



Universidad de Valladolid

ESCUELA DE DOCTORADO
DEPARTAMENTO INGENIERÍA ENERGÉTICA Y
FLUIDOMECÁNICA

TESIS DOCTORAL:

**DESARROLLO DE UNA NUEVA TÉCNICA
EXPERIMENTAL DE MEDIDA DE
EQUILIBRIO DE FASES A ALTA PRESIÓN
BASADA EN UNA CAVIDAD CILÍNDRICA
RESONANTE EN MICROONDAS CON
APLICACIÓN AL BIOGÁS**

Presentada por Ángel Gómez Hernández para optar al
grado de

Doctor por la **Universidad de Valladolid**

Dirigida por:

Dr. José Juan Segovia Puras

Dr. Miguel Ángel Villamañán Olfos

Valladolid, 2016

A Carmen y David

*"If you want to find the secrets of the universe, think in terms of energy,
frequency and vibration."*

Nikola Tesla

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a los profesores Dr. José Juan Segovia Puras y Dr. Miguel Ángel Villamañán Olfos por la dirección de esta Tesis Doctoral y el apoyo recibido desde el comienzo de este trabajo. Reconocer el contagio de su pasión por el trabajo en investigación y en el desarrollo de técnicas experimentales de medida de propiedades termofísicas. También agradecer su perseverancia en lograr un Laboratorio de Investigación con un alto nivel de equipamiento, ya que sin esos medios este trabajo no podría haberse llevado a cabo.

Al Grupo de Investigación TERMOCAL que está integrado por los profesores, Dra. M^a Carmen Martín, Dr. César Chamorro y Dr. Rosa Villamañán, además del Dr. José Juan Segovia y Dr. M. A. Villamañán, por proporcionarme la oportunidad de formación mediante el Máster Oficial de Postgrado en Investigación Ingeniería Termodinámica de Fluidos, así como a los profesores visitantes y a los que formaban parte de las Universidades participantes en el programa. A José M^a Cid por su colaboración en las calibraciones y a Eduardo por sus consejos en la elaboración de la memoria. Y a todos los compañeros de doctorado.

Al Centro Español de Metrología (CEM), a través de la Dra. M^a Dolores del Campo, ya que fruto de la colaboración en distintos proyectos de investigación el Laboratorio de Investigación TERMOCAL ha dispuesto de los equipos y mezclas necesarias para llevar a cabo este trabajo.

Y, con especial afecto a mi familia que me ha apoyado y animado en la realización de esta Tesis Doctoral.

Resumen

El trabajo de investigación que se ha desarrollado en esta Tesis Doctoral ha consistido en el desarrollo y puesta a punto de una nueva técnica experimental de medida de equilibrio de fases a alta presión, basada en una cavidad cilíndrica resonante en microondas con un tubo situado en el eje de cavidad donde se ha confinado la muestra de fluido. El objetivo de esta nueva técnica experimental ha sido la medida de mezclas de interés en el procesamiento, almacenamiento y enriquecimiento de biogás.

La técnica se ha englobado dentro del método sintético con detección de transición de fase en modo isoterma. El procedimiento experimental ha consistido en la modificación de la presión de la muestra en fase homogénea hasta la aparición de una nueva fase (puntos de burbuja y rocío). Esta nueva fase con una constante dieléctrica diferente a la fase homogénea anterior ha provocado una discontinuidad en la frecuencia de resonancia de la cavidad cilíndrica. El principio físico de funcionamiento de la técnica experimental desarrollada ha quedado demostrado cualitativamente por el método de perturbación de cavidades resonantes en microondas.

Se ha validado la técnica determinando el equilibrio líquido-vapor del CO_2 en las inmediaciones del punto crítico, obteniéndose resultados satisfactorios comparados con la ecuación de Span y Wagner. Se han medido las envolventes de fase de la mezcla binaria $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ en dos composiciones de 40 y 60 % molar en CO_2 , siendo estos dos componentes los que mayor presencia tienen en la composición de las mezclas de biogás, y de una mezcla de biogás sintético con cuatro componentes (5%) CO -(35%) CO_2 -(10%) N_2 -(50%) CH_4 . Y por último se ha medido una mezcla de biogás bruto obtenida de una planta de procesamiento de residuos urbanos. Estas mezclas han sido comparadas con la ecuación de estado GERG-2008, que se ha tomado como la referencia, y con datos de la literatura.

Contenido

Listado de Figuras	xi
Listado de Tablas	xviii
Nomenclatura.....	xxi
Símbolos	xxi
Símbolos griegos.....	xxiii
Subíndices.....	xxiv
Superíndices	xxv
Abreviaturas	xxv
Símbolos químicos	xxvi

Capítulo 1 Introducción

1.1	Definición y Objetivos de la Tesis Doctoral	3
1.2	Biogás.....	7
1.2.1	Inyección de biogás en la red de gas natural.....	10
1.2.2	Uso del biogás en vehículos	10
1.2.3	Marco europeo del biogás en las energías renovables.....	11
1.2.4	Biogás en España	13
1.3	Proyectos de Investigación Relacionados	14
1.3.1	Combustibles ambientalmente sostenibles: Caracterización termofísica de mezclas de biocombustibles líquidos y gaseosos con hidrocarburos de referencia convencionales. ENE2009-14644-C02-01	15
1.3.2	<i>“Characterisation of Energy Gases”</i> EMPR ENG01	15
1.3.3	Biogás renovable y procesos de captura del CO ₂ de combustión asociados como base a la sostenibilidad energética ambiental: Investigación termodinámica experimental	16
1.3.4	Gases energéticos: biogás y gas natural enriquecido con hidrógeno ENE2013-47812-R.....	16
1.3.5	<i>“Metrology for Biogas”</i> EMPR ENG54	17
1.4	Estructura de la Tesis Doctoral	18

Capítulo 2 Propiedades Termofísicas de los Fluidos

2.1	Introducción.....	23
2.2	Propiedades de Equilibrio de Fases	24
	2.2.1 Equilibrio de fases a altas presiones	26
	2.2.2 Diagramas de fases a alta presión	27
	2.2.3 Envolverte de fase y condensación retrograda	27
2.3	Propiedades Dieléctricas de los Fluidos.....	29
	2.3.1 Fluidos polares y no polares	30
	2.3.2 Constante dieléctrica.....	31
2.4	Relación entre Propiedades Volumétricas y Dieléctricas.....	37

Capítulo 3 Técnicas Experimentales

3.1	Introducción.....	41
3.2	Técnicas Experimentales de Equilibrio a Alta Presión.....	41
	3.2.1 Método analítico.....	44
	3.2.2 Método sintético.....	45
3.3	Técnicas Experimentales de Medida de Propiedades Dieléctricas en Microondas	46
	3.3.1 Cavidades resonantes en microondas	47
	3.3.2 Método de perturbación en cavidades resonantes	49
3.4	Cavidades Resonantes Cilíndricas para la Medida de Constante Dieléctrica	50
3.5	Estado del Arte.....	53
	3.5.1 Técnicas basadas en capacitores	53
	3.5.2 Técnicas basadas en cavidades resonantes	53
	3.5.3 Técnicas basadas en el método sintético con transición de fase no visuales	58

Capítulo 4 Método Experimental

4.1	Introducción.....	63
4.2	Descripción de la Técnica Experimental	63
4.3	Medida de la Temperatura y la Presión.....	68

4.4	Celda de Medida.....	70
4.4.1	Modo resonante TM_{010}	79
4.5	Principio de Funcionamiento	82
4.5.1	Teoría básica.....	83
4.5.2	Caso particular con tubo de muestra	89
4.5.3	Medida de la constante dieléctrica.....	91
4.6	Analizador de Redes Vectorial en Microondas	92
4.6.1	Concepto de red de microondas.....	93
4.6.2	Calibración de la red de microondas.....	95
4.6.3	Medida de resonancias.....	96
4.7	Sistema de Instrumentación y Control.....	97
4.7.1	Modelado de la resonancia.....	100

Capítulo 5 Medidas de CO_2

5.1	Introducción.....	113
5.2	Procedimiento Experimental	114
5.3	Medidas Experimentales.....	116
5.3.1	Cálculo y expresión de la incertidumbre en la medida de los puntos de burbuja y rocío del CO_2	125
5.4	Correlación entre Propiedades Volumétricas, Dieléctricas y Frecuencias de Resonancia	127
5.5	Determinación del Punto Crítico del CO_2	132
5.5.1	Cálculo y expresión de la incertidumbre en la medida del punto crítico del CO_2	134
5.5.1	Discusión de los resultados.....	135

Capítulo 6 Medidas de CO_2-CH_4

6.1	Introducción.....	141
6.2	Procedimiento Experimental	142
6.3	Medidas Experimentales $(0.6)CO_2-(0.4)CH_4$	145
6.3.1	Determinación de la envolvente de fase.....	156
6.3.2	Cálculo y expresión de la incertidumbre en la medida de la mezcla $(0.6)CO_2-(0.4)CH_4$	160

6.4	Medidas Experimentales (0.4)CO ₂ -(0.6)CH ₄	162
6.4.1	Determinación de la envolvente de fase.....	167
6.4.2	Cálculo y expresión de la incertidumbre en la medida de la mezcla (0.4)CO ₂ -(0.6)CH ₄	169
6.5	Discusión de los Resultados de la Mezcla Binaria CO ₂ -CH ₄	170

Capítulo 7 Medidas de Biogás

7.1	Introducción.....	177
7.2	Medidas de Biogás Sintético.....	177
7.2.1	Determinación de la envolvente de fase.....	180
7.2.2	Cálculo y expresión de la incertidumbre en la medida de la mezcla (0.05)CO- (0.3)CO ₂ -(0.1)N ₂ -(0.5)CH ₄	181
7.3	Medidas de Biogás Bruto.....	183
7.3.1	Determinación de la envolvente de fase.....	185
7.3.2	Cálculo y expresión de la incertidumbre en la medida de la mezcla de biogás bruto.....	187

Capítulo 8 Conclusiones

8.1	Conclusiones.....	193
-----	-------------------	-----

Bibliografía 197

Anexo A GERG-2008

A.1	Introducción.....	215
A.2	Estructura General de la Ecuación.....	215
A.3	Datos Experimentales.....	218

Listado de Figuras

<i>Figura 1.1 Estrategia en la investigación de equilibrio de fases (5)</i>	5
<i>Figura 1.2 Composición de biogás bruto y biometano. Aplicaciones.</i>	10
<i>Figura 2.1 Envolverte de fases de una mezcla típica de gas natural (37), (---)curva de burbuja, (–)curva de rocío, (●)“cricondenbar”, (▲)“cricondentherm” y (■)punto crítico</i>	28
<i>Figura 2.2 Circuito equivalente de una sustancia pura insertada en un capacitor(a) y representación vectorial de las corrientes (b).</i>	32
<i>Figura 2.3 Comportamiento dieléctrico de una sustancia pura polar en función de la frecuencia (42)</i>	35
<i>Figura 3.1 Diagrama de clasificación de métodos experimentales (49, 55).</i>	43
<i>Figura 3.2 Geometría de la cavidad cilíndrica</i>	48
<i>Figura 3.3 Cavidad resonante cilíndrica de Kawabata H. et al. (61). Plano (a) y fotografía del conjunto (b)</i>	51
<i>Figura 3.4 Cavidad resonante cilíndrica de Kanpan et al. (62)</i>	52
<i>Figura 3.5 Cavidad resonante cilíndrica con guía evanescente (68).</i>	54
<i>Figura 3.6 Diagrama cavidad resonante cilíndrica con guía evanescente (68).</i>	55
<i>Figura 3.7 Cavidad resonante reentrante (72)</i>	56
<i>Figura 3.8 Cavidad resonante cuasi-esférica (79)</i>	57
<i>Figura 4.1 Diagrama de la técnica experimental</i>	64
<i>Figura 4.2 Foto de conjunto de la técnica experimental</i>	66
<i>Figura 4.3 Foto de detalle de la termostatación del circuito de medida y aislamiento del sensor de presión.</i>	67
<i>Figura 4.4 Termómetro ASL F100</i>	68

<i>Figura 4.5 Indicador de presión DRUCK DPI 145.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4.6 Sección del plano de conjunto de la cavidad resonante cilíndrica.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.7 Vista lateral del plano de conjunto de la cavidad resonante cilíndrica.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.8 Foto del interior de la cavidad resonante cilíndrica con un tubo de muestra de zafiro.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.9 Foto de la tapa de la cavidad resonante cilíndrica que contiene los acoplamientos eléctricos.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.10 Fotografía y campo eléctrico del acoplamiento eléctrico.</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.11 Detalle de la protección del acoplamiento y cable.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.12 Espectro en frecuencia de la cavidad resonante con biogás bruto a T=243.15 K y p= 1 MPa.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4.13 Espectro en frecuencia de la cavidad resonante con biogás bruto a T=298.15 K y p= 1 MPa.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 4.14 Distribución de los campos eléctrico(→) y magnético(↔) en la cavidad cilíndrica resonante.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.15 Magnitudes relativas de los campos eléctrico (→) y magnético (↔).....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 4.16 Frontal del analizador de redes vectorial (VNA).....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 4.17 Símil óptico de los parámetros de dispersión.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 4.18 Circuito en bloque y señales de la cavidad resonante.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 4.19 Diagrama de instrumentación y control.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 4.20 Diagrama de flujo del programa de adquisición de datos.....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 4.21 Panel de control del programa de adquisición de datos.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 4.22 Diagrama en bloques del circuito de microondas.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 4.23 Circuito eléctrico equivalente de la cavidad resonante acoplada.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 4.24 Diagrama de flujo del proceso de ajuste de los parámetros de la resonancia.....</i>	<i>107</i>

<i>Figura 4.25 Representación gráfica de una resonancia, S_{21} frente a f. Datos medidos (\blacklozenge) y curva ajustada ($-$).</i>	108
<i>Figura 5.1 Diagrama del procedimiento experimental de medida CO_2.</i>	115
<i>Figura 5.2 Resultados de las medidas del CO_2 en el punto de rocío a $T=273.165$ K, (\blacklozenge) frecuencia de resonancia y (\blacksquare) presión.</i>	116
<i>Figura 5.3 Resultados de las medidas del CO_2 en el punto de rocío a $T=293.140$ K, (\blacklozenge) frecuencia de resonancia y (\blacksquare) presión.</i>	117
<i>Figura 5.4 Resultados de las medidas del CO_2 en el punto de rocío a $T=304.043$ K, (\blacklozenge) frecuencia de resonancia y (\blacksquare) presión.</i>	118
<i>Figura 5.5 Resultados de las medidas del CO_2 en el punto de burbuja a $T=273.159$ K, (\blacklozenge) frecuencia de resonancia y (\blacksquare) presión.</i>	119
<i>Figura 5.6 Resultados de las medidas del CO_2 en el punto de burbuja a $T=293.139$ K, (\blacklozenge) frecuencia de resonancia y (\blacksquare) presión.</i>	119
<i>Figura 5.7 Resultados de las medidas del CO_2 en el punto de burbuja a $T=304.044$ K, (\blacklozenge) frecuencia de resonancia y (\blacksquare) presión.</i>	120
<i>Figura 5.8 Resultados de las medidas de equilibrio líquido-vapor de CO_2 en el rango de 270 a 310 K, (\blacklozenge) puntos de rocío y (\blacklozenge) puntos de burbuja del presente trabajo, ($-$) datos de la referencia Span y Wagner (29) y (\blacksquare) datos experimentales de Kim y Kim (89).</i>	121
<i>Figura 5.9 Resultados de las medidas de equilibrio líquido-vapor de CO_2 en el rango de 303 a 304.2 K, (\blacklozenge) puntos de rocío y (\blacklozenge) puntos de burbuja presente trabajo, ($-$) datos de la referencia y (\bullet) punto crítico de Span y Wagner (29), y (\blacksquare) datos experimentales de Kim y Kim (89).</i>	123
<i>Figura 5.10 Desviaciones relativas de las medidas experimentales respecto a la referencia Span y Wagner (29), (\blacklozenge) puntos de burbuja del presente trabajo, (\blacklozenge) puntos de rocío del presente trabajo, (\blacksquare) datos experimentales de Kim y Kim (89), (\bullet) datos experimentales de Saleh y Wendland (90).</i>	124
<i>Figura 5.11 (\blacksquare) Parámetro AV_s/V_c en función de la temperatura y ($---$,$-.-$) curvas de ajuste.</i>	131

Figura 5.12 Datos experimentales de temperatura frente a la frecuencia de resonancia, (\diamond) temperatura de rocío y (\blacklozenge) temperatura de burbuja de este trabajo, y (*) temperatura crítica estimada.....	132
Figura 5.13 Datos experimentales de temperatura frente a la frecuencia de resonancia, (\diamond) presión de rocío y (\blacklozenge) presión de burbuja este trabajo, y (*) presión crítica estimada.....	133
Figura 5.14 Puntos críticos con sus incertidumbres: (\bullet) presente trabajo, (\blacksquare) GERG-2008, (\blacktriangle) Gil et al (93), (\blacklozenge) Suehiro et al. (94) y (\times) Diefenbacher et al. (95).	136
Figura 6.1 Diagrama de válvulas en la 1ª etapa de mezclado.....	144
Figura 6.2 Diagrama de válvulas en la 2ª etapa de mezclado.....	144
Figura 6.3 Detección punto de rocío de la mezcla (0.6)CO ₂ -(0.4)CH ₄ a T=243.22 K.....	146
Figura 6.4 Detección punto de rocío de la mezcla (0.6)CO ₂ -(0.4)CH ₄ a T=243.22 K. (Fase homogénea normalizada).....	147
Figura 6.5 Detección punto de burbuja de la mezcla (0.6)CO ₂ -(0.4)CH ₄ a T=243.23 K. (Fase homogénea normalizada).....	148
Figura 6.6 Detección punto de rocío retrógrado de la mezcla (0.6)CO ₂ -(0.4)CH ₄ a T=269.14 K. (Fase homogénea normalizada).....	148
Figura 6.7 Medidas experimentales de la mezcla (0.6)CO ₂ -(0.4)CH ₄ , (\blacklozenge) burbuja presente trabajo, (\blacklozenge) rocío retrógrado presente trabajo, (\diamond) rocío presente trabajo, (—) curva de rocío GERG-2008, (---) curva de burbuja GERG-2008, (\bullet) punto crítico GERG-2008, (\ast) burbuja Donnelly y Katz (98), (\times) rocío Donnelly y Katz (98), (-) burbuja/rocío retrógrado Davalos et al. (99), (+) rocío Davalos et al. (99), (\bullet) burbuja Al-Sahhaf et al. (100), (\circ) rocío Al-Sahhaf et al. (100), (\blacksquare) burbuja/rocío retrógrado Wei et al. (101), (\square) rocío Wei et al. (101), (\blacktriangle) burbuja/rocío retrógrado Webster y Kidnay (102) y (\triangle) rocío Webster y Kidnay (102).	154
Figura 6.8 Desviaciones relativas de los datos experimentales con la referencia, (\blacklozenge) burbuja presente trabajo, (\blacklozenge) rocío retrógrado presente trabajo, (\diamond) rocío presente trabajo, (\ast) burbuja Donnelly y Katz (98), (\times) rocío Donnelly y Katz (98), (-) burbuja/rocío retrógrado Davalos et al. (99), (+) rocío Davalos et al. (99), (\bullet) burbuja	

<i>Al-Sahhaf et al. (100), (○)rocío Al-Sahhaf et al. (100), (■)burbuja/rocío retrógrado Wei et al. (101), (□)rocío Wei et al. (101), (▲)burbuja/rocío retrógrado Webster y Kidnay (102) y (△)rocío Webster y Kidnay (102).</i>	155
<i>Figura 6.9 (◇) Datos experimentales de un ejemplo y origen de coordenadas polares.</i>	157
<i>Figura 6.10 (◆) Puntos experimentales parametrizados y (---) curva de ajuste.</i>	158
<i>Figura 6.11 Envoltente de fase de la mezcla (0.6)CO₂-(0.4)CH₄, (◆) burbuja presente trabajo, (◇) rocío retrógrado presente trabajo, (◇) rocío presente trabajo, (---)ajuste datos experimentales del presente trabajo, (●) “cricondenbar” y (▲) “cricondentherm”</i>	159
<i>Figura 6.12 Medidas experimentales de la mezcla (0.4)CO₂-(0.6)CH₄, (◆)burbuja presente trabajo, (◇)rocío retrógrado presente trabajo, (◇)rocío presente trabajo, (—)curva de rocío GERG-2008, (---)curva de burbuja GERG-2008, (●)punto crítico GERG-2008, (×)rocío Donnelly y Katz (98), (■)burbuja Wei et al. (101), (□)rocío Wei et al. (101), (▲)burbuja Webster y Kidnay (102) y (△)rocío Webster y Kidnay (102).</i>	164
<i>Figura 6.13 Desviaciones relativas de los datos experimentales con la referencia, (◆)burbuja presente trabajo, (◇)rocío retrógrado presente trabajo, (◇)rocío presente trabajo, (×)rocío Donnelly y Katz (98), (■)burbuja Wei et al. (101), (□)rocío Wei et al. (101), (▲)burbuja Webster y Kidnay (102), (△)rocío Webster y Kidnay (102).</i>	165
<i>Figura 6.14 Datos experimentales de Wei et al. (101) a T=230.00 K, (◆)burbuja, (◇)rocío, (■)burbuja interpolado para la composición (0.4)CO₂-(0.6)CH₄, (□)rocío interpolado para la composición (0.4)CO₂-(0.6)CH₄.</i>	166
<i>Figura 6.15 Datos experimentales de Donnelly y Katz (98) a T=241.48 K, (◆)burbuja, (◇)rocío, (×)rocío interpolado para la composición (0.4)CO₂-(0.6)CH₄.</i>	166
<i>Figura 6.16 Datos experimentales de Webster y Kidnay (102) a T=230.00 K, (◆)burbuja, (◇)rocío, (▲)burbuja interpolado para la composición (0.4)CO₂-(0.6)CH₄, (△)rocío interpolado para la composición (0.4)CO₂-(0.6)CH₄.</i>	167
<i>Figura 6.17 Envoltente de fase de la mezcla (0.4)CO₂-(0.6)CH₄, (◆) burbuja presente trabajo, (◇) rocío retrógrado presente trabajo, (◇) rocío presente trabajo, (---)ajuste</i>	

datos experimentales del presente trabajo, (●) “cricondenbar” y (▲) “cricondentherm”.
..... 168

Figura 6.18 Conjunto de resultados experimentales de la mezcla CO_2-CH_4 junto con las referencias, (◆,◇) datos experimentales (1) CO_2 -(0) CH_4 , (●) punto crítico experimental (1) CO_2 -(0) CH_4 , (◆,◇) datos experimentales (0.6) CO_2 -(0.4) CH_4 , (◆,◇) datos experimentales (0.4) CO_2 -(0.6) CH_4 , y (---)ajuste datos experimentales del presente trabajo, (—)referencia (1) CO_2 -(0) CH_4 , (—, —, ●)referencia (0.6) CO_2 -(0.4) CH_4 , (—, —, ●)referencia (0.4) CO_2 -(0.6) CH_4 y (—, ●)referencia (0) CO_2 -(1) CH_4 171

Figura 7.1 Medidas experimentales de la mezcla (0.05) CO -(0.35) CO_2 -(0.10) N_2 -(0.50) CH_4 , (◆) rocío retrógrado presente trabajo, (◇) rocío presente trabajo (—) curva de rocío GERG-2008, (●) punto crítico GERG-2008..... 179

Figura 7.2 Envoltante de fase de la mezcla (0.05) CO -(0.35) CO_2 -(0.10) N_2 -(0.50) CH_4 , (◆) rocío retrógrado presente trabajo, (◇) rocío presente trabajo, (---) ajuste datos experimentales del presente trabajo, y (▲) “cricondentherm”..... 180

Figura 7.3 Datos experimentales de la muestra de biogás bruto comparado con la mezcla ternaria (0.3892) CO_2 -(0.6093) CH_4 -(0.0015) N_2 , (◆) burbuja biogás bruto, (◆) rocío retrógrado biogás bruto, (◇) rocío biogás bruto, (—) curva de rocío GERG-2008, (---) curva de burbuja GERG-2008 y (●) punto crítico GERG-2008..... 185

Figura 7.4 Envoltante de fase de la muestra de biogás bruto con las incertidumbres en presión, (◆) burbuja presente trabajo, (◆) rocío retrógrado presente trabajo, (◇) rocío presente trabajo, (---)ajuste datos experimentales del presente trabajo, (●) “cricondenbar” y (▲) “cricondentherm”. 186

Listado de Tablas

<i>Tabla 1.1 Componentes fundamentales del biogás (10, 11).</i>	8
<i>Tabla 4.1 Características del zafiro y el cuarzo (82).</i>	74
<i>Tabla 4.2 Modos resonantes encontrados en la cavidad cilíndrica.</i>	77
<i>Tabla 4.3 Condiciones, coeficientes y resultados de un ejemplo de ajuste.</i>	108
<i>Tabla 5.1 Datos medidos de CO₂ comparados con los valores de referencia de Span y Wagner (29).</i>	122
<i>Tabla 5.2 Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la temperatura del CO₂.</i>	126
<i>Tabla 5.3 Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la presión del CO₂.</i>	126
<i>Tabla 5.4 Parámetros del CO₂ para la ecuación de estado(92).</i>	128
<i>Tabla 5.5 Parámetros de cálculo y constante dieléctrica del vapor y líquido saturado del CO₂.</i>	129
<i>Tabla 5.6 Datos experimentales de las frecuencias de resonancia del líquido y del vapor saturado.</i>	130
<i>Tabla 5.7 Valores del punto crítico estimado en este trabajo y frecuencias de resonancia correspondientes.</i>	133
<i>Tabla 5.8 Cálculo y expresión de la incertidumbre en la temperatura crítica del CO₂.</i>	134
<i>Tabla 5.9 Cálculo y expresión de la incertidumbre en la presión crítica del CO₂.</i>	135
<i>Tabla 5.10 Comparación de datos experimentales del punto crítico del CO₂.</i>	136
<i>Tabla 6.1 Composición y pureza de las muestras de CO₂-CH₄.</i>	142
<i>Tabla 6.2 Datos medidos de la mezcla (0.6)CO₂-(0.4)CH₄.</i>	150
<i>Tabla 6.3 Datos experimentales interpolados de la literatura (0.6)CO₂-(0.4)CH₄.</i>	152

<i>Tabla 6.4 Desviaciones porcentuales de los datos medidos y los experimentales interpolados de la literatura (0.6)CO₂-(0.4)CH₄.....</i>	<i>153</i>
<i>Tabla 6.5 Puntos característicos de la envolvente de fase de la mezcla (0.6)CO₂-(0.4)CH₄.....</i>	<i>160</i>
<i>Tabla 6.6 Cálculo y expresión de incertidumbre de medida en la temperatura para la mezcla (0.6)CO₂-(0.4)CH₄ en la isoterma T=233.28 K y ensayo de rocío.....</i>	<i>161</i>
<i>Tabla 6.7 y expresión de incertidumbre de medida en la presión para la mezcla (0.6)CO₂-(0.4)CH₄ en la isoterma T=233.28 K y ensayo de rocío.....</i>	<i>162</i>
<i>Tabla 6.8 Datos medidos de la mezcla (0.4)CO₂-(0.6)CH₄.....</i>	<i>163</i>
<i>Tabla 6.9 Datos experimentales interpolados de la literatura (0.4)CO₂-(0.6)CH₄.....</i>	<i>164</i>
<i>Tabla 6.10 Puntos característicos de la envolvente de fase de la mezcla (0.4)CO₂-(0.6)CH₄.....</i>	<i>168</i>
<i>Tabla 6.11 Cálculo y expresión de incertidumbre de medida en la temperatura para la mezcla (0.4)CO₂-(0.6)CH₄ en la isoterma T=233.23 K y ensayo de rocío.....</i>	<i>169</i>
<i>Tabla 6.12 Cálculo y expresión de incertidumbre de medida en la presión para la mezcla (0.4)CO₂-(0.6)CH₄ en la isoterma T=233.23 K y ensayo de rocío.....</i>	<i>170</i>
<i>Tabla 6.13 Tabla comparativa de las incertidumbres expandidas de medida de la mezcla CO₂-CH₄.....</i>	<i>172</i>
<i>Tabla 7.1 Composición y pureza de la mezcla de CO-CO₂-N₂-CH₄.....</i>	<i>178</i>
<i>Tabla 7.2 Datos medidos de la mezcla (0.05)CO-(0.35)CO₂-(0.10)N₂-(0.50)CH₄.....</i>	<i>178</i>
<i>Tabla 7.3 Puntos característicos de la envolvente de fase de biogás sintético.....</i>	<i>181</i>
<i>Tabla 7.4 Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la temperatura para la mezcla (0.05)CO-(0.35)CO₂-(0.10)N₂-(0.50)CH₄ en la isoterma T=233.24 K.....</i>	<i>182</i>
<i>Tabla 7.5 Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la presión para la mezcla (0.05)CO-(0.35)CO₂-(0.10)N₂-(0.50)CH₄ en la isoterma T=233.24 K y ensayo de rocío.....</i>	<i>182</i>
<i>Tabla 7.6 Datos de la muestra de biogás bruto.....</i>	<i>183</i>

<i>Tabla 7.7 Datos experimentales de la mezcla de biogás bruto.....</i>	<i>184</i>
<i>Tabla 7.8 Puntos característicos de la envolvente de fase del biogás bruto.....</i>	<i>187</i>
<i>Tabla 7.9 Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la temperatura del biogás bruto a $T=233.23$ K en el ensayo de rocío.....</i>	<i>188</i>
<i>Tabla 7.10 Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la presión del biogás bruto a $T=233.23$ K en el ensayo de rocío.....</i>	<i>188</i>
<i>Tabla 7.11 Incertidumbres de los datos experimentales de la muestra de biogás bruto.....</i>	<i>189</i>

Nomenclatura

Símbolos

a	Radio cavidad cilíndrica/ energía libre de Helmholtz
A	Constante método perturbación/ parámetro modelado resonancia
a_0, a_1, a_2	Parámetros ecuación Harvey y Lemmon/ parámetros ajuste polinomio fase homogénea
A_ϵ	Primer coeficiente virial dieléctrico
A_μ	Termino dipolar ecuación Harvey y Lemmon
B	Vector de densidad de flujo magnético/ constante método perturbación/ parámetro modelo resonancia
b_0, b_1	Parámetros ecuación Harvey y Lemmon
B_ϵ	Segundo coeficiente virial dieléctrico
C	Capacidad eléctrica/ parámetro modelado resonancia/parámetro ecuación Harvey y Lemmon/parámetro método perturbación
c	Velocidad de la luz
c_0, c_1	Parámetros ecuación Harvey y Lemmon
C_ϵ	Tercer coeficiente virial dieléctrico
D	Vector de desplazamiento eléctrico/ parámetro modelado resonancia/ parámetro ecuación Harvey y Lemmon
d	Diámetro exterior del tubo
E	Vector de intensidad de campo eléctrico/parámetro modelado resonancia
e	Espesor tubo
F	Número de grados de libertad

f	Fugacidad/frecuencia
G	Conductancia eléctrica
H	Vector de intensidad de campo magnético
I	Intensidad eléctrica
J	Vector de densidad de corriente eléctrica
k	Coefficiente de cobertura
L	Inductancia
l	Longitud cavidad cilíndrica
M	Peso molecular
m	Número de componentes de una mezcla
n	Número de moles / índice de refracción
N_A	Número de Avogadro
P	Potencia
p	Presión/ condición de contorno/ parámetro suavizado “spline”
P_m	Polarización molar
p_{nm}	Ceros de $J_n(x)$ funciones de Bessel de 1ª especie y orden n y sus derivadas.
p_{nm}'	Ceros de $J_n'(x)$ funciones de Bessel de 1ª especie y orden n y sus derivadas.
Q	Factor de calidad
r	Coordenada cilíndrica/ coordenada polar
R	Constante universal gases ideales $8.314472 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ /resistencia eléctrica
S	Entropía/parámetro de dispersión
s	Módulo de tracción/ función polinómica trazadora

T	Temperatura/ pérdidas por transmisión
t	Tiempo/ coordenada polar
U	Potencial eléctrico/ incertidumbre expandida
u	Incertidumbre asignada
V	Volumen
v	Cambio de variable
x_i, y_i	Composiciones molares sustancia i
w_i	Peso punto i curva "spline"
z	Coordenada cilíndrica
Z_0	Impedancia característica

Símbolos griegos

∇	Operador
$\cos\theta_e$	Factor de potencia dieléctrico
$\tan\delta_e$	Tangente de pérdidas dieléctricas
α	Polarizabilidad molecular/ energía libre de Helmholtz adimensional
β	Factor acoplamiento cavidad
δ	Efecto pelicular/ densidad adimensional
δ_e	Ángulo de pérdidas dieléctricas
ϵ	Permitividad $F m^{-1}$
ϵ_0	Permitividad en el vacío $8.854 \times 10^{-12} F m^{-1}$
ϵ_r	Constante dieléctrica o permitividad relativa
θ	Coordenada cilíndrica

κ_B	Constante de Boltzmann $1.346 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
λ	Longitud de onda
μ	Potencial químico/ permeabilidad magnética H m^{-1} / momento dipolar de una molécula
μ_0	Permeabilidad en el vacío $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$
μ_r	Permeabilidad relativa
π	Número de fases de una mezcla/ número pi 3.14159
ρ	Densidad / densidad eléctrica
σ	Conductividad eléctrica
τ	Temperatura adimensional
φ_i	Coefficiente de fugacidad de la sustancia i
ω	Frecuencia angular rad s^{-1}

Subíndices

0	Vacío/ resonancia/referencia
C	Capacidad eléctrica
c	Cavidad
d	Dieléctrico
g	Vapor saturado
G	Conductancia eléctrica
l	Líquido saturado/ pérdidas eléctricas
nmp	Condiciones de contorno
r	Reducida
s	Muestra

Superíndices

'	Parte real
"	Parte imaginaria
0	Estado estándar de referencia/estado ideal
r	residual
π	Número de fases de una mezcla

Abreviaturas

BECCS	<i>"Bio-Energy Carbon Capture and Storage"</i>
CCS	<i>"Carbon dioxide Capture and Storage"</i>
CEM	Centro Español de Metrología
CEN	<i>"Comité Européen de Normalisation"</i>
CST	<i>"Computer Simulation Software"</i>
DCGT	<i>"Dielectric Constant Gas Thermometry"</i>
DMWH	<i>"Differential Microwave Hygrometer"</i>
EBA	<i>"European Biogas Association"</i>
EFCE	<i>"European Federation Chemical Engineering"</i>
EMRP	<i>"European Metrology Research Programme"</i>
ENAC	Ente Nacional de Acreditación
EURAMET	<i>"European Association of National Metrology Institutes"</i>
GERG	<i>"The European Gas Research Group"</i>
HCDP	<i>"HydroCarbon Dew Point"</i>
IEEE	<i>"Institution of Electrical and Electronics Engineers"</i>

ISO	<i>"International Organization for Standardization"</i>
ITS-90	<i>"The International Temperature Scale of 1990"</i>
JCGM	<i>"Joint Committee for Guides in Metrology"</i>
NGV	<i>"Natural Gas Vehicular"</i>
pVT	Presión Volumen Temperatura
RF	Radiofrecuencia
RLC	<i>"Resistor inductor capacitor circuit"</i>
RLC	<i>"Resistor Inductor Capacitor"</i>
TE	<i>"Transverse Electric"</i>
TEM	<i>"Tranverse ElectroMagnetic"</i>
TERMOCAL	Termodinámica y Calibración
TM	<i>"Transverse Magnetic"</i>
UE	Unión Europea
VNA	<i>"Vector Network Analyzer"</i>
VSL	<i>"Nationaal Metrologisch Instituut van Nederland"</i>

Símbolos químicos

C_2H_6	Etano
C_3H_8	Propano
CH_4	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono

H ₂	Hidrógeno
H ₂ S	Sulfuro de Hidrógeno
N ₂	Nitrógeno
O ₂	Oxígeno
PTFE	Politetrafluoroetileno

Capítulo

1

Introducción

1.1 Definición y Objetivos de la Tesis Doctoral

El trabajo de investigación que se lleva a cabo en esta Tesis Doctoral consiste en el desarrollo de una nueva técnica experimental de medida de equilibrio de fases a alta presión. Esta técnica se basa en una cavidad cilíndrica resonante en el espectro de las microondas, en cuyo interior se dispone un tubo de material dieléctrico en el eje y que contiene la muestra de fluido. La técnica se clasifica dentro del método sintético con detección de transición de fase y con funcionamiento en modo isoterma. El principio físico de detección se basa en la discontinuidad que se produce en la constante dieléctrica en la transición de fase y que conlleva también una discontinuidad en la frecuencia de resonancia de la cavidad. El procedimiento experimental consiste en realizar ensayos con rampas de presión, partiendo con la muestra en fase homogénea hasta la aparición de una nueva fase (puntos de burbuja y rocío). El funcionamiento de la técnica en este trabajo comprende el intervalo hasta 10 MPa en presión y de 230 K a 305 K en temperatura.

