. 9 (1986): 473-476.
- Randzio, S. L. "Scanning transitiometry." *Chemical Society Reviews* 25, no. 6 (1996): 383-392.
- Randzio, S. L. "Technologie Appliquée: La Transitiométrie." *Spectra Analyse* 254 (2007). http://www.pcipresse.com/spectraanalyse/wp-content/uploads/2012/05/SA254_18-27.pdf [accessed 03/05/2012].
- Randzio, S. L., Grolier, J. P. E. and Quint, J. R. "Isobaric thermal expansivities of binary mixtures of n-hexane with 1-hexanol at pressures from 0.1 to 350 MPa and at temperatures from 303 to 503 K." *International Journal of Thermophysics* 18, no. 3 (1997): 733-759.
- Randzio, S. L., Grolier, J. P. E., Quint, J. R., Eatough, D. J., Lewis, E. A. and Hansen, L. D. "n-hexane as a model for compressed simple liquids." *International Journal of Thermophysics* 15, no. 3 (1994): 415-441.
- Randzio, S. L., Stachowiak, C. and Grolier, J. P. E. "Transitiometric determination of the three-phase curve in asymmetric binary systems." *Journal of Chemical Thermodynamics* 35, no. 4 (2003): 639-648.
- Rowlinson, J. S. and Swinton, F. L. *Liquids and liquid mixtures*: Butterworth Scientific, 1982.
- Ruiz González, S. "Desarrollo de un nuevo patrón nacional de presión. Desde la columna de mercurio a patrones primarios de vacío." Universidad de Valladolid, 2011.

- Taravillo, M., Baonza, V. G., Cáceres, M. and Núñez, J. "Thermodynamic regularities in compressed liquids: I. The thermal expansion coefficient." *Journal of Physics: Condensed Matter* 15, no. 19 (2003): 2979.
- Ter Minassian, L., Bouzar, K. and Alba, C. "Thermodynamic properties of liquid toluene." *The Journal of Physical Chemistry* 92, no. 2 (1988): 487-493.
- Troncoso, J., Bessières, D., Cerdeiriña, C. A., Carballo, E. and Romani, L. "Automated measuring device of (p, [rho], T) data: Application to the 1-hexanol+n-hexane system." *Fluid Phase Equilibria* 208, no. 1-2 (2003): 141-154.
- Verdier, S. and Andersen, S. I. "Internal pressure and solubility parameter as a function of pressure." *Fluid Phase Equilibria* 231, no. 2 (2005): 125-137.
- Watson, G., Lafitte, T., Zéberg-Mikkelsen, C. K., Baylaucq, A., Bessieres, D. and Boned, C. "Volumetric and derivative properties under pressure for the system 1-propanol+toluene: A discussion of PC-SAFT and SAFT-VR." *Fluid Phase Equilibria* 247, no. 1 (2006): 121-134.
- Watson, G., Zéberg-Mikkelsen, C. K., Baylaucq, A. and Boned, C. "High-pressure density measurements for the binary system ethanol + heptane." *Journal of Chemical and Engineering Data* 51, no. 1 (2006): 112-118.
- Zéberg-Mikkelsen, C. K., Lugo, L., García, J. and Fernández, J. "Volumetric properties under pressure for the binary system ethanol + toluene." *Fluid Phase Equilibria* 235, no. 2 (2005): 139-151.

CHAPTER 5.

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF VISCOSITY AT LOW PRESSURE AND ITS ESTIMATION AT HIGH PRESSURE

5.1. Introduction	99
5.2. Working principle.....	100
5.3. Measurement cell.....	101
5.4. Results discussion.....	102
5.4.1. Comparison with literature.....	105
5.5. References	106

5.1. Introduction

Transport properties are important in the design of efficient engineering processes. They characterize the fluid response to changes of temperature, flow rate and composition; its knowledge should be documented by experimental measurements or theoretical estimations. (Antoniadis et al. 2002)

The viscosity of a fluid reflects the microscopic interactions taking place between molecules of the material. Particularly, this property is important in food, oil and plastics industries, it has a vital influence on fluid transport processes, food quality control and the analysis of the products compositions.

In liquid fuels, it has a great importance for storage and transportation purposes, because it is needed to calculate the pressure drops in the pipes, and it is necessary for pumps and exchangers specification (Wauquier 2004). According to Gary and Handwerk (Gary and Handwerk 1980), the viscosity is one of the most important properties in diesel fuels industry, influencing then the design of nozzles and the spray process on compression ignition engines (diesel engines). In these engines, the high viscosity of biodiesels causes poor fuel atomization during spraying, increases deposits and needs more energy to pump this fuel (Kinast 2003).

In fact, this should be taken into account in the experimental measurement at the laboratory level. To determine the isobaric heat capacity in a flow calorimeter, it is necessary to evaluate the energy dissipated by viscous effects in the apparatus tubings. That is the reason to evaluate the viscosity at the measuring conditions of the heat capacities.

Literature reports a wide variety of equipments for the measurement of viscosities, varying in operating principles. These techniques can be classified as: capillary, falling body, rotational and vibrant viscometers.

This chapter will present in detail the working principle and the technical description of a commercial rotational concentric cylinder SVM 3000 viscometer from Anton Paar for the experimental determination of the viscosities of fluids at atmospheric pressure.

In addition, a method will be described to estimate viscosities at high pressures taking into account the need to know the viscosities of the substances under study over a wide range of pressures and temperatures, in order to estimate the isobaric heat capacities experimental measured at several pressures.

5.2. Working principle

The Stabinger SVM 3000 viscometer, is a rotational viscometer of concentric cylinders made according to Couette modified principle, in which an exterior tube has a rapid rotation while a interior measurement rotor had a slower rotation (Novotny-Farkas et al. 2001). Additionally, this device has a second cell for density measurements of fluids which makes use of a crystal oscillating U tube excited to produce resonant mechanical vibrations according to the DIN-51757 norm.

This apparatus is the first to have the ASTM D 7042 accuracy required by the market and the viscosity measurement done according ASTM 2270/ISO 2909 norm (Stabinger et al. 1999) It is a compact and light apparatus shown in Figure 5.1. The SVM 3000 viscometer works with 2.5 mL of sample, determining the dynamic and kinematic viscosity as well as density at ambient pressure.



Figure 5.1. SVM 3000 viscometer and a detailed view of its screen.

For the present work, we have used the viscosity cell developed by Dr. Hans Stabinger and his co-workers at the metrology laboratory in Austria.

The basic principle of viscosity measure of a fluid is based on the relationship between its deformation velocity and the strength required, and vice-verse. According to Stabinger, the deformation velocity is made by a cylinder that rotates at constant velocity, in which a coaxial cylinder and the fluid are immersed. The friction between the external cylinder and the fluid makes to rotate to the internal cylinder.

The device is equipped with a braking system to control the inner cylinder rotation. For this an external cylinder magnet produces a transverse magnetic field to the axis of rotation. This magnet acts as a brake to avoid the same speed rotation for the three components, producing a speed difference between the external and internal cylinder, whose value corresponds to the viscosity of the sample.

Due to the low density of the internal cylinder (rotor), it is maintained centered by centrifugal force, rotating within the external cylinder and both immersed in the sample. This instrument is not sensitive to vibration, and the small sample volume allows extremely rapid changes and varying the temperature in a short time.

Shortly after the start of measurement, the rotor reaches a steady speed. This is determined by the balance between the braking effect of the induced current and shear forces from the sample. Finally, the dynamic viscosity is calculated by the rotor speed.

5.3. Measurement cell

The rotor in the measurement cell is an extremely lightweight, and its density is always lower than the density of the sample. Therefore, according to the physics laws, at high speed, the centrifugal force pushes the heavier pieces outwards and the rotor, being the lightest component is always in the center.

Note also that the rotor moves in a coaxial position because it carries a magnet which not only acts as a brake, but also remains in the axial position attracted by the iron ring embedded in the copper block viscometer.

Additionally, the device has a Hall effect sensor with the magnet, which can measure the rotational magnetic field frequency. In other words, viscosity can be determined with a simple measure of the speed of the rotor. In Figures 6.2 and 6.3, some details of the Stabinger SVM 3000 viscometer cell are shown.

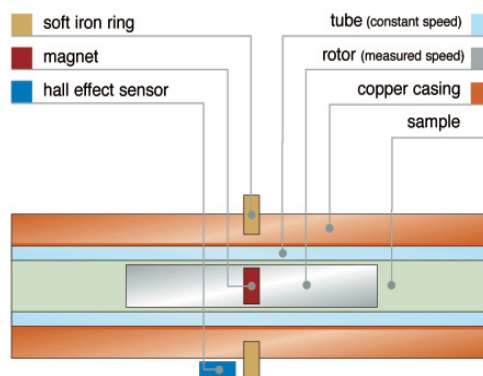


Figure 5.2. Detail of the cell for measuring viscosity in the viscometer SVM 3000 (Novotny-Farkas et al. 2001).

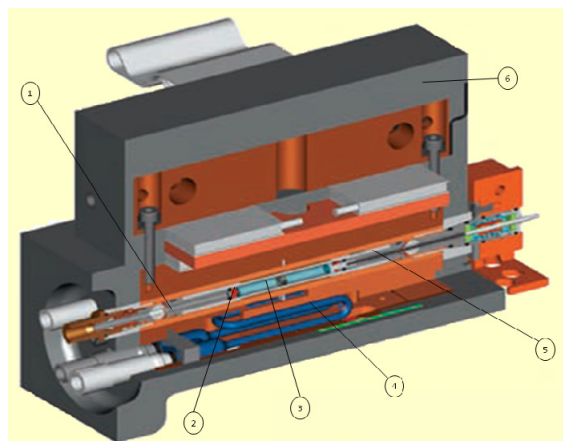


Figura 5.3. Diagram of SVM 3000 viscometer. 1) viscosity cell, 2) rotor, 3) Magnet, 4) density cell, 5) Motor, 6) gear housing, (Novotny-Farkas et al. 2001).

5.4. Results discussion

The viscosities of six pure compounds and ten mixtures have been measured with the commercial Stabinger SVM 3000 viscometer, at ambient pressure and up to 373.15 K. These values are presented in the Spanish version of this chapter in the entire range of temperatures; however, examples of these values in a short range of temperatures are presented in Table 5.1. The experimental values show a trend of decreasing viscosity with temperature.

Table 5.1. Experimental viscosities (η / mPa·s) at ambient pressure measured with the SVM 3000 Anton Paar viscosimeter in a range of (293.15 to 333.15) K for some of the fluids studied. Estimated uncertainty of 1% ($k=2$).

T / K	Cyclohexane	1-Hexene	Iso-octane	1,2,4-Trimethyl-benzene
293.15	0.98	0.28	0.50	0.89
303.15	0.82	0.26	0.44	0.78
313.15	0.70	0.24	0.39	0.69
323.15	0.59		0.35	0.62
333.15	0.52		0.32	0.56
	1-Butanol	2-Butanol	Biodiesel-1	Biodiesel-2
293.15	2.99	3.73	6.68	6.73
303.15	2.31	2.55	5.12	5.16
313.15	1.80	1.81	4.05	4.08
323.15	1.44	1.33	3.29	3.32
333.15	1.16	1.00	2.73	2.75

Additionally, the results obtained for the binary mixtures in function of composition have been correlated with the following Redlich-Kister type equation:

$$\eta_{mix} = x\eta_1 + (1-x)\eta_2 + x * (1-x) \cdot \left\{ \sum_{i=0}^2 V_i \cdot (1-5x)^i \right\} \quad (5.1)$$

where η_{mix} , and x are the viscosity and the composition of the mixture, respectively, V_i the fitting coefficients determined for each temperature, and η_1 and η_2 , the viscosity of the alcohol and hydrocarbon, respectively. Comparing the equimolar mixtures for all binary systems measured in this chapter, the experimental viscosity can be ordered as follows:

$$\eta_{1-hexene} < \eta_{iso-octane} < \eta_{pseudocumene} < \eta_{cyclohexane}$$

Where, 1-butanol mixtures are more viscous than those with 2-butanol. As compared to the pure components, the experimental values for the binary systems show a trend to decrease with increasing temperature, as shown in Figure 5.4.

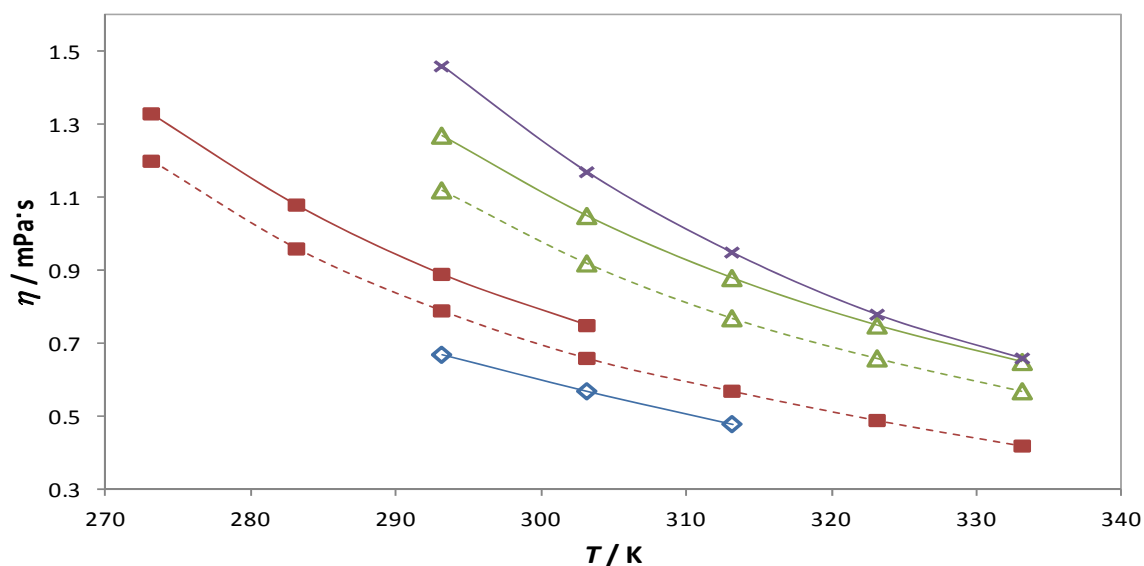


Figure 5.4. Viscosities at the composition ($x_{\text{alcohol}} = 0.5$) of (—) 1-Butanol and (----) 2-Butanol with: (\diamond) 1-hexene; (\blacksquare) iso-octane; (\triangle) pseudocumene and (\times) cyclohexane, as a function of temperature at ambient pressure.

Viscosity data of all binary mixtures are showed in the spanish version of this chapter, see Figure 5.5 as an example of this figures, it shows that the dependence of viscosity as function of alcohol composition is not linear; i.e. at low temperatures, the viscosity increases as the alcohol composition is increased, while the viscosity at high temperature does not significantly increase.

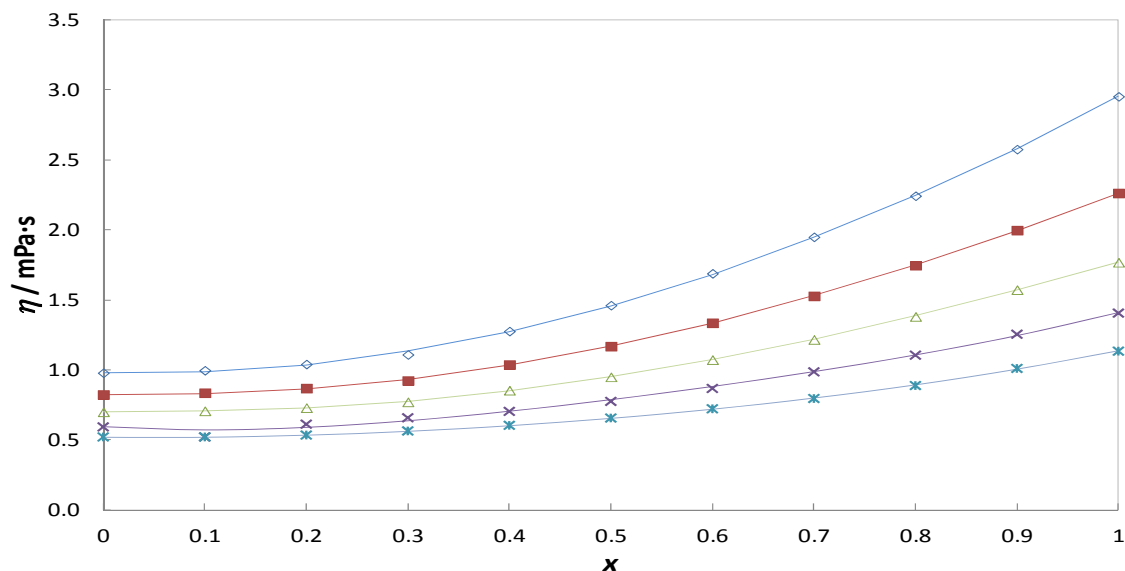


Figure 5.5. Redlich-Kister correlation of viscosity for 1-butanol (x) + cyclohexane ($1-x$) at $p=0.1$ MPa and: (\diamond) 293.15 K; (\blacksquare) 303.15 K; (\triangle) 313.15 K; (\times) 323.15 K; (\ast) 333.15 K.

The viscosity data have been tabulated in the spanish version of this chapter for each one of the binary system at several temperatures and $p = 0.1$ MPa.

Furthermore, we have estimated the values of the pure compounds and mixtures at all temperatures and pressures up to 25MPa at which calorimetric measurements have been

made. An example is shown in Table 5.2, while the complete data obtained are in the spanish version of this chapter.

Table 5.2. Estimated dynamic viscosities (mPa·s) for pure components, using Lucas equation at high pressure and at temperatures (293.15 and 313.15) K.