La necesidad de datos experimentales precisos y fiables de equilibrio de fases a alta presión en diversas aplicaciones (1, 2), y como objetivo fundamental en los nuevos combustibles de origen renovable como el biogás, lleva a desarrollar nuevas técnicas experimentales capaces de caracterizar con precisión las propiedades de equilibrio de fases de las nuevas mezclas. La determinación experimental de equilibrio de fases a alta presión es a menudo el único método adecuado para obtener datos fiables, ya que el comportamiento de las fases a alta presión es complejo y difícil de predecir (3). Se han empleado diferentes métodos para la obtención de datos experimentales de equilibrio de fases a alta presión, pero sin duda el más empleado y posiblemente el más antiguo es el método sintético visual con transición de fase. La técnica que se desarrolla en el presente trabajo de

investigación pretende ser una alternativa automatizada, más precisa y con menor incertidumbre a las técnicas visuales y ópticas. En el periodo 2005-2008 que ha sido investigado por *Fonseca et al.* (3), el 62,4% de todos los métodos experimentales empleados fueron sintéticos y el 36.4% del total fueron sintéticos visuales con transición de fase. Por otra parte, la obtención de datos experimentales es necesaria para el desarrollo de ecuaciones de estado y modelos como la GERG-2008 (4), de aplicación a mezclas de gas natural y similares. Dentro del equilibrio de fases se podría incluir la determinación del contenido en agua de estas mezclas a través de la curva de rocío, siendo la temperatura de rocío un parámetro importante a determinar en el biogás enriquecido, denominado también biometano, que se inyecta en las redes de gas natural y que se emplea como combustible en el transporte.

Para poder llevar a cabo este trabajo, se recurre a investigaciones realizadas en campos ajenos a la Ingeniería Termodinámica de Fluidos, que es el programa de Doctorado bajo el que se realiza esta Tesis Doctoral. Existen referencias a trabajos en los campos de la física de microondas y en la caracterización de materiales dieléctricos aplicados en telecomunicaciones. Por lo que el presente trabajo tiene un carácter interdisciplinar y no podría haberse llevado a cabo sin el desarrollo científico-técnico de los campos antes mencionados.

Richon (5) establece una estrategia en la investigación de equilibrio de fases de mezclas de interés, en la figura 1.1 se muestra un diagrama de dicha estrategia, las tareas sombreadas son las englobadas en este trabajo de Tesis Doctoral. Las tareas de desarrollo de técnicas experimentales, medidas experimentales y selección de datos, consistencia y modelado se interrelacionan para el objetivo final del diseño de procesos con biogás. Las medidas experimentales son los cimientos sobre los cuales se basan el modelado y la simulación.

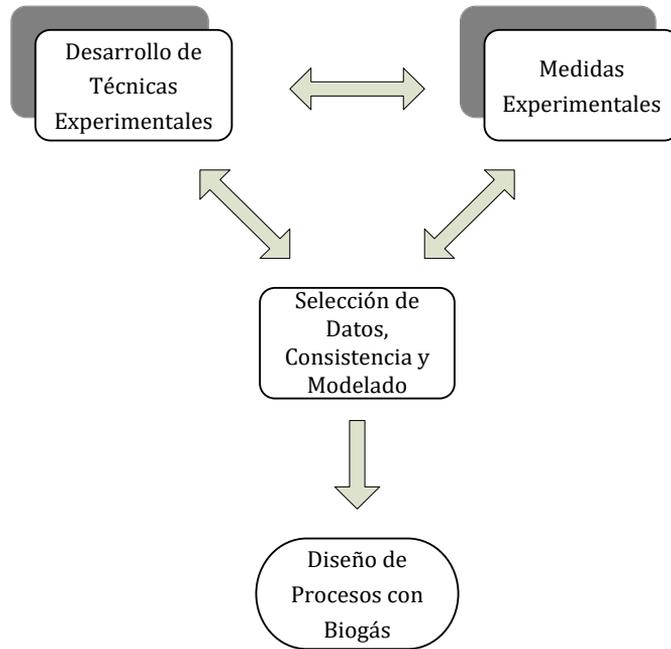


Figura 1.1 Estrategia en la investigación de equilibrio de fases (5).

La aplicación objetivo de la técnica de este trabajo es el comportamiento de fases para las mezclas relacionadas con el biogás procedente de diferentes fuentes de energía renovable que contienen fundamentalmente dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4). Por otra parte, el enriquecimiento de biogás para obtener biometano en el que fundamentalmente se separa CO_2 comparte las mismas tecnologías que la captura y almacenamiento de CO_2 (CCS), que reducen las emisiones de gases de efecto invernadero. La combinación del procesamiento de enriquecimiento de biogás con la captura y almacenamiento de CO_2 (BECCS) da lugar a emisiones negativas de CO_2 a la atmosfera mitigando el calentamiento global del planeta (6, 7). En la producción de biometano o biogás enriquecido la separación de CO_2 es un proceso intrínseco, por lo que aplicar la tecnología CCS resulta menos costoso

(8). Por otro lado, el aprovechamiento del biogás evita las emisiones a la atmosfera de CH_4 producido por medios naturales y cuyo potencial de calentamiento como gas efecto invernadero es 25 veces superior al CO_2 teniendo en cuenta un periodo de 100 años (9).

Una de las sugerencias de la Federación Europea de Ingeniería Química (EFCE) sobre necesidades industriales de datos termodinámicos y propiedades de transporte indica una clara demanda de laboratorios cualificados con personal experimentado para proporcionar datos experimentales de alta calidad (1). Con el desarrollo de esta Tesis Doctoral se pretende también realizar una gran aportación al equipamiento científico del Laboratorio de Propiedades Termofísicas del Grupo de Investigación TERMOCAL perteneciente a la Universidad de Valladolid y por otra parte se abre una línea de investigación en la determinación experimental de equilibrio de fases a alta presión.

Más pormenorizadamente se pueden enumerar los siguientes objetivos concretos:

- Diseñar y construir una celda de medida basada en una cavidad cilíndrica resonante en microondas con tubo de muestra, aplicada a la determinación de equilibrio de fases en fluidos a alta presión.
- Diseñar y desarrollar el conjunto con todos los elementos auxiliares e instrumentación necesarios para la técnica de medida.
- Desarrollar el software de control, adquisición y ajuste de los datos suministrados por la instrumentación.
- Medir el equilibrio líquido-vapor de una sustancia pura (CO_2) para la validación de la técnica.
- Medir del equilibrio líquido-vapor de una mezcla binaria ($\text{CO}_2\text{-CH}_4$).
- Medir el equilibrio líquido-vapor de muestras de biogás sintético y real.

Las fases de desarrollo efectuadas en esta tesis para poder alcanzar los objetivos propuestos son:

- Diseño mecánico de la cavidad cilíndrica resonante basándose en los estudios realizados en los trabajos de la literatura sobre cavidades resonantes para determinación de la constante dieléctrica de materiales sólidos y fluidos, y adaptarlo a la medida de fluidos a alta presión. La muestra de fluido ha de estar confinada en un tubo en el interior de la cavidad.
- Desarrollo y montaje de la técnica experimental con todos los componentes auxiliares necesarios que formen parte de la técnica. Puesta a punto de la técnica experimental.
- Elaborar un procedimiento experimental para llevar a cabo los ensayos de determinación de los puntos de rocío y burbuja con rampas de presión en modo isoterma.
- Desarrollo del software de control y adquisición de datos, así como el algoritmo de ajuste de datos de la resonancia en microondas de la cavidad cilíndrica.
- Validación de la técnica con medidas de equilibrio líquido-vapor del componente puro CO_2 . Comparación de los resultados y caracterización de la cavidad resonante.
- Obtención de datos experimentales de la mezcla $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, posteriormente de una muestra de biogás sintético y una de biogás bruto.

1.2 Biogás

El biogás es una mezcla de gases compuesta fundamentalmente por CH_4 y CO_2 además de cantidades pequeñas de otros gases cuya composición depende

del origen. En la literatura existen grandes variaciones en la composición, en la tabla 1.1 se detalla la variación de composición de biogás procedente de digestión anaerobia y de vertedero. El biogás se obtiene a partir de la fermentación anaeróbica de desechos orgánicos, normalmente el biogás se encuentra saturado de vapor de agua y puede componer partículas de polvo y compuestos orgánicos de silicio (siloxanos). Es una tecnología ya desarrollada y una vez separado el biometano de los demás componentes y de composición similar al gas natural puede ser utilizado como combustible de origen renovable.

Tabla 1.1 Componentes fundamentales del biogás (10, 11).

Composición	Unidades	Biogás	
		Digestión Anaerobia	Vertedero
Metano	mol-%	50-80	30-60
Dióxido de carbono		15-50	15-40
Nitrógeno		0-5	0-50
Oxígeno		0-1	0-10
Sulfuro de hidrógeno	mg/m ³	100-10000	0-1000
Amoníaco		0-100	0-5
Total cloro		0-100	0-800
Total flúor		0-100	0-800
Siloxanos			0-50

La ciencia del proceso de producción de biogás es tan antigua como la investigación científica (12). Ya en 1630 *Jan Baptista Van Helmont* realiza la primera anotación científica, determina que en la descomposición de materia orgánica se obtenían unos gases que eran inflamables. Pero el acontecimiento que se considera que da inicio a la investigación en biogás se produce en

1808, *Humphry Davy*, químico inglés, produce gas metano en un laboratorio con estiércol de ganado. Su labor es continuada por su alumno, el célebre físico inglés *Faraday*, realizando algunos experimentos con el gas de los pantanos y el hidrocarburo identificado como parte de él. En 1821 *Avogadro* elucida por primera vez la estructura química final del CH_4 .

El biogás puede utilizarse en prácticamente las mismas aplicaciones energéticas desarrolladas para el gas natural, a continuación se describen las aplicaciones del biogás ordenadas de menor a mayor grado de purificación:

- Combustión
- Generación de electricidad
- Inyección en la red de gas natural
- Combustible para vehículos
- Combustible para pilas de combustible

Las aplicaciones más comunes del biogás son la combustión directa para la producción de calor y la generación de energía eléctrica. Pero actualmente existe un gran interés por otras alternativas como son su integración en la red de gas natural y como combustible de automoción. Para estas aplicaciones el biogás es procesado para eliminar el CO_2 y las sustancias no deseadas, con lo que se obtiene un gas enriquecido o depurado y que pasa a denominarse biometano. El gráfico de la figura 1.2 representa el proceso de enriquecimiento de biogás bruto y la posibilidad de que los gases separados donde el componente fundamental es el CO_2 sean almacenados. Este proceso entraría dentro de la denominación de bioenergía con captura y almacenamiento de CO_2 (BECCS). Con esto se consigue realizar emisiones negativas de un gas efecto invernadero ya que ha sido atrapado anteriormente de la atmosfera. Un proyecto pionero (13) es el llevado a cabo en una planta de biogás en “*Skåne*” (Suecia) que aplica BECCS, almacenando el CO_2 obtenido en el enriquecimiento del biogás en un acuífero salino.

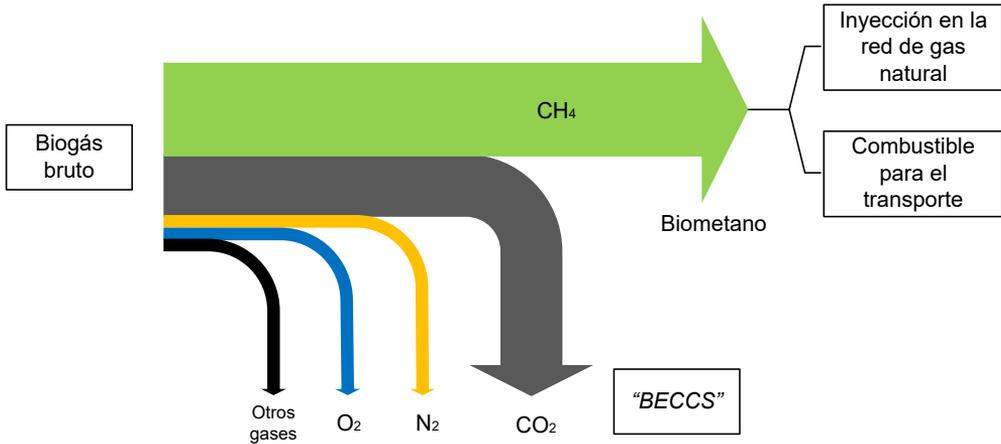


Figura 1.2 Composición de biogás bruto y biometano. Aplicaciones.

1.2.1 Inyección de biogás en la red de gas natural

El biometano de composición similar al gas natural puede sustituir a este e inyectarse en la red de gas natural (14). La red conecta las zonas de producción con áreas de consumo con alta densidad de población (15). Varios países tienen desarrollada normativa sobre los estándares de calidad que ha de cumplir el biometano que es inyectado en la red de gas natural. Resulta más rentable para el operador de una planta de biogás inyectar biogás enriquecido que producir electricidad e inyectarla a la red eléctrica.

1.2.2 Uso del biogás en vehículos

El biogás enriquecido o biometano puede ser usado como combustible en automoción en motores de explosión y sustituir al gas natural en los vehículos que funcionan con este combustible sin modificaciones (16), en otros biocombustibles esto no es posible. Además el biometano es un combustible

de segunda generación. El mercado de los vehículos que funcionan con gas natural (NGV) se encuentra muy desarrollado a día de hoy, en 2013 existían cerca de 18 millones de vehículos con esta tecnología (17).

En esta aplicación es necesario estaciones de almacenamiento y suministro de combustible a los vehículos. Es de vital importancia un conocimiento del comportamiento de las mezclas de biometano en todo el proceso, los vehículos disponen de recipientes para almacenar el biometano comprimido hasta presiones de 25 MPa.

1.2.3 Marco europeo del biogás en las energías renovables

El marco político actual en la UE para las políticas de clima y energía para 2020 se articula en torno a tres objetivos principales:

- 1) Un objetivo de reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero del 20% respecto a las de 1990 en la UE.
- 2) Una cuota del 20% de fuentes de energía renovables en el consumo energético de la UE con una meta específica para los Estados miembros.
- 3) Un ahorro del 20% en el consumo de energía de la UE respecto a las proyecciones.

Además, se prevén objetivos específicos para 2020 respecto a las energías renovables en el sector de los transportes (10%) y la descarbonización de los combustibles de transporte (6%).

Recientemente el Parlamento Europeo ha adoptado un marco para las políticas de clima y energía para 2030, que plantea objetivos vinculantes y

con objetivos nacionales. Estos objetivos son una reducción de emisiones de CO₂ del 40% y un mínimo del 27% en energías renovables.

La Directiva 2009/28/CE (18) del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE, establece un marco común para el fomento de la energía procedente de fuentes renovables. Además en el punto 12 considera que teniendo en cuenta el importante potencial de ahorro en materia de emisiones de gases de efecto invernadero, la utilización de materias agrarias, como el estiércol y los purines, así como otros residuos de origen animal u orgánico para producir biogás ofrece ventajas medioambientales notables tanto en lo que se refiere a la producción de calor y de electricidad como a su utilización como biocarburantes. Como consecuencia de su carácter descentralizado y de la estructura de las inversiones regionales, las instalaciones de biogás pueden aportar una contribución decisiva al desarrollo sostenible en las zonas rurales y ofrecer a los agricultores nuevas posibilidades de ingresos. Define también el biogás como fuente de energía procedente de fuentes renovables y el biocarburante como un combustible líquido o gaseoso utilizado para el transporte, producido a partir de la biomasa que a su vez define como la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales. También establece que la producción de biocarburantes debe cumplir obligatoriamente criterios de sostenibilidad. Para alcanzar los objetivos fijados por esta Directiva es necesario que la Comunidad y los Estados miembros dediquen un porcentaje significativo de sus recursos financieros a

la investigación y el desarrollo en materia de tecnologías de energías renovables.

El mandato M/475 (19) de la Comisión Europea ha requerido al Comité Europeo de Normalización (CEN) el establecimiento de estándares del biometano para la inyección en las redes de gas natural y para su uso como carburante en el transporte.

El GERG (20) en su hoja de ruta con el horizonte puesto en el 2030 dentro del apartado de mejora de la sostenibilidad del suministro de gas natural y utilización en futuras energías, considera el biogás e hidrogeno como fuentes de energía futuras a inyectar en las redes de gas natural apareciendo nuevas mezclas con gran interés en la obtención de datos experimentales.

1.2.4 Biogás en España

Según las estadísticas publicadas por la Asociación Europea de Biogás (EBA) (21) en 2013 en España existían 31 plantas de producción de biogás. El país que encabezaba la lista era Alemania con 9035 plantas de un total de 14563 en toda la CE con una producción en términos eléctricos de más 7857 MW. En cuanto a las plantas de producción de biometano en 2013 existía una en España y 281 en el resto de la CE. A pesar del potencial agroindustrial, la implantación de nuevas plantas de biogás en España se ha frenado por la suspensión de las primas a las instalaciones de energías renovables y la falta de normativa de estándares de calidad del biogás para su aprovechamiento mediante la inyección en las redes de gas natural y su uso como combustible. Aunque recientemente se ha aprobado una normativa (22) para la inyección de biometano en la red gasista en la que cabe destacar que el contenido mínimo de CH₄ ha de ser de 95% molar.

En el entorno geográfico de la Comunidad de Castilla y León la producción de biogás tiene grandes expectativas, el 5% de la demanda de energía primaria

en esta región podría ser cubierta con el aprovechamiento de biogás (23). También esta región fue seleccionada con otras seis regiones europeas para formar parte de un Proyecto Europeo “*Regions Biogas*” (24) de una duración de tres años que finalizó en 2010, para la promoción de la producción de biogás y su desarrollo de mercado a través de socios locales y regionales. El proyecto se ha basado en las directrices marcadas en el marco del Plan de Acción Europeo para la Biomasa. Se han estudiado las posibles zonas del territorio de Castilla y León con mejores condiciones para la instalación de plantas de aprovechamiento de biogás.

Más recientemente se está desarrollando un proyecto europeo “*Life Bio Grid*” (25) en la provincia de Soria donde el biogás procedente de purines y restos orgánicos es enriquecido, el CO₂ puro y el digestato obtenido del proceso de digestión anaerobia se utilizan como nutrientes para el crecimiento de algas. El biometano obtenido se inyecta en la red gasista y también se emplea como combustible. Este proyecto se considera como bioenergía con emisiones de CO₂ negativas y es una alternativa a los sistemas BECCS.

1.3 Proyectos de Investigación Relacionados

El Grupo de Investigación TERMOCAL donde se ha llevado a cabo este trabajo de Tesis Doctoral es un Grupo de Investigación de Excelencia de Castilla y León (GR-152) y además es un Grupo de Investigación Reconocido por la Universidad de Valladolid (GIR). A continuación se muestran los proyectos de investigación relacionados con esta Tesis Doctoral.

1.3.1 Combustibles ambientalmente sostenibles:

Caracterización termofísica de mezclas de biocombustibles líquidos y gaseosos con hidrocarburos de referencia convencionales.

ENE2009-14644-C02-01

Este proyecto se llevó a cabo en 3 anualidades (2010-2012) y como resultado de este proyecto se han publicado diferentes trabajos de equilibrio de fases a baja presión y otras propiedades termofísicas de mezclas de interés en el desarrollo de biocombustibles líquidos. Uno de los objetivos iniciales de este proyecto era el conocimiento de comportamiento termodinámico de inmiscibilidad (equilibrio líquido-líquido) en las biogasolinas con la contaminación acuosa y de formación de gotas de gel (equilibrio sólido-líquido) en los biodiesel a baja temperatura. Esto significa obtener las condiciones de ambos equilibrios líquido-líquido o sólido-líquido mediante la determinación de la variación de la constante dieléctrica a través de un resonador cilíndrico de microondas. El desarrollo de esta técnica experimental de esta Tesis Doctoral se inició al amparo de este proyecto de investigación.

1.3.2 “*Characterisation of Energy Gases*” EMPR ENG01

En este proyecto de investigación europeo de EURAMET que comenzó el 1 de junio de 2010 y finalizó el 31 de mayo de 2013, el grupo de investigación TERMOCAL ha participado a través de una colaboración con el CEM. Las tareas desarrolladas por la Universidad de Valladolid han consistido en la medida de densidad y velocidad del sonido de las mezclas de referencia en el rango de 250 a 400 K hasta presiones de 20 MPa (26). Las mezclas binarias (CO₂-CH₄) de referencia “*binary mixture 8-9*” preparadas por el CEM son las

que han sido utilizadas en las medidas del presente trabajo de Tesis Doctoral (27).

1.3.3 Biogás renovable y procesos de captura del CO₂ de combustión asociados como base a la sostenibilidad energética ambiental: Investigación termodinámica experimental

Este proyecto concedido por la Junta de Castilla y León con una duración de 3 anualidades (2011-2013), ha tenido como objetivo la contribución a la caracterización metrológica para el diseño y uso de biocombustibles gaseosos en la UE así como la sostenibilidad ambiental en los procesos de captura de CO₂ donde se requieren de datos termodinámicos fiables. La puesta a punto de la técnica experimental desarrollada en esta tesis ha formado parte de la tarea nº 8 de este proyecto de investigación.

Dentro de los objetivos de este proyecto está el conocimiento del comportamiento pVT y de la capacidad calorífica del biogás y de sus mezclas con hidrocarburos ligeros para resolver problemas derivados de su purificación, transporte, distribución y adaptación de su poder calorífico (mediante mezclas con otros hidrocarburos para aumentarla o mediante aire para disminuirla).

1.3.4 Gases energéticos: biogás y gas natural enriquecido con hidrógeno ENE2013-47812-R

Este proyecto se ha iniciado el 1 de enero de 2014 y finalizará el 31 de diciembre de 2016. Otro proyecto de investigación donde la técnica experimental que se ha desarrollado tiene aplicación es en el proyecto “Gases energéticos: biogás y gas natural enriquecido con hidrógeno”, ENE2013-

47812-R financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad. El objetivo de este proyecto es la caracterización experimental del comportamiento termodinámico de mezclas binarias y multicomponentes de los principales componentes de los gases energéticos. En general, el conocimiento de los datos termodinámicos de las mezclas de gas natural enriquecido en hidrógeno y biogás-gas natural para las mezclas binarias más importantes es escaso. Las ecuaciones de referencia para la densidad del gas natural como GERG-2008 (4) o AGA8-DC92 (28) son válidas para sus mezclas, pero casi no han sido validadas para otros gases. El intento de mejora en la descripción de las mezclas biogás-gas natural y gas natural enriquecido con hidrógeno está limitado por la disponibilidad de datos experimentales. Estos datos son esenciales para dar seguridad en la aplicabilidad de estas ecuaciones ampliamente utilizadas y también para la determinación indirecta de otras propiedades.

1.3.5 “Metrology for Biogas” EMPR ENG54

La Asociación Europea de Institutos de Metrología Nacionales (EURAMET) y dentro del Programa de Investigación en Metrología Europea (EMRP) que habilita a Institutos Nacionales de Metrología, a organizaciones industriales y académicas a participar juntos en proyectos de investigación dentro de campo específicos. La metrología es importante para la investigación científica, la industria y en la vida diaria, así como el incremento de medidas con alta precisión y bajas incertidumbres.

El Proyecto Europeo de Investigación Conjunto ENG54 “*Metrology for Biogas*” en el que participan 12 Institutos Nacionales de Metrología europeos, un organismo de investigación francés, una compañía de equipamiento óptico y la Universidad de Valladolid con el Grupo de Investigación TERMOCAL. El

ENG54 ha dado comienzo el 1 de junio de 2014 y finalizará el 31 de mayo de 2017, y es liderado por el Instituto Metrológico de los Países Bajos (VSL).

El mandato M/475 (19) de la Comisión Europea requerido al CEN en el año 2010, insta a este organismo a establecer las especificaciones para el biogás y el biometano para la inyección en las redes de gas natural y para su uso como carburante en el transporte. La implementación de estas especificaciones lleva a la necesidad de desarrollar métodos de medida traceables para asegurar que las medidas de las propiedades de biogás y biometano sean robustas y fiables. Esto unido con la Directiva 2009/28/CE (18) para la promoción de las energías renovables lleva a desarrollar el Proyecto ENG54.

Actualmente existen diferentes especificaciones en determinados países europeos de la calidad del biometano que se inyecta en la red o que se emplea como carburante, uno de los parámetros de calidad que establecen es el punto de rocío mínimo que en determinadas condiciones han de tener estas mezclas.

Las tareas asignadas a la Universidad de Valladolid dentro de este Proyecto consisten fundamentalmente en la obtención de datos experimentales pVT y capacidad calorífica isobárica de mezclas preparadas por diversos Institutos Nacionales de Metrología participantes en el ENG54. También elaborar un informe a partir de los datos experimentales para validar las ecuaciones de estado ampliamente utilizadas (GERG 2004, AG8-DC92, SGERG-88).

1.4 Estructura de la Tesis Doctoral

La estructura del presente trabajo se desarrolla en ocho capítulos, en el primer capítulo se lleva a cabo una introducción de la técnica desarrollada y su aplicación al campo del biogás. Se describe brevemente el biogás y sus aplicaciones. A continuación se relatan los proyectos de investigación en los

que tiene cabida el presente trabajo. Y por último se describe la estructura de la Tesis Doctoral.

En el capítulo 2 se realiza una introducción teórica de las propiedades termofísicas de interés en la técnica experimental, que en este caso van a ser el equilibrio de fases así como las propiedades dieléctricas de los fluidos para poder comprender el funcionamiento de la técnica basada en la cavidad cilíndrica resonante en microondas. Se hace especial hincapié en la relación entre las propiedades volumétricas y dieléctricas, ya que en esa relación se basa el funcionamiento de la técnica experimental.

Las técnicas experimentales para la medida del equilibrio de fases a alta presión son clasificadas y expuestas en el capítulo 3. También se consideran las cavidades resonantes en microondas con la aplicación de estas en la medida de la constante dieléctrica de materiales sólidos y fluidos, dichas técnicas han servido de inspiración para el desarrollo del presente trabajo. Y para finalizar el capítulo se expone el estado del arte en la determinación de transiciones de fase con resonadores en microondas así como otras técnicas que aplican el método sintético con transición de fase no visual.

La descripción completa de la técnica experimental puesta en marcha se detalla en el capítulo 4. Se describe la celda de medida basada en la cavidad cilíndrica resonante con el modo resonante empleado TM_{010} y el principio de funcionamiento. También se describen todos los equipos que forman parte de la técnica y fundamentalmente el instrumento que mide las frecuencias de resonancia, y que sin él hubiera sido imposible llevar a cabo este trabajo. Se detalla el algoritmo de adquisición de datos y el empleado para el ajuste de las frecuencias de resonancia.

En el capítulo 5 se exponen las medidas de equilibrio realizadas sobre el componente puro CO_2 que se han comparado con la ecuación de estado de *Span y Wagner* (29) y también con datos experimentales de la literatura. Estas

medidas validan en una primera fase la técnica experimental desarrollada. En un apartado se correlacionan propiedades volumétricas y dieléctricas de los ensayos experimentales realizados. Y por último se estima el punto crítico del CO_2 a partir de las medidas realizadas.

Los resultados de las medidas de las mezclas binarias CO_2 - CH_4 se exponen en el capítulo 6, en dos composiciones molares y que se han comparado con la ecuación GERG-2008 (4) que es la referencia y con datos experimentales de la literatura.

En el capítulo 7 se muestran las medidas de una mezcla cuaternaria de biogás sintético compuesta por (5%) CO , (35%) CO_2 , (10%) N_2 y (50%) CH_4 . También se exponen los resultados de una muestra de biogás bruto procedente de una planta real. Ambas mezclas se han comparado con la ecuación de referencia GERG-2008 (4).

En el último capítulo se abordan las conclusiones finales a las que se ha llegado con el desarrollo de este trabajo de Tesis Doctoral.

En la Bibliografía se relacionan conjuntamente todas las referencias que se han citado en este trabajo con la adopción de la norma ISO 690:2010(30). La ecuación de estado GERG-2008 (4) que sirve de referencia para las medidas de mezclas que se ha llevado a cabo se describe brevemente en el Anexo A.

Capítulo

2

Propiedades Termofísicas de los Fluidos

2.1 Introducción

Las propiedades termofísicas de los fluidos pueden definirse como las propiedades físicas del fluido que varían con la temperatura sin alterar su identidad química, engloba también a las propiedades de los fluidos que afectan a la transferencia y almacenamiento de calor. Entre las distintas propiedades termofísicas de los fluidos, el interés del presente trabajo se centra en la medida de propiedades de equilibrio de fases como objetivo de la técnica experimental y en las propiedades electromagnéticas de manera indirecta ya que en estas últimas se basa el principio de detección de cambio de fase. Dentro de las propiedades electromagnéticas se presta atención en las propiedades dieléctricas y no en las magnéticas ya que los fluidos que van a ser estudiados, su susceptibilidad magnética puede considerarse despreciable frente a la permitividad dieléctrica. La relación entre las propiedades dieléctricas y las propiedades pVT de las mezclas que van a ser estudiadas en sus diferentes fases, es en la que está basada la técnica desarrollada para la determinación del equilibrio de fases a altas presiones. En el presente capítulo se desarrolla el marco teórico relacionado con las propiedades de equilibrio de fases con una descripción del fenómeno de condensación retrógrada presente en el comportamiento de las mezclas que se han medido. También se revisan las propiedades dieléctricas de los fluidos con una clasificación en función de su polarizabilidad en fluidos polares y no polares. Finalmente se hace referencia a las relaciones entre las propiedades dieléctricas de los fluidos con sus propiedades volumétricas.

De la ecuación 2.4 se observa que de las $m+2$ variables intensivas que pueden emplearse para caracterizar una fase, las variables independientes son $m+1$ y por tanto una fase tiene $m+1$ grados de libertad. De aquí se desprende la regla de las fases expresada en la ecuación 2.5.

$$F = m + 2 - \pi \quad 2.5$$

Para sistemas multicomponente en equilibrio el número de variables independientes puede ser fijado estableciendo su estado intensivo mediante la regla de las fases. Este estado intensivo de un sistema en equilibrio se establece cuando su temperatura, presión y composición de todas las fases son determinadas, de las cuales algunas de ellas van a ser dependientes de las demás y la cantidad de estas variables viene determinada por los grados de libertad del sistema de la ecuación 2.5.

La termodinámica de equilibrio de fases tiene como cometido describir cuantitativamente la distribución en el equilibrio de cada componente en las fases presentes. Una de las condiciones de equilibrio es que el potencial químico de cada componente sea igual en cada una de las fases presentes.

El concepto de potencial químico es abstracto, no tiene un equivalente inmediato en el mundo físico y se tiene que relacionar con magnitudes medibles como la temperatura, presión y composición. Por otra parte no se puede calcular el valor absoluto del potencial químico. Por ello es necesario expresar el potencial químico con alguna función auxiliar magnitud física. En 1923 *G. N. Lewis* introduce la fugacidad f , que es equivalente al potencial químico pero expresado en unidades de presión (ecuación 2.6).

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad 2.6$$

En los gases ideales, la fugacidad representa la presión y para una mezcla de gases ideales representa su presión parcial $y_i p$. Considerando que a bajas

termodinámicas de todas las fases consideradas. *Fonseca et al.* (3) en su clasificación de métodos experimentales consideran alta presión a partir de 1 MPa. El cálculo de equilibrio de fases a alta presión es más complejo y difícil de estimar que a bajas presiones, ya que las desviaciones con respecto a la idealidad son mayores.

2.2.2 Diagramas de fases a alta presión

El diagrama de fases a alta presión es una representación gráfica del comportamiento de fases de una mezcla, la regla de las fases es fundamental para construir e interpretar un diagrama de fases. Para una mezcla binaria *Van Konynenburg y Scot* (35) demuestran que todos los sistemas binarios se pueden englobar en 6 tipos de diagramas de fase, en función de la forma de la línea crítica de la mezcla y en la ausencia o presencia de líneas de tres fases. La mezcla binaria que se ha estudiado en este trabajo corresponde al tipo I.

2.2.3 Envolverte de fase y condensación retrograda

La envolvente de fase es un diagrama pT que caracteriza el comportamiento de un fluido multicomponente a diferentes presiones y temperaturas, también muestra las condiciones en las cuales las fases líquida y vapor coexisten. Para completar la caracterización del comportamiento de fases los puntos característicos de la envolvente de fases son el punto crítico, el punto “*cricondentherm*” y el punto “*cricondenbar*” en la envolvente de fase (36).

- Punto crítico: lugar donde la fase vapor y la fase líquida no se distinguen, además es el punto donde confluyen las curvas de burbuja y rocío.
- “*Cricondentherm*”: es la máxima temperatura en la que coexisten las fases vapor y líquida en equilibrio.

- “*Cricondenbar*”: es la máxima presión en la que coexisten las fases vapor y líquida en equilibrio.

En la figura 2.1 se muestra la envolvente de fase de una mezcla típica multicomponente de gas natural incluida en el software NIST REFPROP v 9.1 (37), con 0.95% mol de CH₄, pequeñas cantidades de N₂, CO₂ e hidrocarburos. El fenómeno de condensación retrógrada también tiene lugar con las mezclas relacionadas con el biogás.

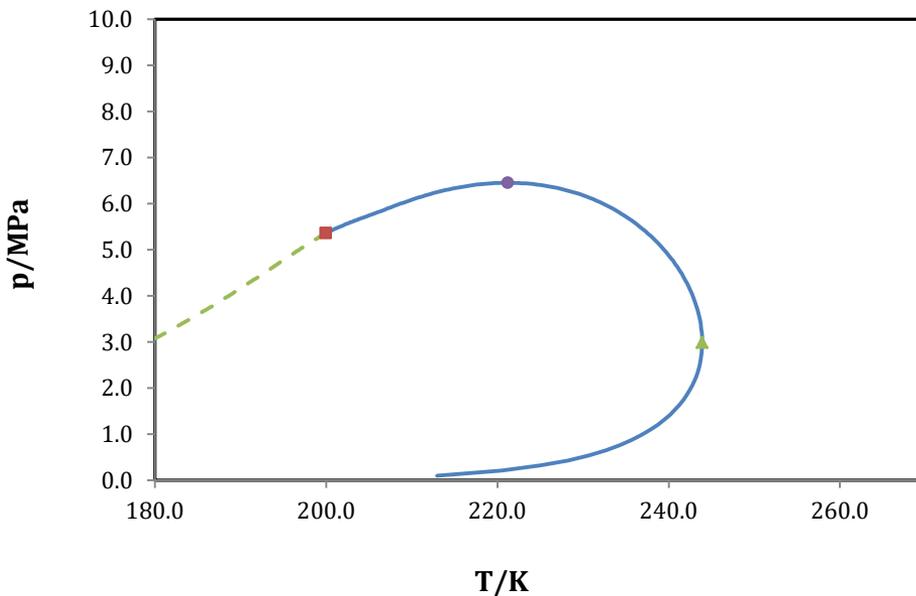


Figura 2.1 *Envolvente de fases de una mezcla típica de gas natural (37), (---) curva de burbuja, (—) curva de rocío, (●) “cricondenbar”, (▲) “cricondentherm” y (■) punto crítico.*

La condensación retrógrada es un fenómeno que describe el comportamiento de determinadas mezclas durante una compresión isoterma por encima de la temperatura crítica de la mezcla, este concepto de condensación fue por primera vez empleado por *Kuenen* (38) en la Universidad de Leiden hacia 1892. Durante unos ensayos experimentales para comprobar la teoría de *Van*

der Wals de mezclas binarias, *Kuennen* observó la formación de líquido seguido de una vaporización con el incremento de presión. El fenómeno de condensación retrógrada sucede habitualmente en las mezclas de gas natural que contiene hidrocarburos pesados, cuando estos son hallados en el fondo de pozos petrolíferos. También tiene lugar en las mezclas de biogás.

Otra forma de definir un parámetro relacionado con la envolvente de fase en las mezclas de gas natural es el punto de rocío de hidrocarburos (HCDP). Es la temperatura y presión en la que condensan los componentes pesados (39). Este parámetro define la calidad del gas natural y es de gran importancia en su procesamiento.

2.3 Propiedades Dieléctricas de los Fluidos

En este apartado se realiza una introducción al estudio de la interacción de los campos electromagnéticos con los fluidos haciendo especial énfasis en el espectro de las microondas. Los fundamentos físicos que gobiernan las interacciones entre los fluidos y los campos electromagnéticos se discuten a escala macroscópica y microscópica.

Las características de los fluidos vienen determinadas fundamentalmente por las propiedades eléctricas de las moléculas, y en menor medida por sus propiedades magnéticas. En las moléculas existen pequeñas distribuciones de carga no equilibrada que interactúan entre sí y con campos electromagnéticos aplicados externamente (40).

A escala macroscópica las interacciones entre el fluido y los campos electromagnéticos están definidas mediante las ecuaciones de Maxwell que se muestran a continuación (41).

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad 2.10$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad 2.11$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad 2.12$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad 2.13$$

Con las siguientes relaciones constitutivas:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = (\varepsilon' - j\varepsilon'')\mathbf{E} \quad 2.14$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = (\mu' - j\mu'')\mathbf{H} \quad 2.15$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad 2.16$$

Los fluidos objeto de estudio van a ser considerados como materiales dieléctricos, es decir van a presentar una conductividad nula y además su permeabilidad magnética es similar a la del vacío. Otra consideración importante es que los campos electromagnéticos aplicados son débiles y muy lejos de los valores que producen la ruptura del dieléctrico y la ionización de las moléculas. A escala microscópica se va a realizar una descripción de las propiedades dieléctricas de las moléculas y los fluidos en estado puro se clasifican en polares y no polares (40). La constante eléctrica de los fluidos va a representar una propiedad macroscópica intensiva.

2.3.1 Fluidos polares y no polares

La respuesta de las moléculas de un fluido cuando se aplica un campo eléctrico se clasifica en dos clases:

- **Fluidos no polares:** en ausencia de un campo eléctrico las moléculas no presentan momento dipolar eléctrico permanente, cuando este

campo eléctrico es aplicado perturba la distribución de electrones que rodean al núcleo de cada átomo. El desplazamiento de la nube electrónica induce un momento dipolar eléctrico.

- **Fluidos polares:** en este caso las moléculas de estos fluidos en ausencia de campo eléctrico presentan un momento dipolar eléctrico permanente, este es mucho mayor que el momento dipolar inducido en el caso de moléculas no polares. Las moléculas de los fluidos polares cuando se someten a un campo eléctrico tienden a rotar la molécula.

Los momentos dipolares inducido y permanente son muy importantes en las fuerzas intermoleculares y por tanto en los equilibrios de fase. La polarización de la muestra de un fluido polar siempre es cero en ausencia de un campo eléctrico ya que las moléculas adoptan orientaciones aleatorias y el momento dipolar del conjunto es nulo. Por otra parte los campos eléctricos sobre moléculas polares pueden modificar los momentos dipolares permanentes e inducir momentos dipolares.

2.3.2 Constante dieléctrica

La constante dieléctrica o permitividad de un fluido, es una medida del alcance que tiene la distorsión de la distribución de cargas eléctricas provocada por la aplicación de un campo eléctrico. En este proceso nunca va a existir un flujo de cargas. La constante dieléctrica relativa es adimensional y por definición tiene el valor unitario en el vacío.

Cuando a los fluidos dieléctricos se les somete a campos electromagnéticos de alta frecuencia, por ejemplo microondas, los dipolos permanentes de las moléculas no pueden seguir la variación del campo eléctrico, pierden la constante dieléctrica estática y provoca una disipación de energía, esta parte

es la que corresponde a la parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja (41). Se dice que a altas frecuencias se pierde la polarización por orientación debida a los momentos dipolares permanentes (40).

Se puede considerar que la mayoría de los fluidos puros y sus mezclas se comportan como materiales dieléctricos en función de sus propiedades electromagnéticas. Un fluido dieléctrico insertado en un capacitor proporciona el circuito equivalente de la figura 2.17. La corriente total está formada por dos componentes, corriente de capacitor (I_c) y corriente de pérdidas (I_l):

$$I = I_c + I_l = jC\omega U + GU = (jC\omega + G)U \quad 2.17$$

Donde C es la capacitancia de capacitor utilizando el fluido como dieléctrico y G es la conductancia del fluido dieléctrico. La corriente de pérdidas está en fase con el voltaje de la fuente U . En el plano complejo mostrado en la figura la corriente de carga está adelantada 90° con respecto a la corriente de pérdidas, y la corriente total está adelantada un ángulo menor a 90° con respecto al voltaje de la fuente. El ángulo entre I_c e I es denominado habitualmente δ_e .

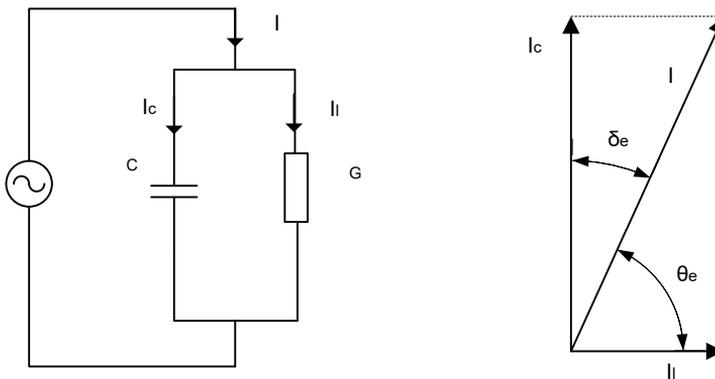


Figura 2.2 Circuito equivalente de una sustancia pura insertada en un capacitor(a) y representación vectorial de las corrientes (b).

Para describir el efecto dieléctrico se usa la permitividad compleja $\varepsilon' - j\varepsilon''$. Después de insertar un fluido dieléctrico en un capacitor, la capacitancia C viene determinada según la ecuación 2.18.

$$C = \frac{\varepsilon C_0}{\varepsilon_0} = (\varepsilon' - j\varepsilon'') \frac{C_0}{\varepsilon_0} \quad 2.18$$

Y la corriente de carga viene definida por la ecuación 2.19.

$$I = j\omega(\varepsilon' - j\varepsilon'') \frac{C_0}{\varepsilon_0} U = (j\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'') \frac{C_0}{\varepsilon_0} U \quad 2.19$$

Sin embargo como muestra en la figura 2.2, la densidad de corriente transversal del capacitor bajo el campo eléctrico aplicado E se plasma en la ecuación 2.20.

$$J = (j\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'')E = \varepsilon \frac{dE}{dt} \quad 2.20$$

El producto de la frecuencia angular y el factor de pérdidas es equivalente a la conductividad dieléctrica: $\sigma = \omega\varepsilon''$. Esta conductividad dieléctrica agrupa todos los efectos disipativos en el fluido. Puede representar la conductividad actual causada por la migración de los portadores de carga y puede también referirse a la energía perdida asociada a la dispersión de ε' , por ejemplo la fricción que acompaña a la orientación de los dipolos.

Existen dos parámetros que describen la disipación energética en un fluido dieléctrico. La tangente de pérdidas dieléctricas viene dada por la ecuación 2.21.

$$\tan \delta_e = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad 2.21$$

Y el factor de potencia dieléctrico por la ecuación 2.22.

$$\cos\theta_e = \frac{\varepsilon''}{\sqrt{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}} \quad 2.22$$

Las ecuaciones 2.21 y 2.22 muestran que para un pequeño ángulo de pérdidas δ_e , $\cos\theta_e \cong \tan \delta_e$.

También se puede describir el factor de calidad dieléctrico de un fluido mediante la ecuación 2.23.

$$Q = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad 2.23$$

Es habitual usar la permitividad relativa o constante dieléctrica relativa, la cual es una cantidad adimensional definida por la ecuación 2.24.

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon' - j\varepsilon''}{\varepsilon_0} = \varepsilon'_r - j\varepsilon''_r = \varepsilon'_r(1 - j \tan \delta_e) \quad 2.24$$

La figura 2.3 muestra cualitativamente el comportamiento de la permitividad (ε'_r y ε''_r) en función de la frecuencia. Desde el punto de vista microscópico la permitividad está relacionada con varios fenómenos físicos. Conducción iónica, relajación dipolar, polarización atómica y polarización electrónica son los mecanismos que contribuyen a la permitividad de un fluido dieléctrico. En el rango de bajas frecuencias ε'' está influenciado por la conductividad iónica. La variación de la permitividad en el rango de microondas está principalmente causada por la relajación dipolar, y los picos de absorción en la región de infrarrojos y superior es principalmente debida a la polarización electrónica y atómica.

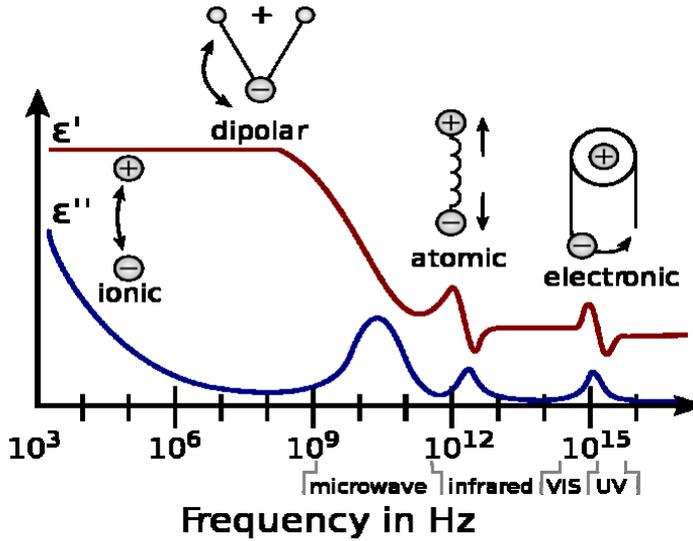


Figura 2.3 Comportamiento dieléctrico de una sustancia pura polar en función de la frecuencia (42).

La conductividad iónica se introduce como un término añadido de pérdidas en los fluidos a bajas frecuencias y es debido por ejemplo por iones libres disueltos en un solvente como el agua. En la ecuación 2.25 se observa que es inversamente proporcional a la frecuencia angular.

$$\epsilon_r'' = \epsilon_{rd}'' + \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \tag{2.25}$$

En el caso de líquidos polares comparados con los no polares (43), los primeros poseen mayor constante dieléctrica relativa estática en el rango de 10-100. Esto es debido a los momentos dipolares permanentes de las moléculas. También los líquidos polares tienen elevadas pérdidas en RF y microondas, con $\tan \delta_e$ en el rango de 0.1-1. Los líquidos no polares poseen una menor constante dieléctrica relativa (2-3) que cambia poco con la frecuencia, con pérdidas dieléctricas bajas menores a 0.001.

Los fenómenos de polarización de los fluidos se describen a continuación:

Polarización dipolar

La polarización dipolar o por orientación tiene lugar sobre moléculas polares, que en ausencia de un campo eléctrico poseen un momento dipolar eléctrico. Cuando se aplica un campo eléctrico externo variable las moléculas tienden a orientarse en la dirección de este, a altas frecuencias estas moléculas no son capaces de orientarse con el campo y se pierde la capacidad de polarización por orientación.

Polarización electrónica y atómica

La polarización electrónica tiene lugar en átomos neutros cuando un campo eléctrico desplaza al núcleo con respecto a los electrones que le rodean. La polarización atómica sucede cuando iones positivos y negativos adyacentes se deforman bajo un campo eléctrico aplicado (41). Realmente, la polarización electrónica y atómica son de similar naturaleza, además sus frecuencias de relajación tiene lugar en la región de infrarrojos y luz visible.

Por otra parte, la constante dieléctrica y el índice de refracción de un fluido no magnético se relacionan con una expresión muy sencilla (ecuación 2.26) que se obtiene directamente de las ecuaciones de *Maxwell* para campos electromagnéticos.

$$n^2 = \epsilon_r \quad 2.26$$

Estas dos propiedades van a depender fundamentalmente de la frecuencia y particularmente de la temperatura y ambas se pueden expresar de forma compleja.

También para un medio homogéneo, isotrópico y lineal, como un fluido en una fase homogénea y en condiciones de estabilidad en temperatura, presión y campo electromagnético, la constante dieléctrica se puede expresar en

función de la velocidad de la luz en el vacío y en el medio, y la permeabilidad magnética (ecuación 2.27).

$$\varepsilon = \frac{(c_0/c)^2}{\mu} \quad 2.27$$

Moldover et al. (44) explican que la constante dieléctrica $\varepsilon = \varepsilon(p, T)$ y el índice de refracción de los fluidos $n = n(p, T)$ en función de la presión y la temperatura son datos importantes para determinar numerosas propiedades termodinámicas y que a su vez están basados en los mismos principios físicos aunque las técnicas experimentales difieran notablemente. *Jaeschke et al.* (45, 46) infieren datos de la energía contenida en el gas natural a partir de la constante dieléctrica, de la velocidad del sonido y de la composición molar del CO₂ de este tipo de mezclas multicomponente.

2.4 Relación entre Propiedades Volumétricas y Dieléctricas

Las propiedades volumétricas de los fluidos cuando se produce una transición de fase presentan una discontinuidad, lo mismo sucede con la constante dieléctrica. Si se toma la ecuación de *Claussius-Mossoti* para fluidos no polares, la discontinuidad provocada en el cambio de fase en la densidad se transforma en una discontinuidad en la constante dieléctrica. La constante dieléctrica estática de un fluido no polar puede expresarse mediante la ecuación 2.28 de *Claussius-Mossotti*, esta expresión es una buena aproximación para fluidos no polares puros que relaciona la constante dieléctrica relativa, que es una propiedad macroscópica, con la polarizabilidad molar que es microscópica.

$$P_m = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3 \varepsilon_0} \alpha \quad 2.28$$

En un fluido polar se aplica la ecuación 2.29 de *Debye* es la expresión que nos proporciona la polarizabilidad molar.

$$P_m = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3 \varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \quad 2.29$$

La ecuación de *Clausius-Mossotti* se aplica cuando el momento dipolar no contribuye a la polarización (40), que se da cuando las moléculas son no polares o porque la frecuencia del campo externo es tan alta que las moléculas no se pueden orientar en la dirección del campo.

Sustituyendo la ecuación 2.26 en la de *Clausius-Mossotti* se obtiene la ecuación de *Lorentz-Lorentz* para el índice de refracción.

$$P_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3 \varepsilon_0} \alpha \quad 2.30$$

Por otro lado la constante dieléctrica de un fluido puro se puede relacionar con la densidad mediante la ecuación del virial dieléctrico (2.30).

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = A_\varepsilon + B_\varepsilon \rho + C_\varepsilon \rho^2 \quad 2.31$$

Capítulo

3

***Técnicas
Experimentales***

3.1 Introducción

En primer lugar en el presente capítulo se hace una descripción y clasificación de las diferentes técnicas experimentales que se han desarrollado para la determinación del equilibrio de fases a alta presión. A continuación se describe el concepto de las cavidades resonantes en microondas y del método de perturbación en cavidades para comprender el fundamento físico en que se ha basado la técnica desarrollada en el presente trabajo de investigación. Se ha incluido una descripción de las técnicas experimentales que han empleado cavidades resonantes cilíndricas en microondas para determinar propiedades dieléctricas en fluidos, ya que en estas técnicas se ha inspirado el desarrollo de este trabajo de Tesis Doctoral. Y para finalizar se hace mención en el estado del arte los trabajos científicos que han desarrollado técnicas experimentales de determinación del equilibrio de fases basadas en el cambio de la constante dieléctrica en capacitores y en resonadores en microondas. También como estado del arte se incluyen métodos sintéticos con transición de fase no visuales, clasificación en la que se engloba la técnica de medida desarrollada.

3.2 Técnicas Experimentales de Equilibrio a Alta Presión

Los datos experimentales de equilibrio de fases a alta presión son de vital importancia para el diseño, optimización de procesos químicos y operaciones de separación, también son necesarios para la simulación de reservas petrolíferas, captura y almacenamiento de CO₂, transporte y almacenamiento de gas natural, ciclos de refrigeración y bombas de calor, y en el estudio de procesos geológicos. Así como en la nueva química verde que emplea CO₂

supercrítico y que tiene muchas aplicaciones industriales (3). De igual manera los datos experimentales son necesarios para la aplicación objetivo de este trabajo que es el procesamiento, enriquecimiento y almacenamiento de biogás. Por otra parte, la estimación de datos de equilibrio a altas presiones es en muchos casos difícil y compleja ya que las desviaciones de la idealidad son mucho mayores, por lo que la obtención de datos experimentales es a menudo el único método adecuado para obtener datos fiables según reconocen de manera unánime la comunidad científica y la industria, en determinadas aplicaciones industriales se requieren datos precisos a relativa alta presión (47). También son muy importantes los datos experimentales para validar los modelos de estimación de propiedades termodinámicas.

Es prácticamente imposible obtener datos experimentales a alta presión de toda clase de sistemas utilizando una única técnica. La razón de esto es que los experimentos tienen que ser realizados en un amplio rango de presiones y temperaturas, y para mezclas con componentes con diferentes propiedades físicas. La determinación precisa de datos experimentales de equilibrio de fases es la mayoría de los casos difícil y con un coste en tiempo y dinero elevado, pero por otra parte la aplicación de datos estimados imprecisos puede resultar mucho más costoso en determinados casos. Varios autores desde 1986 han realizado revisiones y estudios de los métodos experimentales publicados (3, 5, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54). Se han empleado diferentes métodos para la obtención de datos experimentales de equilibrio de fases a alta presión, cada método tiene aplicación en diferentes condiciones de experimentación. *Fonseca et al.* (3) clasifican en el periodo 2005-2008 los métodos experimentales en dos grandes grupos dependiendo de qué forma son determinadas las composiciones de las fases: métodos analíticos y métodos sintéticos. Estudian un total de 791 artículos científicos de datos experimentales de equilibrio de fases a alta presión. *S. Peper et al.*

(55) elaboran un diagrama de clasificación de los métodos experimentales que se muestra en la figura 3.1.

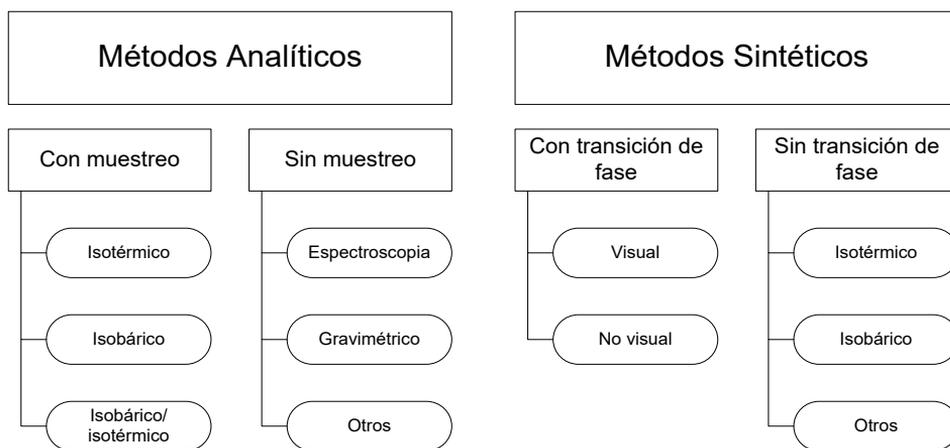


Figura 3.1 Diagrama de clasificación de métodos experimentales (49, 55).

El método que se ha desarrollado en el presente trabajo está clasificado dentro de los métodos experimentales como sintético con detección de cambio de fase y no visual. Otra característica es su funcionamiento en modo isotérmico. Según *Fonseca et al.* (3) el 62.4 % de todos los artículos publicados han aplicado métodos sintéticos y el 13.4 % del total son no visuales con transición de fase. En el estudio anterior (2000-2004) de *Dohrn et al.* (49) era del 8.4 %, existiendo una tendencia creciente.

Richon y De Loos (47) ha establecido una clasificación diferente realizada en función de cómo se ha obtenido el equilibrio de fases, denominándolos métodos de circuito cerrado y abierto, este autor ha realizado esta clasificación para el equilibrio líquido-vapor. Estos a su vez los ha clasificado en dos subgrupos, los métodos sintéticos y analíticos. Dentro de los métodos de circuito cerrado están los estáticos y cuasi-estáticos, la mayor ventaja de estas técnicas es su simplicidad. El sistema estudiado se encierra en una celda

de medida y se espera hasta alcanzar el equilibrio normalmente mediante un sistema de agitación. El equilibrio se comprueba mediante la estabilidad de la presión o bien mediante la constancia de la composición de las fases en función del tiempo. Las medidas se realizan generalmente a través de isotermas ya que es más fácil reestablecer el equilibrio cambiando la presión que cambiando la temperatura debido al espesor de las celdas de equilibrio a alta presión.

3.2.1 Método analítico

En este método la determinación de la composición de las fases se realiza mediante análisis de las diferentes fases que coexisten en equilibrio. No es necesario conocer la composición inicial del experimento, únicamente la mezcla debe encontrarse bajo las condiciones de temperatura y presión deseadas, y separada en dos o más fases. La composición de las fases se analiza tomando una muestra de las fases a presión atmosférica o bien sin toma de muestras empleando métodos físico-químicos de análisis en el interior de la celda en equilibrio bajo presión.

Los métodos analíticos con muestreo pueden ser también clasificados en función de la variable termodinámica que permanece constante en el experimento, métodos isotérmicos, isobaros o los anteriores conjuntamente. El principal desafío de los métodos analíticos con muestreo es precisamente la toma de esa muestra que provoca una caída de presión y por tanto de las condiciones de equilibrio.

Los métodos analíticos sin muestreo pueden realizarse empleando técnicas físico-químicas en el interior de la celda de equilibrio bajo presión, estas técnicas pueden ser espectroscopia, gravimetría o microbalanza de cristal de cuarzo. Estas técnicas evitan los problemas relacionados con la toma de muestras de la celda a alta presión.

La principal ventaja de los métodos analíticos es que pueden ser usados para sistema de dos o más componentes sin complicaciones significativas.

Los datos experimentales de la literatura con los que se han comparado los resultados de las medidas en este trabajo de la mezcla $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ han sido obtenidos por métodos analíticos.

3.2.2 Método sintético

Los métodos sintéticos se basan en el principio básico de preparar la mezcla con una composición precisa y luego se observa el comportamiento de las fases en una celda en estado de equilibrio midiendo la presión y la temperatura. Con este método no es necesaria la toma de muestras. El problema del método analítico que es el análisis de las muestras es sustituido por el problema de sintetización de estas. Los métodos sintéticos pueden ser aplicados con o sin transición de fase.

En los métodos sintéticos con transición de fase, como es el caso del desarrollado en este trabajo de Tesis Doctoral, los valores de temperatura y presión son ajustados donde la mezcla es homogénea y existe una fase homogénea, a continuación el valor de la presión se modifica hasta que el comienzo de la formación de una nueva fase es observada. La composición de la primera fase es la conocida y la de nueva fase es desconocida. En cada experimento se obtiene un punto del diagrama pT o envolvente de fase. Dependiendo de cómo se detecta la transición de fase, estos métodos son subdivididos en visuales y no visuales.

En los métodos visuales la transición de fase es detectada por observación visual, como por ejemplo la presencia o no de un menisco o turbidez. Este método no es adecuado cuando las fases poseen un índice de refracción similar. El método sintético con transición de fase visual tiene un amplio rango de aplicaciones y de hecho es el método más empleado en el periodo

2005-2008 que ha sido investigado por Fonseca et al. (3) con el 36.4% del total, le sigue el método analítico con toma de muestras isotérmico con 19.7%.

En cuanto a los métodos sintéticos con transición de fase no visuales donde estaría clasificada la técnica desarrollada en este trabajo, son una alternativa a la observación visual. Para detectar la transición de fase son monitorizadas otras propiedades físicas como el cambio de la pendiente de la presión mediante la intersección de isócoras (56, 57), este es el método más habitual para la determinación de las condiciones de formación de hidratos. Aunque dentro de esta clasificación existen numerosas técnicas desarrolladas, *Ke et al.* (54) describen las técnicas más recientes que se detallan en el estado del arte en el presente capítulo.

3.3 Técnicas Experimentales de Medida de Propiedades Dieléctricas en Microondas

Medidas de la permitividad dieléctrica $\epsilon(p,T)$ en función de la presión y la temperatura han sido determinadas y relacionadas con propiedades termodinámicas (44).

El espectro electromagnético de las microondas comprende el rango de longitudes de onda desde 1 metro a 1 mm que corresponden con el rango de frecuencias de 300 MHz a 300 GHz. Tienen numerosas aplicaciones desde telecomunicaciones, radar, astronomía, pasando por aplicaciones de calentamiento hasta aplicaciones médicas, científicas e instrumentación (58). La cavidad cilíndrica resonante en microondas con un tubo de cuarzo en su eje se emplea para producir plasma (59).

El diseño y desarrollo de la cavidad resonante cilíndrica para la medida de datos de equilibrio de fases de este trabajo está inspirado en las técnicas de medida de propiedades dieléctricas en materiales en el rango de las microondas. En este apartado se hace una descripción de estas técnicas en concreto las resonantes y del método de perturbación para comprender el principio físico en que está basado el presente trabajo.

Por otra parte, las propiedades dieléctricas de los fluidos en microondas se pueden obtener por otros métodos no resonantes. En el caso de líquidos polares *Gregory y Clark* (43) han realizado una revisión de los diferentes métodos aplicados y de la importancia de las propiedades dieléctricas de líquidos polares. Los métodos no resonantes son: reflectometría, transmisión, celda de admitancia y dominio en el tiempo. Estos métodos se diferencian de los resonantes que las propiedades dieléctricas son obtenidas en un rango de frecuencias y en el método resonante en cavidades son obtenidas en frecuencias discretas. Los datos experimentales de constante dieléctrica sobre líquidos polares tienen gran importancia ya que revela la estructura y la interacción entre moléculas.

3.3.1 Cavidades resonantes en microondas

Una cavidad se puede considerar como un volumen cerrado mediante una superficie conductora y en cuyo interior se excita un campo electromagnético. La energía eléctrica y magnética es almacenada en el volumen de la cavidad. La conductividad finita de las paredes de la superficie provoca pérdidas de energía, así como las pérdidas dieléctricas de la materia que ocupe el volumen interno de la cavidad. El campo electromagnético dentro de la cavidad puede ser excitado o acoplado por un circuito externo mediante diferentes métodos. Dos tipos de modos resonantes tienen lugar en la cavidad cilíndrica, los modos transversales magnéticos (TM) con componente nula del campo

magnético en el eje z del cilindro y los modos transversales eléctricos (TE) con componente nula del campo eléctrico en el eje z de la cavidad cilíndrica. Los modos transversales magnéticos y eléctricos (TME) no son soportados.

Para realizar el análisis de los modos resonantes de una cavidad se considera la geometría homóloga de una sección de guíaonda de transmisión cortocircuitada. La frecuencia de resonancia de los posibles modos TE_{nmp} para una cavidad cilíndrica como la representada en la figura:

$$f_{nmp} = \frac{c_0}{2\pi\sqrt{\epsilon_r\mu_r}} \sqrt{\left(\frac{p'_{nm}}{a}\right)^2 + \left(\frac{p\pi}{l}\right)^2} \quad 3.1$$

$$n, m = 0, 1, 2 \dots \quad p = 1, 2, 3 \dots$$

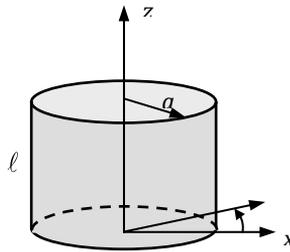


Figura 3.2 Geometría de la cavidad cilíndrica

Y para los modos TM_{nmp}

$$f_{nmp} = \frac{c_0}{2\pi\sqrt{\epsilon_r\mu_r}} \sqrt{\left(\frac{p_{nm}}{a}\right)^2 + \left(\frac{p\pi}{l}\right)^2} \quad 3.2$$

$$n, m = 1, 2, 3 \dots \quad p = 0, 1, 2 \dots$$

Dónde, p_{nm} y p'_{nm} son respectivamente los ceros de $J_n(x)$ y $J'_n(x)$, funciones de Bessel de 1ª especie y orden n y sus derivadas.

3.3.2 Método de perturbación en cavidades resonantes

El tratamiento analítico de las cavidades es bastante complejo y una alternativa es el método de perturbación. Para demostrar cualitativamente el principio de funcionamiento de la cavidad cilíndrica resonante para la determinación de las transiciones de fases se pueden emplear el método de perturbación en cavidades resonantes ampliamente aplicados al estudio de propiedades electromagnéticas de materiales, la permitividad dieléctrica y la permeabilidad magnética es calculada a partir a partir de los cambios de la frecuencia de resonancia y el factor de calidad de la cavidad resonante en vacío y cuando contiene la muestra del material objeto de medida. *Birnbaum y Franeu* (60) desarrollaron por primera vez en 1949 el método de perturbación en cavidades resonantes para la medida de constante dieléctrica en sólidos y líquidos. Un sistema electromagnético, en nuestro caso una cavidad resonante cilíndrica con el tubo de zafiro o de cuarzo y la muestra de fluido en su interior, puede ser definido por una serie de parámetros, como las dimensiones, la conductividad de las paredes, la permitividad dieléctrica y la permeabilidad magnética del medio ocupado en el espacio de la cavidad.