$p /$ MPa	Cyclohexane	1-Hexene	Iso-octane	1.2.4- Trimethyl-benzene	1-Butanol	2-Butanol
$T / 293.15\text{K}$						
5.0	1.04	0.30	0.54	0.94	2.24	3.73
10.0	1.10	0.32	0.58	0.99	2.31	3.85
15.0	1.15	0.34	0.62	1.04	2.37	3.95
20.0	1.21	0.35	0.65	1.08	2.43	4.04
25.0	1.26	0.37	0.68	1.12	2.47	4.13
$T / 313.15\text{K}$						
5.0	0.75	0.26	0.43	0.73	1.39	1.81
10.0	0.79	0.27	0.46	0.78	1.44	1.88
15.0	0.83	0.29	0.49	0.81	1.48	1.93
20.0	0.87	0.30	0.52	0.85	1.52	1.98
25.0	0.91	0.31	0.54	0.88	1.55	2.02

In the case of the pure components, the viscosities were estimated by Lucas method (Lucas 1981), where the critical properties for each mixture are required to estimate these parameters. Therefore, the critical parameters of the pure compounds were found in the literature (B. Poling 2001) and the mixing rules for the critical parameters of each of the mixtures have been taking into account.

However, in the case of biodiesels, the Lucas method has not been used since they are not single pure components. In contrast, the hybrid Tait-Litovitz equation has been used to calculate the viscosities of the biodiesels at high pressures (See Table 5.3.).







Table 5.3. Estimated dynamic viscosities (mPa·s) for biodiesels, using Tait-Litovitz equation at high pressure and at temperatures (293.15 and 313.15) K.

$p /$ MPa	$T / 293.15\text{K}$		$T / 313.15\text{K}$	
	Biodiesel-1	Biodiesel-2	Biodiesel-1	Biodiesel-2
5.0	6.74	7.14	4.07	4.31
10.0	7.15	7.58	4.29	4.55
15.0	7.57	8.03	4.53	4.80
20.0	8.02	8.50	4.77	5.06
25.0	8.48	8.99	5.03	5.33

The behavior of the biodiesel mixtures resembles that of a canola oil (used biodiesel) published by Duncan et al. (Duncan et al. 2010), validating the estimation method. The deviations from literature and our estimated data are below 10%. These deviations have an influence on the determination of the heat capacity of less than 0.1%.

5.4.1. Comparison with literature

For each one of the pure component for which literature data are available, it has been calculated the maximum relative deviation between our experimental and estimated data with those reported by:

-  Akhmedov (Akhmedov 1973), Aleskerov (Aleskerov 1975), Nozdrev (Nozdrev 1975), Kashiwagi and Makita (Kashiwagi and Makita 1982), Tanaka et al. (Tanaka et al. 1991), Matsuo and Makita (Matsuo and Makita 1993), Padua et al. (Padua et al. 1996), Yang et al. (Yang et al. 2007), Awwad and Abu-Daabes (Awwad and Abu-Daabes 2008), Rajagopal et al. (Rajagopal et al. 2009), for cyclohexane. The maximum relative deviations obtained are (2.12, 1.26, 2.16, 2.62, 3.62, 0.44, 1.95, 0.77, 1.83 and 2.53)% respectively.
-  In case of 1-hexene, the comparison had been done with Wright (Wright 1961), obtaining a deviation of 2.01%.
-  For iso-octane, it has been compared with data of Padua et al. (Padua et al. 1996), resulting in 2.88% of deviation.
-  Timmermans (Timmermans 1959) and Liessmann et al. (Liessmann et al. 1995), have the maximum relative deviation for pseudocumene in (4.69 and 6.41)% respectively.
-  1-butanol have been compared with TRC (Thermodynamics Research Center 1966), Riddick et al. (Riddick et al. 1986), Dominguez et al. (Dominguez et al. 1998), Oswal and Desai (Oswal and Desai 1998), Shan and Asfour (Shan and Asfour 1998), Pan et al. (Pan et al. 2000), Weng (Weng 2000), Saleh et al. (Saleh et al. 2004), Vallés et al. (Vallés et al. 2006), obtaining (1.23, 1.46, 2.48, 0.84, 0.51, 1.25, 2.93, 2.94 and 2.52) % of deviation, respectively.
-  Venkatesulu et al. (Venkatesulu et al. 1996), Weng (Weng 1999) and Gonzalez et al. (González et al. 2004), in the case of 2-butanol have the deviation in (2.27, 2.12 and 2.24) % respectively.

5.5. References

- Akhmedov, A. K. "Viskosität von Cyclohexan bei hohen Drücken." *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Neft Gaz*, (1973): 65-67.
- Aleskerov, M. A. "Experimentelle Untersuchung des Einflusses von Octylmethacrylat auf Viskosität und Dicht der Kohlernwasserstoffe." *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Neft Gaz*, (1975): 64-100.
- Antoniadis, K. D., Assael, M. J. and Wakeham, W. A. 2002. "Chemical Engineering and Chemical Process Technology-Transport Properties of Fluids," *UNESCO - Encyclopedia Of Life Support System (EOLSS)*, Eolss Publishers, <http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C06/E2-03-09.pdf> (accessed 15/10/2012).
- Awwad, A. M. and Abu-Daabes, M. A. "Densities, viscosities, and excess properties of (N-methylmorpholine plus cyclohexane, plus benzene, and plus toluene) at T = (298.15,303.15,313.15,323.15) K." *Journal of Chemical Thermodynamics* 40, no. 4 (2008): 645-652.
- B. Poling, J. P., J. O'Connell. "The properties of gases and liquids." edited by Mc.Graw-Hill, 2001.
- Domínguez, M., Santafé, J., López, M. C., Royo, F. M. and Urieta, J. S. "Viscosities of the ternary mixture (1-butanol+n-hexane+1-chlorobutane) at 298.15 K and 313.15 K." *Fluid Phase Equilibria* 152, no. 1 (1998): 133-148.
- Duncan, A. M., Ahosseini, A., McHenry, R., Depcik, C. D., Stagg-Williams, S. M. and Scurto, A. M. "High-Pressure Viscosity of Biodiesel from Soybean, Canola, and Coconut Oils." *Energy & Fuels* 24, no. 10 (2010): 5708-5716.
- Gary, J. H. and Handwerk, G. E. *Refino de petróleo: tecnología y economía*: Booksurge Llc, 1980.
- González, B., Domínguez, A. and Tojo, J. "Dynamic viscosities of 2-butanol with alkanes (C8, C10, and C12) at several temperatures." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 36, no. 4 (2004): 267-275.
- Kashiwagi, H. and Makita, T. "Viscosity of twelve hydrocarbon liquids in the temperature range 298-348 K at pressures up to 110 MPa." *International Journal of Thermophysics* 3, no. 4 (1982): 289-305.

-
- Kinast, J. *Production of biodiesels from multiple feedstocks and properties of biodiesels and biodiesel/diesel blends*. Illinois: Gas Technology Institute Des Plaines, 2003.
- Liessmann, G., Schmidt, W. and Reiffarth, S. "Recommended Thermophysical Data." In *Data Compilation of the Saechsische Olefinwerke Boehlen*, 68. Germany, 1995.
- Lucas, K. "Pressure-Dependence Of The Viscosity Of Liquids - A Simple Estimate." *Chemie Ingenieur Technik* 53, no. 12 (1981): 959-960.
- Matsuo, S. and Makita, T. "Isotope Effect on The Viscosity of Benzene and Cyclohexane Mixtures under High-Pressures." *International Journal of Thermophysics* 14, no. 1 (1993): 67-77.
- Novotny-Farkas, F., Böhme, W., Stabinger, H. and Belitsch, W. "the stabinger viscosimeter - a unique new instrument for oil services laboratories. ." In *World Tribology Congress II*. Viena, 2001.
- Nozdrev, V. F. "The Viscosities of Ethanol-Cyclohexane Mixtures." *Zh. Fiz. Khim.* 49, (1975): 548-549.
- Oswal, S. L. and Desai, H. S. "Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures. - 1. Propylamine+1-alkanol mixtures at 303.15 and 313.15 K." *Fluid Phase Equilibria* 149, no. 1 (1998): 359-376.
- Padua, A. A. H., Fareleira, J., Calado, J. C. G. and Wakeham, W. A. "Validation of an accurate vibrating-wire densimeter: Density and viscosity of liquids over wide ranges of temperature and pressure." *International Journal of Thermophysics* 17, no. 4 (1996): 781-802.
- Padua, A. A. H., Fareleira, J. M. N. A., Calado, J. C. G. and Wakeham, W. A. "Density and Viscosity Measurements of 2,2,4-Trimethylpentane (Isooctane) from 198 K to 348 K and up to 100 MPa." *Journal of Chemical & Engineering Data* 41, no. 6 (1996): 1488-1494.
- Pan, I. C., Tang, M. and Chen, Y.-P. "Densities and Viscosities of Binary Liquid Mixtures of Vinyl Acetate, Diethyl Oxalate, and Dibutyl Phthalate with Normal Alkanols at 303.15 K." *Journal of Chemical & Engineering Data* 45, no. 6 (2000): 1012-1015.
- Rajagopal, K., Andrade, L. L. P. R. and Paredes, M. r. L. L. "High-Pressure Viscosity Measurements for the Binary System Cyclohexane + n-Hexadecane in the Temperature Range of (318.15 to 413.15) K." *Journal of Chemical & Engineering Data* 54, no. 10 (2009): 2967-2970.
-

- Riddick, J. A., Bunger, W. B. and Sakano, T. K. *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*: Wiley, 1986.
- Saleh, M. A., Akhtar, S., Begum, S., Ahmed, M. S. and Begum, S. K. "Density and Viscosity of 1-Alkanols." *Physics and Chemistry of Liquids* 42, no. 6 (2004): 615-623.
- Shan, Z. and Asfour, A. F. A. "Viscosities and densities of eight binary 1-alkanol systems at 308.15 and 313.15 K." *Fluid Phase Equilibria* 143, no. 1 (1998): 253-262.
- Stabinger, H., Leopold, H. O. and Heimel, H. "Device for determining the viscosity of a liquid." A2: EP Patent 0,926,481, 1999.
- Tanaka, Y., Hosokawa, H., Kubota, H. and Makita, T. "Viscosity and Density of Binary-Mixtures of Cyclohexane with n-Octane, n-Dodecane, and n-Hexadecane under High-Pressures." *International Journal of Thermophysics* 12, no. 2 (1991): 245-264.
- Thermodynamics Research Center, T. E. E. S. *TRC Thermodynamic Tables. Non-Hydrocarbons*. TX: Thermodynamics Research Center, Texas Engineering Experiment Station, Texas A & M University System, 1966.
- Timmermans, J. "Thermophysical data." *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 56, (1959): 984-1023.
- Vallés, C., Pérez, E., Mainar, A. M., Santafe, J. and Domínguez, M. "Excess enthalpy, density, speed of sound, and viscosity for 2-methyltetrahydrofuran+1-butanol at (283.15, 298.15, and, 313.15) K." *Journal of Chemical and Engineering Data* 51, no. 3 (2006): 1105-1109.
- Venkatesulu, D., Venkatesu, P. and Prabhakara Rao, M. V. "Excess Volumes and Viscosities of Tetrachloroethylene with Branched Alcohols at 303.15 K." *Journal of Chemical & Engineering Data* 41, no. 4 (1996): 819-820.
- Wauquier, J. P. *El refinado de petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*: Díaz de Santos, 2004.
- Weng, W.-L. "Densities and Viscosities for Binary Mixtures of Anisole with 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, and 2-Methyl-2-propanol." *Journal of Chemical & Engineering Data* 44, no. 4 (1999): 788-791.

- Weng, W.-L. "Densities and Viscosities for Binary Mixtures of Butylamine with Aliphatic Alcohols." *Journal of Chemical & Engineering Data* 45, no. 4 (2000): 606-609.
- Wright, F. J. "Influence of Temperature on Viscosity of Nonassociated Liquids." *Journal of Chemical & Engineering Data* 6, no. 3 (1961): 454-456.
- Yang, C. S., Liu, Z. G., Lai, H. X. and Ma, P. S. "Thermodynamic properties of binary mixtures of N-methyl-2-pyrrolidinone with cyclohexane, benzene, toluene at (303.15 to 353.15) K and atmospheric pressure." *Journal of Chemical Thermodynamics* 39, no. 1 (2007): 28-38.

CHAPTER 6.

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF ISOBARIC HEAT CAPACITY AT HIGH PRESSURES

6.1.	Introduction	113
6.2.	Working principle.....	117
6.3.	Apparatus description.....	117
6.3.1.	Calorimetric Cell.....	120
6.4.	Experimental Procedure	121
6.5.	Calibration	123
6.6.	Measurement uncertainty	124
6.7.	References	127

6.1. Introduction

Thermodynamic characterization of fluids is completed with the study of calorimetric properties. These measurements together with an equation of state allow to obtain any thermodynamic property and to provide a complete thermodynamic description of industrial multicomponent liquid mixtures of interest. For this purpose, we used a flow calorimeter to obtain isobaric heat capacities of pure components and mixtures in a wide range of temperatures (250-420) K and at pressures up to 25 MPa. The calorimeter, as the densimeter mentioned in Chapter 3 works fully in automatic mode. Estimated relative uncertainty in the measurement of $C_{p,m}$ is less than 0.5% ($k=2$), not needing any reference fluid for its determination (Segovia et al. 2008).

Needless to say, calorimetry aims to measure the energy change accompanying a chemical or physical transformation, expressed as heat absorbed or released by the system, which is classically based on two principles: the inverse transformations and the equality of heat exchanged.

To assign properties to the systems being studied by this technique requires that the measures of heat properties correspond to well-defined processes because heat is not a function of state. For this reason heat is often measured following two conditions: absence of dissipated work and at least one mechanical variable for each form of work (Carranza 1999). Under the terms of the first principle, the first condition is imperative and the second is satisfied maintaining constant the volume or the pressure. But given the variety of possible processes, there are several practical ways to make these measurements.

The heat capacity of a liquid is a basic thermodynamic property. Its knowledge is not only necessary for engineering but it is also a very important source of information to discern the structure and molecular interactions of liquid solutions (Grolier 1994), where they are the basis for the development of the models in engineering applications. Through thermodynamic relations, the changes in enthalpy, Gibbs free energy and entropy can be calculated. In order to discuss the experimental techniques and its applications it is necessary to review the most relevant thermodynamic relations for the heat capacities.

The first derivative of the enthalpy and the second of the Gibbs free energy with temperature at constant pressure is the heat capacity at constant pressure, C_p .

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,x_i} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,x_i} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,x_i} \quad (6.1)$$

The derivative of internal energy with temperature at constant volume provides the heat capacity at constant volume.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, x_i} \quad (6.2)$$

From heat capacities measurements at constant pressure, C_p , the heat capacity at constant volume, C_V can be obtained. The relations between both are:

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha_p^2}{\kappa_T} \quad (6.3)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \quad (6.4)$$

where α_p is the isobaric thermal expansion, κ_T the isothermal compressibility and κ_S the isentropic compressibility.

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p \quad (6.5)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial p} \right)_T \quad (6.6)$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (6.7)$$

$$\beta_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha_p}{\kappa_T} \quad (6.8)$$

β_V is called piezothermic coefficient or the isochoric thermal pressure coefficient.

Another common used heat capacity for liquids is the heat capacity of the liquid at saturation under its own vapor pressure. This represents the energy required to make a change in temperature to maintain the fluid under saturated conditions.

$$C_{sat} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{sat} \quad (6.9)$$

The relationship between the two types of heat capacities is given by the following equation:

$$C_{sat}(T, p_{sat}) = C_p(T, p_{sat}) - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{dp}{dT} \right)_{sat} = C_p(T, p_{sat}) - TV\alpha_p\beta_{sat} \quad (6.10)$$

The dependence of the heat capacity with the pressure or the volume can be determined from pVT data while the temperature dependence must be determined calorimetrically.

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = -T \left(\alpha_p^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p\right) \quad (6.11)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = T \beta_T^{-1} \left[\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p - 2 \frac{\alpha_p}{\beta_T} \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\alpha_p}{\beta_T}\right)^2 \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial p}\right)_T \right] \quad (6.12)$$

In general, a calorimeter is a device where its produced a phenomenon to be studied while a detection system evaluates the thermal effects linked to the process (Grolier 1994), in other words, a generic description of a calorimeter can be considered as an adiabatic enclosure with means to measure the input power and the temperature rise. However, because the calorimeter absorbs some of the heat release, it is necessary to perform a calibration that takes into account this effect. So the first law of thermodynamics, taking into account the above consideration, leads to:

$$U_2 - U_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV + W_{elec} + Q_{lost} \quad (6.13)$$





where the change in internal energy is equal to the work of volume change in addition to the electrical work (W_{elec}) and the energy losses (Q_{lost}) (which should be as small as possible).

In this way, we can obtain the following relationship:

$$U(T_2, V) - U(T_1, V) = W_{elec}(liq + rec) - W_{elec}(rec) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (6.14)$$

where $W_{elec}(liq + rec)$ is the electrical work provided to the liquid within the calorimeter, while $W_{elec}(rec)$ is the electrical work provided only to the calorimeter, respectively.

The following conditions should be assumed:

-  No matter if the container is full of the liquid whose heat capacity is to be determined or not, the same energy is always applied in order to obtain a change in temperature (from T_1 to T_2);
-  Fluid volume does not change with the increase in temperature generated above;
-  Energy losses are the same whether or not the fluid is within the calorimeter, and
-  There is no chemical reaction during the experimental determination.