Las transiciones de una fase líquida a dos fases líquido-vapor (punto de burbuja) y de una fase vapor a dos fases líquido-vapor (punto de rocío) se pueden considerar perturbaciones del medio dieléctrico ya que la permitividad dieléctrica de la fase líquida y la fase vapor puede diferir notablemente.

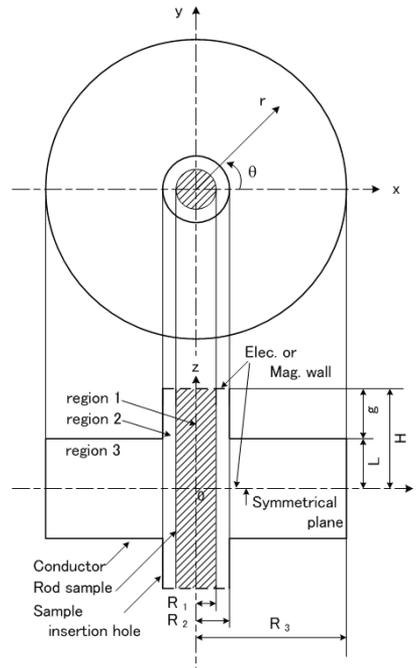
Las ecuaciones 3.3 y 3.4 representan las fundamentales del método de perturbación en cavidades resonantes para la medida de la constante dieléctrica compleja.

$$\frac{f_2 - f_1}{f_2} = A(\varepsilon'_r - 1) \frac{V_s}{V_c} \quad 3.3$$

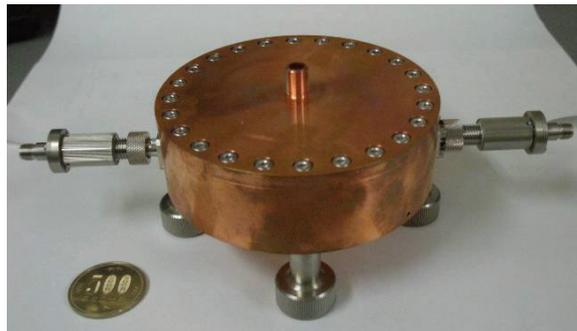
$$\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1} = B\varepsilon''_r \frac{V_s}{V_c} \quad 3.4$$

3.4 Cavidades Resonantes Cilíndricas para la Medida de Constante Dieléctrica

Numerosos investigadores en el campo de la medida de propiedades dieléctricas y magnéticas de materiales, en concreto fluidos, han empleado cavidades resonantes cilíndricas. El método de perturbación ha sido el comúnmente utilizado con diferentes modificaciones. Algunos de ellos han medido permitividad dieléctrica de líquidos, *Kawabata H. et al.* (61) miden con precisión constante dieléctrica compleja de mezclas como etanol-agua y leche, esta última en función del contenido de grasa que tiene. La muestra de líquido se aloja en un tubo de PTFE situado en el eje de la cavidad cilíndrica fabricada en cobre usando el modo TM_{010} y aplicando el método de análisis *Ritz-Galerkin*. En la figura 3.2 se muestra un plano y una foto de la cavidad resonante cilíndrica.



(a)



(b)

Figura 3.3 Cavity resonante cilíndrica de Kawabata H. et al. (61). Plano (a) y fotografía del conjunto (b).

Kanpan et al. (62) han desarrollado una cavity cilíndrica fabricada en aluminio (figura 3.4) y al igual que la anterior utiliza el modo TM_{010} con un tubo de PTFE, proponiendo para el análisis de los datos el método de análisis

de campo que se apoya en la simulación de la cavidad mediante el software comercial CST. Las muestras empleadas son sustancias puras como etanol, metanol y agua.



Figura 3.4 Cavidad resonante cilíndrica de Kanpan et al. (62).

Kapilevich et al. (63) han empleado una cavidad cilíndrica en microondas con un tubo en el eje al igual que los autores anteriores, la cavidad está diseñada para trabajar en el modo TM_{010} a 3 GHz y el objetivo es medir constante dieléctrica compleja de líquidos biológicos con pérdidas dieléctricas.

En el caso de fluidos gaseosos *Ewing y Royal* (64) han desarrollado una cavidad cilíndrica en microondas para medir permitividad relativa en gases. En este caso la muestra de gas ocupa toda la cavidad con un volumen de 5.7 cm³ y han desarrollado un modelo teórico para determinar analíticamente la permitividad dieléctrica del nitrógeno a T=300 K a partir de los valores de resonancia de los modos no degenerados TM_{010} y TM_{011} , y el modo doble degenerado de más baja frecuencia TM_{110} .

3.5 Estado del Arte

En este apartado se pretende dar una visión del estado del arte en relación a las técnicas experimentales que se han centrado en la medida de equilibrio de fases empleando métodos basados en el cambio de constante dieléctrica con capacitores y con métodos basados en cavidades resonantes en el espectro de las microondas.

3.5.1 Técnicas basadas en capacitores

En la literatura se ha encontrado trabajos de técnicas experimentales de determinación de equilibrio de fases basadas en el cambio de constante dieléctrica de un fluido en el interior de un capacitor.

Goodwin y Moldover (65) determinan la envolvente de fase y la densidad de mezcla binarias $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ en el entorno de la región crítica a partir de las medidas de la constante dieléctrica y con la relación *Clausius-Mossotti*. Han empleado un capacitor coaxial cilíndrico desarrollado por *Younglove y Straty* (66) operando a 1 KHz y una cavidad re-entrante desarrollada en anteriores trabajos.

Numerosos fenómenos físicos complican la medida de la impedancia de los capacitores rellenos con un fluido: la deformación de los capacitores bajo presión, la divergencia del coeficiente térmico de expansión cerca del punto crítico, la evolución de las burbujas o gotas de rocío, y los efectos de partículas cargadas (44).

3.5.2 Técnicas basadas en cavidades resonantes

Cabe destacar que solo se han encontrado tres desarrollos en el que diferentes autores han realizados medidas de equilibrio de fases basadas en

cavidades resonantes en microondas, las investigaciones se han venido desarrollando esporádicamente desde la década de los 80.

- Cavity resonante cilíndrica con guía evanescente.
- Cavity resonante reentrante.
- Cavity resonante cuasi-esférica.

La primera vez que se desarrolla una técnica basada en microondas fue en 1985 por *Rogers et al.* (67) para medir las transiciones de fase de mezclas corrosivas de hidrocarburos con cantidades significativas de H_2S hasta una presión de 170 MPa y una temperatura de 588 K. En este caso la cavity resonante no contiene la muestra si no que existe una celda de medida acoplada mediante una guía-onda evanescente y separada por un cristal de zafiro que soporta la presión de la celda por el cual se transmiten las microondas. Emplea el método sintético isocoro para detectar transiciones de fase.

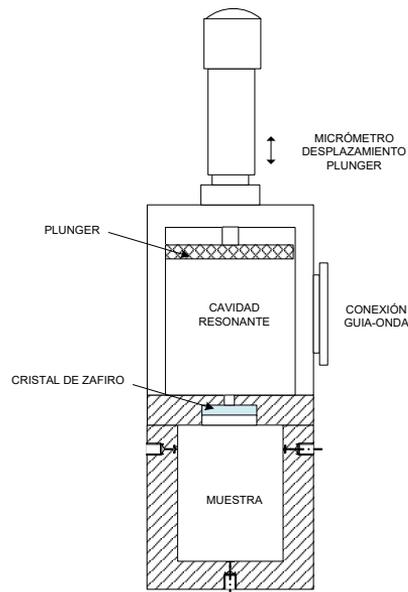


Figura 3.5 Cavity resonante cilíndrica con guía evanescente (68).

En 1989 *Fogh y Rasmussen* (68) desarrolla un equipo basado en los principios descritos por *Rogers et al.* (67). Desarrolla un equipo automático para la determinación experimental de puntos de rocío y burbuja de fluidos que contienen las reservas petrolíferas bajo sus condiciones en el rango de 5-50 MPa y 293.15-473.15 K. La celda de equilibrio está fabricada en acero inoxidable y forma parte de un circuito de microondas formado por dos cavidades resonantes separadas por un disco de zafiro, una de ellas incorpora un pistón que varía el volumen de la cavidad, la otra cavidad contiene la muestra de fluido a alta presión. Un diodo detector *Schottky* monitoriza la potencia de las microondas en la banda X (8-12 GHz) transmitida por la fuente a través de la cavidad.

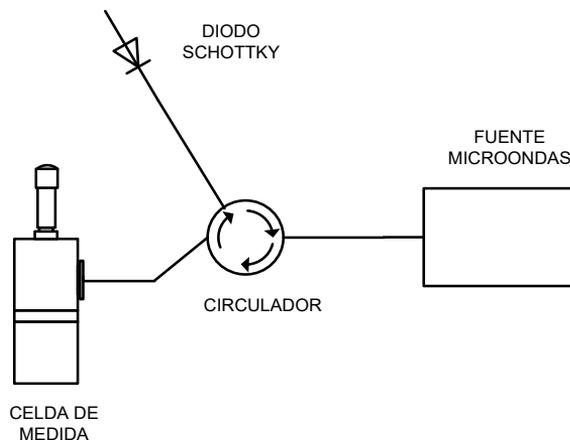


Figura 3.6 Diagrama cavidad resonante cilíndrica con guía evanescente (68).

También en 1989 *Frørup et al.* (69) con el equipo empleado por *Fogh y Rasmussen* (68) miden basándose en el factor de calidad de la cavidad en microondas, en concreto determinan la envolvente de fase de las mezclas binarias etano-octano y etano-heptano.

Goodwin et al. (70), en 1996 construyen una cavidad resonante re-entrante, este tipo de cavidades están formadas a partir de una línea de transmisión

coaxial cortocircuitada en los extremos y con una discontinuidad “gap” en el conductor interior situada en un extremo. Este tipo de resonadores admite tratamiento matemático en términos de circuitos aunque sea de forma aproximada. La cavidad re-entrante de la figura 3.7 opera como un circuito (71) RLC resonante en torno a la frecuencia de 375 MHz.

Goodwin y Moldover (65) determinan a envoltente de fase y la densidad de mezcla binarias $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ en el entorno de la región crítica a partir de las medidas de la constante dieléctrica y la relación *Clausius-Mossotti*. Emplean la cavidad re-entrante y un capacitor coaxial cilíndrico indicado anteriormente.

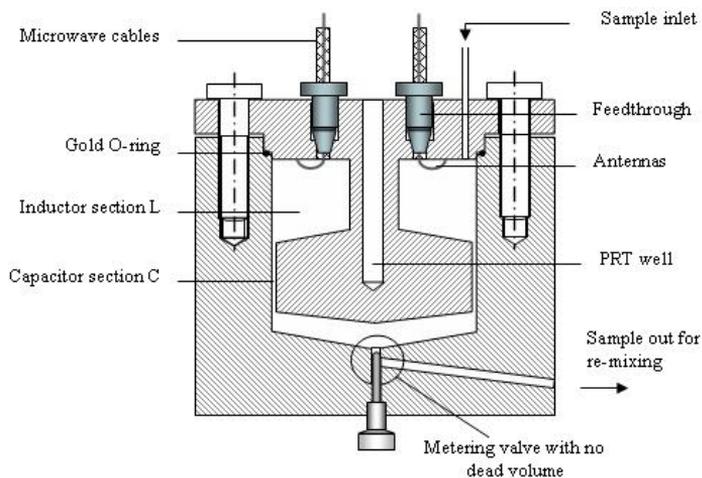


Figura 3.7 Cavidad resonante reentrante (72).

Posteriormente en base al resonador re-entrante *May et al.* (73, 74, 75) optimizan la cavidad re-entrante desarrollada por *Goodwin et al.* (70) para medir pequeñas cantidades de líquidos condensados de mezclas de gas natural. En estos casos el resonador no solo es capaz de determinar los cambios de fase; calibrando con argón y CO_2 para determinar la constante dieléctrica es capaz de inferir propiedades volumétricas de las mezclas objeto de estudio. Emplean 3 modos resonantes de la cavidad. Por otra parte la

cavidad reentrante resonante da lugar a una patente denominada “*Microwave measurement of phase equilibria*” con referencia WO 2002001211 A1 (76).

En 2006 la cavidad reentrante resonante es empleada por *Huang et al.* (77) como estándar de referencia para la medida de humedad en el aire obteniendo muy buenos resultados. También *Kandil et al.* (72) determina la curva de rocío en la zona de condensación retrógrada de la mezcla binaria $(0.4026)\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$. En otro trabajo posterior *Kandil et al.* (78) determinan con la misma técnica la constante dieléctrica, densidad y volúmenes de la región de dos fases, líquido y vapor, de la misma mezcla binaria.

Recientemente en 2012 *Underwood et al.* (79) utilizan un resonador cuasi-esférico como higrómetro de punto de rocío, la aparición de la fase líquida es determinado por el cambio brusco de un determinado modo resonante y el espesor de la fase líquida también puede ser determinado mediante la relación de un triplete de modos resonantes. Dos fotos de la cavidad se muestran en la figura 3.8.

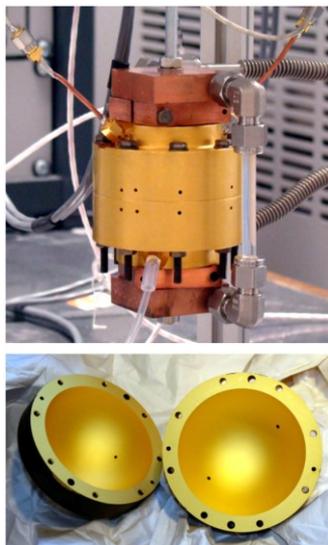


Figura 3.8 Cavidad resonante cuasi-esférica (79).

En este último trabajo se concluye que el resonador cuasi-esférico en microondas para la detección del punto de rocío del agua en mezclas gaseosas presente numerosas ventajas frente a las técnicas de medida ópticas convencionales, ya que puede determinar el contenido de agua sin llegar a las condiciones de saturación mediante la medida de la constante dieléctrica o directamente medir el punto de rocío. También se destaca como posible alternativa a la geometría del resonador empleado el uso de cavidades resonantes cilíndricas que como ventaja principal está el coste de fabricación más reducido.

3.5.3 Técnicas basadas en el método sintético con transición de fase no visuales

El trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral se engloba en el método sintético con transición de fase no visual. La característica de no visual es una alternativa a los métodos clasificados anteriormente donde la detección de fase se realiza por inspección visual. Aunque existen numerosas técnicas desarrolladas englobadas dentro de esta clasificación el más frecuente es el que emplea el cambio de pendiente que sucede cuando las isócoras interseccionan con la envolvente de fase. *Ke et al.* (54) destacan las más recientes que se han desarrollado para determinar transiciones de fase de mezclas a alta presión con CO₂ supercrítico con aplicación a la química verde. Algunos de estos métodos se resumen a continuación.

Método acústico. Con este método es posible determinar el punto crítico de mezclas de fluidos midiendo la velocidad del sonido en las proximidades del punto crítico.

Sensor de cuarzo en modo cizalladura. Se trata de una fina placa de cristal de cuarzo con dos electrodos en sus caras. Las propiedades eléctricas de este

sensor en acoplamiento acústico varían con las propiedades del fluido en contacto con él (80).

Reflectómetro de fibra óptica. Se basa en la diferencia de los índices de refracción de las fases coexistentes (81).

Capítulo

4

*Método
Experimental*

4.1 Introducción

La técnica experimental que se ha desarrollado en este trabajo con todos los detalles técnicos y especificaciones de los equipos de la que forman parte, así como el principio de funcionamiento se describe en el presente capítulo. La cavidad cilíndrica resonante en microondas que ha constituido la celda de medida y que ha sido el elemento principal e innovador de la técnica se describe en el apartado 4.4. En capítulos anteriores se ha desarrollado el marco teórico de las cavidades resonantes en microondas con el método de perturbación y las aplicaciones en las técnicas experimentales de medida de la constante dieléctrica de fluidos, en este capítulo se aplicado para demostrar cualitativamente el principio de funcionamiento de la celda de medida. El instrumento fundamental de esta técnica es el Analizador de Redes Vectorial (VNA) en microondas que merece especial atención y ha sido el elemento de la técnica más costoso y que junto la cavidad cilíndrica resonante ha formado la parte fundamental del sistema de detección de transiciones de fase y por tanto de la determinación del equilibrio de fases. Se especifican también todos los equipos auxiliares que han formado parte del conjunto de la técnica experimental. El software de control y adquisición de datos, así como los programas que se han desarrollado, el método de ajuste de los datos experimentales para obtener la frecuencia de resonancia y factor de calidad del resonador que se ha aplicado también se describen.

4.2 Descripción de la Técnica Experimental

Dentro de la clasificación de las técnicas experimentales de equilibrio de fases a alta presión que se ha desarrollado en el capítulo 3 realizada por *Peper et al.* (55), la que se ha propuesto en el presente trabajo se engloba dentro del

método sintético con detección de cambio de fase no visual, aunque el principio de funcionamiento se podría relacionar con las técnicas visuales que se basan en el cambio del índice de refracción y que como se ha indicado en el capítulo 2 está relacionado con la constante dieléctrica. El modo de funcionamiento ha sido isoterma aunque la técnica podría trabajar también en modo isobárico. La transición de fase se ha conseguido modificando la presión de la muestra muy lentamente hasta detectar el punto de rocío o burbuja. En la siguiente figura 4.1 se muestra el diagrama de la técnica desarrollada para la determinación experimental de datos de equilibrio de fases con todos los componentes que lo integran.

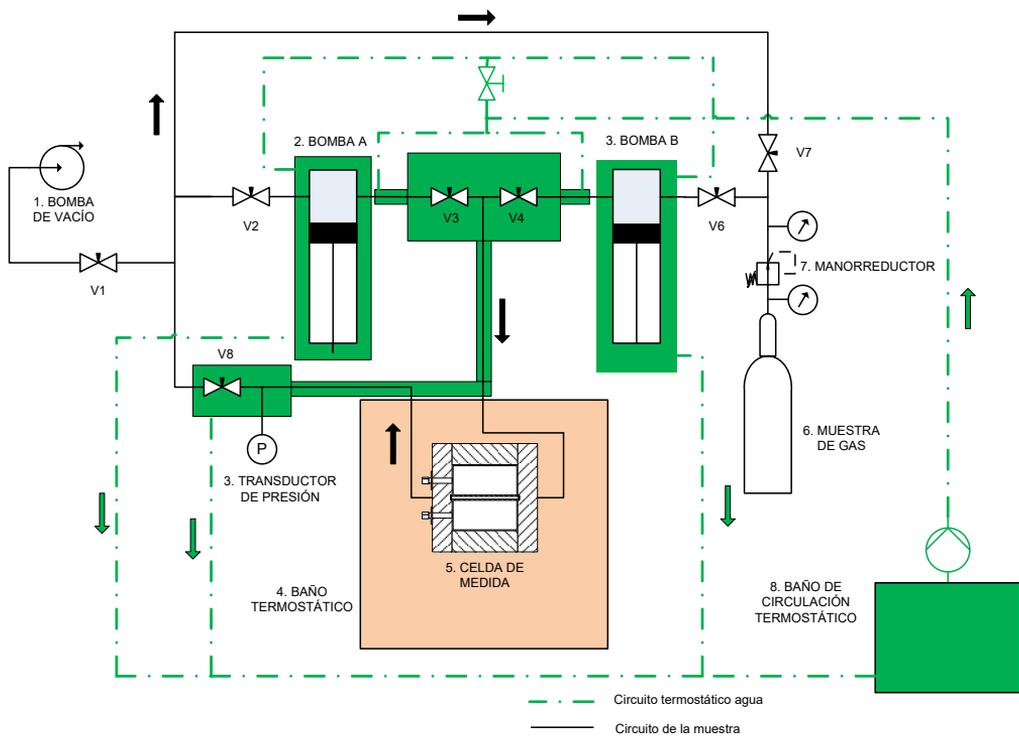


Figura 4.1 Diagrama de la técnica experimental.

La bomba de vacío rotativa Oerlikon TRIVAC D8B [1] ha realizado la evacuación y limpieza del circuito que contiene la muestra de medida, un vacuómetro Leybold Vakuum Thermovac TTR 81 S con un indicador Display One ha medido el nivel de vacío, se ha dispuesto una trampa fría de nitrógeno líquido para condensar los vapores del circuito y evitar que pasen por la bomba de vacío. La función de la válvula de aguja HiP [V1] ha sido aislar el circuito de la muestra de la línea de vacío.

Las bombas A y B [2, 3] ha sido de tipo jeringa ISCO modelo 260 D controladas por el equipo *Pump-Controller* de la misma marca, con modo de funcionamiento a caudal constante o a presión constante, con un rango de flujo de 1 $\mu\text{l}/\text{min}$ a 90 ml/min a una presión máxima de 51.7 MPa. La bomba B [3] se ha encargado de realizar las rampas de presión con desplazamiento positivo o negativo en los ensayos experimentales. Estas bombas se han termostatizado al igual que la tubería que contiene la muestra con un circuito de agua representado en color verde. Las bombas A y B funcionando con desplazamiento inverso han sido empleadas para mezclar la muestra cada vez que se ha realizado un ensayo experimental de medida y se ha conseguido que la mezcla de la muestra se haya homogeneizado para el próximo ensayo experimental.

La celda de medida [5] se ha sumergido en un baño termostático HART SCIENTIFIC 7340 [4] de alta precisión con una homogeneidad de 6mK y una estabilidad de 5 mK. Este baño termostático posee un rango de funcionamiento de 233.15 K a 423.15 K. El fluido termostático empleado ha sido etanol para poder trabajar a bajas temperaturas donde se han llevado a cabo los ensayos experimentales. La muestra de fluido objeto de medida se ha confinado en el interior de un tubo de material dieléctrico que se ha centrado en el eje de la cavidad cilíndrica resonante que forma parte de la celda de medida [5]. La muestra de gas [6] se ha almacenado en una botella a presión conectada al circuito mediante un manorreductor [7] para poder regular la

presión de llenado. El circuito de la técnica se ha realizado con tubo de 1/16" de acero inoxidable 316 SS de HiP, las válvulas también han sido suministradas por el mismo fabricante (ref. 15-11AF1) de tipo aguja y su presión nominal es de 15.000 psi (103.4 MPa), y el resto de los acoplamientos del circuito han sido suministrados HiP y HAM-LET.

En la foto de la figura 4.2 se expone el conjunto de la técnica experimental con las bombas [2, 3] tipo jeringa, dispuestas verticalmente a los laterales del baño HART SCIENTIFIC [4].



Figura 4.2 Foto de conjunto de la técnica experimental.

Para evitar las oscilaciones de la temperatura ambiente no afecten a la presión del circuito de medida, en el diagrama de la figura 4.1 se observa un circuito auxiliar de agua en color verde cuya función ha sido termostatar los elementos de la técnica que contienen muestra de fluido que no se han sumergido en el baño HART SCIENTIFIC [4]. Para ello se ha dispuesto un baño termostático JULABO F25 [8] con circulador que ha termostatizado las bombas A y B [2, 3], así como los tubos y válvulas del circuito de medida. En el caso de los tubos se han encamisado con tubería de silicona por la que circula agua y las válvulas se han instalado dentro de unas cajas de aluminio estancas por las que también ha circulado agua. En la foto de la figura 4.3 se muestran los detalles con el transductor de presión DRUCK PDCR 911-1756 [3] aislado térmicamente para evitar variaciones en la temperatura ambiente, también se observa una de las cajas de aluminio que contiene la válvula V8 con el tubo de silicona por el que circula agua y el tubo en su interior.



Figura 4.3 Foto de detalle de la termostatización del circuito de medida y aislamiento del sensor de presión.

4.3 Medida de la Temperatura y la Presión

La determinación de la temperatura y la presión es fundamental, ya que son estas variables intensivas las que van a definir el equilibrio junto a las composiciones molares de los componentes de las mezclas que ya vienen sintetizadas en las botellas suministradas. Es importante señalar que para obtener datos experimentales precisos y fiables la condición preliminar es que la metrología ha de ser de gran calidad. La elección de instrumentos de medida, en este caso de temperatura y presión, que proporcionen suficiente precisión han de estar acompañados de una adecuada calibración. El grupo de Investigación TERMOCAL dispone para ello de un Laboratorio de Calibración acreditado por ENAC en las magnitudes de presión y temperatura. En la figura 4.4 se muestra una del termómetro de precisión empleado de la marca ASL modelo F100 con dos canales de medida, una resolución de 0.001 K y una exactitud del indicador de ± 0.02 K suministrada por el fabricante. También presenta los datos de las termorresistencias en ohmios y admite los parámetros de la ITS-90.



Figura 4.4 Termómetro ASL F100.

El termómetro tiene conectadas dos termorresistencias de platino Pt100 clase B con referencia 611-7867 de RS-Amidata, montadas en vainas de acero inoxidable. Las termorresistencias se han fabricado con cables de platino puro enrollados en espiral y colocados en orificios axiales en una varilla de alúmina de gran pureza. La libertad de movimiento del cable de platino proporciona una buena estabilidad a largo plazo de las termorresistencias.

El conjunto del termómetro, F100 y termorresistencias Pt100 se han calibrado en la escala ITS-90 siguiendo el procedimiento PT/TERMOCAL/02 empleando como punto fijo el punto triple del agua y termómetros patrón con termorresistencias Pt25. Se han obtenido una incertidumbre con factor de cobertura $k=2$ de ± 0.03 K en el rango de 233.15 K a 338.15 K.

El instrumento de presión mostrado en la figura 4.5 ha estado formado por indicador multifunción Druck DPI 145 con un transductor externo de presión absoluta PDCR 911-1756 y con un fondo de escala de 70 MPa. El transductor de presión ha sido tipo piezoresistivo y el conjunto del instrumento ha sido calibrado en el Laboratorio TERMOCAL en el rango de 0 a 10 MPa con el procedimiento PP/TERMOCAL/02 en presión. Se ha obteniendo una incertidumbre asignada ($k=2$) en el rango calibrado de ± 0.0073 MPa.



Figura 4.5 Indicador de presión DRUCK DPI 145.

4.4 Celda de Medida

El elemento fundamental de la celda de medida [5] ha sido la cavidad cilíndrica resonante en el rango de la microondas. La cavidad se ha fabricado con un diámetro interior de 50 mm y una longitud también de 50 mm, en la figura 4.6 se ha representado una sección del plano de conjunto de la cavidad resonante cilíndrica que se ha realizado en latón por su facilidad de mecanizado y no muy baja conductividad eléctrica. La celda ha sido mecanizada por Tecnologías SERVINCAL, S.L.L. La superficie de la cavidad se ha pulido todo lo posible, un buen acabado superficial mejora el factor de calidad de los modos resonantes ya que la conducción eléctrica a altas frecuencias se produce en la superficie. El tubo que contiene la muestra, con un diámetro interior de 2 mm y un diámetro exterior de 4 mm, se ha dispuesto coaxialmente en la cavidad cilíndrica y en los extremos se han sellado con juntas planas de PTFE para realizar la estanqueidad y mantener la presión en el interior del tubo. El volumen de muestra que contiene el tubo ha sido de aproximadamente 0.53 cm^3 y del resto de la cavidad de 98.17 cm^3 .

La cavidad cilíndrica se ha delimitado por tres piezas, un cuerpo central y dos tapas que se han montado mediante ocho tornillos allen M6 de acero inoxidable cada una. En la figura 4.7 se muestra una vista lateral del plano de conjunto de la celda de medida.

Dos juntas tóricas han sellado las tapas con el cuerpo central y para un buen ajuste en el montaje se han dispuesto unos pasadores cilíndricos. En la foto de la figura 4.8 se observa el interior de la cavidad con el tubo de zafiro sin la tapa que contiene los acoplamientos eléctricos que se observa posteriormente en la foto de la figura 4.9.

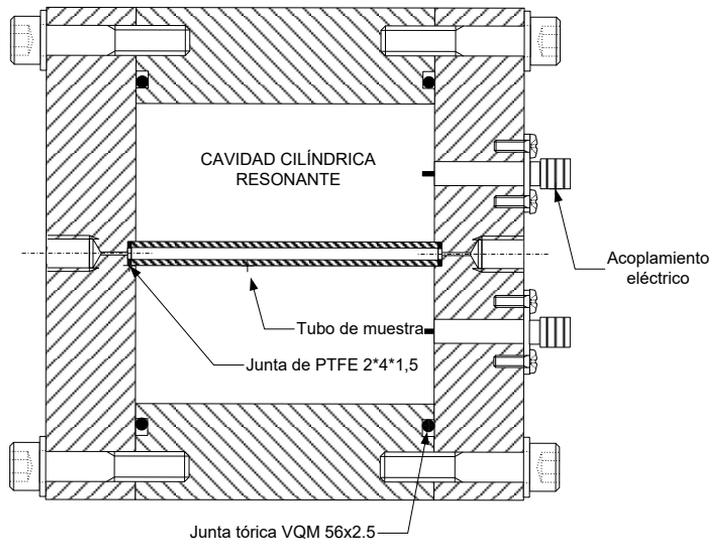


Figura 4.6 Sección del plano de conjunto de la cavidad resonante cilíndrica.

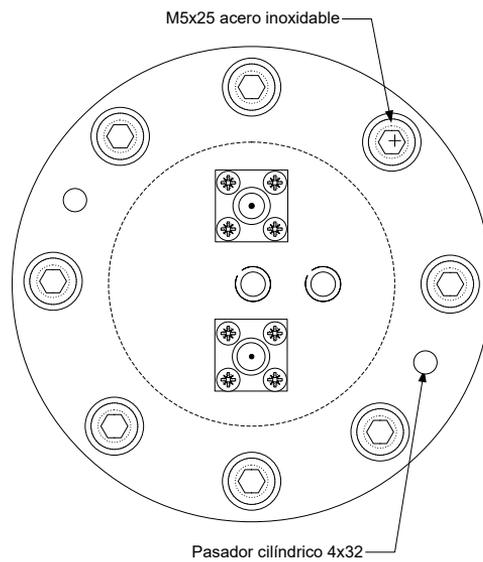


Figura 4.7 Vista lateral del plano de conjunto de la cavidad resonante cilíndrica.



Figura 4.8 Foto del interior de la cavidad resonante cilíndrica con un tubo de muestra de zafiro.



Figura 4.9 Foto de la tapa de la cavidad resonante cilíndrica que contiene los acoplamientos eléctricos.

La tapa de la figura 4.9 contiene un orificio para la posibilidad de realizar el vacío en el interior de la cavidad. La muestra ha fluido a través del tubo mediante dos orificios en el eje de las tapas y estos se han conectado a la tubería mediante acoplamientos roscados a las tapas.

El montaje se ha realizado posicionando el tubo de la muestra en el eje con una de las tapas montadas y se han empleado agujas insertadas por los orificios para su centrado a la vez que se ha montado la otra tapa. Para evitar que se expanda la junta de PTFE hacia el interior se han colocado unos pequeños tubos capilares de 2 mm de diámetro y con una longitud de 4 mm. Se han apretado los tornillos allen de la segunda tapa con el objetivo comprimir las juntas de PTFE para que se expandieran y realizaran la estanqueidad.

Se han empleado dos tipos materiales dieléctricos para el tubo que contiene la muestra: el zafiro y el cuarzo. Las medidas experimentales de CO₂ y mezclas de CO₂-CH₄ se han llevado a cabo con el tubo de zafiro, y las de biogás sintético y real con el tubo de cuarzo. El tubo de zafiro ha sido suministrado por Saint-Gobain Crystals y el tubo de cuarzo fundido ha sido suministrado por E.Vila Projects & Supplies S.L. El zafiro presenta más resistencia mecánica para soportar altas presiones que el cuarzo fundido, pero a pesar de esto el tubo de cuarzo ha soportado presiones de hasta 14 MPa, presión suficiente para las medidas llevadas a cabo en este trabajo. En cuanto a la conductividad térmica el zafiro presenta un valor de aproximadamente 27 veces la del cuarzo fundido. En la tabla 4.1 se muestra las características de ambos materiales. En cuanto a las propiedades dieléctricas de estos materiales son anisótropos y tiene muy bajas las pérdidas dieléctricas. Se presentan las propiedades dieléctricas (82) en dirección del eje que son las que más van a afectar al modo resonante TM₀₁₀ que se ha empleado, la constante dieléctrica es mayor en el zafiro al igual que las pérdidas dieléctricas.

Tabla 4.1 Características del zafiro y el cuarzo (82).

	ϵ	$tg\delta$	Conductividad térmica /(W · m ⁻¹ K ⁻¹)	Módulo tracción /GPa	Resistencia compresión /MPa	Densidad /g cm ³
zafiro	11.58 (10 GHz)	2.0E-5 (10 GHz)	35-40	350-390	2100	3.985
cuarzo	4.443 (9.3 GHz)	1.3E-5 (9.3 GHz)	1.46	72-74	1100	2.2

En el caso del formato del tubo que se ha empleado con un diámetro externo de 4 mm y un espesor de 1 mm se aplica la ecuación de *Barlow* (83) y se ha obtenido la presión teórica máxima que soportan.

$$p_{m\acute{a}x.} = \frac{2 s e}{d} \tag{4.1}$$

Para el tubo de cuarzo se ha obtenido un valor de presión máxima teórica de rotura de 24 MPa y para el tubo de zafiro de 200 MPa.

Una cavidad resonante en microondas siempre es acoplada a un circuito externo. A través del acoplamiento una fuente externa proporciona energía al resonador y este procedimiento es denominado habitualmente excitación. El resonador a su vez proporciona energía a una carga externa a través del acoplamiento. Necesita dos puertos de acoplamiento ya que trabaja en transmisión. Los dispositivos de acoplamiento se pueden clasificar en tres categorías: acoplamiento eléctrico, acoplamiento magnético y acoplamiento mixto. En el acoplamiento eléctrico, un dipolo eléctrico, normalmente una sonda realizada por el conductor central de una línea coaxial es insertada en la cavidad en el lugar de máximo campo eléctrico. En el acoplamiento magnético, un dipolo magnético, normalmente un lazo realizado con el

conductor central de una línea coaxial a menudo colocado en el lugar de máximo campo magnético. Un típico ejemplo de acoplamiento mixto es el acoplamiento a través de un iris entre la cavidad y una guía-onda metálica (58).

El dispositivo de acoplamiento de la cavidad que se ha elegido en este trabajo es el eléctrico. El acoplamiento ha sido el encargado de transferir la energía de las microondas desde el VNA a la cavidad y de esta al VNA, como se ha empleado el método de transmisión se han utilizado dos dispositivos que son iguales, se trata de dos sondas de acoplamiento eléctrico con conectores SMA de Tyco Electronics (ref. 1-1478967-0) que trabajan hasta 18GHz. El acoplamiento eléctrico es como una prolongación del conductor central de un cable coaxial según se ve en la figura 4.10.

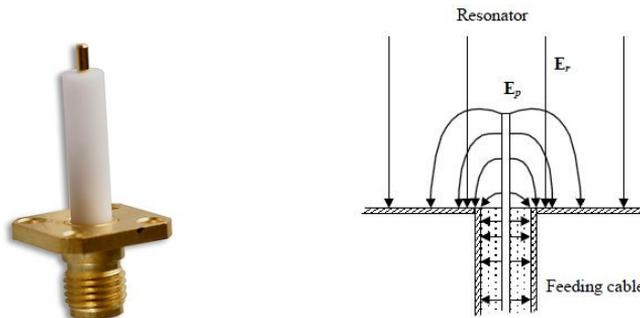


Figura 4.10 Fotografía y campo eléctrico del acoplamiento eléctrico.

La longitud del acoplamiento eléctrico o sonda es pequeño comparada con la longitud de onda de las frecuencias resonantes y la impedancia de entrada es casi equivalente a un circuito abierto. La corriente en la sonda es pequeña, pero el voltaje crea un campo eléctrico entre la sonda y la pared adyacente del resonador. El campo eléctrico irradia energía en el interior del resonador como una pequeña antena monopolar. El momento dipolar es aproximadamente proporcional al cuadrado de la longitud de la sonda, pero también depende del espesor de la sonda, el diámetro del conductor externo y

la permitividad del aislamiento. La sonda acopla el campo eléctrico que es perpendicular a la pared de la localización de la sonda. El acoplamiento es más fuerte en aquellos modos resonantes donde la máxima intensidad de campo eléctrico es cercana a la situación de la sonda.

En la conexión entre los acoplamientos de la cavidad y el VNA se han empleado dos tipos de cables, el GoldPt SMA plg-r/a plg RG316 cable de 25 cm que va situado dentro del baño termostático HART SCIENTIFIC. El acoplamiento y este primer cable están protegidos para no estar en contacto con el fluido termostático, ya que este se puede infiltrar en el dieléctrico del cable. En la foto de la figura 4.9 se muestran los cables y acoplamientos. Los conectores empleados han sido del tipo SMA, la conexión con el VNA ha sido mediante un conector hembra de precisión de 3.5 mm, ambos compatibles, el conector SMA emplea teflón como dieléctrico y el de 3.5 mm emplea aire. Para el montaje de los conectores se ha utilizado una llave dinamométrica específica de $0.90 \text{ N} \cdot \text{m}$.



Figura 4.11 Detalle de la protección del acoplamiento y cable.

Se ha realizado una caracterización de la cavidad resonante cilíndrica en el dominio de la frecuencia a una temperatura de 297.15 K con una potencia 1

mW (0 dBm) para determinar la frecuencia, factor de calidad y módulo de coeficiente complejo de transmisión $|S_{21}|$ de los modos resonantes experimentales que tienen lugar en la cavidad y se ha comparado con la frecuencia teórica de la cavidad si fuese ideal. Los resultados se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Modos resonantes encontrados en la cavidad cilíndrica.

<i>Modos</i>	<i>Teóricos</i>	<i>Experimentales con cavidad vacía</i>			<i>Experimentales con tubo zafiro</i>		
	f/GHz	f/GHz	Q	$ S_{21} _{\text{máx}} \cdot 10^{-3}$	f/GHz	Q	$ S_{21} _{\text{máx}} \cdot 10^{-3}$
<i>TM₀₁₀</i>	4.590	4.595	1650	212	4.234	994	101
<i>TM₀₁₁</i>	5.482	5.494	1145	311	5.502	1219	198
<i>TM₁₁₀</i>	7.320	7.291	1072	318	7.279	939	225
<i>TM₀₁₂</i>	7.551	7.556	1889	282	7.337	2188	220
<i>TM₁₁₁</i>	7.904	7.877	583	479	7.845	494	473
<i>TM₁₁₂</i>	9.457	9.430	338	467	9.325	349	235
<i>TM₀₁₃</i>	10.097	10.096	990	326	9.926	2107	161
<i>TM₀₂₀</i>	10.535	10.531	3335	136	10.568	1320	244
<i>TM₀₂₁</i>	10.954	10.960	1826	171			
<i>TM₁₁₃</i>	11.592	11.560	722	414	11.456	577	406
<i>TM₀₂₂</i>	12.122	12.150	759	441	12.147	508	425
<i>TM₀₁₄</i>	12.840	12.836	1604	288	12.168	2590	239

En la mayoría de los modos, la frecuencia de resonancia y factor de calidad han disminuido al insertar el tubo de muestra de zafiro en la cavidad.

En las figuras 4.12 y 4.13 se muestran dos barridos del espectro en frecuencias entre 4 GHz y 13.5 GHz, que se han llevado a cabo en diferentes condiciones de temperatura (243.15 K y 298.15 K) y manteniendo la presión en 1 MPa con una muestra de biogás bruto cuyas medidas de equilibrio de fases se presenta en el capítulo 7. El primer modo resonante de más baja frecuencia encontrado es el TM_{010} . Se destaca que a temperaturas más bajas los valores del módulo del parámetro de dispersión en transmisión $|S_{21}|$ han sido mucho mayores, al igual sucede con los factores de calidad de las resonancias debido fundamentalmente a la conductividad de las paredes de la cavidad que es mayor a bajas temperaturas.

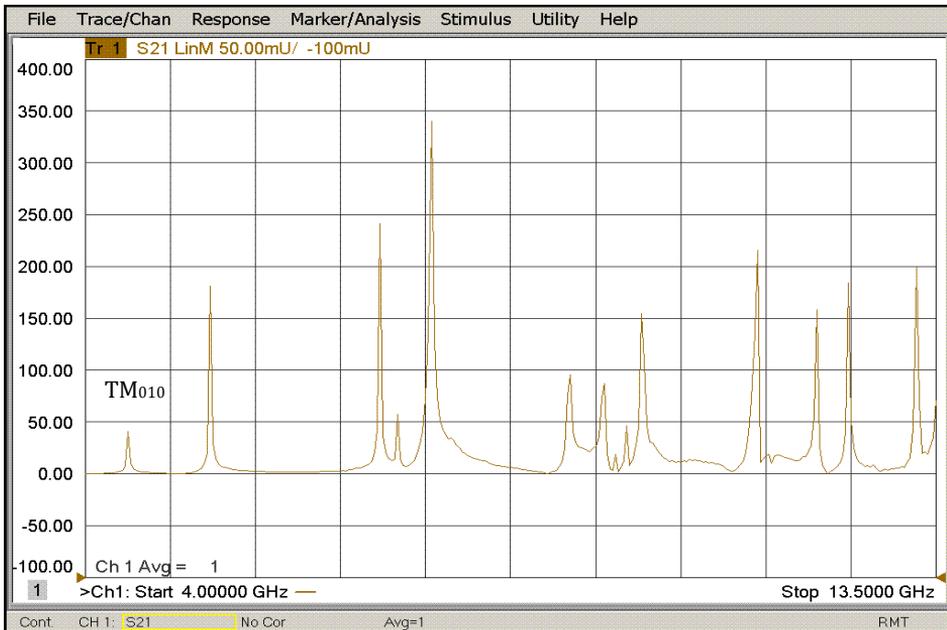


Figura 4.12 Espectro en frecuencia de la cavidad resonante con biogás bruto a $T=243.15\text{ K}$ y $p=1\text{ MPa}$.

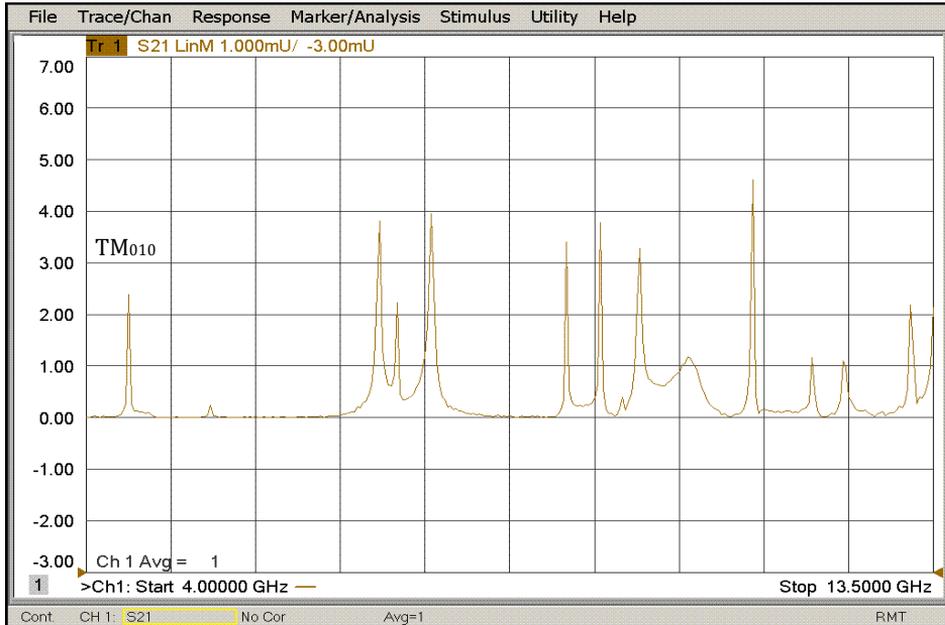


Figura 4.13 Espectro en frecuencia de la cavidad resonante con biogás bruto a $T=298.15$ K y $p=1$ MPa.

4.4.1 Modo resonante TM_{010}

El modo resonante TM_{010} de la cavidad cilíndrica es el que se ha empleado para realizar las medidas experimentales, el cero de la ecuación de Bessel es $p_{01}=2.405$ por lo que la frecuencia viene determinada por la ecuación 4.2 que va depender únicamente del radio de la cavidad, las propiedades electromagnéticas del medio y la velocidad de la luz en el vacío.

$$f_{010} = \frac{c_0}{2\pi\sqrt{\epsilon_r\mu_r}} \left(\frac{2.405}{a} \right) \quad 4.2$$

En la figura 4.14 se muestra la distribución los campos eléctricos y magnéticos del modo TM_{010} en la cavidad, en la que el campo magnético es paralelo a las superficies planas del cilindro y perpendicular al campo

eléctrico. La intensidad del campo magnético se va incrementando desde el eje de la cavidad hacia la superficie que la delimita y el campo eléctrico, al contrario, es más intenso en el eje de la cavidad.

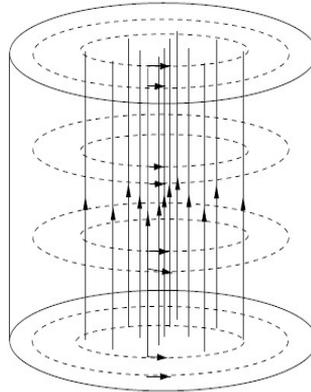


Figura 4.14 Distribución de los campos eléctrico(—) y magnético(--) en la cavidad cilíndrica resonante.

Las componentes de los campos en coordenadas polares para el modo TM_{010} se relacionan en las ecuaciones 4.3 a 4.8.

$$E_r = 0 \quad 4.3$$

$$E_\theta = 0 \quad 4.4$$

$$E_z = E_0 J_0 \left(p_{01} \frac{r}{a} \right) e^{-i\omega t} \quad 4.5$$

$$B_r = 0 \quad 4.6$$

$$B_\theta = -i \frac{E_0}{c} J_0 \left(p_{01} \frac{r}{a} \right) e^{-i\omega t} \quad 4.7$$

$$B_z = 0 \quad 4.8$$

En la figura 4.15 se representan las magnitudes relativas de los campos eléctrico y magnético en función (a/l) . En dichos campos las componentes no nulas solo son función de (a/l) .

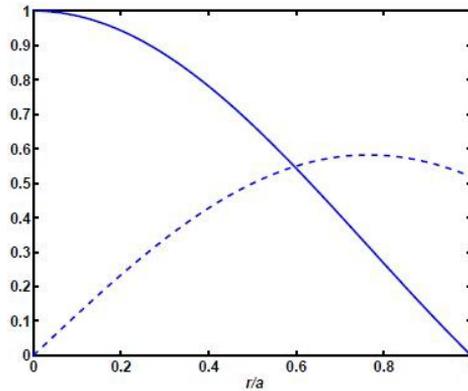


Figura 4.15 Magnitudes relativas de los campos eléctrico (—) y magnético (- -).

El factor de calidad de la resonancia se descompone en dos términos, la aportación de la cavidad debido a la conductividad de su superficie y la aportación del dieléctrico que se encuentra en el volumen de la cavidad.

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_d} \quad 4.9$$

En cuanto al valor teórico del factor de calidad de la resonancia en el modo TM_{010} de la cavidad se expresa teóricamente mediante la expresión.

$$Q = \frac{\lambda}{\delta} \frac{2.405}{2\pi(1 + a/l)} \quad 4.10$$

El efecto pelicular δ ("skin effect") expresado en unidades de longitud, detalla la profundidad efectiva en la que se produce mayor densidad de corriente eléctrica en las paredes de la cavidad a alta frecuencia. Para la cavidad vacía

en el modo TM_{010} obtendríamos un valor de 10.1 micras. De ahí la importancia de un buen acabado superficial y que el material empleado tenga buena conductividad para obtener valores altos del factor de calidad.

El modo TM_{010} es adecuado para fluidos no polares como los componentes que se han empleado en las medidas ya que presentan valores bajos de constantes dieléctricas y bajas pérdidas dieléctricas. Para fluidos polares con altas pérdidas dieléctricas y valores altos de constante dieléctrica, el modo TM_{010} donde la muestra es situada en el eje lleva a que la frecuencia de resonancia cambie bruscamente y el factor de calidad disminuya considerablemente. *Gregory y Clarke* (43) consideran el modo TE_{011} más adecuado para los fluidos polares, la distribución del campo eléctrico de este modo es radial en planos perpendiculares al eje.

4.5 Principio de Funcionamiento

En una transición de fase queda demostrado que se produce una discontinuidad en la densidad de la nueva fase con respecto a la fase homogénea. Esto provoca también una discontinuidad en la constante dieléctrica de la nueva fase. La relación entre la densidad y la constante dieléctrica estática viene determinada por la ecuación de *Clasiuss-Mossotti* para fluidos no polares (ecuación 4.11).

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\rho N_A \alpha}{3M\varepsilon_0} \quad 4.11$$

Para demostrar el principio de funcionamiento cuantitativo y cualitativo de la cavidad resonante cilíndrica en microondas para la determinación de transiciones de fases se ha recurrido a los métodos de perturbación en

cavidades resonantes ampliamente empleados en el estudio de propiedades electromagnéticas de materiales. La permitividad dieléctrica y la permeabilidad magnética se calcula a partir a partir de los cambios de la frecuencia de resonancia y el factor de calidad de la cavidad resonante en vacío y cuando contiene la muestra de material objeto de medida. Las transiciones de una fase homogénea a dos fases, en el caso de este trabajo de Tesis Doctoral de una fase líquida a dos fases líquido -vapor (punto de burbuja) y de una fase vapor a dos fases líquido-vapor (punto de rocío) se pueden considerar perturbaciones del medio dieléctrico ya que la permitividad dieléctrica de la fase líquida y de la fase vapor puede diferir notablemente.

4.5.1 Teoría básica

Un sistema electromagnético, en nuestro caso una cavidad resonante cilíndrica con el tubo de zafiro o de cuarzo y la muestra de fluido en su interior, puede ser definido por una serie de parámetros, como las dimensiones, la conductividad de las paredes, la permitividad dieléctrica y la permeabilidad magnética del medio ocupado en el espacio de la cavidad (41). Para justificar teóricamente y cualitativamente la técnica del resonador para la determinación de la aparición de fases se realiza una extrapolación del método de perturbación. Considerando una cavidad resonante fabricada con un material conductor perfecto, encerrada mediante una superficie S y con un volumen V . Antes de la perturbación, el campo eléctrico es E_1 y el campo magnético es H_1 . De acuerdo con las ecuaciones de Maxwell tenemos las siguientes ecuaciones 4.12 y 4.13

$$\nabla \times E_1 = -j\omega_1\mu_1H_1 \quad 4.12$$

$$\nabla \times H_1 = j\omega_1\varepsilon_1E_1 \quad 4.13$$

Donde ω_1 es la frecuencia angular resonante de la cavidad anterior a la perturbación, ε_1 y μ_1 son la permeabilidad y la permitividad del medio en la cavidad antes de la perturbación. Después de una pequeña perturbación, el campo eléctrico es E_2 y el campo magnético H_2 . La pequeña perturbación puede ser un pequeño cambio en las propiedades de un volumen grande de material, como cuando la cavidad es llenada por un gas cuya permitividad quiere ser medida, o una gran cambio de las propiedades de un material con un pequeño volumen como cuando un pequeño sólido es introducido en la cavidad. En el caso objeto de esta Tesis Doctoral la perturbación es provocada por el cambio de fase del fluido de la muestra, ya sea la aparición de una burbuja de vapor cuando el sistema se encuentre inicialmente en estado líquido o de una gota cuando el sistema se encuentre inicialmente en estado gaseoso. En este caso obtenemos las ecuaciones 4.14 y 4.15.

$$\nabla \times E_2 = -j\omega_2\mu_2H_2 \quad 4.14$$

$$\nabla \times H_2 = j\omega_2\varepsilon_2E_2 \quad 4.15$$

Donde ω_2 es la frecuencia angular resonante de la cavidad posterior a la perturbación, ε_2 y μ_2 son la permeabilidad y la permitividad del medio en la cavidad después de la perturbación. De las ecuaciones anteriores obtenemos las ecuaciones 4.16 a 4.19.

$$H_2 \cdot \nabla \times E_1^* = j\omega_1\mu_1H_2 \cdot H_1^* \quad 4.16$$

$$-E_2 \cdot \nabla \times H_1^* = j\omega_1\mu_1E_2 \cdot E_1^* \quad 4.17$$

$$H_1^* \cdot \nabla \times E_2 = j\omega_2\mu_2H_2 \cdot H_1^* \quad 4.18$$

$$-E_1^* \cdot \nabla \times H_2 = j\omega_2\mu_2E_2 \cdot E_1^* \quad 4.19$$

Sumando las ecuaciones anteriores de la 4.16 a la 4.19 se obtiene la ecuación 4.20.

$$\begin{aligned}
 H_2 \cdot \nabla \times E_1^* - E_2 \cdot \nabla \times H_1^* + H_1^* \cdot \nabla \times E_2 - E_1^* \cdot \nabla \times H_2 \\
 = j\omega_1\mu_1 H_2 \cdot H_1^* + j\omega_1\mu_1 E_2 \cdot E_1^* + j\omega_2\mu_2 H_2 \cdot H_1^* \\
 + j\omega_2\mu_2 E_2 \cdot E_1^*
 \end{aligned} \quad 4.20$$

De acuerdo con el vector identidad la ecuación 4.20 se puede formular como:

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot (H_2 \times E_1^* + H_1^* \times E_2) \\
 = j[(\omega_2\varepsilon_2 - \omega_1\varepsilon_1)E_2 \cdot E_1^* + (\omega_2\mu_2 + \omega_1\mu_1)H_2 \cdot H_1^*]
 \end{aligned} \quad 4.21$$

Integrando los dos lados de la ecuación 4.21 sobre el volumen de la cavidad V , obtenemos la ecuación 4.22:

$$\begin{aligned}
 \int_V \nabla \cdot (H_2 \times E_1^* + H_1^* \times E_2) dV \\
 = j \left[\left(\omega_2 - \omega_1 \right) \int_V (\varepsilon_1 E_2 \cdot E_1^* + \mu_1 H_2 \cdot H_1^*) dV \right. \\
 \left. + \omega_2 \int_V (\Delta\varepsilon E_2 \cdot E_1^* + \Delta\mu H_2 \cdot H_1^*) dV \right]
 \end{aligned} \quad 4.22$$

con:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \quad 4.23$$

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 \quad 4.24$$

Hasta aquí no se ha realizado aproximaciones, la ecuación 4.22 es la fundamental de la teoría de perturbación. Esta teoría puede ser aplicada para tres casos, perturbación de la forma de la cavidad, perturbación de la impedancia de las paredes y perturbación por introducción de materia. Este último caso es el que se aplica para la caracterización electromagnética de materiales y en el que se basa la técnica desarrollada en el presente trabajo, en concreto la perturbación es provocada por la aparición de una burbuja de vapor o gota de líquido.

En la superficie frontera de la cavidad, los campos eléctricos antes y después de la perturbación satisfacen que $n \times E_1^* = 0$ y $n \times E_2 = 0$. Y de acuerdo con el vector identidad se llega a obtener la expresión 4.25:

$$\int_V (H_2 \times E_1^* + H_1^* \times E_2) dV = 0 \quad 4.25$$

La ecuación 4.25 se puede reescribir como:

$$\frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_1} = - \frac{\int_{V_c} (\Delta\epsilon E_2 \cdot E_1^* + \Delta\mu H_2 \cdot H_1^*) dV}{\int_{V_c} (\epsilon_1 E_2 \cdot E_1^* + \mu_1 H_2 \cdot H_1^*) dV} \quad 4.26$$

En esta última formula básica se asume que la pared de la cavidad conductora perfecta y la perturbación es pequeña. Además, si consideramos que el campo electromagnético al introducir la muestra no cambia tendremos:

$$\frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_1} \approx - \frac{\int_{V_s} (\Delta\epsilon E_2 \cdot E_1^* + \Delta\mu H_2 \cdot H_1^*) dV}{2 \int_{V_c} \epsilon_1 E_2 \cdot E_1^* dV} \quad 4.27$$

Donde V_s es el volumen de la muestra y debe ser pequeño. Realizando las consideraciones necesarias para medir únicamente la permitividad de una muestra paramagnética donde $\mu_1 = \mu_2 = \mu_0$ y $\varepsilon_1 = \varepsilon_0$, la ecuación anterior 4.27 se puede expresar:

$$\frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_1} = - \left(\frac{\varepsilon_r - 1}{2} \right) \frac{\iiint_{V_s} E_1 \cdot E_2 dV}{\iiint_{V_c} |E_1|^2 dV} \quad 4.28$$

La frecuencia angular compleja ω de una cavidad resonante está relacionada con su frecuencia real de resonancia y el factor de calidad Q de la cavidad:

$$\omega = \omega_{real} + j\omega_{imag}. \quad 4.29$$

$$\omega_{real} = 2\pi f \quad 4.30$$

$$Q = \frac{\omega_{real}}{2\omega_{imag}}. \quad 4.31$$

Si se considera $\omega_{real1} \approx \omega_{real2}$ y $\omega_{imag} \ll \omega_{real}$, entonces se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_1} &= - \frac{(\omega_{real2} - \omega_{real1}) + j(\omega_{imag.2} - \omega_{imag.1})}{\omega_{real2} \left(1 + \frac{\omega_{imag.2}}{\omega_{real2}} \right)} \\ &\approx \left[\left(\frac{f_2 - f_1}{f_2} \right) + j \left(\frac{1}{2Q_2} - \frac{1}{2Q_1} \right) \right] \left(1 - j \frac{1}{2Q_2} \right) \\ &\approx \left(\frac{f_2 - f_1}{f_2} \right) + j \left(\frac{1}{2Q_2} - \frac{1}{2Q_1} \right) \end{aligned} \quad 4.32$$

Se ha realizado la consideración de que $Q_2 \gg 1$

$$\left(\frac{f_2 - f_1}{f_2}\right) + j\left(\frac{1}{2Q_2} - \frac{1}{2Q_1}\right) = -\left(\frac{\epsilon_r - 1}{2}\right) \frac{\iiint_{V_s} E_1 \cdot E_2 dV}{\iiint_{V_c} |E_1|^2 dV} \quad 4.33$$

La ecuación A.22 se puede expresarse desglosando la parte real e imaginaria:

$$2\left(\frac{f_2 - f_1}{f_2}\right) = (\epsilon_r' - 1)C \quad 4.34$$

$$\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1} = \epsilon_r'' C \quad 4.35$$

Donde

$$C = \frac{\iiint_{V_s} E_1 \cdot E_2 dV}{\iiint_{V_c} |E_1|^2 dV} \quad 4.36$$

En el método de perturbación en cavidades para la medida de la permitividad, el parámetro C se considera una constante independiente de las propiedades de la muestra. Sin embargo, en el estricto sentido, las ecuaciones 4.43 y 4.44 el cambio del factor de calidad debido a la perturbación no es solo relativo a la parte imaginaria de la permitividad de la muestra, sino que depende también de su parte real.

Para introducir una expresión más clara se introducen las constantes A y B , en sustitución de C . Y se obtiene la ampliamente empleada fórmula de perturbación en cavidades (ecuaciones 4.37 y 4.38).

$$\frac{f_1 - f_2}{f_2} = A \frac{V_s}{V_c} (\epsilon_r' - 1) \quad 4.37$$

$$\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1} = \mathbf{B} \frac{V_s}{V_c} \varepsilon_r'' \quad 4.38$$

Los parámetros \mathbf{A} y \mathbf{B} están relacionados con la configuración y el modo de funcionamiento de la cavidad, la forma de la muestra y su localización. Es muy difícil calcular analíticamente estos parámetros. Son obtenidos mediante calibración de muestras estándar de permitividad o constante dieléctrica conocida.

4.5.2 Caso particular con tubo de muestra

En el caso general del método de perturbación desarrollado anteriormente el estado 1 parte de la cavidad vacía por lo que se tiene que particularizar para el caso que se ha desarrollado en este trabajo. En este caso el estado 1 corresponde a la cavidad vacía con tubo de muestra. Para validar la teoría de perturbación que se ha desarrollado anteriormente, el estado 1 se considera el tubo conteniendo muestra de vapor saturado y el estado 2 el tubo contiene líquido saturado. En la ecuación 4.28 no se realiza la consideración donde $\varepsilon_1 = \varepsilon_0$, se queda la ecuación 4.39:

$$\frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_1} = - \left(\frac{\varepsilon_{r2} - \varepsilon_{r1}}{2\varepsilon_{r1}} \right) \frac{\iiint_{V_s} E_1 \cdot E_2 dV}{\iiint_{V_c} |E_1|^2 dV} \quad 4.39$$

La ecuación 4.33 se transforma en la ecuación 4.40:

$$\left(\frac{f_2 - f_1}{f_2} \right) + j \left(\frac{1}{2Q_2} - \frac{1}{2Q_1} \right) = - \left(\frac{\varepsilon_{r2} - \varepsilon_{r1}}{2\varepsilon_{r1}} \right) \frac{\iiint_{V_s} E_1 \cdot E_2 dV}{\iiint_{V_c} |E_1|^2 dV} \quad 4.40$$

Considerando despreciables las pérdidas dieléctricas del tubo que contiene la muestra, así como el fluido compuesto por sustancias no polares y teniendo en cuenta únicamente el término real de la ecuación 4.40. La ecuación 4.34 y queda de la siguiente forma:

$$2 \left(\frac{f_1 - f_2}{f_2} \right) = \left(\frac{\varepsilon'_{r2} - \varepsilon'_{r1}}{2\varepsilon'_{r1}} \right) C \quad 4.41$$

Considerando los volúmenes de la muestra que es homogénea, el tubo y la cavidad también constantes, de la ecuación 4.41 se obtienen la ecuación final 4.42 para el caso particular de la cavidad cilíndrica con un tubo situado en el eje de la cavidad y que contiene una muestra en fase homogénea.

$$\frac{f_1 - f_2}{f_2} = A \frac{V_s}{V_c} \left(\frac{\varepsilon'_{r2} - \varepsilon'_{r1}}{\varepsilon'_{r1}} \right) \quad 4.42$$

La discontinuidad de la constante dieléctrica con la aparición de una nueva fase en el punto de rocío o en el de burbuja, se ve reflejada en una discontinuidad en la frecuencia de resonancia de la cavidad (ecuación 4.42).

También el cambio de presión en la fase homogénea a temperatura constante hace variar la constante dieléctrica de la muestra debido a un cambio de su densidad. Esta variación de la frecuencia de resonancia es continua y lineal por lo que se puede normalizar descartando el efecto de la presión sobre la densidad de la fase en la frecuencia. Una vez realizada esa operación nos quedaría únicamente la discontinuidad provocada por la transición de fase.

4.5.3 Medida de la constante dieléctrica

Existen algunos trabajos de cavidades cilíndricas resonantes para determinar la constante dieléctrica de fluidos, todos ellos a presión atmosférica. El comportamiento de la frecuencia de resonancia en fase homogénea de las medidas que se ha llevado a cabo en este trabajo se puede ajustar a un polinomio de segundo grado en función de la presión (ecuación 4.43). Aplicando el método de perturbación pero considerando los incrementos de la perturbación como diferenciales obtenemos la expresión de la ecuación 4.44.

$$f(p) = a_2 p^2 + a_1 p + a_0 \quad 4.43$$

$$-\frac{df}{f} = A \frac{V_s}{V_c} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \quad 4.44$$

Dividiendo los términos de la ecuación por dp y sustituyendo $f(p)$ y df/dp obtenemos la ecuación diferencial de la ecuación 4.45.

$$\frac{d\varepsilon}{dp} + \varepsilon \frac{2a_2 p + a_1}{a_2 p^2 + a_1 p + a_0} \frac{1}{A V_s / V_c} = 0 \quad 4.45$$

Resolviendo la ecuación diferencial aplicando la función “*dsolve*” de MATLAB (84) y estableciendo como condición que la constante dieléctrica en el vacío es la unidad.

$$\varepsilon(p) = e^{\left[\frac{\ln a_0}{AV_s/V_c} \right] + \left[\frac{-\ln(a_2 p^2 + a_1 p + a_0)}{AV_s/V_c} \right]} \quad 4.46$$

Para obtener el valor de la constante dieléctrica sería necesario un calibrado con un fluido de referencia para obtener el parámetro AV_s/V_c asociado a la cavidad cilíndrica resonante.

4.6 Analizador de Redes Vectorial en Microondas

En la figura 4.16 se muestra una fotografía del equipo fundamental de medida de las resonancias de la cavidad cilíndrica, se trata de un analizador de redes vectorial (VNA) en el rango de las microondas.



Figura 4.16 Frontal del analizador de redes vectorial (VNA).

El VNA empleado ha sido el modelo PNL- N5230C de Agilent Technologies con un rango de frecuencias de 300 KHz a 13.5 GHz, 2 puertos, con una potencia de salida máxima de +6 dBm a +11 dBm y con medida de los

parámetros de dispersión S. Este ha sido el instrumento más importante que forma parte de la técnica experimental, la función principal de este instrumento es analizar eléctricamente la respuesta de un dispositivo a una señal de estímulo sinusoidal abarcando el rango de RF y microondas. Es un instrumento con amplias aplicaciones en el campo de las telecomunicaciones. La cavidad resonante cilíndrica ha sido el dispositivo a testear mediante el analizador de redes. En esta aplicación se ha empleado un analizador de 2 puertos, uno para el estímulo y otro para la respuesta ya que el funcionamiento de la cavidad cilíndrica resonante ha sido en transmisión. Existen dos grupos de parámetros físicos de redes que son empleados, uno sería la corriente y el voltaje que engloban las matrices de impedancias y admitancias y en el otro grupo estarían los parámetros de dispersión S que son los más utilizados (41).

4.6.1 Concepto de red de microondas

El concepto de red de microondas es desarrollado a partir de la teoría de líneas de transmisión, y es una poderosa herramienta en ingeniería de microondas. El método de red de microondas estudia la respuesta de una estructura de microondas, en nuestro caso la cavidad resonante, a señales externas y es un complemento a la teoría de campo que analiza la distribución del campo dentro de la estructura de microondas.

El comportamiento de los dispositivos de radiofrecuencia se caracteriza mediante la utilización de los parámetros de dispersión S que son relaciones, de magnitud y fase de las ondas de potencia incidentes y reflejadas que se encuentran en los puertos de entrada y salida. Una analogía muy conveniente para explicar estas relaciones de potencia es mediante un símil óptico como se puede observar en la figura 4.17.

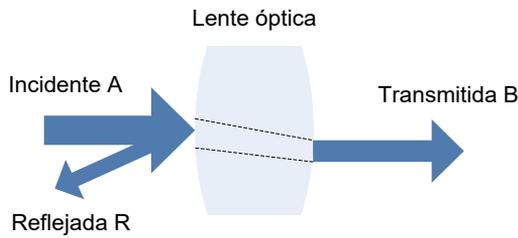


Figura 4.17 Símil óptico de los parámetros de dispersión.

Uno de los conceptos fundamentales de redes en microondas está relacionado con las ondas incidente, reflejada y transmitida a lo largo de las líneas de transmisión. Para entender este concepto ayuda la analogía de una onda de luz que atraviesa una lente óptica, parte de la luz es reflejada por la superficie de la lente pero la mayoría de la luz atraviesa la lente. El análisis de redes en microondas consiste en medir con precisión las relaciones entre la señal reflejada y la señal incidente, y la señal transmitida y la señal incidente.