It should be noted that:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \left(\frac{W_{elec}(liq + rec) - W_{elec}(rec)}{T_2 - T_1} \right) \quad (6.15)$$

Now, because there are a large number of devices, there is still no formal method of classification for the calorimeters. A study published by Wilson (Wilson 1999) suggests a broad classification based on three main criteria:

1. Measuring principle: subdivided into three categories of calorimeters, these are: heat conduction (operating at constant temperature), heat accumulation (allow an increase in the temperature of the exothermic reaction or a decrease in the endothermic reaction in function of time), and heat exchange in the calorimeter (allow heat exchange between the sample and its surroundings frequently when scanning the temperature difference).
2. Operation mode: subdivides into three categories which are: isothermal instrument (where the system temperature is maintained constant), isoperibolic instruments (almost adiabatic in which the ambient temperature remains constant), and finally adiabatic instruments (without heat loss to the outside).
3. The construction principle: difference between a single cell measurement (simple solution calorimeter) or two cell systems (differential scanning calorimeter or DSC).

The technique used in this research is a flow calorimeter at constant pressure, in which the substances flow through the measuring cell, while the heat flow is controlling by the heat exchange to the environment. Therefore, based on the above classification, the equipment used in this research is a heat conduction calorimeter working in the adiabatic mode, consisting in a single cell.

The major advantages of flow calorimetry, they include, the measured substances can be in liquid or in gas phase, measurements can be obtained in a very wide range of temperatures and pressures, absence of the vapor phase in the case of liquids, calorimeters are easy to handle and rapid measurements are possible. However, known drawbacks are: the calorimeter needs very precise injection pumps, the friction must be considered in the tubings where dynamic fluids are circulating, and requirements of fine electronic control.

For this reason, this chapter will describe the working principle of the flow calorimeter and a description of the equipment used. It will present the experimental procedure for measurement of isobaric heat capacities and briefly describe the calibration process followed. The procedure used in determining the measurement uncertainty will be detailed. Finally, the bibliography will be referenced.

6.2. Working principle

The greater difficulty in measuring the heat capacity at constant volume makes that most of the calorimeters work at constant pressure. Furthermore, a flow calorimeter eliminates the existence of the vapor phase, resulting in highly accurate and fast data.

The calorimeter allows to relate an amount of energy dissipated into the liquid flow with an increase in temperature of the fluid, evaluating all energy interactions of the system with its environment.

Considering this, the calorimeter used is a flow calorimeter based in simultaneous heating and cooling capacity on calorimetric cell. This phenomenon is controlled in order to maintain a constant difference between the input and output temperatures of the fluid flowing at constant mass flow (Grolier 1994) (Figure 6.1).

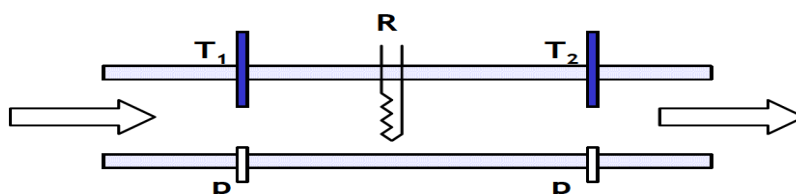


Figure 6.1. Simplified Diagram of a flow calorimeter, (Grolier 1994).

In a flow calorimeter, the difference in enthalpy of the fluid when energy is applied through an electrical resistance may be evaluated by the first law of thermodynamics. Measuring the energy applied and the temperature difference serve to evaluate the heat capacity at constant pressure:

$$H_m(T_2, p) - H_m(T_1, p) = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}} \quad (6.16)$$

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \left\{ \frac{\dot{Q}}{\dot{n}(T_2 - T_1)} \right\} \quad (6.17)$$

6.3. Apparatus description

A schematic view of the experimental setup is shown in Figure 6.2 to identify the major components.

A precision dual piston isocratic pump circulates the fluid to be measured at ambient pressure and propels it through the pipe system with a constant flow programmable. The Agilent 1100 chromatography pump used enables a continuous supply of the fluid without stopping, thanks to the double connection speed operation of the two sapphire pistons, and using a small intermediate reservoir.

In the fuel injection pump it has been installed a thermometer resistance with an Agilent 34980A thermometer to determine the temperature of the liquid in the pump, allowing to evaluate the mass and molar flows from the pump volumetric reading.

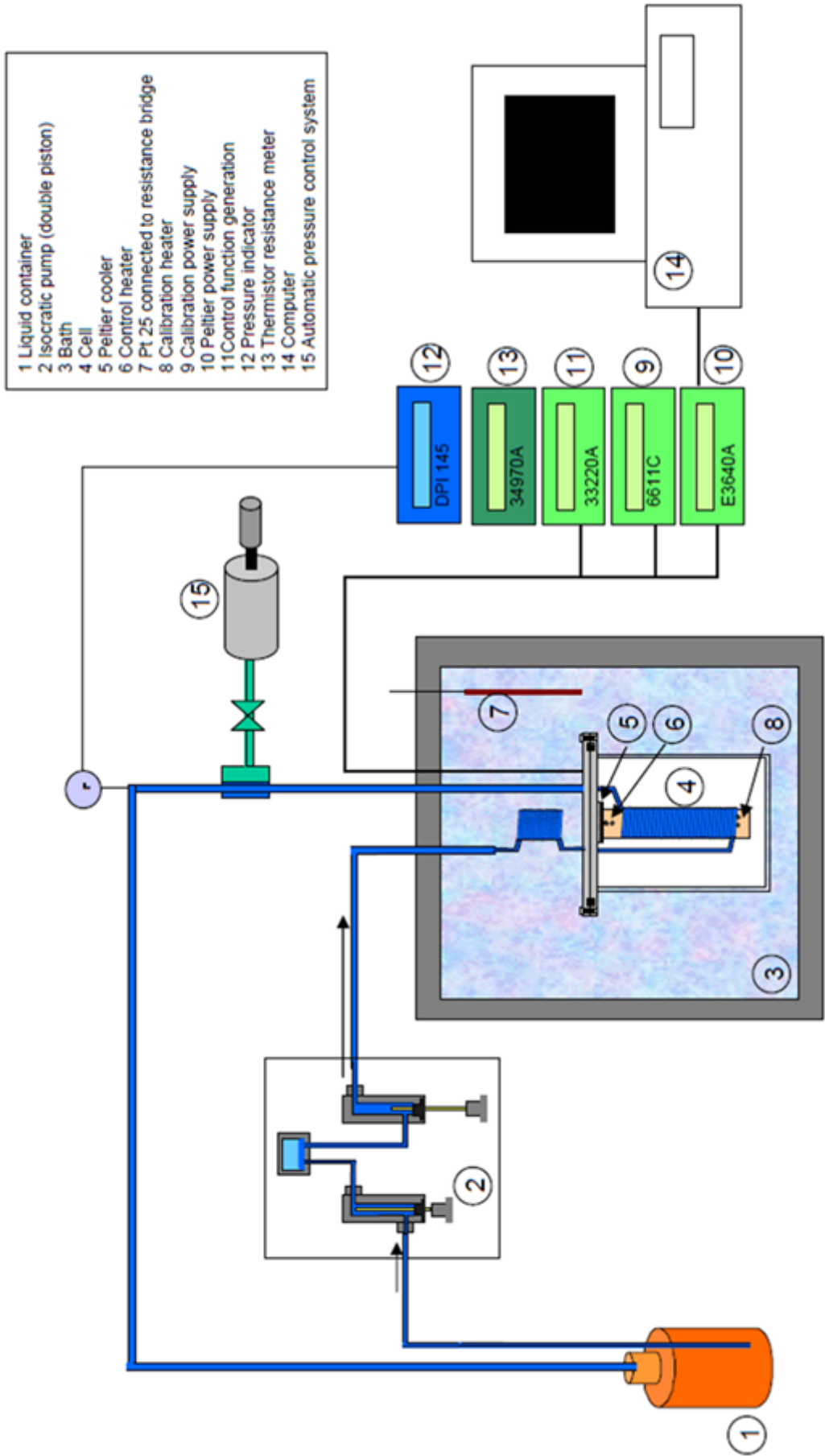


Figure 6.2. A schematic view of the experimental calorimetric setup.

Before entering the measuring cell the fluid flows through a spiral wound pipe - 3.2 m in length - immersed in a water bath. Thus the fluid inlet temperature to the measuring cell is controlled by the cell thermostated bath.

The measuring cell consists of a stainless steel vessel in which is housed a copper tube, through which is transmitted by conduction the thermal energy involved in the process. The joint action of a constant cooling power provided by a Peltier element and a heating variable power input provided by an electrical resistance (at the output area of the cell), compensates all energy contributions and establish the 0.5 K temperature difference on the fluid as it passes through the measuring cell where the outlet temperature is lower than the input temperature.

Fluid pressure in the cell is controlled by a back pressure controller located at the exit thereof. The pressure in the valve is automatically controlled by the action of a variable volume controlled piston thanks to a stepping motor with a reduction gear.

The electric heating system is located in the upper half of the cell and it is connected to a multimeter (Agilent 3458A) and to a control thermistor (NTC). This thermistor sends the necessary temperature information to control the calorimeter with a PDI control algorithm.

These NTC measures the outlet temperature of the fluid, while the inlet temperature, which is the temperature of the bath in which the measurement cell is immersed, it is measured using a Pt-25 standard thermometer (model S7928 Minco) calibrated with an ASL resistance bridge as an indicator.

An electrical calibration of the equipment is carried out with the simulation of different energies by Joule effect. For this purpose five 100 Ω precision resistors are positioned in series in the input flow cell to ensure spatial uniformity in the delivery of power delivered by an Agilent 6611C DC power supply. During calibration the outlet temperature and the cooling conditions are maintained as during measurements. This calibration permits to adjust and reach the net balance of powers put into operation.

When fluid flows through the cell, there is a change in the operation of the control resistor to maintain stable conditions, which as shown on Figure 6.3. The difference in net power in both conditions (with and without flow) is related to the change in enthalpy of the fluid which in turn is related to the heat capacity at constant pressure, as explained previously in the working principle of a flow calorimeter.

The Peltier, the heater control and the calibration heater are each one connected to its own power supply, with different technical specifications. These devices are controlled by a computer with a GPIB connection and a special software developed in our laboratory at the University of Valladolid. These high resolution sensors are calibrated daily in the same bath against the PRT-25 to ensure a temperature uncertainty of ± 10 mK .

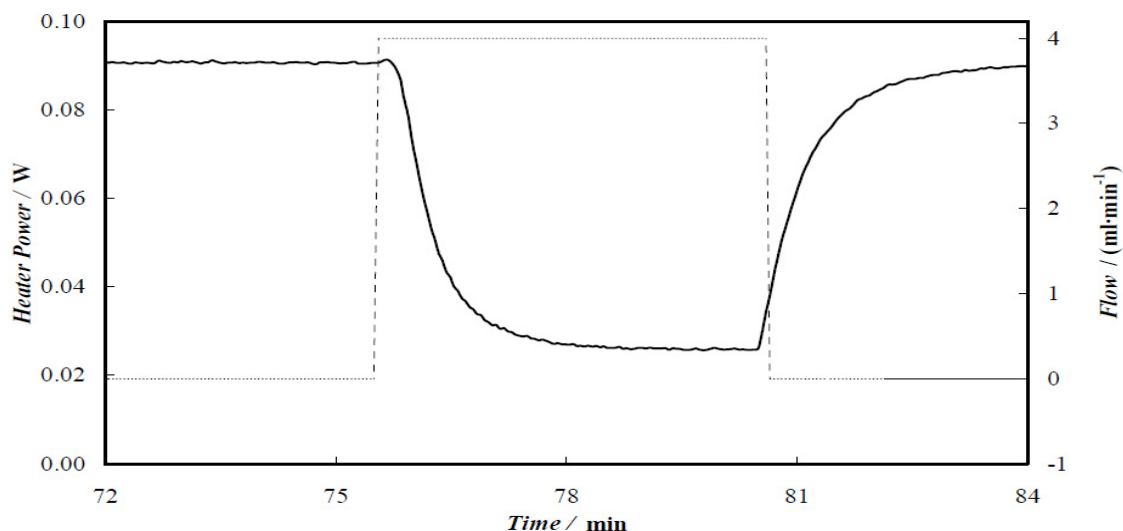


Figure 6.3. Schematic diagram of the calorimetric cell performance (-) Control Heater Power; (--) Flow rate.

All the monitoring and control of the heat and pressure circuit are performed in fully automatic mode. A language program integrates Agilent-VEE subroutines control with data acquisition.

6.3.1. Calorimetric Cell

A detailed description of the cell is shown in Figure 6.4. The coil around the copper block consists of 2.4 m of stainless steel tubing. The junction between the coils forming the steel tubing and the copper block is made by silver soldering, which allows to transfer all thermal energy involved in the process.

The Peltier element, allows working at high temperatures (up to 498.15K) with high stability and a power limit of 20 W (293.15 K), is situated at the top of the cell. The cooling power is established and kept constant through the experiments by a DC power device. On top of the cylinder, there is also a control resistor (100 Ω) (used as a heater control) which is connected to a wave function generator (with parameters of 10 kHz and 3 V), to change the power entry into the cell. The net effect of both is taken into account in the functioning of the calorimeter.

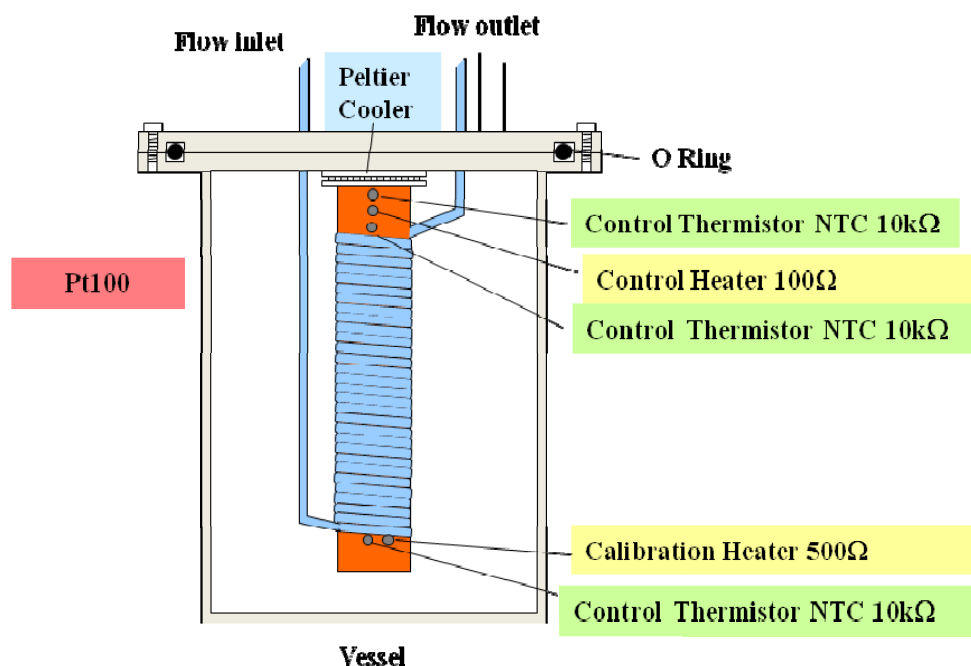


Figure 6.4. Detailed view of the flow calorimetric cell

6.4. Experimental Procedure

Prior to all heat capacity experimental measurements, a calibration of the thermistor temperature which controls of the entire cell is performed. This is done to assure that the target temperature of the fluid at the outlet be 0.50 K lower than the inlet temperature. This calibration is performed against two 25 Ω PRT immersed in the bath, measured with the ASL bridge resistances.

Pure components and mixtures are degassed in a Branson ultrasonic bath, DTH-3210 model, with a frequency of 47 kHz, and a power of 130 W. During the entire experiment, the fluid flows through a degassing unit integrated into the Agilent 1100 module located between the sample container and the pump itself.

The measuring procedure starts with a run without flow (to establish the base line) for which a cooling power supplied by a Peltier element is set and held constant while the power input to maintain the cell temperature is recorded (\dot{Q}_{base}) in order to control the energy losses in the system. A run under flow is then performed and, again, the new power input is recorded ($\dot{Q}_{\text{measured}}$) and a second base line is then achieved. In both measurements, these values are related to electrical power through the relation:

$$\dot{Q}_{\text{control}} = \frac{V^2}{R} \cdot \% \text{pulse} \quad (6.18)$$

where V is the voltage (constant), R is the electrical resistance (100 Ω) and %pulse is the duty factor of the generator (i.e. the width of the square pulse at constant voltage supplied by the waveform generator). The three values are characteristics of the power

supply of the control heater, while the pulse width is varied to change the electrical power input.

The sequence is repeated at five different flows between 3 and 3.5 mL/min. Vega (Vega Maza 2009) determined that this is the optimum flow range. The value of net power (\dot{Q}_{net}) is directly related to the isobaric heat capacity via:

$$C_p = \frac{\dot{Q}_{\text{net}}}{\dot{m} \cdot \Delta T} = \frac{\dot{Q}_{\text{net}}}{\dot{V} \cdot \rho \cdot \Delta T} \quad (6.19)$$

where the mass flow (\dot{m}) is calculated from the volumetric flow rate (\dot{V}) set in the pump and the density (ρ) of the fluid at the pump temperature and pressure measured experimentally. They are related according to the expression:

$$\dot{m}(T_{\text{pump}}, p) = \rho(T_{\text{pump}}, p) \cdot \dot{V}(T_{\text{pump}}, p) \quad (6.20)$$

All the procedure is automated and programmed using Agilent –VEE. For the operation of this program, the file name, the successive flow pumps and set point control resistance are parts of the operating program.

The program reads the control resistor, and compares it with the reference ($R_{\text{control-S.P}}$). The error signal is transmitted to a PID which generates a rate pulse of energy (% pulse) to control the resistance. This % pulse is then the variable control signal used to control the loop of the entire system.