Figura 4.18 Circuito en bloque y señales de la cavidad resonante.

En la figura 4.18 se muestra el circuito en bloque de la red de microondas compuesta por la cavidad resonante y sus acoplamientos, las microondas de entrada a los puertos 1 y 2 se denotan como a_1 y a_2 respectivamente, y las microondas de salida a los puertos 1 y 2 se denotan como b_1 y b_2 respectivamente. Los parámetros a y b pueden ser voltaje o corriente y las relaciones entre ellas se describen como parámetros de dispersión $[S]$, que en el caso de 2 puertos tiene la forma:

$$[S] = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \quad 4.47$$

Donde el parámetro S_{ij} , si $a_i = 0$ con $(i \neq j)$, de la ecuación anterior obtenemos:

$$S_{jj} = \frac{b_j}{a_j} \quad (j = 1,2) \quad 4.48$$

$$S_{ij} = \frac{b_i}{a_j} \quad (i \neq j; i = 1,2; j = 1,2) \quad 4.49$$

4.6.2 Calibración de la red de microondas

En la medida de los parámetros S de una red de microondas es necesario establecer los planos de referencia de los puertos, es decir se necesita eliminar o sustraer de la medida el efecto de todos aquellos errores sistemáticos como pueden ser las pérdidas de las líneas de transmisión que en este caso son cables coaxiales y de los conectores sin incluir la cavidad resonante y sus acoplamientos. Para ello previamente el conjunto de cables, conectores y el VNA necesita ser calibrado. Con este proceso de calibración se suministra al VNA toda la información necesaria para que después pueda sustraer de la medida del circuito los efectos debidos a los errores sistemáticos mencionados.

Esta calibración se ha realizado durante el montaje de los diferentes elementos de la técnica y para ello se ha empleado el kit de calibración mecánico de Agilent Technologies 85052D. Se ha realizado el estándar de calibración completa en los dos puertos utilizando cuatro dispositivos de prueba llamados “OPEN” (red abierta), “SHORT” (red en corto circuito), “LOAD” (red en carga) para calibrar la reflexión y “THRU” (red conectada)

para calibrar la transmisión, los cuales deben ser conectados a los puertos del analizador para que este pueda comparar y establecer la diferencia entre estos diferentes modos.

4.6.3 Medida de resonancias

El objetivo ha sido medir la frecuencia de resonancia y el factor de calidad de la cavidad en un determinado modo en el que la distribución del campo electromagnético en el interior del tubo que contiene la muestra provoque mayores cambios en los parámetros de resonancia con el cambio de fase del fluido que hay en su interior. Las medidas que se han realizado son sobre fluidos no polares que presentan muy bajas pérdidas dieléctricas y el valor de Q no ha sido considerado. El modo TM_{010} ha sido el elegido y la frecuencia de resonancia de este modo puede ser fácilmente determinada a partir de los parámetros S en el dominio de la frecuencia. La resonancia está relacionada con el intercambio de energía y en concreto la resonancia electromagnética se puede definir cuando la energía magnética y eléctrica periódicamente cambia de una u otra. El factor de calidad Q relaciona la potencia disipada en pérdidas y la energía almacenada en el campo electromagnético de la cavidad. El factor de calidad puede ser calculado según la ecuación 4.50.

$$Q = f_0/\Delta f \quad 4.50$$

Donde f_0 es la frecuencia de resonancia, Δf es el ancho de banda a mitad de potencia como se muestra en la figura de una medida de un modo resonante

El resonador es acoplado al instrumento de medida VNA a través de dos líneas de transmisión coaxiales. El acoplamiento entre el resonador y el circuito de medida es descrito por dos coeficientes de acoplamiento.

4.7 Sistema de Instrumentación y Control

En el esquema de la figura 4.19 se muestra todos los instrumentos empleados que han formado parte de la técnica experimental y su interconexión con un ordenador que ha realizado la función de control, adquisición y tratamiento de datos. Por otra parte, el ordenador se ha configurado en escritorio remoto y conectado a la red para su acceso desde otro ordenador.

El VNA se ha comunicado con el ordenador mediante un puerto Ethernet y el resto de los instrumentos a través de puertos serie RS-232, excepto el indicador de temperatura que lo ha hecho con un puerto USB.

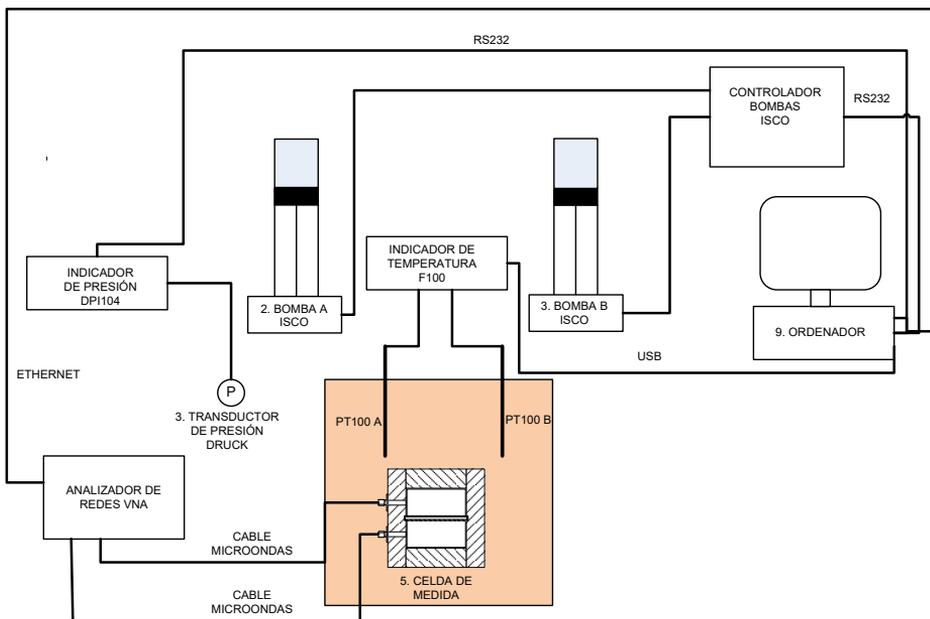


Figura 4.19 Diagrama de instrumentación y control.

La técnica experimental ha sido automatizada y para ello se ha empleado el entorno de programación gráfica *Agilent VEE Pro* (85). Se han elaborado diferentes programas de control para los baños termostáticos y las bombas

ISCO, aunque en la práctica determinadas tareas se han realizado manualmente. También la adquisición de datos de los diferentes instrumentos de medida se ha realizado con este software. En el diagrama de flujo de la figura 4.20 se describe el funcionamiento secuencial del programa de la toma de datos de presión, temperatura y los parámetros de la resonancia de la cavidad durante el ensayo experimental. La descripción de cada una de las funciones del diagrama de flujo se detalla a continuación:

Configurar VNA.- en este punto el programa ha establecido la frecuencia mínima y máxima en la el VNA realiza el barrido de la medida de resonancia del parámetro S_{21} y el número de puntos fundamentalmente. La ventana de medidas ha capturado el modo resonante TM_{010} de la cavidad.

Crear fichero de datos y variables del programa.- Se ha creado un fichero de datos donde se guardarán posteriormente los datos de la resonancia ya ajustados y las medidas de presión y temperatura, así como el instante en que se han realizado. Se ha establecido también las variables necesarias para el programa.

Medidas de resonancia.- El programa ha solicitado la medida y el VNA ha entregado una matriz de datos con los valores del parámetro S_{21} en forma compleja y la frecuencia correspondiente.

Modelado de la resonancia.- La matriz de datos de la resonancia ha sido procesada en este punto, por su importancia y complejidad es tratada a continuación en un apartado.

Medida de p y T .- Se han obtenido las medidas de presión y temperatura de los correspondientes instrumentos y se han aplicado las correcciones obtenidas en la calibración de dichos instrumentos.

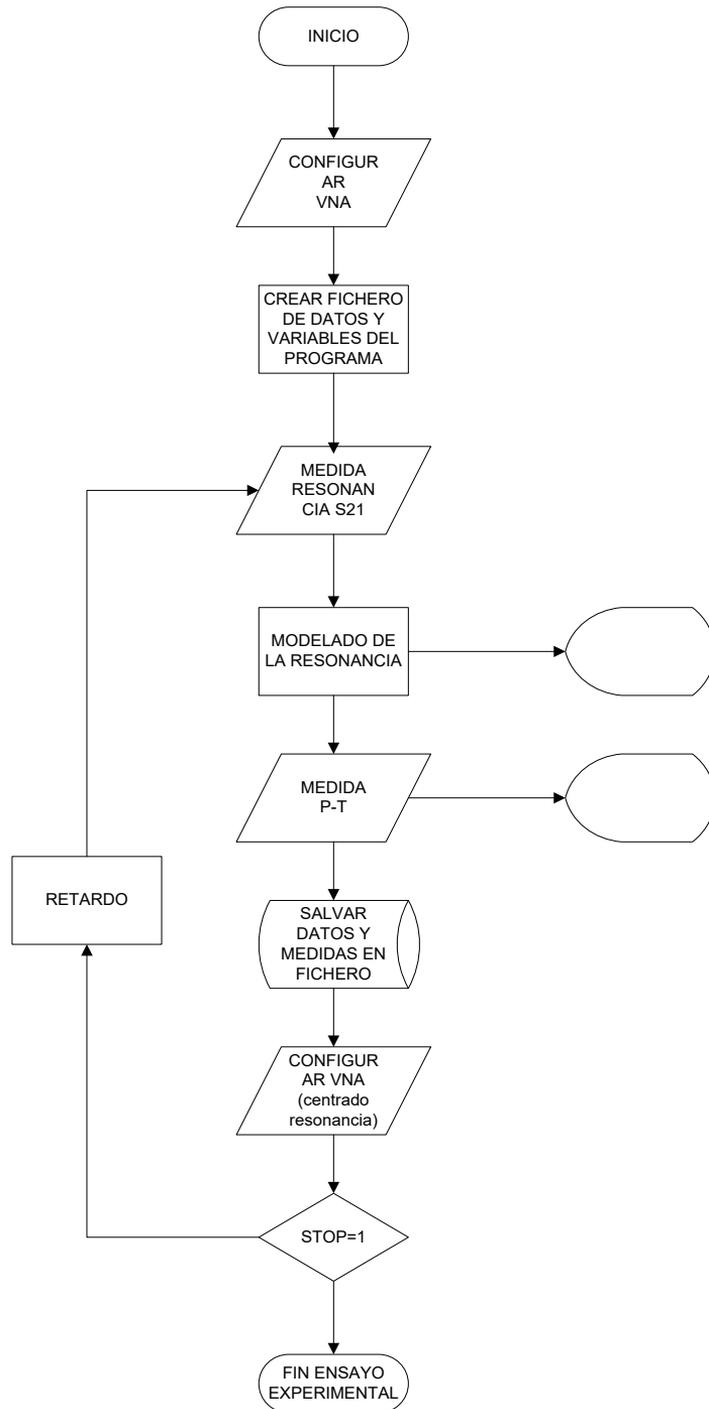


Figura 4.20 Diagrama de flujo del programa de adquisición de datos.

Salvar datos y medidas en fichero. - Los datos obtenidos del ajuste de la resonancia (f_0 , Q y $S_{21\text{máx.}}$), así como las medidas de presión y temperatura ya calibradas son salvados en el fichero de datos creado anteriormente.

Configurar VNA (centrado resonancia). - En este punto se ha vuelto a establecer la frecuencia mínima y máxima para que el rango de medida este centrado en la frecuencia de resonancia que se ha obtenido en el ajuste anterior para obtener simetría en las medidas.

En la figura 4.21 se muestra la pantalla del panel de control del programa.

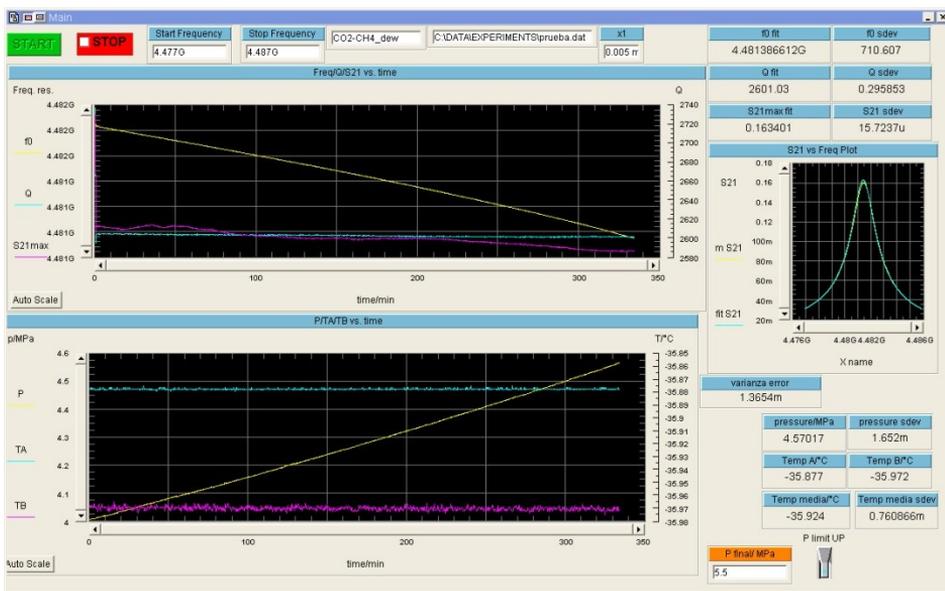


Figura 4.21 Panel de control del programa de adquisición de datos.

4.7.1 Modelado de la resonancia

Bajo las condiciones de experimentación, la determinación de la frecuencia de resonancia y factor de calidad mediante el coeficiente complejo de transmisión frente a la frecuencia $\vec{S}_{21}(f)$ puede sufrir la corrupción de los

datos debido al “cross-talk” en las líneas de transmisión. Para la precisa determinación de los parámetros de la resonancia existen numerosos métodos de ajuste de datos experimentales. *Petersan y Anlage* (86) han realizado una comparación sobre siete diferentes métodos de ajuste empleando los datos del coeficiente complejo de transmisión frente a la frecuencia $\vec{S}_{21}(f)$, han realizado también una valoración con la presencia de ruido. En este trabajo se ha empleado el método de ajuste del módulo del coeficiente de transmisión complejo en función de la frecuencia $|S_{21}(f)|$ a una curva de Lorentzian siendo este método el más preciso para datos con alto contenido en ruido.

Desde el punto de vista operativo, los resonadores en microondas presentan muchas similitudes con los circuitos eléctricos resonantes RLC (87), los cuales se emplean como modelo o circuito equivalente de resonador ideal en cada uno de sus modos resonantes, definiendo $1/2\pi\sqrt{LC}$ como la frecuencia de resonancia f_0 . El factor de calidad se define como 2π veces la relación entre la energía total almacenada en el resonador y la energía disipada por ciclo. Para el modelo RLC serie el factor de calidad Q es $2\pi f_0 RC$. El diagrama en bloques del circuito de microondas con las líneas de transmisión se muestra en la figura 4.22. El circuito equivalente a una cavidad cilíndrica con los acoplamientos de la fuente y la carga se muestra en la figura 4.23.

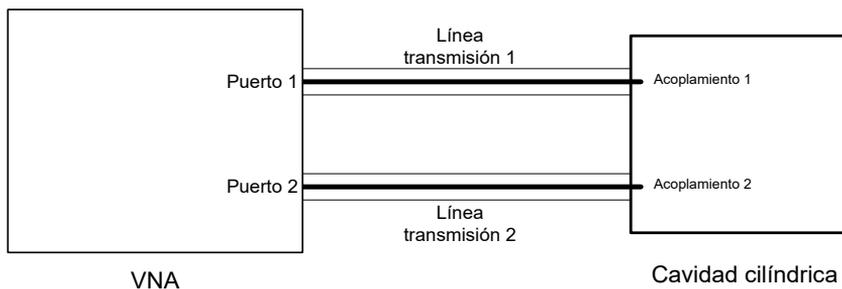


Figura 4.22 Diagrama en bloques del circuito de microondas.

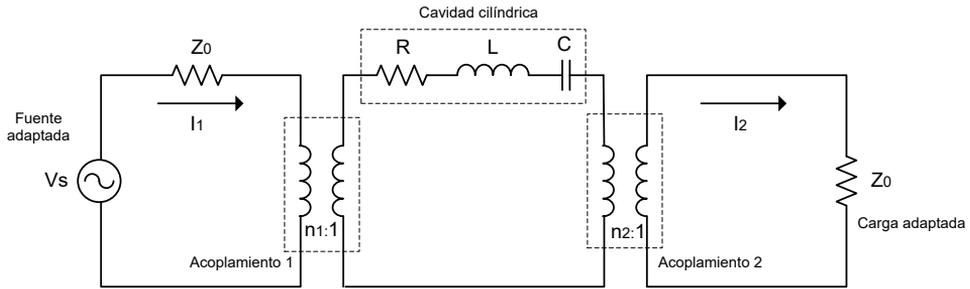


Figura 4.23 Circuito eléctrico equivalente de la cavidad resonante acoplada.

Se ha medido una cavidad subacoplada con un factor de calidad elevado operando cerca de la frecuencia de resonancia. En este caso se ha asumido que los efectos de los acoplamientos son despreciables. Se han empleado dos transformadores ideales para modelar los acoplamientos de la cavidad a las líneas de transmisión. Una fuente con impedancia adaptada ha sido conectada al puerto 1 de la cavidad mientras una carga con impedancia adaptada ha sido conectada al puerto 2. Se define $T(f)$ como las pérdidas de transmisión a través de la cavidad cilíndrica que se define en la ecuación 4.51.

$$T(f) = \frac{P_{in}}{P_L} \tag{4.51}$$

Donde f es la frecuencia, P_{in} es la máxima potencia entregada a una carga adaptada al puerto 1, y P_L es la máxima potencia entregada a la carga adaptada del puerto 2. Aplicando la teoría de circuitos se resuelve en las ecuaciones 4.52 a 4.55.

$$P_{in} = I_1 I_1^* Z_0 = \frac{V_s^2}{4Z_0} \tag{4.52}$$

$$P_L = I_2 I_2^* Z_0 = \frac{V_s^2}{4Z_0} \frac{\beta_1 \beta_2}{(1 + \beta_1 + \beta_2)^2 + Q_0^2 \left(\frac{f}{f_0} - \frac{f_0}{f} \right)^2} \quad 4.53$$

Donde

$$\beta_1 = \frac{n_1^2 Z_0}{R} \quad 4.54$$

$$\beta_2 = \frac{n_2^2 Z_0}{R} \quad 4.55$$

En la ecuación 4.53 la frecuencia de resonancia es definida:

$$f_0 = \frac{1}{4 \pi^2 L C} \quad 4.56$$

Y el factor de calidad con vacío en la cavidad:

$$Q_0 = \frac{2 \pi f_0 L}{R} \quad 4.57$$

Sustituyendo las ecuaciones 4.52 y 4.53 en la ecuación 4.51 se obtiene:

$$T(f) = \frac{4 \beta_1 \beta_2}{(1 + \beta_1 + \beta_2)^2 + Q_0^2 \left(\frac{f}{f_0} - \frac{f_0}{f} \right)^2} \quad 4.58$$

En la resonancia $f = f_0$, las perdidas por transmisión se reducen a la ecuación 4.59.

$$T(f_0) = \frac{4 \beta_1 \beta_2}{(1 + \beta_1 + \beta_2)^2} \quad 4.59$$

Tomando el radio $T(f_0)/= T(f)$ se obtiene la ecuación 4.60.

$$\frac{T(f_0)}{T(f)} = 1 + \frac{Q_0^2 \left(\frac{f}{f_0} - \frac{f_0}{f} \right)^2}{(1 + \beta_1 + \beta_2)^2} \quad 4.60$$

En la práctica el factor de calidad de la cavidad en vacío Q_0 es mayor que el factor de calidad medido debido a los efectos de los acoplamientos (ecuación 4.17).

$$Q_0 = Q(1 + \beta_1 + \beta_2) \quad 4.61$$

Por otra parte, considerando que la cavidad cilíndrica se encuentra bastante subacoplada ($\beta_1 \ll 1$ y $\beta_2 \ll 1$), se pueden despreciar estos factores y escribir la ecuación 4.62.

$$T(f) = \frac{T(f_0)}{1 + Q^2 \left(\frac{f}{f_0} - \frac{f_0}{f} \right)^2} \quad 4.62$$

Teniendo en cuenta que $T(f) = |S_{21}(f)|^2$ y asumiendo que $f \sim f_0$ cerca de la resonancia simplifica la dependencia de la frecuencia en el denominador resultando la ecuación 4.63.

$$|S_{21}(f)|^2 = \frac{|\overline{S_{21}}|^2}{1 + 4Q^2 \left(\frac{f}{f_0} - 1 \right)^2} \quad 4.63$$

Donde $\overline{S_{21}}$ es el máximo del coeficiente de transmisión que sucede en el pico de la resonancia. El módulo del coeficiente complejo de transmisión estaría representado por la ecuación 4.64.

$$|S_{21}(f)| = \frac{|\overline{S_{21}}|}{\sqrt{1 + 4Q^2 \left(\frac{f}{f_0} - 1\right)^2}} \quad 4.64$$

La curva de $|S_{21}(f)|$ frente a la frecuencia forma una curva de *Lorentzian* con la frecuencia resonante localizada en el máximo del módulo. Para facilitar el ajuste de la curva volvemos a la ecuación 4.63 e invirtiendo los términos de la ecuación se obtiene un polinomio de 2º grado (ecuación 4.65).

$$\frac{1}{|S_{21}(f)|^2} = \left[\frac{1 + 4Q^2}{|\overline{S_{21}}|^2} \right] + \left[\frac{-8Q^2}{|\overline{S_{21}}|^2 f_0} \right] f + \left[\frac{4Q^2}{|\overline{S_{21}}|^2 f_0^2} \right] f^2 \quad 4.65$$

De esta forma con el software de control que se ha desarrollado en la adquisición de datos podemos ajustar la resonancia por mínimos cuadrados a los datos obtenidos del VNA. Los parámetros de ajuste son A , B y C :

$$A = \frac{1 + 4Q^2}{|\overline{S_{21}}|^2} \quad 4.66$$

$$B = \frac{-8Q^2}{|\overline{S_{21}}|^2 f_0} \quad 4.67$$

$$C = \frac{4Q^2}{|\overline{S_{21}}|^2 f_0^2} \quad 4.68$$

Resolviendo las ecuaciones anteriores se obtiene

$$f_0 = \frac{-B}{2C} \quad 4.69$$

$$Q = \sqrt{\frac{-B f_0}{4 B f_0 + 8 A}} \quad 4.70$$

$$|\overline{S}_{21}| = \sqrt{\frac{1 + 4 Q^2}{A}} \quad 4.71$$

Este cálculo permite obtener f_0 con mucha precisión, pero presenta problemas para los demás parámetros que resultan con grandes errores. Para solucionar este problema se realiza otro cambio en la ecuación y se realiza un cambio de variable de la siguiente forma:

$$v = \left(f/f_0 - 1 \right)^2 \quad 4.72$$

$$\frac{|\overline{S}_{21}|^2}{|S_{21}(f)|^2} = 1 + 4Q^2 v \quad 4.73$$

Dónde:

$$D = \frac{1}{|\overline{S}_{21}|^2} \quad 4.74$$

$$E = \frac{4Q^2}{|\overline{S}_{21}|^2} \quad 4.75$$

Realizando esta segunda regresión, en este caso de primer orden se han obtenido los parámetros E y D obteniendo el factor de calidad Q y $|\overline{S}_{21}|$ con mucha mejor precisión. Este método ha sido aplicado en términos de potencia transmitida por *Martin et al.* (88).

El diagrama de flujo de este proceso de ajuste se muestra en la figura 4.24.

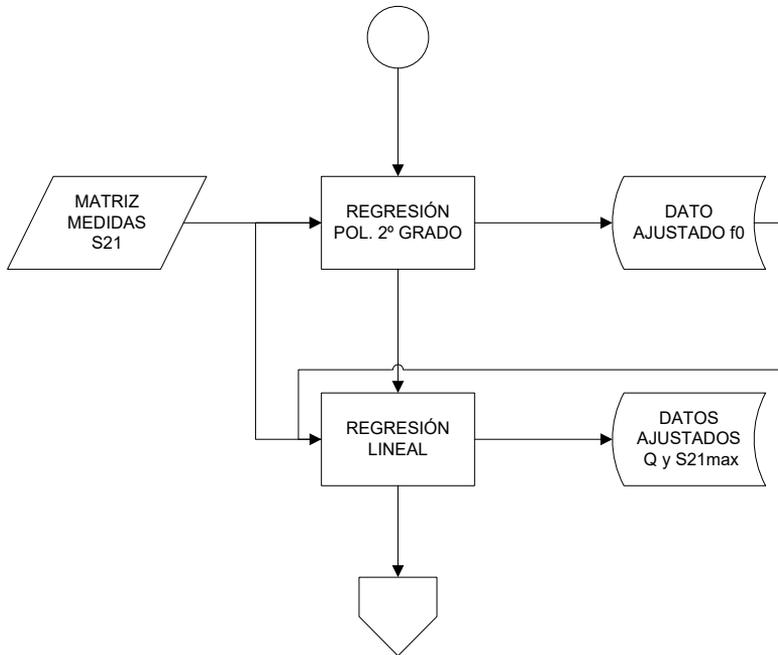


Figura 4.24 Diagrama de flujo del proceso de ajuste de los parámetros de la resonancia.

A continuación, se muestra gráficamente un ejemplo (figura 4.25) de ajuste de los datos de una resonancia que se ha llevado a cabo con una muestra de la mezcla binaria $(0.6)\text{CO}_2-(0.4)\text{CH}_4$ en condiciones de $T=293.35\text{ K}$ y $p=1.93\text{ MPa}$. Las condiciones y los parámetros de las regresiones se muestran en la tabla 4.3. Los coeficientes de determinación de ambas regresiones han sido muy próximos a la unidad.

El algoritmo de modelado de la resonancia está integrado en el del sistema de adquisición de datos (figura 4.20).

Tabla 4.3 Condiciones, coeficientes y resultados de un ejemplo de ajuste.

Condiciones		Coeficientes		Resultados	
T/K	293.35	A	$4.59 \cdot 10^8$	f_0/Hz	4126309009
P/MPa	1.94	B/Hz^{-1}	-0.0226	Q	1460.04
Muestra	(0.6)CO ₂ +(0.4)CH ₄	C/Hz^{-2}	$2.69 \cdot 10^{-11}$	$ S_{21} _{m\acute{a}x.}$	0.136617
$f_0/(f_{inicial}-f_{final})2Q$	1.2	D	53.58	R^2 cuadrático	1.01084
n° puntos	801	E	$4.57 \cdot 10^2$	R^2 lineal	0.99993

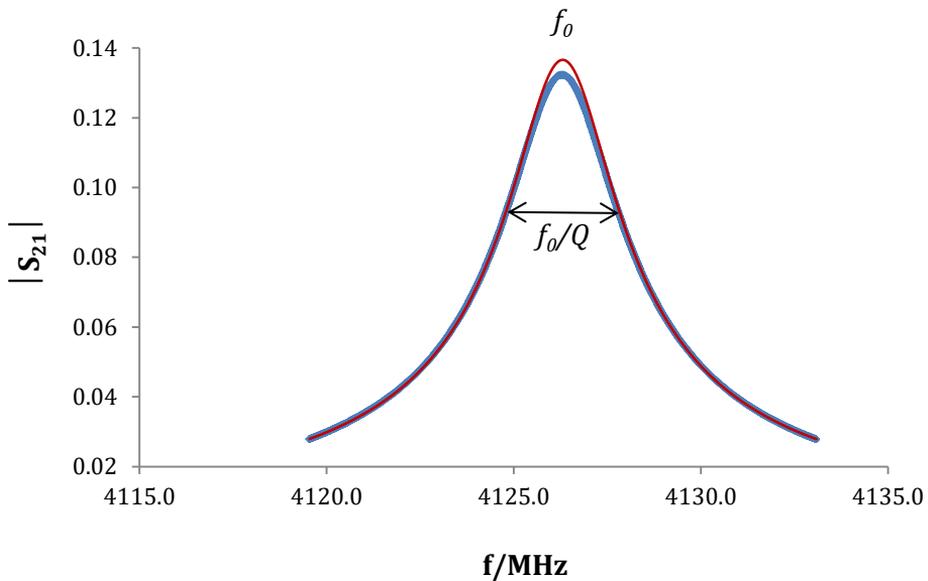


Figura 4.25 Representación gráfica de una resonancia, $|S_{21}|$ frente a f . Datos medidos (\blacklozenge) y curva ajustada ($-$).

Con el ajuste de la resonancia se han conseguido resultados más estables e inmunes al ruido. La obtención de los parámetros de resonancia directamente

de la matriz de datos medidos $|\overline{S_{21}}|$ no ha sido adecuada por el nivel de ruido que han presentado.

La duración del ciclo del bucle medida del programa de adquisición de datos ha estado en torno a 15 segundos, es decir la medida de la resonancia, su ajuste, medida de p y T, y salvado de datos se ha realizado en ese intervalo de tiempo. Por otra parte, en el bucle ha habido un retardo añadido de 2 segundos.

El programa de adquisición de datos ha sido cíclico, ha realizado las mediciones de los parámetros de la resonancia, a continuación ha realizado el ajuste mediante el método descrito anteriormente y ha obtenido las medidas de presión y temperatura casi simultáneamente. Los datos de cada ciclo medidos han sido almacenados en un fichero de datos de texto que luego ha sido tratado con la hoja de datos EXCEL (71) para obtener la presión de transición de fase (punto de burbuja o rocío). Por cada punto de medida experimental se ha obtenido un fichero de datos con la evolución de la resonancia respecto a la rampa de presión.

Capítulo

5

Medidas de CO₂

5.1 Introducción

Para validar el funcionamiento de la técnica desarrollada se ha comenzado realizando medidas experimentales de una sustancia pura, que, en el rango de funcionamiento de la técnica, presenta equilibrio líquido vapor y estado supercrítico. El CO₂ ha sido la sustancia utilizada y su molécula no presenta momento dipolar permanente por lo que se considera una sustancia no polar, aunque sí presenta un momento cuadrupolar. Su presencia en las mezclas multicomponentes del biogás es fundamental. Se han medido las presiones de rocío y burbuja a temperatura constante dentro del rango de temperaturas de 273.165 K a 304.044 K, siendo esta última temperatura cercana al punto crítico donde la dificultad de las medidas es mayor. El modo resonante en microondas de la cavidad cilíndrica que se ha empleado es el modo TM₀₁₀ como ya se indicó en el capítulo anterior, ya que es el que presenta mayor intensidad de campo en el eje de la cavidad cilíndrica y por tanto es más sensible a la aparición de la nueva fase. El modo TM₀₁₀ también es adecuado para sustancias no polares ya que presentan pocas pérdidas dieléctricas en el rango de frecuencias de funcionamiento.

Las medidas experimentales realizadas se han comparado con los datos proporcionados por el software NIST REFPROP v 9.1 (37) que se han empleado como referencia, este a su vez obtiene los datos a partir de la ecuación de estado de *Span y Wagner* (29). Además, en este capítulo se han correlacionado las propiedades dieléctricas del CO₂ en condiciones de líquido y vapor saturado, que han sido obtenidas por estimación partiendo de los valores de densidad del líquido y del vapor saturado con las frecuencias de resonancia de la cavidad correspondientes. Con esta correlación se ha validado el método de perturbación de cavidades resonantes que ha

demostrado cuantitativamente y cualitativamente el principio físico de funcionamiento de la cavidad resonante cilíndrica.

Y por último se han interpolado los datos de frecuencia de resonancia en los puntos de líquido y vapor saturado para obtener el punto crítico estimado a partir de los datos experimentales del CO₂ en este trabajo.

5.2 Procedimiento Experimental

El CO₂ ha sido suministrado por Air Liquid en botella con una presión 4.95MPa, con una pureza ≥ 0.997 en volumen absoluto y con un contenido de impurezas de agua ≤ 200 ppm en volumen. En primer lugar, se ha realizado el llenado del circuito de medida con CO₂ y se ha llevado a condiciones supercríticas para la limpieza de posibles impurezas, a continuación, se hace vacío en el circuito durante varias horas. Se ha establecido la temperatura correspondiente a cada ensayo en el baño HART SCIENTIFIC 7340 que contiene la celda de medida. En este caso solo se ha empleado la bomba B ISCO 260D funcionando con desplazamientos positivos y negativos para expansión y compresión, la bomba y el circuito que une a esta con la celda han sido termostatizados a una temperatura superior a la de medida, para que el CO₂ se encuentre en estado gaseoso homogéneo en la bomba tipo jeringa y en la tubería de conexión a la celda de medida. De nuevo se ha llenado el circuito abriendo las válvulas necesarias y se procede a establecer la rampa de presión positiva para el punto de rocío y negativa para el punto de burbuja con una presión de inicio adecuada que ha asegurado la fase homogénea de vapor o líquido en la celda de medida. En este caso al tratarse de una sustancia pura no ha sido necesario utilizar la bomba A ISCO 260D para mezclar la muestra cuando se ha producido una transición de fase como en el caso de las mezclas.

En la figura 5.1 se muestra un diagrama simplificado de la técnica experimental desarrollada para ilustrar el procedimiento experimental en la medida del CO₂.