Then the program also reads % pulse at constant voltage and then the power dissipated (\dot{Q}_{control}) in the heating resistor is calculated. This power dissipated is recorded instantaneously and the average value of the last 100 measurements is calculated.

This average value is transmitted to a second record which determinates the averages of the last 10 stored average values (obtained from the first record) and calculates the standard deviation s . If the value of the standard deviation is less than 0.2 per thousand of the value of average power, the data is stored together with the data flow, average power, maximum, minimum and standard deviation in the chosen Excel file, modifying the flow for measuring the next point. Otherwise, the program repeats the loop.

This description can be seen schematically in Figure 6.5 that is presented below.

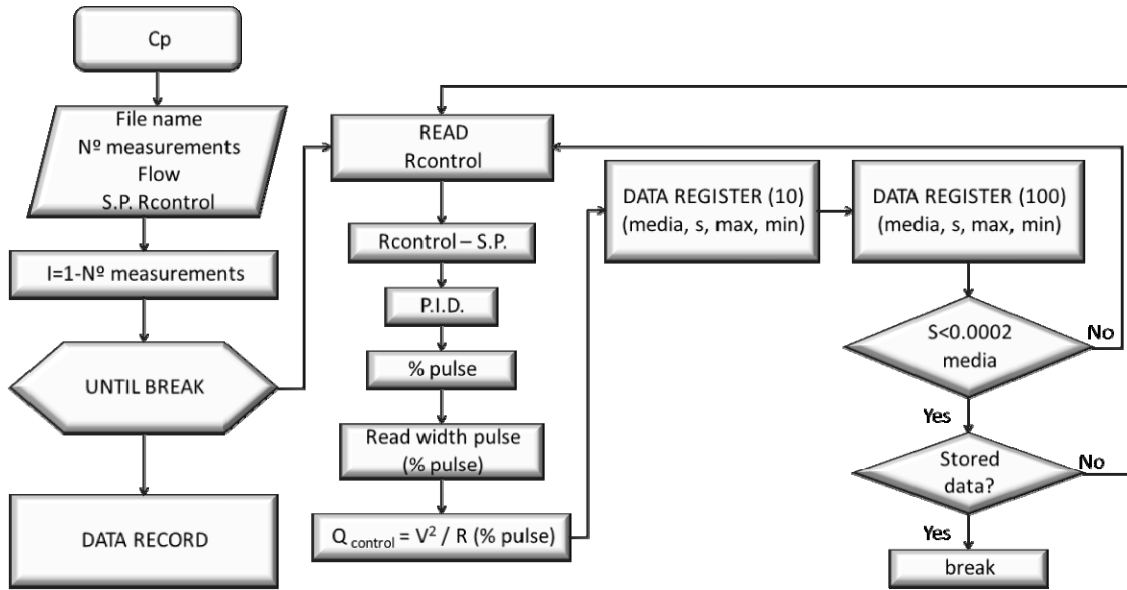


Figure 6.5. Flow diagram of the calorimeter control program.

6.5. Calibration

An electrical calibration of the calorimeter is carried out using the calibration resistance located at the bottom of the cell. It consists of the simulation of different energies in a calibration resistance by Joule effect at the same conditions (cooling power and temperature difference) as in the experimental measurements.

This calibration allows to adjust and to reach the net balance of powers put into operation. Knowing the density of the fluid, the temperature and the pressure at which the pump operates with its flow rate, the mass flow of the fluid can be determined. These values determine the isobaric heat capacity of the fluid at the calorimetric cell temperature and pressure.

The energy pulses provided by the wave generator also needs to be calibrated against a source with known energy power dissipation, keeping the control thermistor temperature 500 mK below the thermostatic bath temperature.

A nominal resistance of 500 Ω at the base of the flow cell dissipate this power in steps of known electrical power (5 mW to 50 mW per step with two full ramps up and down), powered by an Agilent 6611C DC power supply precision.

At each temperature where one wishes to measure the heat capacity, a calibration experiment is performed without flow. The power dissipated known at the base of the cell, must conform to the following linear function:

$$\dot{Q}_{\text{calibration}} = a + b(\dot{Q}_{\text{base}} - \dot{Q}_{\text{measured}}) \quad (6.21)$$

where \dot{Q}_{base} is the heating power without calibration power (equal to that recorded without fluid flow) and $\dot{Q}_{\text{measured}}$ is the heating power delivered calibration power, "a"

is a parameter close to zero, and the slope of the fitted as straight line is directly the value of “b”. This adjustment is made using a regressive technique that minimizes:

$$\text{rms}\dot{Q}_{\text{calib}} = \sqrt{\frac{\sum (\dot{Q}_{\text{calib}}^{\text{exp}} - \dot{Q}_{\text{calib}}^{\text{calc}})^2}{n - p}} \quad (6.22)$$

The Table 6.1 shows the behavior of these parameters at different temperatures.

Table 6.1 Values of the adjustment parameters of the calibration lines, based on temperature.

T / K	a / W	b
273.15	$-4 \cdot 10^{-5}$	1.9049
293.15	$6 \cdot 10^{-5}$	1.9083
313.15	$7 \cdot 10^{-5}$	1.9184
333.15	$2 \cdot 10^{-6}$	1.9295

These two parameters will permit to get the net power used in the procedure measurement:

$$\dot{Q}_{\text{net}} = a + b(\dot{Q}_{\text{base}} - \dot{Q}_{\text{measured}}) \quad (6.23)$$

6.6. Measurement uncertainty

The uncertainties have been calculated as in the techniques discussed before, according to the document EA-4/02, (European Cooperation for accreditation 1999). The calculation is based on the equation 6.19, which establishes a relationship between the isobaric heat capacity, the volumetric flow, density and temperature variation. The uncertainty propagation applied on the basis of this expression, allows calculating the expanded uncertainty ($k=2$) of the isobaric heat capacity as follows:

$$U(C_p(T, p)) = 2 \left[\left(\frac{\partial C_p(T, p)}{\partial \dot{Q}_{\text{net}}} \right)^2 u^2(\dot{Q}_{\text{net}}) + \left(\frac{\partial C_p(T, p)}{\partial \dot{m}} \right)^2 u^2(\dot{m}) + \left(\frac{\partial C_p(T, p)}{\partial \Delta T} \right)^2 u^2(\Delta T) \right]^{1/2} \quad (6.24)$$

$$U(C_p(T, p)) = 2 \left[\left(\frac{1}{\dot{m} \cdot \Delta T} \right)^2 u^2(\dot{Q}_{\text{net}}) + \left(\frac{\dot{Q}}{\dot{m}^2 \cdot \Delta T} \right)^2 u^2(\dot{m}) + \left(\frac{\dot{Q}}{\dot{m} \cdot \Delta T^2} \right)^2 u^2(\Delta T) \right]^{1/2} \quad (6.25)$$

Based on these calculations, Table 6.2 reports the uncertainties associated with the calibration constants.

Table 6.2 Calculation of the isobaric heat capacity uncertainty using EA-4/02 (European Cooperation for accreditation 1999) in the temperature range (250.15-420.15) K and pressures 0.1-25 MPa.

		Units	Estimation	Divisor	$u(x)$ (Kg·m ⁻³)
$u(C_{p,m})$	Repeatability	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	0.12	1	0.124
	Resolution		$4 \cdot 10^{-6}$	$2\sqrt{3}$	0.003
$u(\dot{Q})$	Repeatability	W	$5 \cdot 10^{-6}$	1	0.011
	No linearity		$1.2 \cdot 10^{-4}$	1	0.266
$u(\dot{V})$	Precision	mL·s ⁻¹	$2.5 \cdot 10^{-5}$	2	0.004
	Resolution		$1.7 \cdot 10^{-5}$	$2\sqrt{3}$	0.002
	Resolution		$1 \cdot 10^{-3}$	$2\sqrt{3}$	0.016
$u(\Delta T)$	Stability Inlet	K	$1 \cdot 10^{-3}$	$\sqrt{3}$	0.032
	Stability Outlet		$1 \cdot 10^{-3}$	$\sqrt{3}$	0.032
$u(C_{p,m})$	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹				0.030
U ($C_{p,m}$)	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹			k=2	0.060
	$(C_{p,m} = 150 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$				0.35%

We compared the values obtained with uncertainties from literature by different authors. This comparison is summarized in Table 6.3.

Table 6.3. Uncertainty in the determination of the heat capacity obtained through isobaric measurement techniques.

Author	Calorimeter	Uncertainty	Year	Journal
Siongco et al.	DSC	2%	2013	Thermoch. Acta
Poozesh et. al.	SETARAM C-80	1%	2013	J. Chem. Eng. Data
Leron R.B. y Li M.-H.	DSC	2%	2012	Thermoch. Acta
Roux et. al.	SETARAM DSC II	2%	2011	J. Chem. Eng. Data
Nieto de Castro et. al.	DSC	1.5%	2010	Fluid Phase Equilibria
Wu-Shou Zhang	Heat-Flow calorimeter	0.6%	2010	Thermoch. Acta

Table 6.3. Uncertainty in the determination of the heat capacity obtained through isobaric measurement techniques (Continued).

Author	Calorimeter	Uncertainty	Year	Journal
Mundhwa et. al.	SETARAM C-80	1%	2009	J. Chem. Eng. Data
Ficke et. al.	DSC	4%	2008	J. Chem. Eng. Data
Rubini K. et. al.	Perkin-Elmer DSC-7	1%	2007	Thermoch. Acta
Gonzalez-Salgado et al.	Setaram micro-DSC II	0.2%	2007	Rev. Sci. Instrum.
Lourenço M.J.V. et al.	DSC	1.1%	2006	J. Chem. Thermodyn.
Bolotnikov, M.F. y Neruchev Y.A.	Calvet DSC IT-CP-400	3 %	2004	J. Chem. Eng. Data
Yang Ch. et al.	NETZSCH DSC 204	1 %	2003	J. Chem. Eng. Data
S. Rudtsch	DSC	1.5%	2002	Thermoch. Acta
Fulem M. et. al.	SETARAM C-80	1 %	2002	Thermoch. Acta
Ernst E.	Flow calorimeter	(0.15-3)%	2002	J. Chem. Thermodyn.
Kuroki et al.	Adiabatic, static	1 %	2001	J. Chem. Eng. Data
Mulia and Yesavage	Flow calorimeter	0.3%	1999	Fluid Phase Equilibria
Löwen and Schulz	Heat flow	5%	1995	Thermoch. Acta
Rogers and Pitzer	Picker Flow calorimeter	1.7%	1981	J. Phys. Chem.

6.7. References

- Bolotnikov, M. F. and Neruchev, Y. A. Temperature Dependence of the Thermophysical Properties of 1-Chlorohexane, 1-Iodohexane, 1-Iodoheptane, and 1-Chlorononane at Saturation Condition. *Journal of Chemical & Engineering Data* 49, no. 2 (2004): 202-207.
- Carranza, M. Z. Termo: Universidad de Sevilla, 1999.
- Ernst, G. and Wirbser, H. Flow-calorimetric massic heat capacity c_p of (0.5CFCl₃ �+� 0.5 CF₂ClCFCl₂) at pressures up to 30 MPa and temperatures between 288 K and 503 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 34, no. 5 (2002): 573-578.
- European Cooperation for accreditation. Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, EA-4/02, 1999.
- Ficke, L. E., Rodríguez, H. c. and Brennecke, J. F. Heat Capacities and Excess Enthalpies of 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids and Water. *Journal of Chemical & Engineering Data* 53, no. 9 (2008): 2112-2119.
- Fulem, M., Růžička, K. and Růžička, V. Heat capacities of alkanols: Part I. Selected 1-alkanols C₂ to C₁₀ at elevated temperatures and pressures. *Thermochimica Acta* 382, no. 1-2 (2002): 119-128.
- Gonzalez-Salgado, D., Valencia, J. L., Troncoso, J., Carballo, E., Peleteiro, J., Romani, L. and Bessieres, D. Highly precise experimental device for determining the heat capacity of liquids under pressure. *Review of Scientific Instruments* 78, no. 5 (2007): 055103-055103-10.
- Grolier, J.-P. E. Heat Capacity of Organic Liquids. In *Solution Calorimetry. Experimental Thermodynamics. Volume IV*, edited by Marsh K.N. and O'Hare P.A.G., 43-76. Oxford: IUPAC Commission on Thermodynamics. Blackwell Scientific Publications, 1994.
- Kuroki, T., Kagawa, N., Endo, H., Tsuruno, S. and Magee, J. W. Specific Heat Capacity at Constant Volume for Water, Methanol, and Their Mixtures at Temperatures from 300 K to 400 K and Pressures to 20 MPa†. *Journal of Chemical & Engineering Data* 46, no. 5 (2001): 1101-1106.
- Leron, R. B. and Li, M.-H. Molar heat capacities of choline chloride-based deep eutectic solvents and their binary mixtures with water. *Thermochimica Acta* 530, no. 0 (2012): 52-57.
- Lourenço, M. J. V., Santos, F. J. V., Ramires, M. L. V. and de Castro, C. A. N. Isobaric specific heat capacity of water and aqueous cesium chloride solutions for temperatures between 298 K and 370 K at p=0.1MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38, no. 8 (2006): 970-974.
-

- Löwen, B. and Schulz, S. Excess molar enthalpies of acetone + water, cyclohexane, methanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol and 1-pentanol at 283.15, 298.15, 323.15, 343.15 and 363.15 K. *Thermochimica Acta* 262, no. 0 (1995): 69-82.
- Mulia, K. and Yesavage, V. F. Isobaric heat capacity measurements for the n-pentane–acetone and the methanol–acetone mixtures at elevated temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilibria* 158–160, no. 0 (1999): 1001-1010.
- Mundhwa, M., Elmahmudi, S., Maham, Y. and Henni, A. Molar Heat Capacity of Aqueous Sulfolane, 4-Formylmorpholine, 1-Methyl-2-pyrrolidinone, and Triethylene Glycol Dimethyl Ether Solutions from (303.15 to 353.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 54, no. 10 (2009): 2895-2901.
- Nieto de Castro, C. A., Langa, E., Morais, A. L., Lopes, M. L. M., Lourenço, M. J. V., Santos, F. J. V., Santos, M. S. C. S., Lopes, J. N. C., Veiga, H. I. M., Macatrão, M., Esperança, J. M. S. S., Marques, C. S., Rebelo, L. P. N. and Afonso, C. A. M. Studies on the density, heat capacity, surface tension and infinite dilution diffusion with the ionic liquids [C4mim][NTf2], [C4mim][dca], [C2mim][EtOSO3] and [Aliquat][dca]. *Fluid Phase Equilibria* 294, no. 1–2 (2010): 157-179.
- Poozesh, S., Rayer, A. V. and Henni, A. Molar Heat Capacity (Cp) of Aqueous Cyclic Amine Solutions from (298.15 to 353.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 58, no. 7 (2013): 1989-2000.
- Rogers, P. S. Z. and Pitzer, K. S. High-temperature thermodynamic properties of aqueous sodium sulfate solutions. *The Journal of Physical Chemistry* 85, no. 20 (1981): 2886-2895.
- Roux, M. V., Notario, R., Segura, M., Guzmán-Mejía, R., Juaristi, E. and Chickos, J. S. Thermophysical Study of Several α - and β -Amino Acid Derivatives by Differential Scanning Calorimetry (DSC). *Journal of Chemical & Engineering Data* 56, no. 10 (2011): 3807-3812.
- Rubini, K., Francesconi, R., Bigi, A. and Comelli, F. Excess molar enthalpies and heat capacities of dimethyl sulfoxide+seven normal alkanols at 303.15 K and atmospheric pressure. *Thermochimica Acta* 452, no. 2 (2007): 124-127.
- Rudtsch, S. Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters. *Thermochimica Acta* 382, no. 1–2 (2002): 17-25.
- Segovia, J. J., Vega-Maza, D., Chamorro, C. R. and Martin, M. C. High-pressure isobaric heat capacities using a new flow calorimeter. *Journal of Supercritical Fluids* 46, no. 3 (2008): 258-264.
- Siongco, K. R., Leron, R. B., Caparanga, A. R. and Li, M.-H. Molar heat capacities and electrical conductivities of two ammonium-based deep eutectic solvents and their aqueous solutions. *Thermochimica Acta* 566, (2013): 50-56.

- Vega Maza, D. Thermodynamic characterization of new generation liquid fuels with renewable components using a new high pressure isobaric calorimeter and volumetric measurements. PhD. Thesis, Universidad de Valladolid, 2009.
- Wilhelm, E., Letcher, T. M. and Chemistry, R. S. o. Heat Capacities: Liquids, Solutions and Vapours: Royal Society of Chemistry, 2010.
- Wilson, R. J. Calorimetry. In *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, edited by P.J. Haines, 129-165. London: Royal Society of Chemistry Paperbacks, 1999.
- Yang, C., Ma, P., Jing, F. and Tang, D. Excess Molar Volumes, Viscosities, and Heat Capacities for the Mixtures of Ethylene Glycol + Water from 273.15 K to 353.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 48, no. 4 (2003): 836-840.
- Zhang, W.-S. Construction, calibration and testing of a decimeter-size heat-flow calorimeter. *Thermochimica Acta* 499, no. 1–2 (2010): 128-132.

CHAPTER 7.

EXPERIMENTAL RESULTS OF ISOBARIC HEAT CAPACITIES AT HIGH PRESSURES

7.1	Introduction	133
7.2	Experimental determination of isobaric heat capacities.....	135
7.2.1.	Isobaric heat capacities of pure components.....	135
7.2.1.	Isobaric heat capacities of mixtures	138
7.3	Determination of isobaric heat capacities from volumetric data.....	143
7.4	Comparison with literature	145
7.5	References	146

7.1 Introduction

Isobaric heat capacity (C_p) as well as the density and viscosity, is a fundamental property for fuels because it directly affects the performance characteristics of engines. Many performance characteristics such as cetane number and calorific value are related to density (Tat and Gerpen 2000). Moreover, the fuel injection systems for diesel measure the quantity of fuel by its volume, so its density changes affect the output power of the engine (Bahadur et al. 1995).

Today there is a great need for experimental data that reveal the properties and thermodynamic behavior of multicomponent fluid mixtures. Experimental data shortage is evidenced when collecting the number of organic and inorganic substances for which heat capacity of liquid phase is determined experimentally: this number exceeds 2000 and only for 20% of them the heat capacity has been determined at one temperature only.

The knowledge of fluids thermodynamic properties is of importance for the advancement of science and for the industrial use of these fluids. The isobaric heat capacities of six components and six binary mixtures associated with the formulation of a simplified renewable fuel have been measured along two isotherms and at six pressures for each isotherm.

Similarly, the isobaric heat capacities of two biodiesels provided by BioCyL and their mixtures with 1-butanol were measured along four isotherms and at six pressures. These mixtures were prepared with a composition of 20% by weight of alcohol.

For all these fluids heat capacities have been measured in the flow calorimeter described in the previous chapter and excess heat capacities of the mixtures have been calculated. Estimated uncertainty is 0.5 % ($k = 2$).

Each C_p value has been measured under at least five different mass flow rates according to the expression:

$$C_p = \frac{\dot{Q}_{\text{net}}}{\dot{m} \cdot \Delta T} = \frac{\dot{Q}_{\text{net}}}{\dot{V} \cdot \rho \cdot \Delta T} \quad (7.1)$$

where \dot{Q}_{net} refers to the joint controlled action of heating and Peltier cooling, ΔT is set at 500 mK between the inlet temperature of fluid entering the measuring cell and its outlet temperature. Net power divided by the temperature gradient has been linearized in all cases with respect to the mass flow \dot{m} with at least five flow values (Segovia et al. 2008). The maximum relative deviation of these adjustments is less than 0.2%.

Knowing volumetric flow pump (\dot{V}), the calculation of the mass flow (\dot{m}) necessitates the fluid density measured at pump head pressure and temperature i.e. $\rho(p, T_{\text{pump}})$. These data have been obtained experimentally with automatic the pVT equipment

described in Chapter 3, for the entire components and mixtures measured, with an uncertainty in density of $\pm 0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. For this the modified Tamman-Tait state equation has served to fit the experimental data of the density as discussed in Chapter 3, allowing to obtain the density at the pump head temperature (typically from 298.15 K to 307.15 K), at different pressures.

Furthermore, in all heat capacity measurements the effect of viscous friction has been considered. Due to the viscosity of the liquids investigated this effect has been corrected by Pouiseuille model, according to the following equation:

$$\dot{Q}_{correction} = \frac{\dot{m} \cdot \Delta p}{\rho} = \frac{\dot{m} \cdot 128 \cdot L \cdot \eta \cdot \dot{V}}{\rho \cdot \pi \cdot D^4} = \frac{128 \cdot L \cdot \eta \cdot \dot{V}^2}{\pi \cdot D^4} \quad (7.2)$$

where L and D are the length and the hydraulic diameter of the tubing respectively, η the fluid viscosity, and \dot{V} the volumetric flow at operating conditions of calorimeter. The viscosity data as a function of temperature have been obtained experimentally with the Anton Paar SV3000 Stabinger described in Chapter 5 at atmospheric pressure, for all pure components and mixtures studied with 1 % uncertainty in the viscosity. Values at high pressures of these fluids were estimated by the Lucas method (Lucas 1981) and the hybrid Tait-Litovitz equation (Duncan et al. 2010) as mentioned in Chapter 5.

The critical properties of the pure components were obtained from the literature; whereas for each binary mixtures, the critical parameters have been estimated using mixing rules. However, even when Lucas method yield less than 10 % of calculated errors in viscosities for 55 liquids at high pressures (Poling et al. 2001), the induce uncertainty on heat capacities is less than 0.1 %.

Isobaric heat capacities of the pure species and binary mixtures were measured at two temperatures, 293.15 K and 313.15 K, while Biodiesels and their mixtures were measured at four temperatures, 293.15 K, 313.15 K, 333.15 K and 353.15 K. The isobaric heat capacities along each isotherm were measured at the following pressures: 0.1 MPa, 5 MPa, 10 MPa, 15 MPa, 20 MPa and 25 MPa.

We must also mention that to close the gap between equation of state (volumetric data) and heat properties, a study has been realized to obtain isobaric heat capacities from volumetric data of the pure components. Finally the pertinent bibliography is reported.

7.2 Experimental determination of isobaric heat capacities

From the experimental values of the isobaric heat capacities at different temperatures, T , and several pressures, p , the molar excess isobaric heat capacities C_p^E have been determined, which by definition correspond to the following expression:

$$C_p^E = C_{p,real} - C_{p,ideal} \quad (7.3)$$

where $C_{p,real}$ is the real isobaric heat capacity of the mixture and $C_{p,ideal}$ is the isobaric heat capacity of the mixture considering an ideal behavior.

The data of molar excess isobaric heat capacities at pressure and temperature constant have been fitted to the Redlich-Kister equation of the type:

$$C_{p,m}^E = x(1-x) \sum_{i=1}^n \frac{A_i [2x-1]^{i-1}}{1+C[2x-1]} \quad (7.4)$$

where the mole fraction x in the equation always refers to alcohol in all mixtures studied. The statistical average uncertainty is:

$$rms C_{p,m}^E = \sqrt{\frac{\sum (C_{p,m}^{E,exp} - C_{p,m}^{E,calc})^2}{n-l}} \quad (7.5)$$

where n is the number of experimental points used and l the number of parameters chosen.

7.2.1. Isobaric heat capacities of pure components

In this work the heat capacity have been measured with the isobaric automated flow calorimeter at high pressures in the range 0.1 to 25 MPa and at two temperatures (293.15, 313.15) K for all pure components.

These molar isobaric heat capacities data over the entire ranges of temperature and pressure have been listed in the Tables 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6 of the spanish version of this thesis for cyclohexane, 1-hexene, iso-octane, 1,2,4 trimethylbenzene, 1-butanol and 2-butanol, respectively. Only some isobaric heat capacities data are presented in the Table hereafter.

Table 7.1. Experimental values of molar isobaric heat capacity $C_{p,m}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) for all pure components at different temperatures, T , and pressures, p . Estimated uncertainty of 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
Cyclohexane						
293.15	154.6	153.8	152.5	150.7	149.7	147.7
313.15	162.7	160.7	158.8	157.3	155.9	154.6
1-Hexene						
293.15	179.2	174.9	172.7	169.9	168.1	165.7
313.15	188.8	185.9	183.1	181.6	179.6	177.1

Table 7.1. Experimental values of molar isobaric heat capacity $C_{p,m}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) for all pure components at different temperatures, T , and pressures, p . Estimated uncertainty of 0.5% (Continued).

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
Iso-octane						
293.15	236.2	233.8	231.7	229.1	228.0	224.8
313.15	249.6	246.8	245.1	243.2	240.8	235.1
1,2,4 Trimethyl-benzene						
293.15	217.2	216.0	214.3	213.5	211.9	210.6
313.15	223.1	221.8	220.3	219.1	218.3	217.5
1-Butanol						
293.15	171.1	170.5	169.4	167.1	166.6	165.4
313.15	190.4	189.8	189.0	187.6	186.7	186.0
2-Butanol						
293.15	189.13	187.14	185.53	185.18	183.57	182.72
313.15	214.86	213.07	211.07	209.41	207.15	204.93

For pure components, an increase of heat capacity with temperature is observed. This is the case when the temperature increases from 293.15 K to 313.15 K at all pressures studied, quantifying the increase within 2% to 13% from pseudocumene to 2-butanol, respectively.

However, the experimental isobaric heat capacity data decrease as the pressure increases. This shows that the pressure has less influence on heat capacities than temperature for components investigated.

The isobaric heat capacities have been plotted over the entire range of temperature and pressure in Figures 7.1 to 7.6 of the spanish version of this thesis. See for example, the experimental isobaric heat capacity obtained for pseudocumene plotted in Figure 7.1.

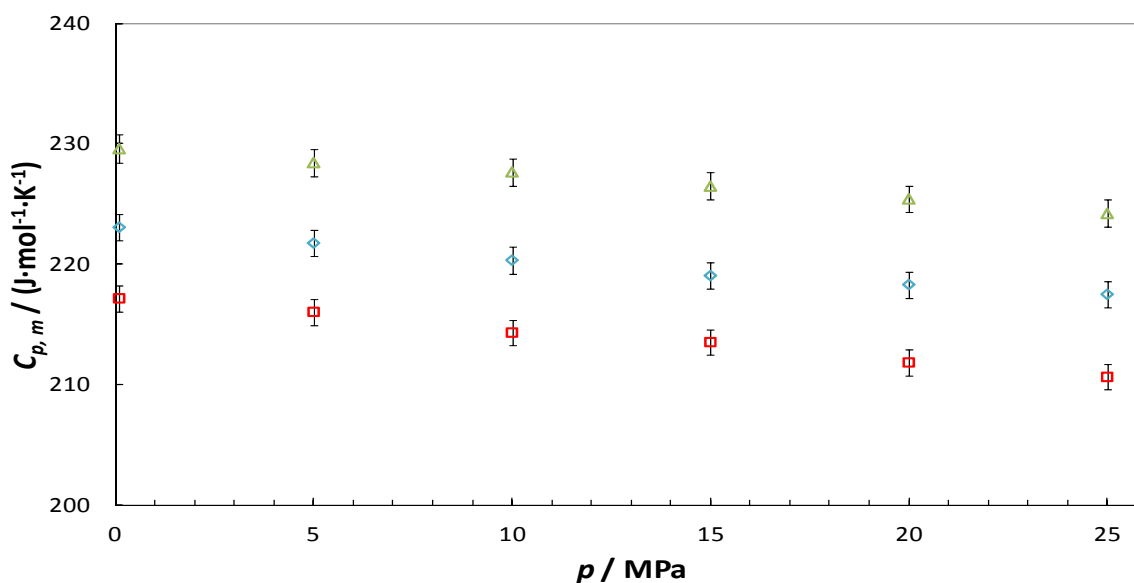


Figure 7.1. Experimental values of isobaric heat capacity for pseudocumene at different temperatures: (■) 293.15 K, (◆) 313.15 K and (▲) 333.15 K.

Comparing the measured values of the pure components in this chapter, it appears that they can be ordered as follows :

$$C_{p_{cyclohexane}} < C_{p_{1-hexene}} < C_{p_{pseudocumene}} < C_{p_{iso-octane}}$$

where one can observe that the isobaric heat capacity increases in the direction of cyclic compounds followed by unsaturated aromatics and finally branched alkanes, as a consequence of the structural effects of molecules.

Similarly, when comparing the experimental values obtained for 1-butanol and 2-butanol, as it can see in Figure 7.2, the latter has a higher isobaric heat capacity at both temperatures.

As reported by Bureš et al. (Bureš et al. 1994), this increase in the molar isobaric heat capacity is due to steric effects due to the formation of hydrogen bonds between molecules. Stated on another way, the values of the heat capacity increase with increasing crowding steric molecules respect to the interaction with the -OH with -CH₃ groups. The hydrogen bond strength decreases with greater steric isomer, presenting a further decrease in the number of associated molecules with the temperature in comparison with 1- alkanol.

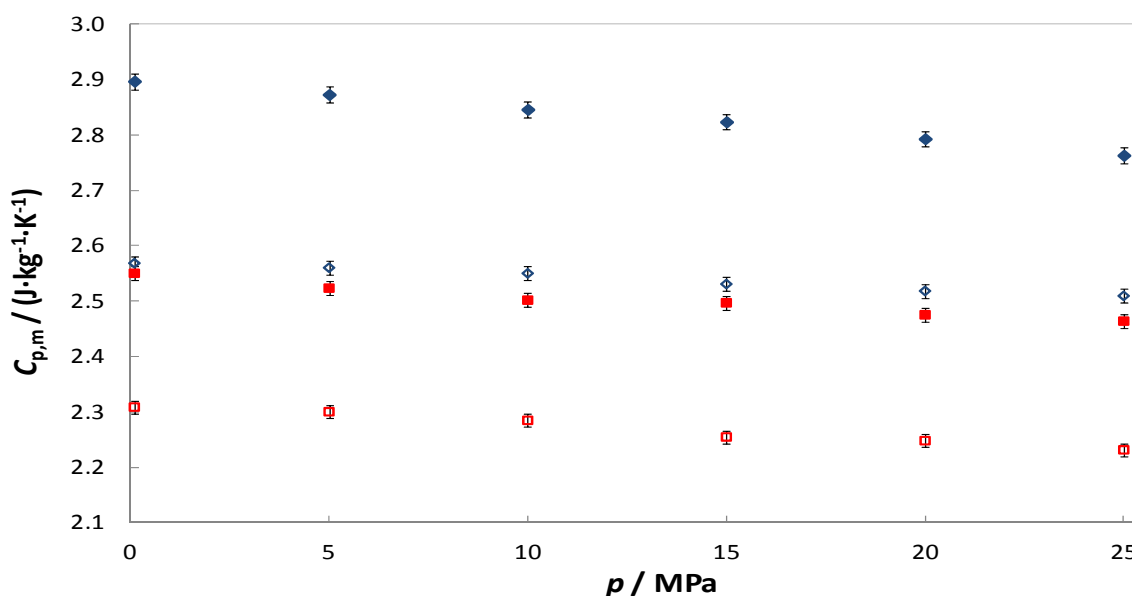


Figure 7.2. Isobaric specific heat capacity for: (empty symbols) 1-Butanol and (filled symbols) 2-Butanol at (square) 293.15 K and (rhombus) 313.15 K.

7.2.1. Isobaric heat capacities of mixtures

The isobaric heat capacities of six binary mixtures have been measured with a isobaric flow calorimeter automated at high pressures in a range of (0.1 to 25) MPa and two temperatures (293.15, 313.15) K.

As observed in the previous section, the experimental isobaric heat capacities data for the binary mixtures show similar trend to the pure components i.e. the heat capacities increases with temperature and decreases with pressure. This can be observed for several equimolar mixtures with 1-butanol in Figure 7.3.

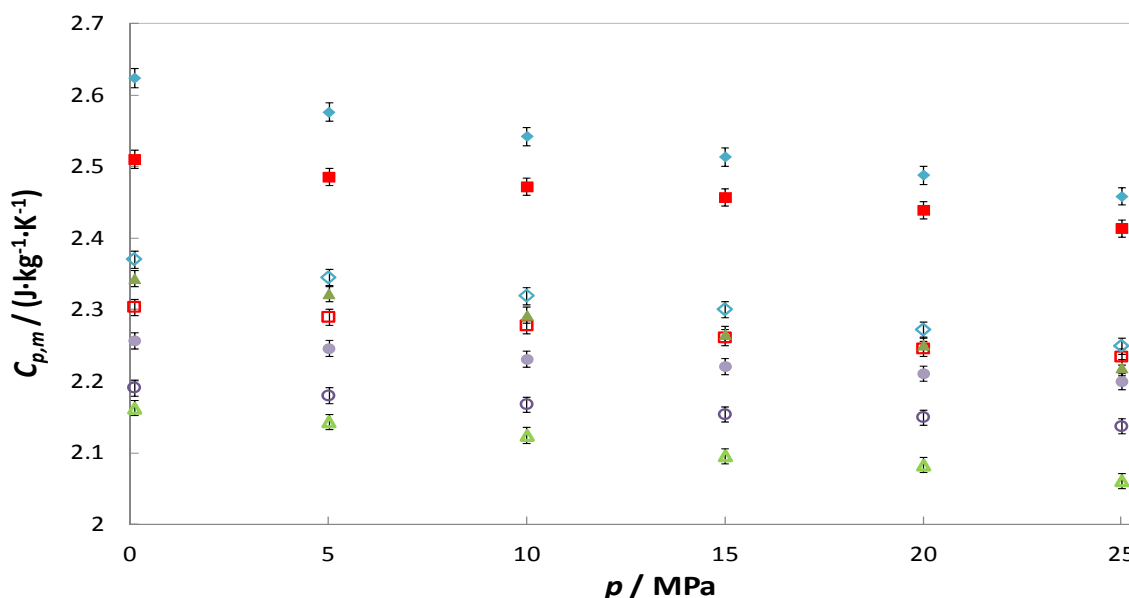


Figure 7.3. Specific isobaric heat capacity for equimolar mixtures with 1-Butanol and (square) Iso-octane; (rhombus) 1-hexene, (triangle) cyclohexane and (circle) 1,2,4 trimethylbenzene at (empty symbols) 293.15 K and (filled symbols) 313.15 K.

If we compare the order obtained for equimolar mixtures containing 1-Butanol (Figure 7.3) with the order obtained only for the pure components, we can see that adding alcohol to those hydrocarbons, the order is maintained except in the case of alcohol and 1-hexene which significantly increases its heat capacity.

When the same reference hydrocarbon is compare in admixture with both alcohols at (293.15 and 313.15) K, it can be seen in Figure 7.4 that the relationship between hydrocarbon mixtures is always: $C_{p_{2-Butanol}} > C_{p_{1-Butanol}}$, observing that the heat capacity increases with isobaric branched chain alcohol in the case of 2-Butanol.

However, comparing both sides of the figure above mentioned, the increase of temperature shows a small difference between the heat capacities with the two isomers.