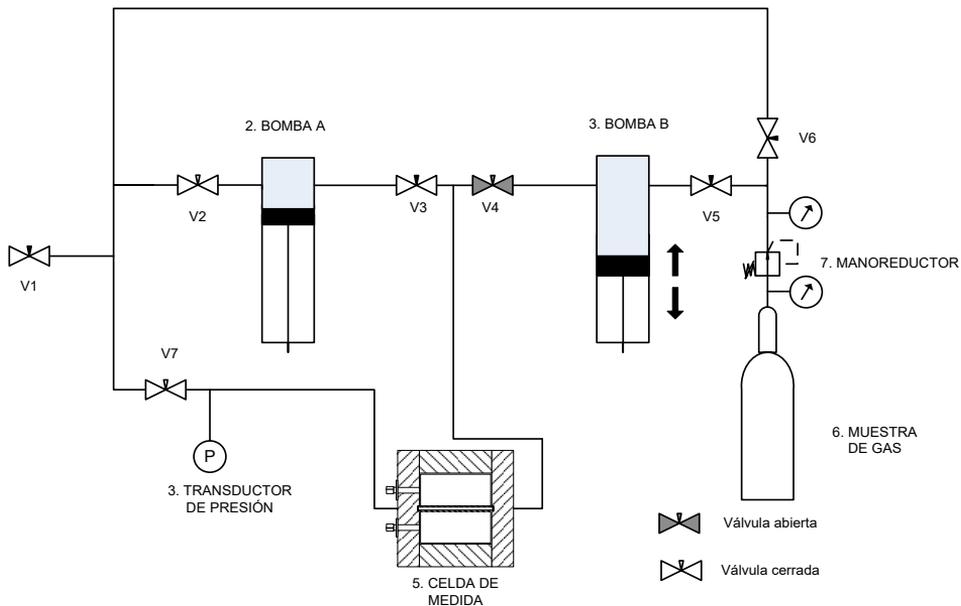


Figura 5.1 Diagrama del procedimiento experimental de medida CO₂.

Por cada ensayo experimental o rampa de presión realizados se ha obtenido un punto de burbuja con rampas negativas o un punto de rocío con rampas positivas. La bomba B ISCO 260D de tipo jeringa con su desplazamiento positivo o negativo ha variado el volumen de la muestra y por tanto de la presión. El contenido de la muestra que contiene la bomba y el circuito externo se ha encontrado en fase gas homogénea, ya que con su mayor coeficiente de compresibilidad se han conseguido rampas de presión más precisas con desplazamientos volumétricos de la bomba altos.

5.3 Medidas Experimentales

En la figura 5.2 se ha presentado un resultado de las medidas del punto de rocío a $T=273.165$ K. En este caso se ha observado que la frecuencia de resonancia disminuye cuando se produce la discontinuidad por la aparición de la nueva fase, por lo que se confirma el método de perturbación en cavidades resonantes. La presión de rocío medida se ha obtenido a partir de la media de los valores medidos en la zona central del equilibrio o meseta.

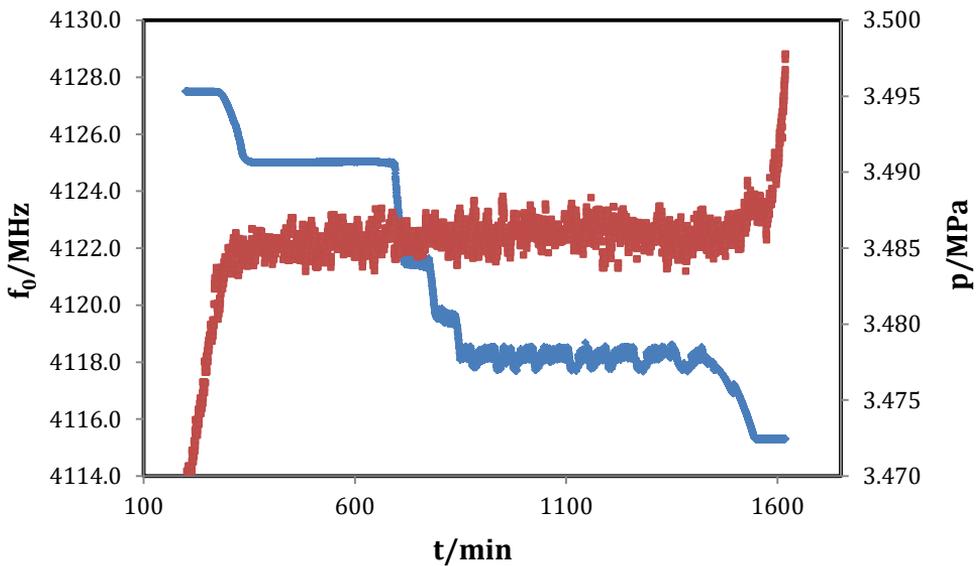


Figura 5.2 Resultados de las medidas del CO_2 en el punto de rocío a $T=273.165$ K, (\blacklozenge) frecuencia de resonancia y (\blacksquare) presión.

En la figura 5.2 se observa que cuando el vapor alcanza la presión de saturación, la presión permanece constante hasta que se llega al punto de líquido saturado. La discontinuidad en la frecuencia de resonancia se ha producido cuando se alcanza la presión de saturación, posteriormente ha

permanecido durante un intervalo constante que puede atribuirse a la formación de una película de líquido en la pared interior del tubo de la muestra con un crecimiento constante, y la discontinuidad posterior es debida a la formación de gotas que producen esas oscilaciones en la frecuencia de resonancia de la cavidad cilíndrica. Se observa que cuando el volumen del tubo de muestra se ha llenado por completo de líquido saturado aumenta la presión.

A continuación, en la figura 5.3 se muestra las gráficas de medida del punto de rocío para una temperatura de $T=293.140$ K. En esta isoterma se observa que no se ha llegado a completar el volumen del tubo de muestra con líquido saturado.

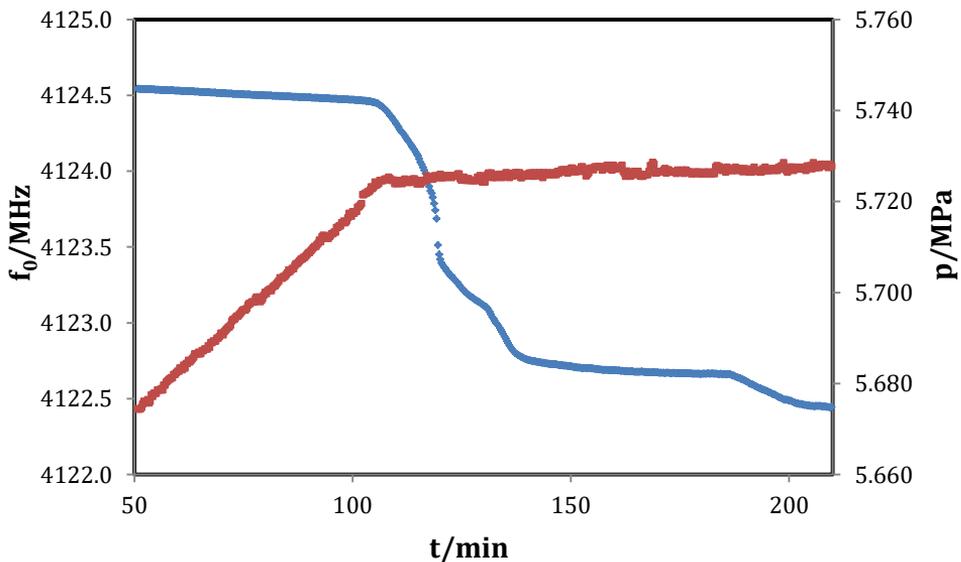


Figura 5.3 Resultados de las medidas del CO₂ en el punto de rocío a $T=293.140$ K, (\blacklozenge) frecuencia de resonancia y (\blacksquare) presión.

La figura 5.4 representa la isoterma $T=304.043$ K, muy cercana al punto crítico. Se puede observar que la meseta de equilibrio en la presión no se

aprecia con claridad. Sin embargo, en la frecuencia de resonancia sí se aprecia la discontinuidad, ya que las propiedades dieléctricas del vapor y líquido saturado van convergiendo.

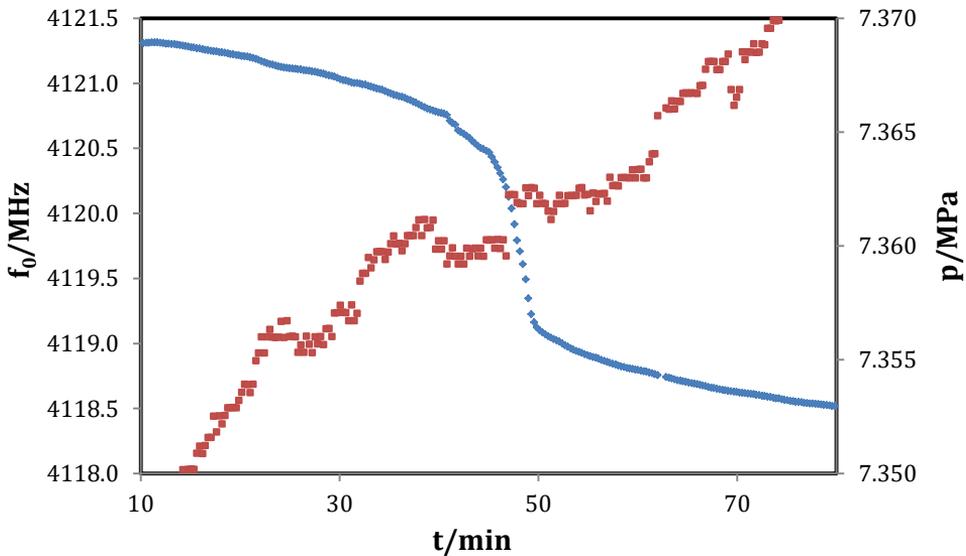


Figura 5.4 Resultados de las medidas del CO₂ en el punto de rocío a $T=304.043$ K, (\blacklozenge) frecuencia de resonancia y (\blacksquare) presión.

En el caso de las medidas de puntos de burbuja las medidas obtenidas se muestran para las mismas temperaturas de consigna que en los puntos de rocío anteriores. En el caso del ensayo experimental de punto de burbuja en la isoterma $T=273.159$ K, como se muestra en la figura 5.5, se han observado dos fenómenos. En las rampas de presión negativas existe una zona metaestable de sobresaturación, no se ha detectado este fenómeno con claridad en el punto de rocío. Por otra parte se ha podido apreciar que las primeras burbujas tienen lugar en la zona de los tubos que conectan a la celda de medida y que están inmersos en el mismo baño termostático, ya que la discontinuidad de la frecuencia de resonancia ha aparecido posteriormente sobrepasando la zona metaestable.

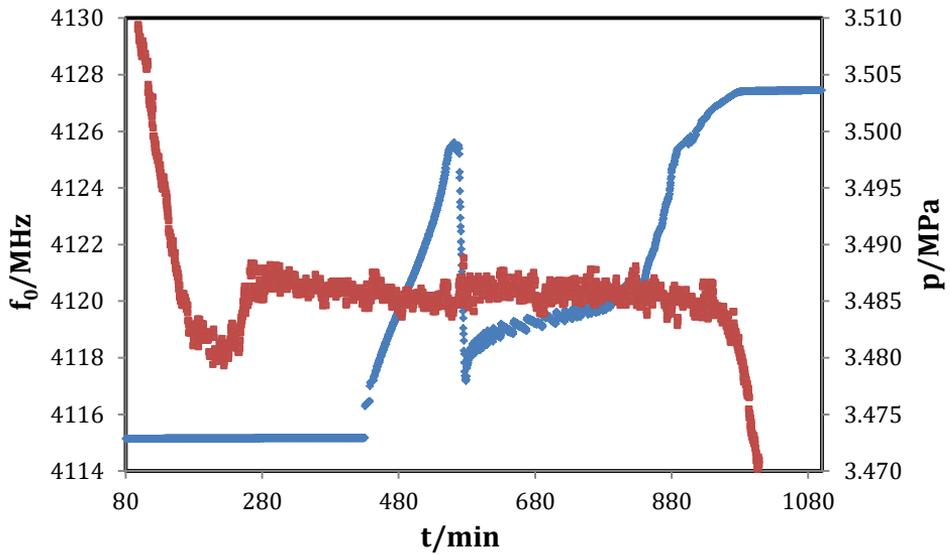


Figura 5.5 Resultados de las medidas del CO₂ en el punto de burbuja a $T=273.159$ K, (\blacklozenge) frecuencia de resonancia y (\blacksquare) presión.

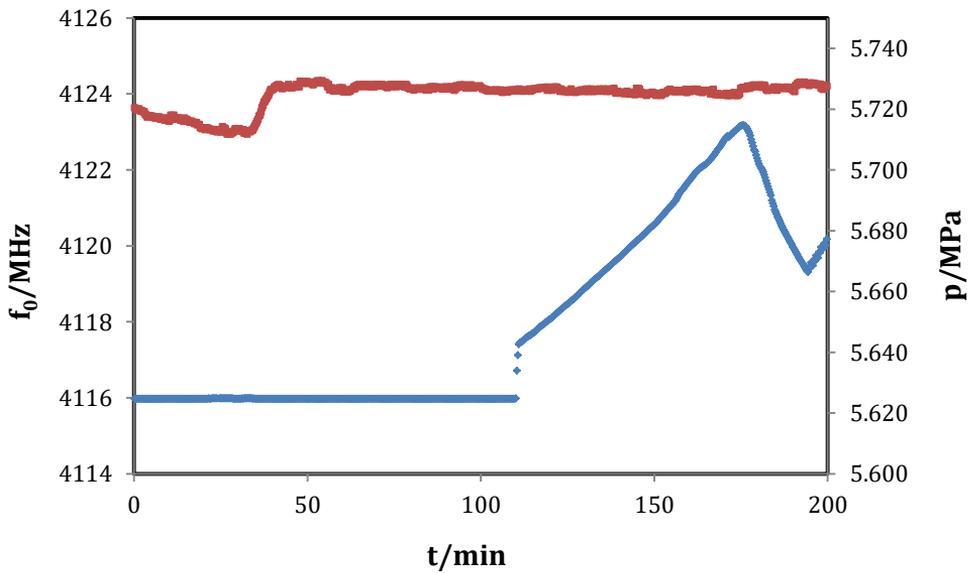


Figura 5.6 Resultados de las medidas del CO₂ en el punto de burbuja a $T=293.139$ K, (\blacklozenge) frecuencia de resonancia y (\blacksquare) presión.

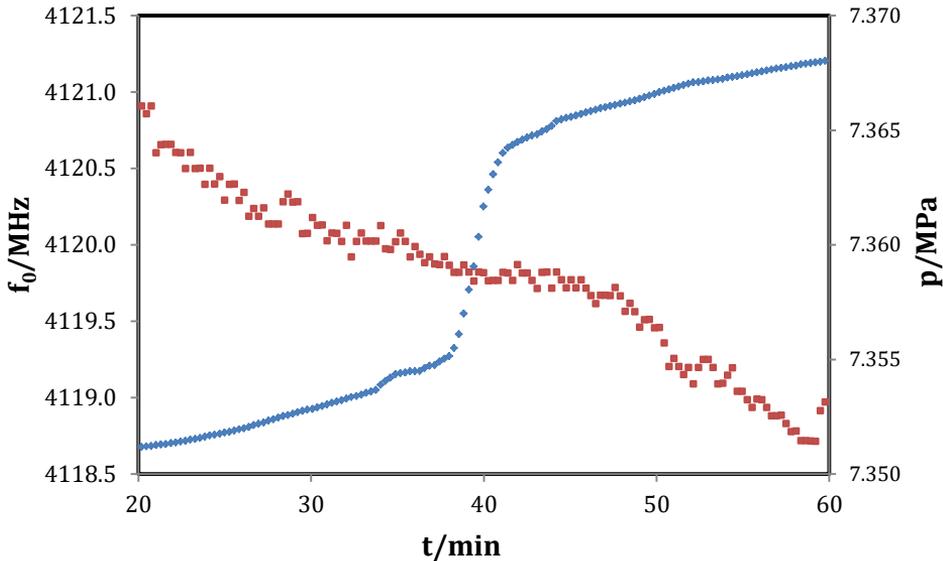


Figura 5.7 Resultados de las medidas del CO2 en el punto de burbuja a $T=304.044$ K, (\blacklozenge) frecuencia de resonancia y (\blacksquare) presión.

Las figuras 5.6 y 5.7 se corresponden con las medidas del punto de burbuja a las temperaturas de $T=293.139$ K y $T=304.044$ K, respectivamente. Se han observado también una zona metaestable en la isoterma $T= 293.139$ K de sobresaturación y la formación inicial de burbujas en la tubería. En la isoterma a $T=304.044$ K que se encuentra a 86 mK del punto crítico (29), no se ha observado una meseta clara de la presión de saturación, pero lo más importante en este caso ha sido que la frecuencia de resonancia de la cavidad cilíndrica ha presentado una clara discontinuidad, al igual que en la figura 5.4.

En la tabla 5.1 se presentan las medidas que se han obtenido por cada ensayo experimental de rocío y burbuja. En la primera columna se indican las temperaturas de consigna del baño termostático en las que se ha realizado las isotermas y que contiene la celda de medida. Las medidas de temperatura y presión se han obtenido calculando la media aritmética del intervalo en el que se produce la meseta de la presión de saturación y que ha coincidido con la

detección de la cavidad resonante cilíndrica, la detección de equilibrio líquido vapor se ha interpretado por la falta de estabilidad en la frecuencia de resonancia. Se han obtenido datos experimentales que han sido comparados con los valores de referencia que proporciona el software NIST REFPROP v 9.1 (37) y se ha indicado el porcentaje de desviación de la medida respecto a la referencia en la última columna. El módulo de la pendiente de las rampas de presión ha estado comprendido en el rango de 2 Pa s⁻¹ a 20 Pa s⁻¹.

A continuación, en la figura 5.8 y 5.9 se ha representado gráficamente todos los valores experimentales y la referencia, primero en todo el intervalo medido y segundo en la zona próxima al punto crítico donde los datos experimentales se han obtenido más próximos.

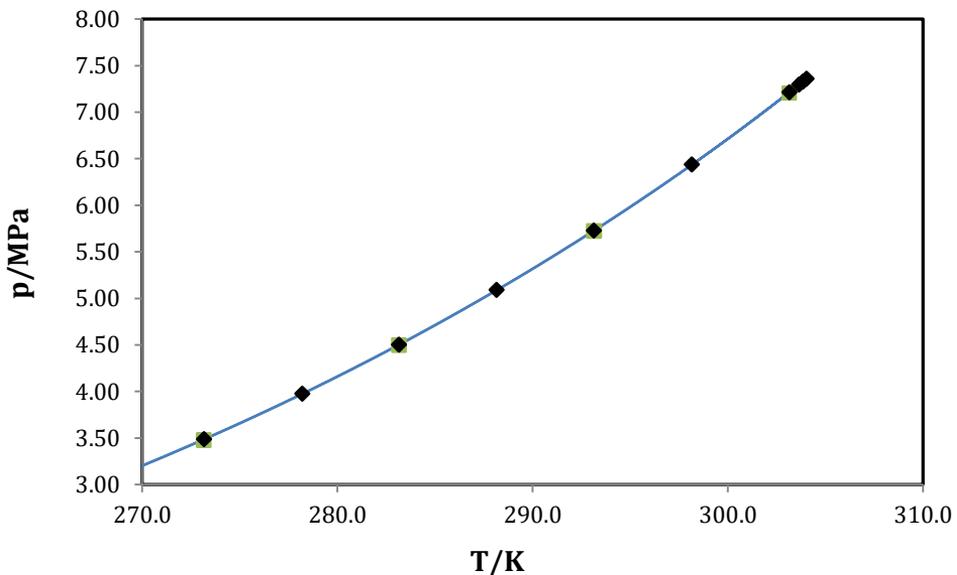


Figura 5.8 Resultados de las medidas de equilibrio líquido-vapor de CO₂ en el rango de 270 K a 310 K, (◇) puntos de rocío y (◆) puntos de burbuja del presente trabajo, (—) datos de la referencia Span y Wagner (29) y (■) datos experimentales de Kim y Kim(89).

Tabla 5.1 Datos medidos de CO₂ comparados con los valores de referencia de Span y Wagner (29).

<i>Ensayo experimental</i>	$T_{medida.}/ K$	p_{medida} /MPa	$p_{Span Wagner} /MPa$	$\left(\frac{p_{med.}}{p_{Span Wagner}} - 1 \right) \cdot 100$
Rocío	273.165	3.4859	3.4865	-0.017
Burbuja	273.159	3.4857	3.4860	-0.0086
Rocío	278.198	3.9770	3.9743	0.068
Burbuja	278.199	3.9750	3.9744	0.015
Rocío	283.150	4.5005	4.5022	-0.038
Burbuja	283.150	4.5020	4.5022	-0.0044
Rocío	288.155	5.0905	5.0878	0.053
Burbuja	288.155	5.0870	5.0878	-0.016
Rocío	293.140	5.7265	5.7277	-0.021
Burbuja	293.139	5.7264	5.7276	-0.021
Rocío	298.151	6.4361	6.4344	0.026
Burbuja	298.153	6.4301	6.4347	-0.072
Rocío	303.155	7.2144	7.2145	-0.0014
Burbuja	303.187	7.2128	7.2198	-0.097
Rocío	303.655	7.2974	7.2975	-0.0014
Burbuja	303.639	7.2909	7.2948	-0.054
Rocío	303.850	7.3290	7.3302	-0.0164
Burbuja	303.850	7.3261	7.3302	-0.056
Rocío	304.043	7.3605	7.3628	-0.031
Burbuja	304.044	7.3588	7.3630	-0.057

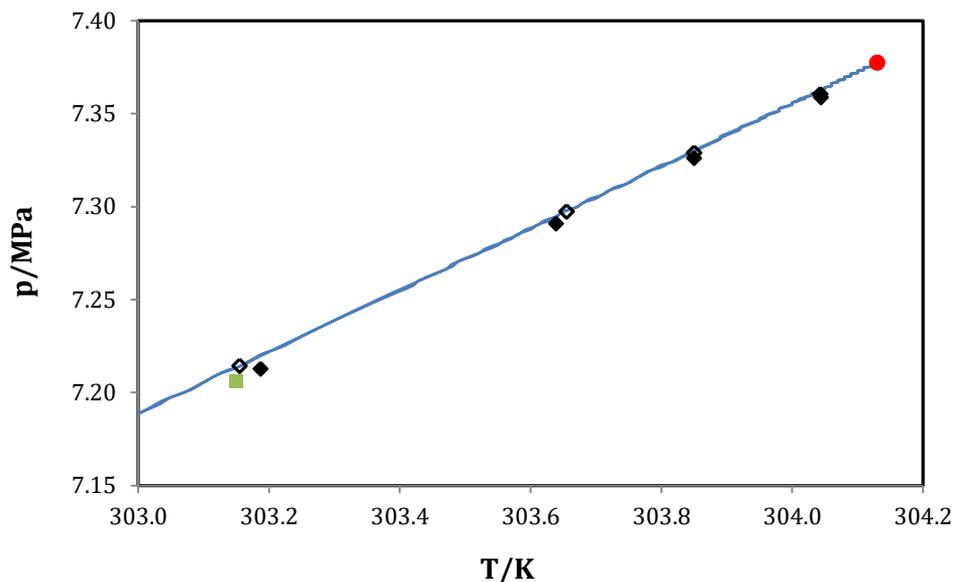


Figura 5.9 Resultados de las medidas de equilibrio líquido-vapor de CO₂ en el rango de 303 a 304.2 K, (◇) puntos de rocío y (◆) puntos de burbuja presente trabajo, (—) datos de la referencia y (●) punto crítico de Span y Wagner (29), y (■) datos experimentales de Kim y Kim (89).

En la figura 5.10 se ha realizado también una comparación con las desviaciones relativas de los datos medidos en este trabajo, con datos experimentales obtenidos recientemente de la literatura por Kim y Kim (89), Saleh y Wendland (90) y con la ecuación de estado de Span y Wagner (29) que ha sido empleada como referencia. En este caso la técnica experimental que han empleado Kim y Kim (89) ha aplicado el método analítico y la celda de equilibrio con un volumen de 150 cm³ ha dispuesto un visor para observar la separación de fases, aunque para un componente puro no es necesario el análisis de las fases. Se han observado unas desviaciones relativas máximas inferiores al 0.1% en presión respecto a la ecuación de referencia, siendo mayores las más cercanas al punto crítico en este trabajo. Los datos experimentales de los puntos de rocío cercanos al punto crítico se aproximan

mejor que los puntos de burbuja a la ecuación de estado de *Span y Wagner* (29). La incertidumbre en la presión de saturación de la ecuación de estado de *Span y Wagner* está en el 0.05% (29). Por otra parte, se ha observado que la mayoría de las isothermas que los puntos de burbuja han tenido un valor mayor a los de rocío.

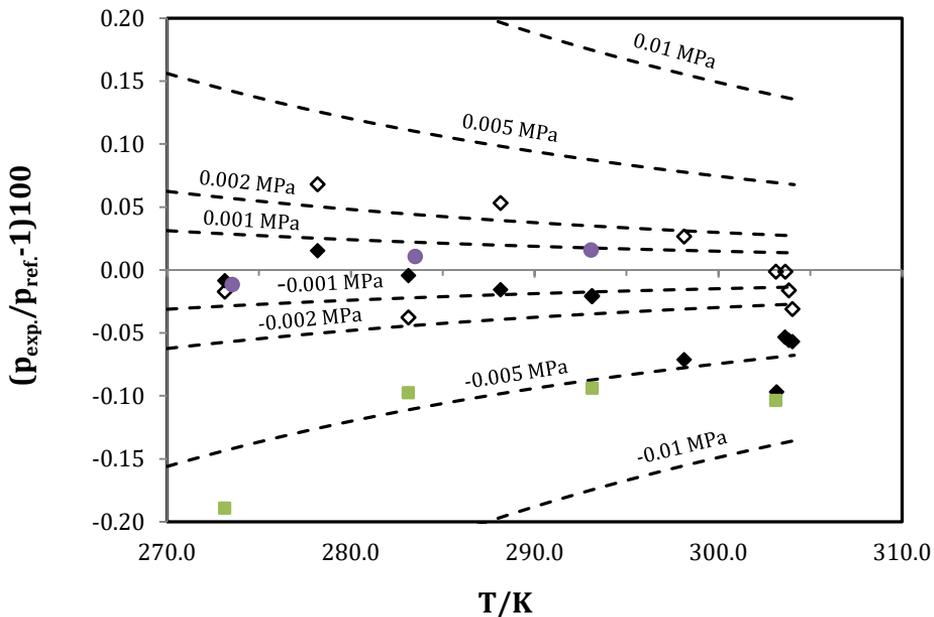


Figura 5.10 Desviaciones relativas de las medidas experimentales respecto a la referencia *Span y Wagner* (29), (◆) puntos de burbuja del presente trabajo, (◇) puntos de rocío del presente trabajo, (■) datos experimentales de *Kim y Kim* (89), (●) datos experimentales de *Saleh y Wendland* (90).

El equipo ha sido capaz de medir en las proximidades del punto crítico, la última medida de la serie se ha realizado a 86 mK de la temperatura crítica, obteniendo resultados satisfactorios. Se ha observado que en el punto de burbuja con rampas de presión negativas ha existido una zona metaestable de sobresaturación, no ha ocurrido este fenómeno en el punto de rocío y a

medida que las medidas se han aproximado al punto crítico este fenómeno ha sido menor. Comparando las gráficas que se han obtenido de las medidas experimentales y sin tener en cuenta el signo de la rampa de presión se podría determinar si la discontinuidad de la frecuencia de resonancia de la cavidad es producida por burbujas o por rocío, aplicando el principio de perturbación de cavidades resonantes expuesto en el capítulo 4, si la frecuencia aumenta es debido a que el volumen de la nueva fase tiene una constante dieléctrica menor y por tanto de menor densidad, en este caso se trataría de una burbuja. En orden inverso sucedería en el caso de gotas de rocío.

5.3.1 Cálculo y expresión de la incertidumbre en la medida de los puntos de burbuja y rocío del CO₂

La medida de las presiones de burbuja y rocío del CO₂ llevan asociadas unas incertidumbres que va a ser calculadas en este apartado siguiendo la Guía de expresión de la incertidumbre de medida JCGM 100:2008 (91). Los datos de equilibrio de fases líquido-vapor, considerando que es un componente puro y aplicando la regla de las fases, están determinados por la medida de dos variables termodinámicas que son temperatura y presión por lo que la se debe expresar la incertidumbre por cada una de ellas. En este caso se trata de una sustancia pura que contiene impurezas desconocidas a excepción del contenido en agua, por lo que no se puede expresar la incertidumbre de su composición molar. En cuanto al cálculo incertidumbre de la temperatura viene resumido por la tabla 5.2. Las medidas de temperatura consideradas han sido las que se encuentran en la zona de equilibrio de la zona central donde la presión permanece constante descartando las zonas metaestables.

Tabla 5.2 Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la temperatura del CO₂.

<i>Magnitud</i>	<i>Fuente de incertidumbre</i>	<i>Unidades</i>	<i>Incertidumbre típica</i>	<i>Coficiente de sensibilidad</i>	<i>Divisor</i>	<i>Contribución a la incertidumbre típica</i>
u(T _A)	Repetibilidad	K	0.012	0.5	1	0.006
	Calibración		0.030	0.5	2	0.008
	Deriva		0.010	0.5	$\sqrt{3}$	0.003
u(T _B)	Repetibilidad	K	0.012	0.5	1	0.006
	Calibración		0.030	0.5	2	0.008
	Deriva		0.010	0.5	$\sqrt{3}$	0.003
U(T)		K			k=1	0.015
						k=2

Tabla 5.3 Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la presión del CO₂.

<i>Magnitud</i>	<i>Fuente de incertidumbre</i>	<i>Unidades</i>	<i>Incertidumbre típica</i>	<i>Coficiente de sensibilidad</i>	<i>Divisor</i>	<i>Contribución a la incertidumbre típica</i>
u(p)	Repetibilidad	MPa	0.0012	1	1	0.0012
	Calibración		0.0073	1	2	0.0037
	Deriva		0.0020		$\sqrt{3}$	0.0012
U(p)		MPa			k=1	0.0041
						k=2

5.4 Correlación entre Propiedades Volumétricas, Dieléctricas y Frecuencias de Resonancia

En el capítulo 2 donde se hace referencia a las propiedades dieléctricas de los fluidos, se describe la ecuación 2.28 de *Clausius-Mossotti* para fluidos no polares y la ecuación 2.29 de *Debye* para fluidos polares. En estas ecuaciones se relaciona la constante dieléctrica estática de fluidos puros con sus propiedades volumétricas. Las ecuaciones indicadas anteriormente tienen sus limitaciones para pequeños valores de $\varepsilon-1$. *Harvey y Lemmon* (92) han desarrollado un método para calcular constante dieléctrica a partir de la densidad de mezclas de fluidos con interés especial en gas natural. La correlación se ha basado en la expansión de la ecuación del virial dieléctrica y se detalla en las siguientes ecuaciones (5.1 a 5.4).

$$P_m/\rho = A_\varepsilon + A_\mu/T + B_\varepsilon\rho + C\rho^D \quad 5.1$$

$$A_\varepsilon = a_0 + a_1\left(\frac{T}{T_0} - 1\right) \quad 5.2$$

$$B_\varepsilon = b_0 + b_1\left(\frac{T_0}{T} - 1\right) \quad 5.3$$

$$C = c_0 + c_1\left(\frac{T_0}{T} - 1\right) \quad 5.4$$

Donde la polarización molar $P_m = \varepsilon - 1/\varepsilon + 2$ procede de la expresión de *Clausius-Mossotti*.

La densidad del CO₂ se ha obtenido a partir del software NIST REFPROP 9.1 (37) que aplica la ecuación de estado de la referencia de *Span y Wagner* (29) y se ha estimado la constante dieléctrica de líquido y vapor saturado del CO₂

con la ecuación 5.1 de *Harvey y Lemmon (92)*. En la tabla 5.4 se muestran los parámetros para el CO₂, A_μ tiene valor nulo ya que es una sustancia no polar. La calidad de la predicción de la constante dieléctrica depende en gran medida de la calidad de la predicción de la densidad.

Tabla 5.4 Parámetros del CO₂ para la ecuación de estado(92).

a_0	a_1	A_μ	b_0	b_1	c_0	c_1	D
7.3455	0.00335	0	83.93	145.1	-578.8	-1012	1.55

En la tabla 5.5 se muestran los coeficientes de la ecuación dieléctricos del virial A_ϵ y B_ϵ calculados con las ecuaciones 5.2 y 5.3. A_ϵ representa el primer coeficiente del virial dieléctrico y está relacionado directamente con la polarizabilidad molecular estática. B_ϵ es el segundo coeficiente del virial dieléctrico y es debido a las interacciones entre pares de moléculas. Mientras que los coeficientes del virial se obtienen teóricamente, el parámetro C es empírico. T_0 es una temperatura de referencia tomada y el valor que se ha aplicado es la del punto triple del agua 273.16 K. Las temperaturas seleccionadas para los cálculos en la tabla 5.5 son el resultado de las medias aritméticas de las temperaturas de los ensayos de rocío y burbuja que corresponden a las mismas isothermas.

En el apartado 4.5 se ha desarrollado la teoría de la perturbación en cavidades resonantes y relaciona la frecuencia de resonancia de la cavidad con la constante dieléctrica de la muestra que perturba la cavidad. En este caso se ha aplicado el caso particular considerado que la perturbación ha sido toda la muestra contenida en el tubo. Se puede concluir que la frecuencia de resonancia de la cavidad ha estado a su vez correlacionada con la constante dieléctrica de la muestra cuando se ha encontrado en fase homogénea.

Tabla 5.5 Parámetros de cálculo y constante dieléctrica del vapor y líquido saturado del CO₂.