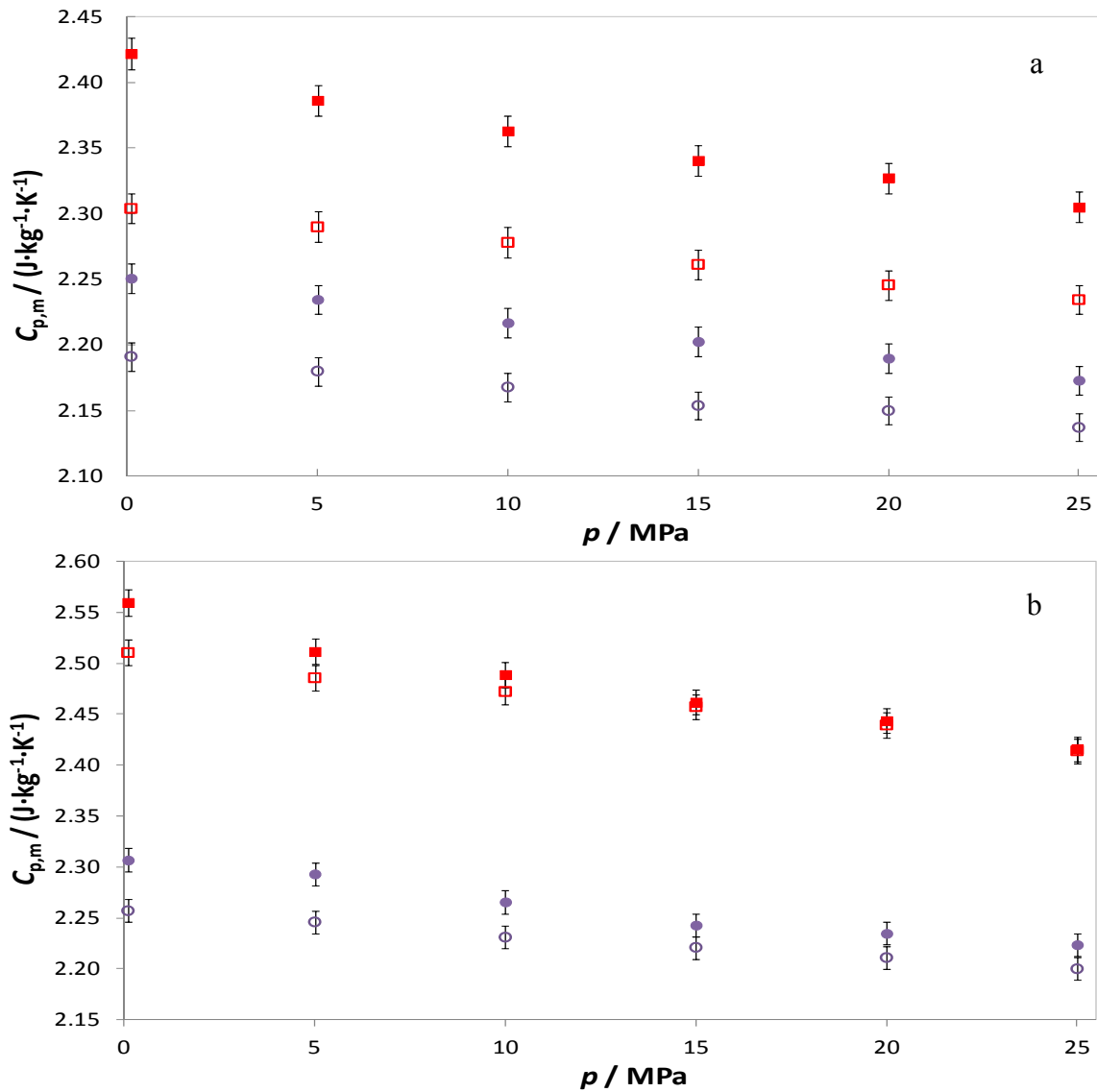


Figure 7.4. Specific isobaric heat capacity for equimolar mixtures of (empty symbols) 1-butanol and (filled symbols) 2-Butanol with (square) Iso-octane and (circle) 1,2,4-trimethyl-benzene at the temperatures of: a) 293.15 K and b) 313.15 K.

On the other hand, it should be mentioned that isobaric heat capacities of four blends containing biodiesel have been measured with the same apparatus at the same range of pressures and four isotherms (293.15, 313.15, 333.15 and 353.15) K with a total uncertainty of $\pm 0.5\%$ for all measurements made.

Table 7.2 Experimental values of the specific isobaric heat capacity $C_{p,m}$ ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) for the mixtures containing Biodiesel at different temperatures and pressures. Estimated uncertainty of 0.5%.

T / K	p / MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
	Biodiesel-1					
293.15	1.963	1.958	1.953	1.946	1.941	1.936
313.15	2.010	2.000	1.997	1.990	1.984	1.982
333.15	2.131	2.110	2.105	2.095	2.089	2.077
353.15	2.233	2.229	2.226	2.221	2.218	2.213

Table 7.2 Experimental values of the specific isobaric heat capacity $C_{p,m}$ ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) for the mixtures containing Biodiesel at different temperatures and pressures. Estimated uncertainty of 0.5%. (Continued)

T/K	p/MPa					
	0.1	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
Biodiesel-1						
293.15	1.963	1.958	1.953	1.946	1.941	1.936
313.15	2.010	2.000	1.997	1.990	1.984	1.982
333.15	2.131	2.110	2.105	2.095	2.089	2.077
353.15	2.233	2.229	2.226	2.221	2.218	2.213
Biodiesel-2						
293.15	1.920	1.913	1.908	1.904	1.901	1.895
313.15	1.957	1.955	1.943	1.936	1.929	1.923
333.15	2.093	2.086	2.078	2.072	2.064	2.060
353.15	2.190	2.176	2.169	2.158	2.149	2.137
Biodiesel-1+1-butanol						
293.15	2.060	2.048	2.037	2.030	2.027	2.022
313.15	2.196	2.187	2.177	2.169	2.165	2.155
333.15	2.290	2.281	2.268	2.254	2.246	2.238
353.15	2.399	2.378	2.368	2.354	2.339	2.334
Biodiesel-2+1-butanol						
293.15	2.115	2.103	2.094	2.086	2.077	2.068
313.15	2.212	2.206	2.203	2.200	2.194	2.190
333.15	2.334	2.319	2.309	2.298	2.290	2.278
353.15	2.437	2.421	2.402	2.392	2.385	2.364

Comparing the experimental values obtained for biodiesels, Figure 7.5 shows that biodiesel-1 always has higher heat capacity than the other biodiesel. These differences in the experimental values depend on temperature and pressure.

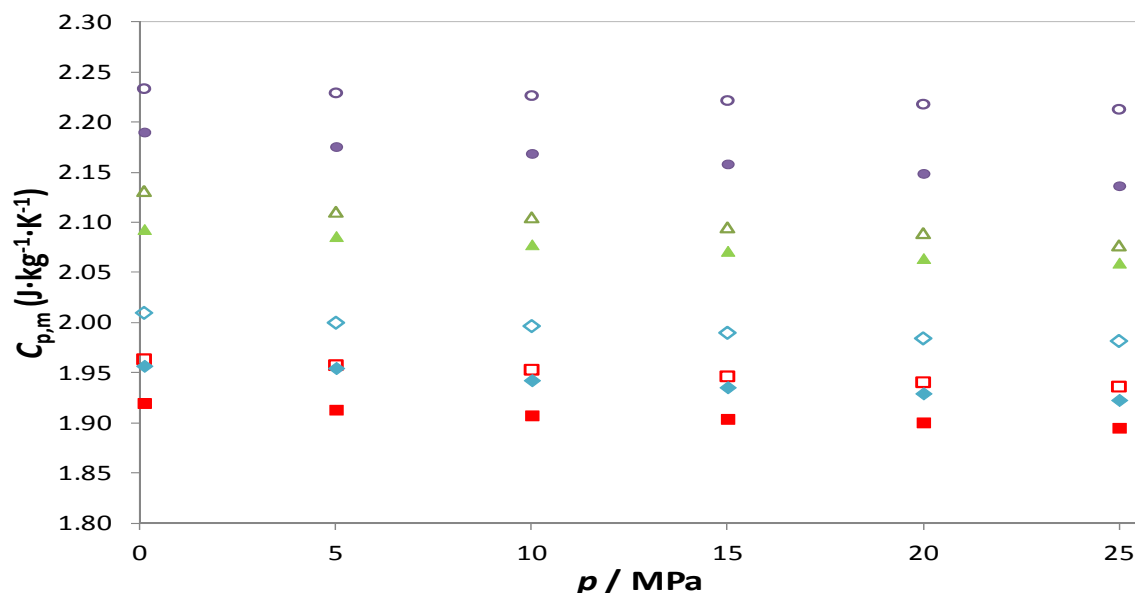


Figure 7.5. Specific isobaric heat capacity for (empty symbols) Biodiesel-1 (filled symbols) Biodiesel-2 at (squared) 293.15 K; (rhombus) 313.15 K; (triangle) 333.15 K and (circle) 353.15 K.

Regarding the comparison of the experimental values obtained for the mixture of 1-butanol with biodiesels, Figure 7.6 shows that the mixture corresponding to biodiesel-2 always has higher heat capacity than the other mixture under study. This means that adding alcohol to biodiesel significantly changes the heat capacity behavior of these fuels.

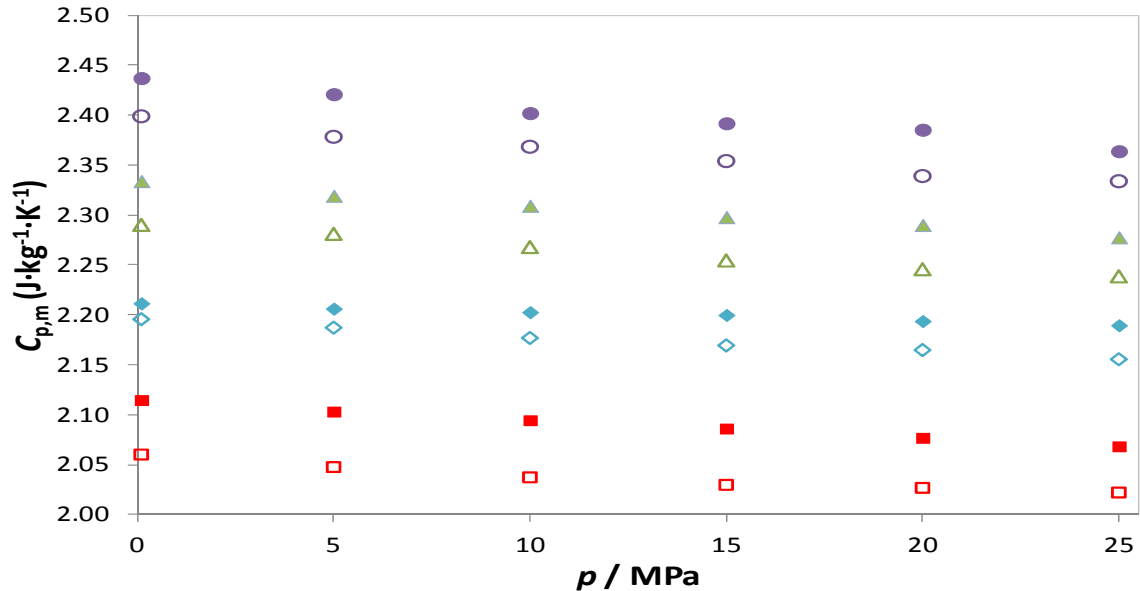


Figure 7.6. Specific isobaric heat capacity for mixtures of 1-butanol with (empty symbols) Biodiesel-1 and (filled symbols) Biodiesel-2 at (squared) 293.15 K; (rhombus) 313.15 K; (triangle) 333.15 K and (circle) 353.15 K.

The addition of 1-butanol to biodiesels seems to increase the heat capacity of the mixture, as is shown in Figure 7.7.

For both biodiesels, it is observed that the addition of alcohol significantly increases the isobaric heat capacity of the biofuel that is added. In the case of biodiesel-1 mixture with 1-butanol, adding alcohol to the biofuel slightly increases the specific isobaric heat capacity by about 4.1% at 293.15 K and 15 MPa, while providing maximum increase, the results is 8.6% at 313.15 K and 5 MPa. Meanwhile, in the case of the mixture of biodiesel-2 with 1-butanol, a small increase in the isobaric heat capacity have been obtained (8.4% at 293.15 K and 20 MPa), and a larger increase of 12.2% at 313.15 K and 25 MPa.

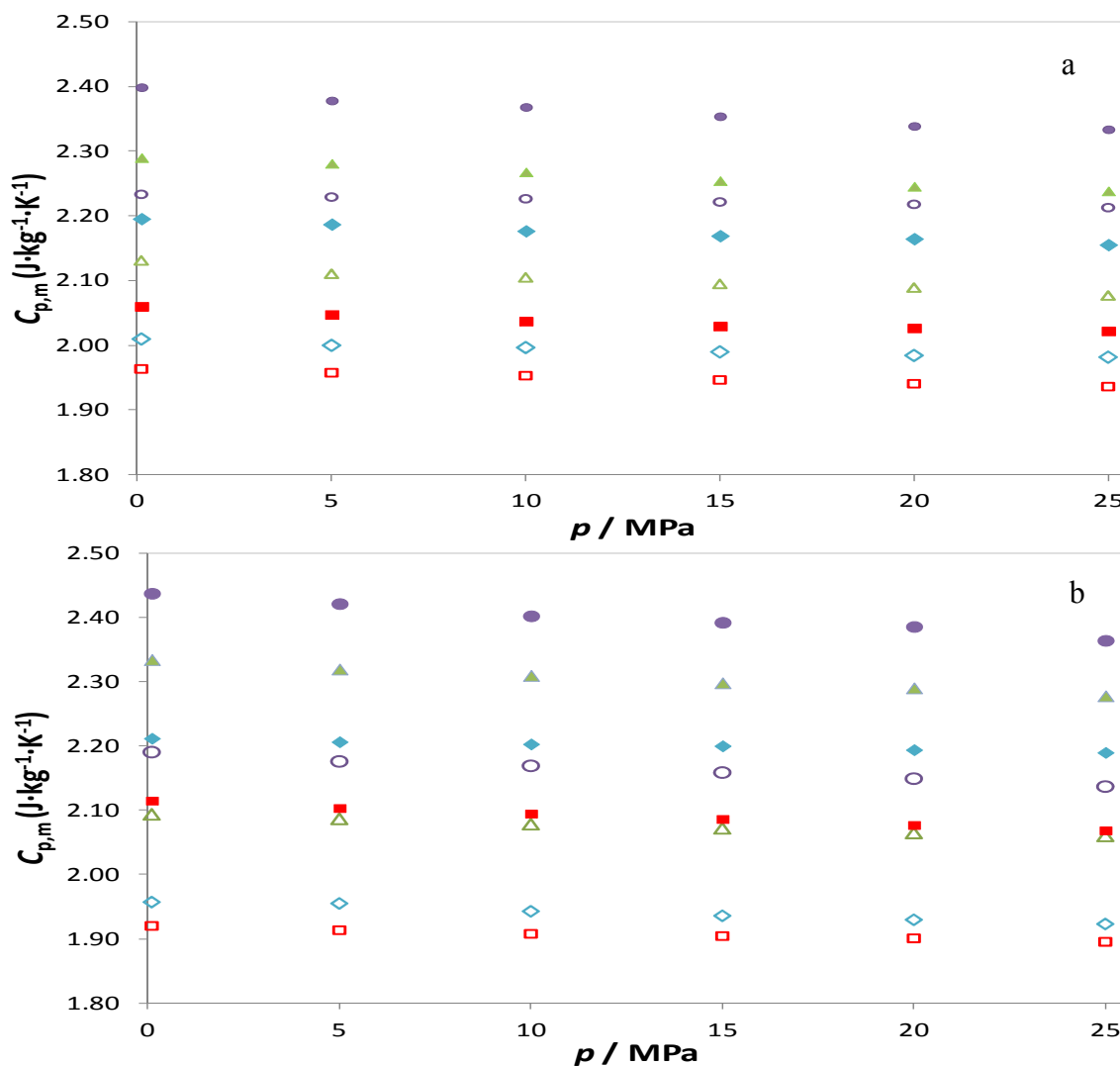


Figure 7.7. Comparing the specific isobaric heat capacity of a) biodiesel-1 and Biodiesel-1 +1-butanol mixture b) Biodiesel-2 and its mixture Biodiesel-2 + 1-butanol with (empty symbols) Biodiesel and (filled symbols) its admixtures with 1-butanol at: (Square) 293.15 K; (rhombus) 313.15 K; (triangle) 333.15 K; (circle) 353.15 K.

Additionally, the excess molar isobaric heat capacities have been calculated for the binary systems alcohol/hydrocarbon along the entire temperature range, compositions and at a pressure range of (0.1 to 25) MPa using Equation 7.3. Then these values have been fitted with the Redlich Kister equation (equation 7.4) and the fitting coefficients are given in the tables 7.9, 7.12, 7.15, 7.18, 7.21, 7.24, of the spanish version of this thesis.

For all binary systems Butanol (x) + Hydrocarbon ($1-x$) studied, the molar excess isobaric heat capacity are obtained with positive values over the entire range of composition. The curve obtained in these systems is asymmetrical, as in the case of 1-Butanol + 1-Hexene plotted in Figure 7.8, with its maximum displaced towards hydrocarbon rich composition. This is noted in the literature for the mixtures alcohol/hydrocarbon, due to the intermolecular forces between the two types of molecules in the admixture and particularly as a consequence of the hydrogen bond organization of alcohols.

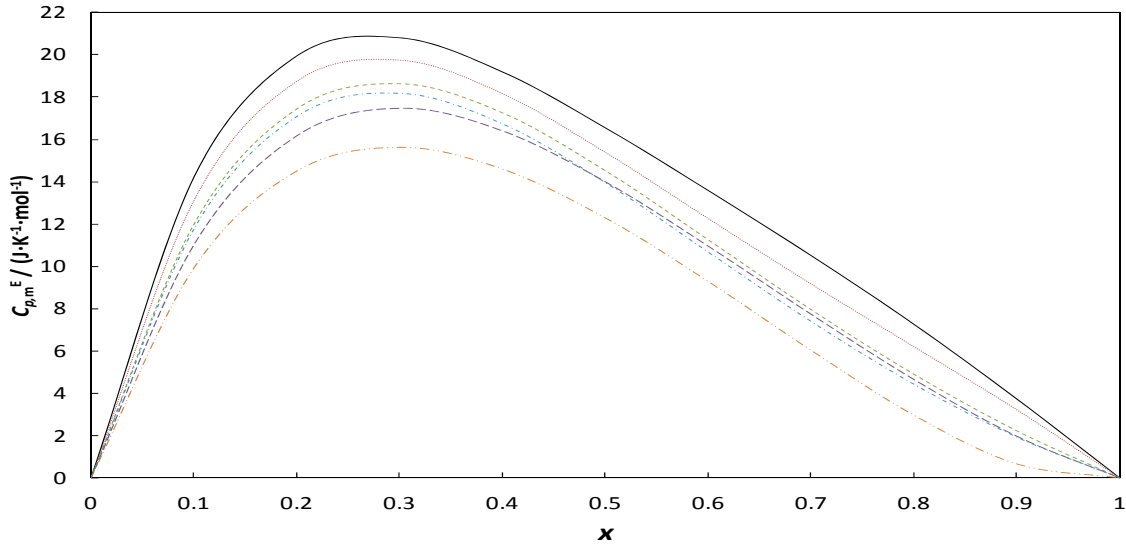


Figure 7.8. Experimental values of excess molar isobaric heat capacity to 1-Butanol (x) + 1-hexene ($1-x$) at 313.15 K. (—) 0.1 MPa; (····) 5MPa; (---) 10 MPa; (- - -) 15 MPa; (-·-·) 20 MPa; (-·-·) 25 MPa.

Like reported by Alaoui (Alaoui 2011), in this mixtures the hydrogen bonding structures are stronger than Van de Waals forces, for that reason it is expected that this effect will be strengthened as temperature increases.

Should be noted that like in the case of excess volumes, excess molar isobaric heat capacities of biodiesels cannot be calculated by the equation 7.3 defining excess quantities because the biodiesel is a multicomponent fluid. This is the case for all mixtures with biodiesels.

7.3 Determination of isobaric heat capacities from volumetric data

It is important to note that there is a bridge between the heat capacities and the equation of state in which the derivative of the pressure of the isobaric heat capacity at constant temperature can be calculated from volumetric data. This determination of isobaric heat capacities can be done both experimentally (as mentioned earlier in this chapter) and using the following equation:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \quad (7.6)$$

Based on the above equation, and developing the derivative on the right hand side, we have:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{-T}{[\rho(T, p)]^2} \left[\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T}\right)_p * \rho(T, p_{ref}) - \left(\frac{\partial \rho(T, p)}{\partial T}\right)_p * \alpha_p \right] \quad (7.7)$$

Which shows that the derivative of isobaric heat capacities can be calculated from experimental volumetric measurements.

Namely, it implies the derivative of the isobaric thermal expansivity, making use of equations from 4.17 to 4.19 of Chapter 4 as well as the derivative of the density ρ with respect to T at constant pressure. In this way, rigorous thermodynamic relation and derivation would avoid the use of the modified Tammann-Tait equation.

For this reason, this section provides a visual comparison of the data obtained experimentally as determined from volumetric data at temperatures of 293.15 K and 313.15 K and six pressures in the range of (0.1 to 25) MPa to pure components.

The determination of the isobaric heat capacities have been plotted over two temperatures and the entire range of pressure in the spanish version of this thesis. See for example, the experimental isobaric heat capacity obtained for iso-octane plotted in Figure 7.9.

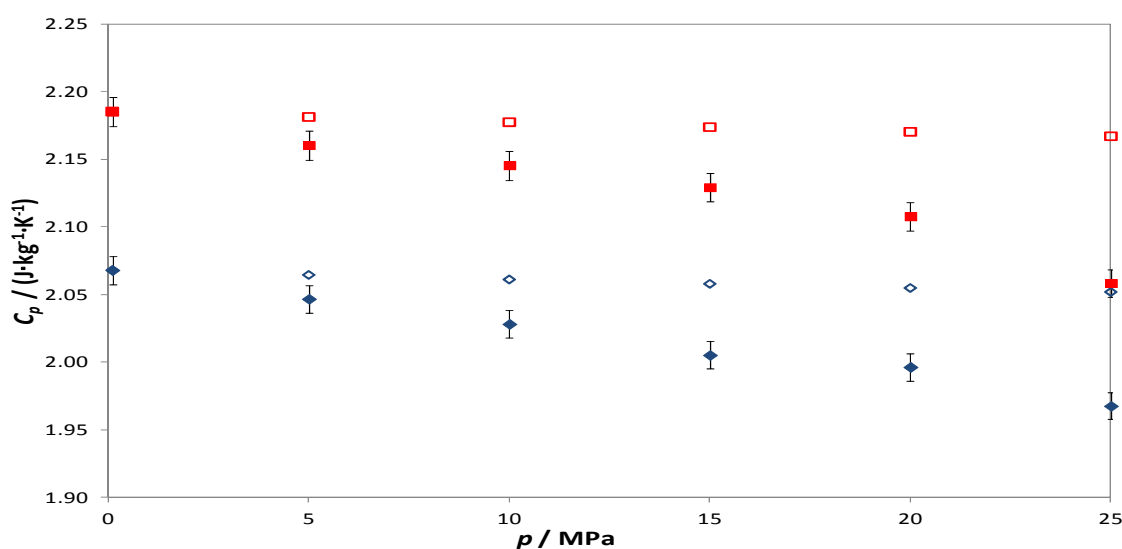


Figure 7.9. Isobaric heat capacity of iso-octane obtained by (filled symbols) experimental values and (empty symbols) determined from volumetric measures at: (rhombus) 293.15 K and (square) 313.15K.

Comparison of experimental values for pure components and those calculated from volumetric values presented in Chapter 3, shows that deviation increases as the pressure increases at both temperatures. Thus, for example, by comparing the experimental data of 1,2,4 trimethyl-benzene with data obtained by the volumetric data at 25 MPa, a deviation of 2.5% at 293.15 K and 1.9% at 313.15 K were obtained, whereas that for the 1-hexene this difference increased to 6.1 % at 293.15 K and 4.8% at 313.15 K at a pressure of 25 MPa .

In particular, the use of equation 7.7 from isobaric heat capacity at ambient pressure yields deviations up to 6%. This means that the extrapolation by means of an equation of state is possible despite the loss of information that exists when using volumetric data obtained by density.

7.4 Comparison with literature

Fitting experimental data, allows to compare the experimental values of the isobaric heat capacity for the pure compounds with those reported in the literature is satisfactory. For example, the average of the absolute deviations between data concerning the isobaric heat capacity presented in this research and Tanaka (Tanaka 1982), Sun et al. (Sun et al. 1987), McCullough et al. (McCullough et al. 1957), Rajagopal and Subrahmanyam (Rajagopal and Subrahmanyam 1974), Zegers and Somsen (Zegers and Somsen 1984) and Andolenko and Grigor'ev (Andolenko and Grigor'ev 1979) are in the order of (2.91, 2.81, 1.38, 2.42, 0.66 and 2.72)%, respectively.

Here below are presented the maximum relative deviations between the literature and our experimental data for each one of the components studied.

Comparing the results of the isobaric heat capacity for cyclohexane obtained with those found in the literature, the maximum relative deviation between our experimental data and those reported at atmospheric pressure by Fortier and Benson (Fortier and Benson 1976), Tanaka (Tanaka 1982), Kalali et al. (Kalali et al. 1987), Páramo et al. (Páramo et al. 2002), Nan and Tan (Nan and Tan 2004) are (0.38, 2.91, 0.92, 0.41 and 1.42)% respectively, while the high pressure reported by Sun et al (Sun et al. 1987) and Vega-Maza (Vega Maza 2009) are (2.81 and 1.15)% respectively.

In the case of 1-hexene, the maximum relative deviation between our experimental data and those reported by McCullough et al. (McCullough et al. 1957), Kalinowska et al. (Kalinowska and Woycicki 1985) and Vega-Maza et al. (Vega-Maza et al. 2013) are (1.38, 1.02 and 2.53)%, respectively.

For iso-octane, the maximum relative deviation between our experimental data and those reported by Rajagopal and Subrahmanyam (Rajagopal and Subrahmanyam 1974), Fortier and Benson (Fortier and Benson 1976) and Kalali et al. (Kalali et al. 1987) are (2.42, 0.30 and 1.14)% respectively.

Comparing the results of the isobaric heat capacity for 1,2,4 trimethyl-benzene obtained with those found in the literature, the maximum relative deviation between our experimental data and those reported by Putnam and Kilpatrick (Putnam and Kilpatrick 1957), Wilhelm et al. (Wilhelm et al. 1987) and Andolenko and Grigor'ev (Andolenko and Grigor'ev 1979) are (1.84, 2.54 and 2.72)% respectively.

For 1-butanol, the maximum relative deviation between our experimental data and those reported by Counsell et al. (Counsell et al. 1965), Zegers and Somsen (Zegers and Somsen 1984); Tanaka et al. (Tanaka et al. 1986) and Zábbransky et al. (Zábbransky et al. 1990), are (0.61, 0.66, 0.43 and 0.36)% respectively.

Finally, in the case of 2-Butanol, the maximum relative deviation between our experimental data and those reported by Andon et al. (Andon et al. 1971) and Bureš et al. (Bureš et al. 1994) are (0.25 and 0.25)%, respectively.

7.5 References

- Alaoui, F. E. M. H. Investigación experimental de propiedades termodinámicas de entalpía de mezcla y densidad en sistemas multicomponentes de aditivos oxigenados e hidrocarburos en biocombustibles de bajo impacto ambiental. Tesis Doctoral, Universidad de Burgos, 2011.
- Andolenko, R. A. and Grigor'ev, B. A. Investigation of Isobaric Heat Capacity of Aromatic Hydrocarbons at Atmospheric Pressure. *Izvestia Vyssih Ucebnyh Zavedenij. Neft i Gaz*, no. 11 (1979): 78-90.
- Andon, R. J. L., Connett, J. E., Counsell, J. F., Lees, E. B. and Martin, J. F. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part XXVII. (+/-)-Butan-2-ol and (+)-butan-2-ol. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* 0, no. 0 (1971): 661-664.
- Bahadur, N. P., Boocock, D. G. B. and Konar, S. K. Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties. *Energy & Fuels* 9, no. 2 (1995): 248-256.
- Bureš, M., Zábranský, M. and Svoboda, V. Dependence of molar heat capacity of liquid alkanols C3-C5 on their structure. *Thermochimica Acta* 245, no. 0 (1994): 145-153.
- Counsell, J. F., Hales, J. L. and Martin, J. F. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part 16.-Butyl alcohol. *Transactions of the Faraday Society* 61, no. 0 (1965): 1869-1875.
- Duncan, A. M., Ahosseini, A., McHenry, R., Depcik, C. D., Stagg-Williams, S. M. and Scurto, A. M. High-Pressure Viscosity of Biodiesel from Soybean, Canola, and Coconut Oils. *Energy & Fuels* 24, no. 10 (2010): 5708-5716.
- Fortier, J.-L. and Benson, G. C. Excess heat capacities of binary liquid mixtures determined with a Picker flow calorimeter. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 8, no. 5 (1976): 411-423.
- Goodwin, A., Marsh, K. and Wakeham, W. Measurement of the thermodynamic properties of single phases. Vol. VI. Amsterdam: IUPAC Commission on Thermodynamics. Elsevier, 2003.

-
- Grolier, J.-P. E. Heat Capacity of Organic Liquids. In *Solution Calorimetry. Experimental Thermodynamics. Volume IV*, edited by Marsh K.N. and O'Hare P.A.G., 43-76. Oxford: IUPAC Commission on Thermodynamics. Blackwell Scientific Publications, 1994.
- Kalali, H., Kohler, F. and Svejda, P. Excess properties of the mixture bis(2-dichloroethyl)ether (chlorex) + 2,2,4-trimethylpentane (isooctane). *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* 118, no. 1 (1987): 1-18.
- Kalinowska, B. and Woycicki, W. Heat capacities and excess heat capacities of (an alcohol + an unsaturated hydrocarbon) I. (Propan-1-ol + n-hex-1-ene). *The Journal of Chemical Thermodynamics* 17, no. 9 (1985): 829-834.
- Lucas, K. Pressure-Dependence Of The Viscosity Of Liquids - A Simple Estimate. *Chemie Ingenieur Technik* 53, no. 12 (1981): 959-960.
- McCullough, J. P., Finke, H. L., Gross, M. E., Messerly, J. F. and Waddington, G. Low Temperature Calorimetric Studies of Seven 1- Olefins: Effect of Orientation Disorder in the Solid State. *The Journal of Physical Chemistry* 61, no. 3 (1957): 289-301.
- Nan, Z. and Tan, Z. Low-temperature heat capacities and derived thermodynamic functions of cyclohexane. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 76, no. 3 (2004): 955-963.
- Páramo, R., Zouine, M. and Casanova, C. New Batch Cells Adapted To Measure Saturated Heat Capacities of Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* 47, no. 3 (2002): 441-448.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M. and O'Connell, J. P. The properties of gases and liquids. fifth edition ed., Edited by Mc.Graw-Hill, 2001.
- Putnam, W. E. and Kilpatrick, J. E. Entropy, heat capacity, and heats of transition of 1,2,4-trimethylbenzene. *The Journal of Chemical Physics* 27, no. 5 (1957): 1075-1080.
- Rajagopal, E. and Subrahmanyam, S. V. Excess functions V_E , $(\Delta V_E/\Delta T)_T$, and C_{pE} of isooctane + benzene and + toluene. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 6, no. 9 (1974): 873-876.
- Segovia, J. J., Vega-Maza, D., Chamorro, C. R. and Martin, M. C. High-pressure isobaric heat capacities using a new flow calorimeter. *Journal of Supercritical Fluids* 46, no. 3 (2008): 258-264.
-

- Sun, T. F., Kortbeek, P. J., Trappeniers, N. J. and Biswas, S. N. Acoustic and Thermodynamic Properties of Benzene and Cyclohexane as a Function of Pressure and Temperature. *Physics and Chemistry of Liquids* 16, no. 3 (1987): 163-178.
- Tanaka, R. Determination of excess heat capacities of (benzene + tetrachloromethane and + cyclohexane) between 293.15 and 303.15 K by use of a Picker flow calorimeter. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 14, no. 3 (1982): 259-268.
- Tanaka, R., Toyama, S. and Murakami, S. Heat capacities of $\{xC_nH_{2n+1}OH + (1 - x)C_7H_{16}\}$ for $n = 1$ to 6 at 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 18, no. 1 (1986): 63-73.
- Tat, M. and Gerpen, J. The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77, no. 2 (2000): 115-119.
- Vega-Maza, D., Martín, M. C., Martín Trusler, J. P. and Segovia, J. J. Heat capacities and densities of the binary mixtures containing ethanol, cyclohexane or 1-hexene at high pressures. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 57, (2013): 550-557.
- Vega Maza, D. Thermodynamic characterization of new generation liquid fuels with renewable components using a new high pressure isobaric calorimeter and volumetric measurements. PhD. Thesis, Universidad de Valladolid, 2009.
- Wilhelm, E., Inglese, A., Roux, A. H. and Grolier, J. P. E. Excess enthalpy, excess heat capacity and excess volume of 1,2,4-trimethylbenzene +, and 1-methylnaphthalene + an n-alkane. *Fluid Phase Equilibria* 34, no. 1 (1987): 49-67.
- Zábransky, M., Ruzicka, J. V. and Majer, V. Heat Capacities of Organic Compounds in the Liquid State I. C_1 to C_{18} 1-Alkanols. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 19, no. 3 (1990): 719-762.
- Zábranský, M. and Růžička, V. Heat capacity of liquids: a survey and data needs. *Fluid phase equilibria* 194, (2002): 817-824.
- Zegers, H. C. and Somsen, G. Partial molar volumes and heat capacities in (dimethylformamide + an n-alkanol). *The Journal of Chemical Thermodynamics* 16, no. 3 (1984): 225-235.

CHAPTER 8.

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF JOULE-THOMSON COEFFICIENT

8.1.	Introduction	151
8.2.	Results discussion.....	153
8.3.	References	156

8.1. Introduction

State equations are playing an increasingly important role in process design. These equations allow establishing the phase equilibrium, representing the different states of matter. Therefore, the accuracy of their results plays an increasingly important role in the validation of equations of state.

The behavior of an equation of state over a wide range of temperatures and pressures is subjected to different tests. Determination of the Joule- Thomson inversion curve (JTIC) is one of the most demanding tests that can be performed on a data set (from either experimentation or simulation) using analytical equations which can be then validates there from.

However, this inversion curve is observed due to the expansion caused when a fluid is forced to pass through a valve or a porous membrane, in an adiabatic process. This process is called Joule -Thomson effect or throttling effect and it is associated with a change in temperature of the system. (Edmister and Lee 1984, Perry and Green 1984, Roy 2002).

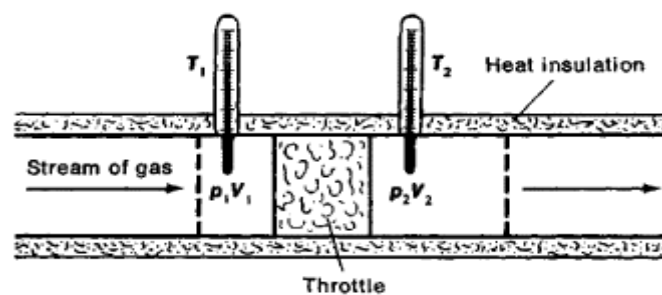


Figure 8.1 Diagram of Joule-Thomson experiment. (Khromov 1979)

However, the throttling process is one of the most technically important phenomenon because it occurs in the heart of thermals engines, such as refrigerators, air conditioners, heat pumps and mixers machines but it is also appearing in natural like geological system. Due to the flow resistance when passing through these physical restriction, a power lose that limits the performance of the process is generated. (Gunn et al. 1966, Colina et al. 2002, Moran and Shapiro 2006). This process also has great importance in the energy industry for example automotive engines, because fuels are circulating through long pipes, valves and narrow injectors.

From a thermodynamic point of view, the Joule-Thomson expansion is a process in which the enthalpy of a fluid remains constant. As the pressure decreases, the temperature may increase or decrease depending on the initial pressure, temperature, the final pressure and fluid composition. It is related to deviations from the ideal fluid behavior.

The Joule-Thomson inversion curve separated the regions where cooling or heating is occurring, which is the locus of the states at which the Joule-Thomson coefficient, μ_{JT} , is zero:

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = 0 \quad (8.1)$$

where T , p , and h are the fluid temperature, pressure, and enthalpy respectively. The knowledge of the inversion curve is essential for the design and operation of industrial processes. The direct experimental measurement of μ_{JT} is neither difficult but it can be calculated from precisely measured thermodynamics quantities.

The Joule-Thomson coefficient results from intermolecular forces in fluid. The mutual attraction of the molecules, the internal energy U includes both the kinetic energy of the molecules and the potential energy of their interaction. The expansion of a fluid in terms of conservation of energy does not change its internal energy, but leads to an increase in the interaction potential energy of the molecules e.g. as the distances between them increase at the expense of kinetic energy. As a result of that, the thermal motion of the molecules is slowed, and the expanding fluid temperature decreases.

The value and sign of the Joule- Thomson coefficient is determined by the work under pressure produced by a fluid force to go through a restricted space, as well as the properties of the fluid itself, in particular by the size of molecules.

As a consequence close to the inversion of temperature, even large changes in pressure produce very small temperature differences detectable only by extremely precise measurements. Therefore, it is generally preferable to use the rigorous thermodynamic relation which allows calculating the Joule-Thomson coefficient.

$$\mu_{JT} \equiv \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] \quad (8.2)$$

This equation can be transform as:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{\rho \cdot C_p} [T\alpha_p - 1] \quad (8.3)$$

where ρ , α_p and C_p are successively the density, the isobaric thermal expansion and the isobaric heat capacity measured experimentally or calculated in Chapters 3, 4 and 7, respectively.

The Joule-Thomson inversion curve is shown generally at coordinates pressure-temperature which ranges from a minimum temperature corresponding to the saturated state in the line of vapor pressure to a maximum temperature corresponding to the limit of the ideal gas at zero density and pressure. It passes through a maximum pressure at an intermediate temperature. Using equations 8.1 and 8.3, the JTIC is obtained when:

$$\mu_{JT} = 0 \quad (8.4)$$

$$\frac{1}{\rho \cdot C_p} [T\alpha_p - 1] = 0 \quad (8.5)$$

In this section, the respective calculation of Joule-Thomson coefficient has been made for each component studied at the conditions set out in this investigation. To do this, we have

taken into account all the experimental values obtained from density, the isobaric thermal expansion and the isobaric heat capacity of each of the compounds studied. As for the isobaric heat capacity, the pressure of 25 MPa has been taken as a reference to estimate the values at higher pressures using the following relationship:

$$C_p \equiv C_{p_{25MPa}} - \left[T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \right] \quad (8.6)$$

Then, it has been possible to obtain a first prediction of a part of the curve of JTIC for each substance with the aid of equation 8.5. For this purpose the values of Joule-Thomson coefficient obtained at constant pressure as a function of temperature are extrapolated until its zero value, achieving the inversion temperature and pressure at which the curve is desired. the values of inversion temperature for each of the pressures studied have been tabulated and plotted.

8.2. Results discussion

The Joule-Thomson coefficient of the six pure components for which all the experimental data have been obtained in this work in the temperature range of (293.15 to 313.15) K and up to 140 MPa, are reported in the spanish version of this chapter.

The Joule-Thomson coefficient have been obtained with the density, isobaric thermal expansion and isobaric heat capacity data reported in Chapter 3, 4, and 7 respectively of the spanish version of this thesis as function of temperature, using the equation 8.5. Only some Joule-Thomson coefficient are presented in the table hereafter while these values are plotted in the Figures 8.2, 8.4, 8.6, 8.8, 8.10, and 8.12 of the spanish version of this thesis for toluene, 1-hexene, iso-octane, pseudocumene, 1-butanol, 2-butanol, respectively.

Table 8.3. Joule-Thomson coefficient ($10^7 \cdot \mu / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}$) of toluene and 1-hexene in function of pressure and temperature.

$p /$ MPa	T / K					
	293.15	303.15	313.15	293.15	303.15	313.15
	Toluene			1-hexene		
10.0	-4.76	-4.50	-4.25	-4.37	-4.13	-3.89
20.0	-4.85	-4.59	-4.35	-4.68	-4.44	-4.21
40.0	-5.02	-4.73	-4.54	-4.93	-4.80	-4.52
60.0	-5.15	-4.84	-4.69	-5.09	-4.93	-4.70
80.0	-5.25	-4.91	-4.80			
100.0	-5.33	-4.97	-4.90			
120.0	-5.41	-5.03	-5.00			
140.0	-5.49	-5.08	-5.08			

Table 8.4. Joule-Thomson coefficient ($10^7 \cdot \mu / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}$) of iso-octane, pseudocumene, 1-butanol and 2-butanol in function of pressure and temperature.

$p /$ MPa	T / K					
	293.15	303.15	313.15	293.15	303.15	313.15
	Iso-octane			Pseudocumene		
10.0	-4.93	-4.62	-4.21	-4.78	-4.68	-4.59
20.0	-5.10	-4.80	-4.39	-4.85	-4.77	-4.69
40.0	-5.33	-5.08	-4.71	-4.97	-4.87	-4.77
60.0	-5.45	-5.21	-4.90	-5.02	-4.92	-4.83
80.0	-5.52	-5.30	-5.03	-5.06	-4.96	-4.87
100.0	-5.56	-5.35	-5.11	-5.08	-4.98	-4.90
120.0	-5.58	-5.37	-5.14	-5.08	-4.99	-4.90
140.0	-5.54	-5.33	-5.15	-5.07	-4.98	-4.90
	1-butanol			2-butanol		
10.0	-3.89	-3.65	-3.45	-3.52	-3.21	-2.94
20.0	-3.99	-3.75	-3.53	-3.59	-3.31	-3.06
40.0	-4.09	-3.83	-3.61	-3.68	-3.43	-3.19
60.0	-4.13	-3.87	-3.65	-3.73	-3.49	-3.26
80.0	-4.16	-3.90	-3.68	-3.77	-3.53	-3.31
100.0	-4.17	-3.91	-3.68	-3.78	-3.55	-3.35
120.0	-4.18	-3.92	-3.70	-3.79	-3.56	-3.35
140.0	-4.19	-3.93	-3.71	-3.77	-3.55	-3.35

Additionally, the Joule-Thomson coefficient of two homogeneous mixtures, such as biodiesels, have been obtained from all the experimental data of this thesis in the temperature range of (293.15 to 353.15) K and up to 140 MPa, reported in the spanish version of this chapter. As mentioned before, only some Joule-Thomson coefficient for biodiesels are presented in the table hereafter while these values are plotted in the Figures 8.14 and 8.16 of the spanish version of this thesis for both biodiesels.

Table 8.5. Joule-Thomson coefficients ($10^7 \cdot \mu / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}$) of two biodiesels in function of pressure and temperature.

p / MPa	T / K			
	313.15	323.15	333.15	353.15
	Biodiesel-1			
10.0	-4.46	-4.31	-4.05	-3.79
20.0	-4.50	-4.36	-4.12	-3.85
40.0	-4.55	-4.42	-4.20	-3.92
60.0	-4.58	-4.46	-4.25	-3.97
80.0	-4.59	-4.48	-4.27	-4.01
100.0	-4.60	-4.50	-4.29	-4.03
120.0	-4.61	-4.51	-4.30	-4.03
140.0	-4.60	-4.50	-4.29	-4.02

Table 8.5. Joule-Thomson coefficients ($10^7 \cdot \mu / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}$) of two biodiesels in function of pressure and temperature. (Continued).

p / MPa	T / K			
	313.15	323.15	333.15	353.15
Biodiesel-2				
10.0	-4.40	-4.25	-4.10	-3.88
20.0	-4.45	-4.29	-4.14	-3.94
40.0	-4.51	-4.35	-4.20	-4.04
60.0	-4.56	-4.40	-4.25	-4.10
80.0	-4.58	-4.42	-4.26	-4.13
100.0	-4.59	-4.43	-4.28	-4.16
120.0	-4.61	-4.45	-4.30	-4.18
140.0	-4.61	-4.46	-4.31	-4.17

The locus (p, T) where this coefficient becomes zero at each isobar studied can be obtained through a linear extrapolation of these values, as in Figure 8.2.

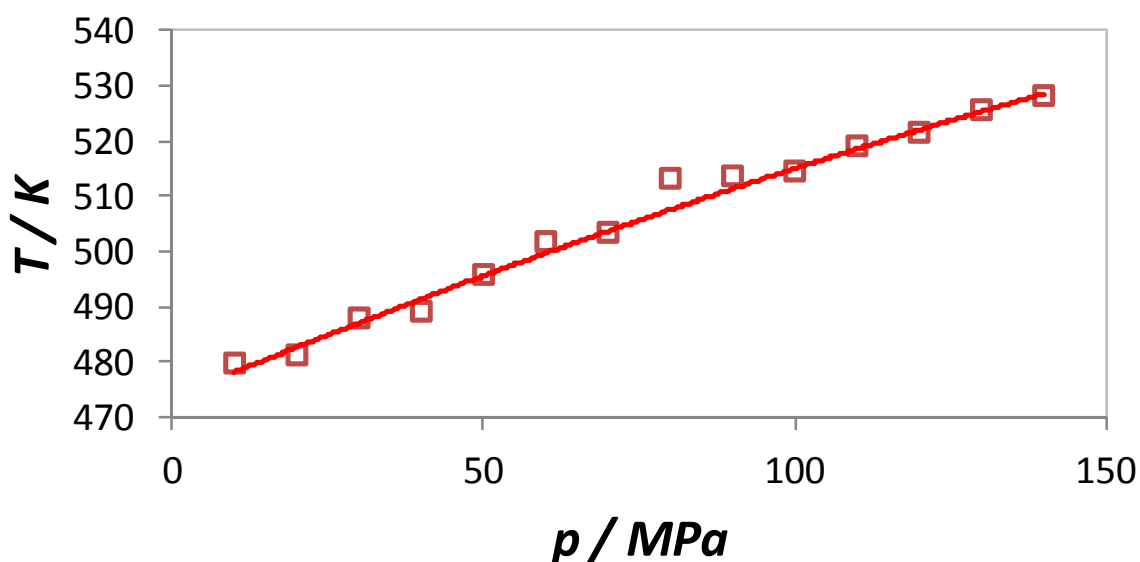


Figure 8.2. A branch of the Joule-Thomson inversion curve for toluene obtained from experimental data.

However, for the studied fluids (pure compounds and the homogeneous mixtures i.e. biodiesels), the complete Joule-Thomson inversion curve could not be determined because the curve extends to regions of high temperature and pressure, not covered in the present work. Indeed, more carefully developed equations of state cannot generate inversion curves physically correct when it is necessary to extrapolate at such extreme conditions.

8.3. References

- Colina, C. M., Turrens, L. F., Gubbins, K. E., Olivera-Fuentes, C. and Vega, L. F. "Predictions of the Joule-Thomson inversion curve for the n-alkane series and carbon dioxide from the Soft-SAFT equation of state." *Industrial & engineering chemistry research* 41 (2002): 1069-1075.
- Edmister, W. C. and Lee, B. I. *Applied hydrocarbon thermodynamics*: Gulf Pub. Co., 1984.
- Gunn, R., Chueh, P. and Prausnitz, J. "Inversion temperatures and pressures for cryogenic gases and their mixtures." *Cryogenics* 6 (1966): 324-329.
- Khromov, S., *Great Soviet Encyclopedia* New York: Collier Macmillan Publishers, 1979.
- Moran, M. J. and Shapiro, H. N. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*: Wiley, 2006.
- Perry, R. H. and Green, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*: McGraw-Hill Professional Publishing, 1984.
- Roy, B. N. *Fundamentals of Classical and Statistical Thermodynamics*: Wiley, 2002.




CHAPTER 9.

CONCLUSIONS






This doctoral thesis has been performed within the project "Environmentally sustainable fuels: Thermophysical characterization of liquid and gaseous biofuels mixtures with standard reference hydrocarbons", funded by the Ministerio de Economía y Competitividad. ENE2009-14644-C02-01.


The objective of this project was the development of a metrological infrastructure to assure the quality of new biofuels. Thermodynamic and thermophysical data allow us to create the basis for the design of new biofuels "blends" at different stages of its development by the trinomial measure-correlation-prediction.

This thermophysical characterization has been developed using high-precision experimental techniques in the Laboratory of Energy Engineering and Fluid Mechanics at the University of Valladolid in conjunction with the Laboratory of Thermodynamics of Polymers and Solutions at the University Blaise Pascal (Clermont-Ferrand, France), obtaining the following conclusions:

-  The densities of eight pure components, six hydrocarbons as Toluene, Cyclohexane, 1-Hexene, Heptane, 2,2,4 Trimethylpentane and 1,2,4 Trimethylbenzene, two alcohols as 1-butanol and 2-butanol, and six binary mixtures hydrocarbon/alcohol have been determined experimentally. This work has been completed with two biodiesels and their mixtures with 1-butanol. The measurements have been experimentally made with a high precision vibrating tube densimeter at seven isotherms (from 273.15 to 333.15 K) and at several pressures in the range of (0.1 to 140) MPa with an estimated $\pm 0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ uncertainty. The experimental results have been correlated with the Cibulka modified Tammann-Tait equation. From the experimental densities of the mixtures, the excess volumes have been calculated at different temperatures and pressures, and then they have been fitted with a Redlich-Kister type equations.
-  The isobaric thermal expansion, the isothermal compressibility and the internal pressures of nine components, five hydrocarbons, two alcohols and two biodiesels, have been calculated from density experimental data. For the determination of the isobaric thermal expansion through density data, it has been developed a methodology based on polynomials derivatives expressions of density in function of temperature and pressure and validated by experimental transitiometry measurements. The maximum deviation between the experimental values and the calculated has been of 6%, while for the isothermal single crossing point this deviation has been of 4%. The isothermal compressibility and the internal pressures have been determined by derivation of the modified Tammann-Tait equation.
-  A direct determination of the isobaric thermal expansion by transitiometry has been used and calibrated in the laboratory of Thermodynamics of Polymers and Solution at the University Blaise Pascal. The temperature range was from 273.15 K to 423.15 K and pressures up to 170 MPa, with an estimated

uncertainty of $\pm 2\%$, according to the GUM guide. Toluene has been selected as reference fluid to validate this technique and the isobaric thermal expansion of 1-butanol and the both biodiesels have been determined experimentally.

-  Viscosities of six pure components and ten homogeneous binary mixtures at ambient pressure in the temperature range (273.15 to 373.15) K were measured with a commercial Stabinger SVM 3000 viscometer. The average deviation was 2.5% from the data found in the literature with $\pm 1\%$ uncertainty. Then viscosities at high pressures (up to 25 MPa) were estimated from the experimental values through the Lucas method and the hybrid Tait-Litovitz equation within a maximum estimated deviation of $\pm 10\%$, according to its authors. These values have been used to correct the energy dissipated by friction in the flow calorimeter with the Poiseuille law.
-  Isobaric heat capacities of six pure components, four hydrocarbons as Cyclohexane, 1-Hexene, 2,2,4 Trimethylpentane y 1,2,4 Trimethylbenzene, and two alcohols as 1-butanol and 2-butanol, have been determined. From these components six binary mixtures containing 1-butanol or 2-butanol have been made, and two biodiesels and their admixtures with the linear alcohol were measured with a flow calorimeter within an uncertainty of $\pm 0.5\%$. The conditions of the experiments were temperatures from 293.15 K to 353.15 K and pressures up to 25 MPa, within a $\pm 3\%$ deviation with literature. From the heat capacities of the mixtures have been calculated the respective excess properties at different temperatures and pressures, fitted with a Redlich-Kister type equation.
-  The variation of the isobaric heat capacities of pure components under study in function of pressure was calculated from their volumetric data with a deviation up to 6%. The loss of information when a equation of state is derivated underestimates the variation of the experimental values, these last ones being always smaller than the calculated.
-  The Joule-Thomson coefficient has been calculated from density, isobaric thermal expansion and isobaric heat capacity of six pure components and two biodiesels at several temperatures (293.15 to 353.15) K and pressures up to 140 MPa. Additionally, these data have been extrapolated to obtain a branch of the Joule-Thomson inversion curve of each component studied, finding out that their inversion curves are extending to regions of high pressure and temperatures, not covered in this research.
-  In this research all experimental measured data have been reported, numerically and graphically; in an exhaustive way, enlightening the evaluation of the measurement uncertainties, discussing the results from a thermodynamic point of view and comparing with the existing literature.

-  In summary, this research constitutes a contribution to an experimental knowledge of the thermodynamic functions of multicomponent liquid mixtures to be used in the production, design and use of new generation fuels constituted from renewable components.