<i>T/K</i>	$\rho_g/$ mol cm^{-3} 10^{-3}	$\rho_l/$ mol cm^{-3} 10^{-2}	$A_\varepsilon/$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$A_\varepsilon/$ $\text{cm}^6 \text{mol}^{-2}$	$C/$ $\text{cm}^{3(D+1)} \cdot$ $\text{mol}^{-(D+1)}$	ε_g	ε_l
273.16	2.2195	2.1072	7.3455	83.930	-578.800	1.0507	1.5769
278.20	2.6087	2.0352	7.3456	81.301	-560.466	1.0599	1.5541
283.15	3.0711	1.9567	7.3456	78.811	-543.095	1.0709	1.5295
288.16	3.6548	1.8656	7.3457	76.377	-526.121	1.0850	1.5011
293.14	4.4109	1.7575	7.3457	74.040	-509.824	1.1035	1.4679
298.15	5.5154	1.6144	7.3458	71.768	-493.977	1.1310	1.4246
303.19	7.8512	1.3471	7.3459	69.567	-478.625	1.1912	1.3462
303.65	8.4464	1.2845	7.3459	69.360	-477.183	1.2069	1.3282
303.85	8.8223	1.2460	7.3459	69.274	-476.584	1.2170	1.3173
304.04	9.3993	1.1889	7.3459	69.192	-476.007	1.2325	1.3012

Se ha aplicado el método de perturbación que se ha desarrollado en el apartado 4.5 en el caso de muestra contenida en un tubo. Este método correlaciona las frecuencias de resonancias con la constante dieléctrica de la muestra inicial y final que en el caso de las medidas de CO₂ se ha considerado la frecuencia inicial la del gas saturado (estado 1) y la final la del líquido saturado (estado 2), a partir de la ecuación 5.5.

$$\frac{f_1 - f_2}{f_2} = A \frac{V_s}{V_c} \left(\frac{\varepsilon_{r2} - \varepsilon_{r1}}{\varepsilon_{r1}} \right) \quad 5.5$$

A partir de las constantes dieléctricas de saturación estimadas por el método descrito frente a las frecuencias de saturación obtenidas experimentalmente

en los puntos de burbuja y rocío, se obtiene el parámetro AV_s/V_c característico de la cavidad. Se ha verificado el método de perturbación en cavidades resonantes que se ha aplicado para demostrar cuantitativamente el principio de funcionamiento de la técnica experimental desarrollada en este trabajo. Al ser una sustancia no polar se ha considerado que las pérdidas dieléctricas son despreciables y no ha afectado al factor de calidad. La ecuación resultante sustituyendo los subíndices de los estados 1 y 2 por gas y líquido saturado, además de desglosar los volúmenes de la muestra y la cavidad se muestra a continuación (ecuación 5.6).

$$\frac{f_g - f_l}{f_l} = A \frac{V_s}{V_c} \left(\frac{\epsilon_l - \epsilon_g}{\epsilon_g} \right) \quad 5.6$$

Tabla 5.6 Datos experimentales de las frecuencias de resonancia del líquido y del vapor saturado.

$T_{rocío}/K$	$T_{burbuja}/K$	$p_{rocío}/Mpa$	$p_{burbuja}/Mpa$	$f_{sat. gas}/MHz$	$f_{sat. liq.}/MHz$
273.165	273.159	3.4859	3.4857	4127.48	4115.16
278.198	278.199	3.9770	3.9750	4126.80	4115.45
283.150	283.150	4.5005	4.5020	4126.29	4115.67
288.155	288.155	5.0905	5.0870	4125.60	4115.99
293.140	293.139	5.7265	5.7264	4124.46	4115.98
298.151	298.153	6.4361	6.4301	4123.18	4116.76
303.155	303.187	7.2144	7.2128	4121.78	4118.36
303.655	303.639	7.2974	7.2909	4121.35	4118.63
303.850	303.850	7.3290	7.3261	4121.10	4118.83
304.043	304.044	7.3605	7.3588	4120.77	4119.25

En la tabla 5.6 se muestran los valores experimentales de las frecuencias de resonancia y los puntos de rocío y burbuja. Para el cálculo de las constantes dieléctricas de la tabla 5.5 se ha tomado la temperatura de saturación media de los ensayos de rocío y burbuja.

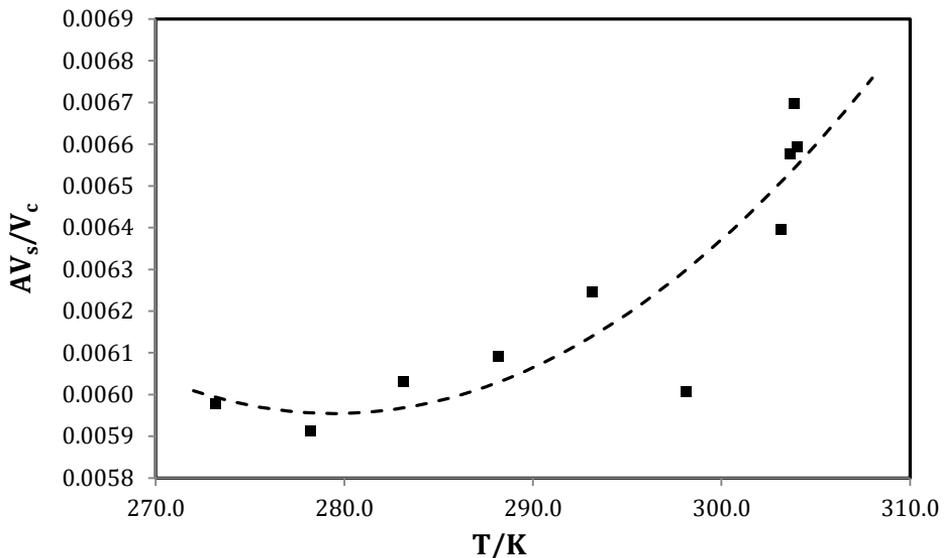


Figura 5.11 (■) Parámetro AV_s/V_c en función de la temperatura y (---) curva de ajuste.

En la figura 5.11 se muestra el valor del parámetro AV_s/V_c frente a la temperatura calculado a partir de la ecuación del método de perturbación. Este es un parámetro que depende de las características físicas de la cavidad cilíndrica resonante, de la temperatura, debido a la conductividad y en menor medida los volúmenes. La dispersión de los valores se ha debido presumiblemente a que en la cavidad no ocupada por el tubo de muestra existe aire húmedo y el vapor de agua puede condensar. De ahí la importancia de realizar vacío en la cavidad para evitar la formación de agua en fase líquida o sólida que lleva a una falta de repetibilidad de las frecuencias de resonancia, también puede provocar la oxidación de la superficie de la cavidad y cambiar

las propiedades de conductividad de la superficie. La repetibilidad de las frecuencias de resonancia no ha influido en la determinación precisa de los puntos de rocío y burbuja ya que estos valores se han obtenido a partir de la discontinuidad de dichas frecuencias.

5.5 Determinación del Punto Crítico del CO₂

A partir de los datos experimentales, en concreto las frecuencias de resonancia del líquido y vapor saturados del CO₂ se ha obtenido el punto crítico. Se han representado (figuras 5.12 y 5.13) los valores de las temperaturas y presiones de rocío y burbuja en función de la frecuencia de resonancia de la cavidad cilíndrica. Los datos experimentales que se han seleccionado para la interpolación son los más próximos al punto crítico del CO₂.

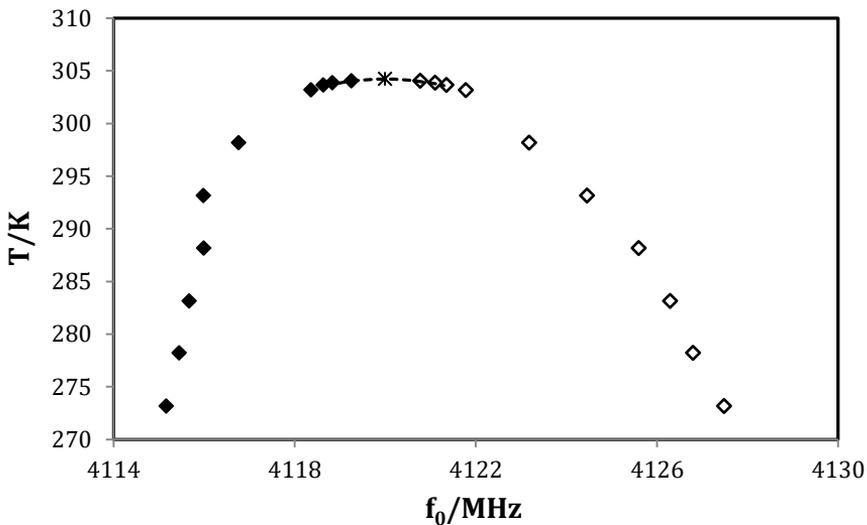


Figura 5.12 Datos experimentales de temperatura frente a la frecuencia de resonancia, (◇) temperatura de rocío y (◆) temperatura de burbuja de este trabajo, y () temperatura crítica estimada.*

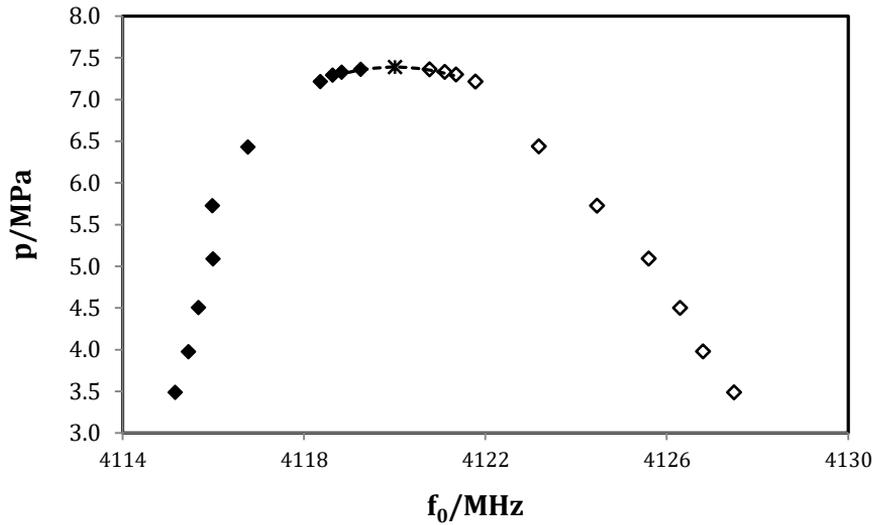


Figura 5.13 Datos experimentales de temperatura frente a la frecuencia de resonancia, (◇) presión de rocío y (◆) presión de burbuja este trabajo, y (*) presión crítica estimada.

Se han interpolando tres puntos de rocío y tres puntos de burbuja experimentales cercanos al punto crítico con un polinomio de segundo grado y se ha obtenido analíticamente el máximo de esa curva que representa el punto crítico estimado. En la tabla 5.7 se muestran los valores del punto crítico la frecuencia de resonancia estimados a partir de la interpolación.

Tabla 5.7 Valores del punto crítico estimado en este trabajo y frecuencias de resonancia correspondientes.

		f_0 /MHz
T_c /K	304.216	4119.995
p_c /MPa	7.3882	4120.008

5.5.1 Cálculo y expresión de la incertidumbre en la medida del punto crítico del CO₂

Siguiendo la Guía de expresión de la incertidumbre de medida JCGM 100:2008 (91) para la evaluación de la incertidumbre se calcula para el punto crítico del CO₂ que se ha obtenido por estimación a partir de los datos experimentales que se han obtenido con la técnica experimental. En este caso se añade una fuente de incertidumbre debida al polinomio de interpolación que se ha empleado para obtener el valor del punto crítico y que es su desviación estándar. Se ha llevado a cabo la estimación del punto crítico representando los tres puntos de rocío y tres puntos de burbuja más cercanos al punto crítico y se han ajustado a una curva polinómica de segundo grado, donde su máximo coincide con la temperatura crítica.

Tabla 5.8 Cálculo y expresión de la incertidumbre en la temperatura crítica del CO₂.

<i>Magnitud</i>	<i>Fuente de incertidumbre</i>	<i>Unidades</i>	<i>Incertidumbre típica</i>	<i>Coefficiente de sensibilidad</i>	<i>Divisor</i>	<i>Contribución a la incertidumbre típica</i>
u(T)	Medida de temperatura	K	0.030	1	2	0.015
	Interpolación		0.140	1	1	0.14
U(T)		K			k=1	0.14
					k=2	0.28

Tabla 5.9 Cálculo y expresión de la incertidumbre en la presión crítica del CO₂.

<i>Magnitud</i>	<i>Fuente de incertidumbre</i>	<i>Unidades</i>	<i>Incertidumbre típica</i>	<i>Coficiente de sensibilidad</i>	<i>Divisor</i>	<i>Contribución a la incertidumbre típica</i>
u(p)	Medida de presión	MPa	0.0082	1	2	0.0041
	Interpolación		0.0229	1	1	0.023
U(p)		MPa			k=1	0.023
					k=2	0.046

Se ha observado que la mayor fuente de incertidumbre en la temperatura y la presión críticas ha sido debida a la interpolación del polinomio de 2º grado como consecuencia de la falta de repetibilidad de la frecuencia de resonancia de la cavidad.

5.5.1 Discusión de los resultados

Los resultados que se han obtenido de la temperatura crítica y presión crítica del CO₂ con sus respectivas incertidumbres expandidas se han comparado con los datos experimentales que existen en la literatura y con los valores proporcionados por la ecuación de referencia (29, 37). En la tabla 5.10 se muestran estos datos con algunos valores de la literatura (93, 94, 95).

En el presente trabajo se ha obtenido valores del punto crítico muy próximos a los existentes en la literatura y compatibles con la incertidumbre de medida. Esta incertidumbre de medida obtenida ha sido más elevada debido a la falta de repetibilidad de la frecuencia de resonancia. Esto puede haber sido debido a cambios físicos que se han producido en la cavidad resonante cilíndrica a lo largo de las medidas experimentales.

Tabla 5.10 Comparación de datos experimentales del punto crítico del CO₂.

	<i>Presente trabajo</i>	<i>Span y Wagner (29)</i>	<i>Gil et al. (93)</i>	<i>Suehiro et al. (94)</i>	<i>Diefenbacher et al. (95)</i>
T_c/K	304.22 ±0.28	304.128 ±0.015	304.21 ±0.08	304.18 ±0.02	304.16 ±0.06
p_c/MPa	7.388 ±0.046	7.3773 ±0.003	7.383 ±0.007	7.38 ±0.01	7.379 ±0.006

En la figura 5.14 se han representado gráficamente los valores que se ha mostrado en la tabla 5.10.

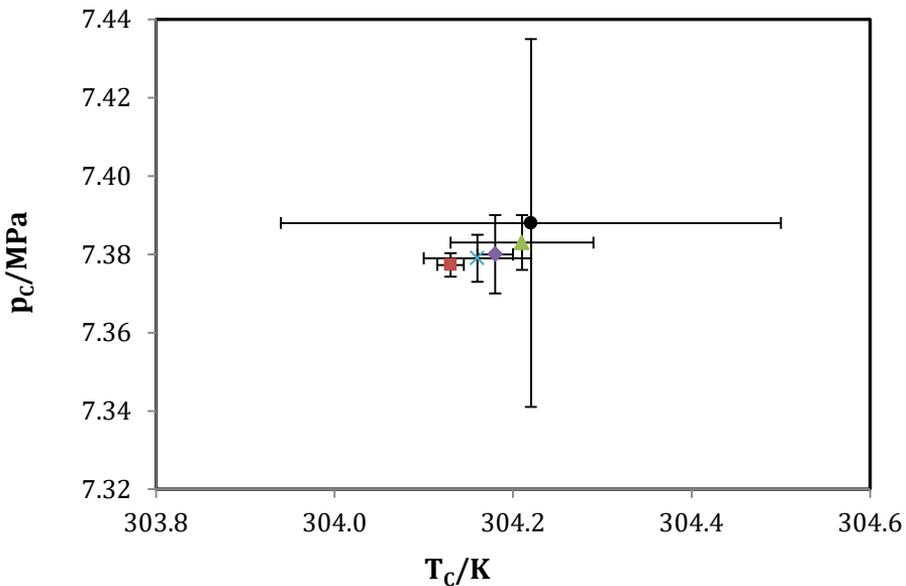


Figura 5.14 Puntos críticos con sus incertidumbres: (●) presente trabajo, (■) Span and Wagner (29), (▲) Gil et al. (93), (◆) Suehiro et al. (94) y (×) Diefenbacher et al. (95).

Gil et al. (93) han realizado recientemente medidas experimentales del punto crítico del CO₂ con una técnica visual con funcionamiento en flujo y ha obtenido unos valores medios de T_c y p_c con sus incertidumbres correspondientes que se muestran en la tabla comparados con los datos interpolados en este trabajo y la ecuación de referencia.

Se ha observado que el punto crítico estimado a partir de los datos experimentales de este trabajo está ligeramente por encima de los puntos críticos de *Span y Wagner* (29) y de la literatura, fundamentalmente en la presión crítica. Esto se puede atribuir a la pureza del CO₂ y al contenido en agua. Teniendo en cuenta las incertidumbres los valores de los parámetros críticos ha sido coherentes con todos los datos experimentales de la literatura.

Capítulo

6

Medidas de CO₂-CH₄

6.1 Introducción

Una vez se ha realizado la validación de la técnica experimental con la curva de vaporización del CO₂, se ha procedido a la realización de medidas experimentales de mezclas binarias de interés en el campo del biogás. Los componentes fundamentales del biogás bruto son los que forman parte de la mezcla binaria CO₂-CH₄. Se han medido dos composiciones molares distintas del 60% y el 40% en CO₂ en las que la envolvente de fase entra dentro del rango de operación de la técnica experimental cuyo límite inferior en temperatura es de 233.15 K y que viene determinado por la temperatura inferior de funcionamiento del baño termostático de precisión HART SCIENTIFIC 7340, este límite no permite determinar otras composiciones con menor contenido en CO₂. Las medidas se han realizado en el entorno del punto crítico y en la zona de condensación retrógrada. Se trata de componentes no polares y el modo resonante en microondas de la cavidad cilíndrica que se ha empleado ha sido el TM₀₁₀ al igual que en las medidas de CO₂.

Estas mezclas han sido preparadas por el CEM por el método gravimétrico según el procedimiento técnico CEM-PT-0121, de acuerdo con la norma ISO 6142:2011 (96) para la preparación de mezclas de gases de calibración, y son suministradas en botellas de aluminio de 5 dm³. Después de la preparación la composición de la mezcla se ha verificado por comparación según el procedimiento técnico CEM-PT-0122. Las muestras de estas mezclas se emplearon con anterioridad para la medida pVT por *Modéjar et al.* (27) mediante un densímetro de suspensión magnética dentro del proyecto de investigación “*Characterisation of Energy Gases*” EMPR ENG01.

Las composiciones molares de las mezclas con su incertidumbre estimada, así como las purzas de las fracciones molares de los componentes se muestran en la tabla 6.1.

Tabla 6.1 Composición y pureza de las muestras de CO₂-CH₄.

<i>Composición molar CO₂</i>	<i>Pureza CO₂</i>	<i>Pureza CH₄</i>	<i>Presión inicial de las botellas a temperatura ambiente/MPa</i>
0.601623 ± 0.000040	0.999950	0.999995	3.5
0.400637 ± 0.000024	0.999950	0.999995	3.9

Los datos experimentales son comparados con los datos estimados por el software NIST REFPROP 9.1 (37) que a su vez aplica la ecuación de estado GERG-2008 (4), siendo esta última una ecuación de estado expandida de la GERG-2004 (97) desarrollada para mezclas de gases naturales y similares. Actualmente las normas ISO 20765-2/3 para el cálculo de propiedades termodinámicas de gas natural se encuentran en desarrollo y previsiblemente adoptaran la ecuación de estado GERG-2008 (4). También se ha realizado una comparación de las medidas con los datos experimentales de diferentes autores de la literatura.

6.2 Procedimiento Experimental

Se ha realizado previamente una limpieza con CO₂ para la eliminación de posibles impurezas que hubieran quedado en el circuito de la técnica experimental, posteriormente se ha realizado el vacío mediante la bomba rotativa Oerlikon TRIVAC D8B. Después de varias horas de funcionamiento de la bomba de vacío se ha procedido al llenado del circuito con la muestra que contiene la botella de aluminio abriendo la llave del regulador de presión. Una

vez que la celda de medida ha contenido la muestra se ha programado la rampa de presión a temperatura constante del primer punto que se desea medir. La configuración de las válvulas en el proceso de medida ha sido el mismo que en el caso de la medida de CO₂.

Por otra parte, cada vez que se ha realizado una medida de punto de burbuja o rocío se han empleado las bombas A y B tipo jeringa ISCO 260D para homogenizar la mezcla, ya que al haberse producido una nueva fase de composición molar distinta puede dar lugar a que la mezcla sea heterogénea en la celda de medida. Este proceso ha consistido en hacer funcionar una de las bombas con desplazamiento positivo y la otra con desplazamiento negativo, e invirtiendo el sentido cuando los pistones llegan a los límites, en una zona de fase homogénea donde la presión y la temperatura se encuentren lejos de la envolvente de fase. El mezclado se ha desarrollado en dos etapas y antes de haber realizado la primera etapa la bomba B se ha llevado a la posición de máximo volumen y la temperatura del baño en torno a 300 K para realizar el mezclado a baja presión muy lejos de la envolvente de fase en estado gaseoso.

En las figuras 6.1 y 6.2 se muestran la configuración de la primera y segunda etapa respectivamente del proceso de mezclado con la posición de las válvulas. Las flechas indican la dirección del flujo de gas de la mezcla.

No es posible disponer de una cantidad suficiente de las muestras binarias de CO₂-CH₄ para renovar el gas en cada punto de medida, por ello se ha recurrido al sistema de mezclado. La renovación de la carga permite asegurar una correcta homogeneidad y composición de la mezcla, y evita posibles efectos de permeabilidad de las juntas del circuito o pequeñas fugas.

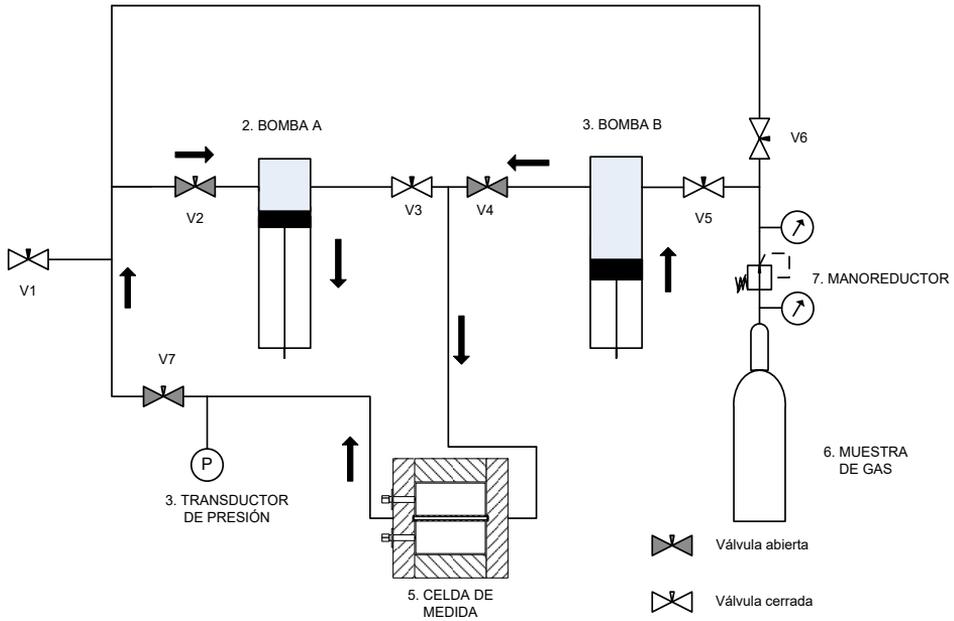


Figura 6.1 Diagrama de válvulas en la 1ª etapa de mezclado.

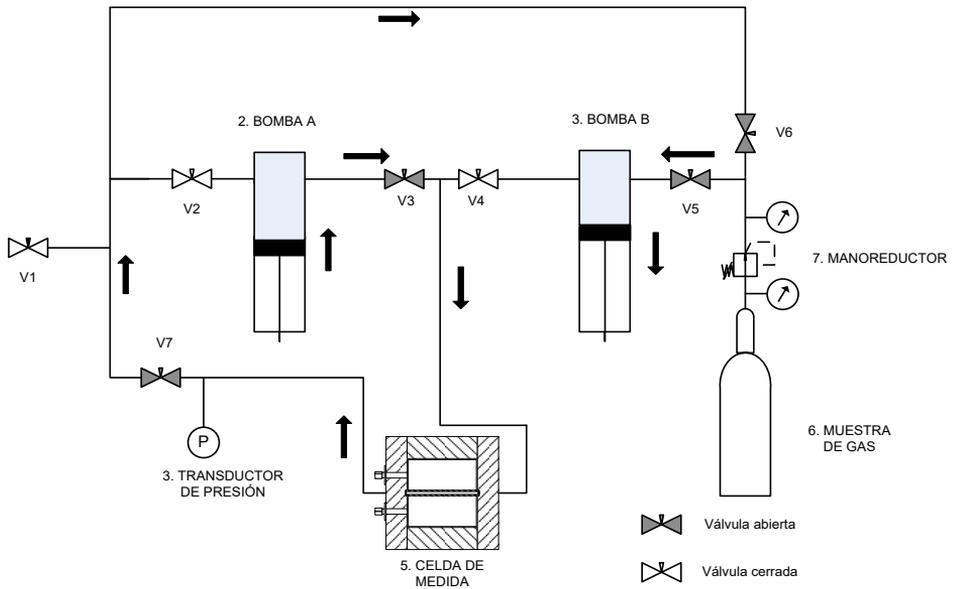


Figura 6.2 Diagrama de válvulas en la 2ª etapa de mezclado.

Una vez homogeneizada la mezcla, se ha programado la temperatura en la que desea realizar la medida experimental y se ha preestablecido la presión de inicio de la rampa, la frecuencia de resonancia se ha demorado de 2 a 3 horas en estabilizarse. Esto se ha debido presumiblemente a la formación en el volumen de la cavidad de escarcha ya que contiene aire húmedo por debajo de 273.15 K. Este fenómeno se ha comprobado que no ha afectado a las medidas que se han realizado.

La primera medida de la envolvente de fase que se ha obtenido es el punto de rocío a más baja temperatura y se ha continuado con los puntos de la curva de rocío aumentando la temperatura, posteriormente se sigue por la curva de rocío retrógrado y la curva de burbuja disminuyendo la temperatura hasta medir el punto de burbuja de la isoterma inicial. Para finalizar se ha repetido el primer punto de rocío para estimar la incertidumbre de la presión en el proceso de medida.

6.3 Medidas Experimentales (0.6)CO₂-(0.4)CH₄

Se han realizado medidas experimentales del equilibrio de fases líquido-vapor de la mezcla binaria (0.6)CO₂-(0.4)CH₄ mediante isotermas en el rango de temperaturas de 233.28 K a 270.21 K. Las presiones de transición de fase se han obtenido en el rango de 1.784 MPa a 8.452 MPa. Las medidas se han realizado en el entorno del punto crítico de la mezcla y en la zona de condensación retrógrada donde es mayor la dificultad de obtener datos experimentales.

A diferencia de las medidas de CO₂, la frecuencia de resonancia de la cavidad cilíndrica se representa frente a la presión y no frente al tiempo ya que al ser una mezcla el equilibrio no se produce a presión constante. También se ha observado que no aparecen estados metaestables como ocurría en los

ensayos experimentales del CO₂. En la figura 6.3 se muestra la detección del punto de rocío de la mezcla a T=243.22 K.

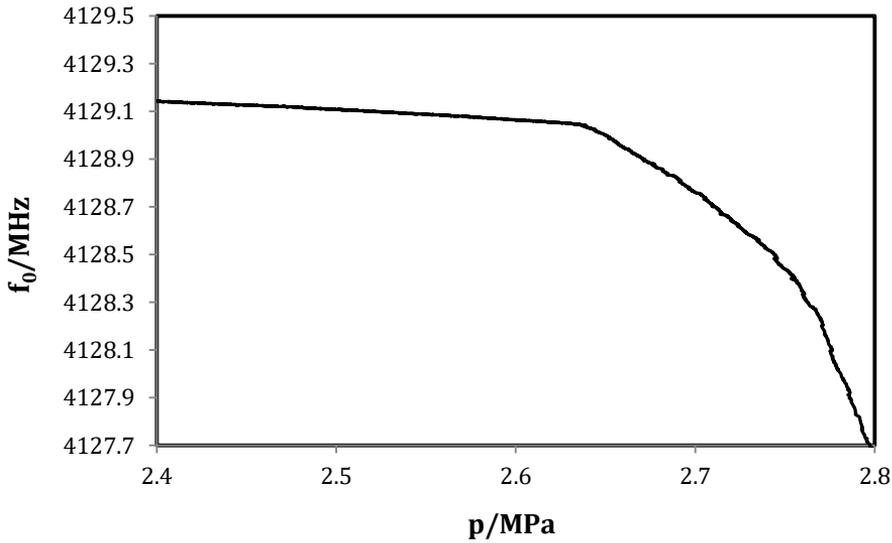


Figura 6.3 Detección punto de rocío de la mezcla (0.6)CO₂-(0.4)CH₄ a T=243.22 K.

La frecuencia de resonancia en la fase homogénea de la mezcla en fase gaseosa y líquida se ha correlacionado con la presión de la muestra, en este caso con una curva de ajuste polinómica de 2º grado. En la ecuación 6.1 se expresa dicha curva.

$$f_0 = a_2 p^2 + a_1 p + a_0 \quad 6.1$$

Por otra parte, se ha realizado una representación de $(f_0 - a_2 p^2 - a_1 p)/a_0$ frente a la presión, y se ha conseguido normalizar la influencia de la presión en la frecuencia de resonancia. La función normalizada permite obtener la discontinuidad en la frecuencia de resonancia en la aparición del punto de rocío y de burbuja. En la figura 6.4 se muestra la normalización que se ha realizado para la obtención del punto de rocío en la isoterma de T=243.22 K.

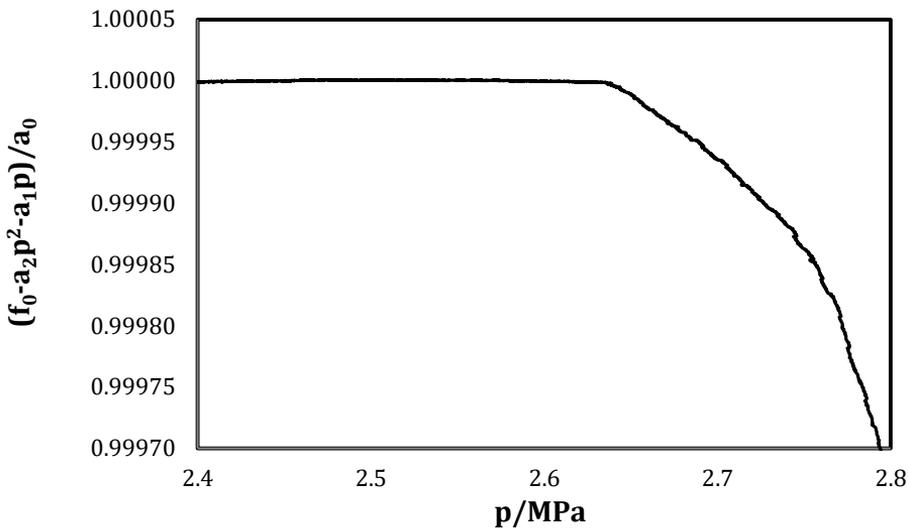


Figura 6.4 Detección punto de rocío de la mezcla (0.6)CO₂-(0.4)CH₄ a T=243.22 K. (Fase homogénea normalizada).

El comportamiento de la frecuencia de resonancia cuando se ha producido la transición de fase ha sido muy arbitrario, ya que en la formación de la nueva fase en forma de rocío o burbuja no es uniforme en el volumen del tubo de la muestra y no ha sido posible ajustarlo a una curva, por lo que para determinar el dato final de la presión de rocío o burbuja se ha obtenido por observación de la discontinuidad en la gráfica normalizada correspondiente. El umbral de detección del parámetro normalizado y adimensional $(f_0 - a_2 p^2 - a_1 p) / a_0$ se ha considerado en el rango de 0.5 ppm a 3 ppm.

Para la isoterma T=243.23 K, la detección del punto de burbuja medido se representa en la figura 6.5 con la gráfica normalizada en la fase homogénea. En este caso se observa que la frecuencia de resonancia ha aumentado precedida de un pequeño pico negativo y que la discontinuidad ha sido más abrupta que en el caso del punto de rocío para la misma temperatura.

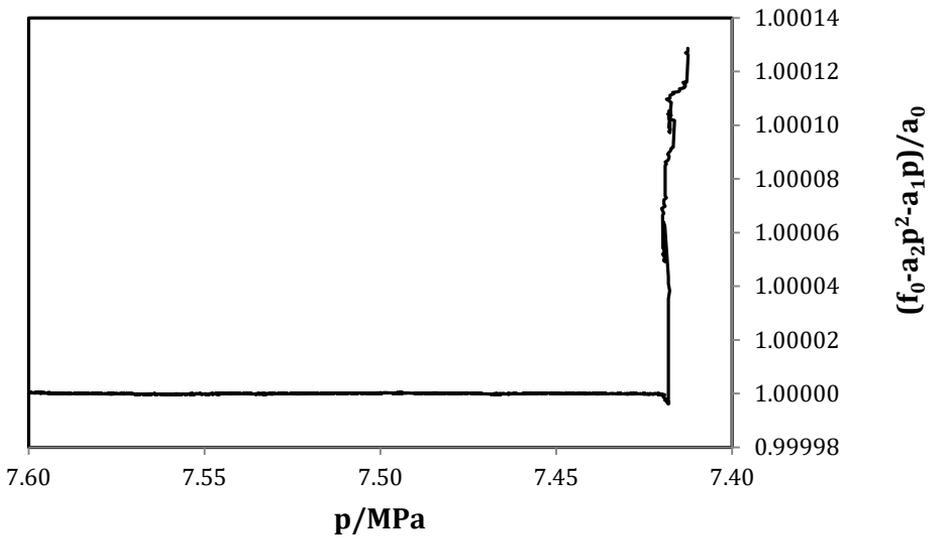


Figura 6.5 Detección punto de burbuja de la mezcla $(0.6)CO_2-(0.4)CH_4$ a $T=243.23$ K. (Fase homogénea normalizada).

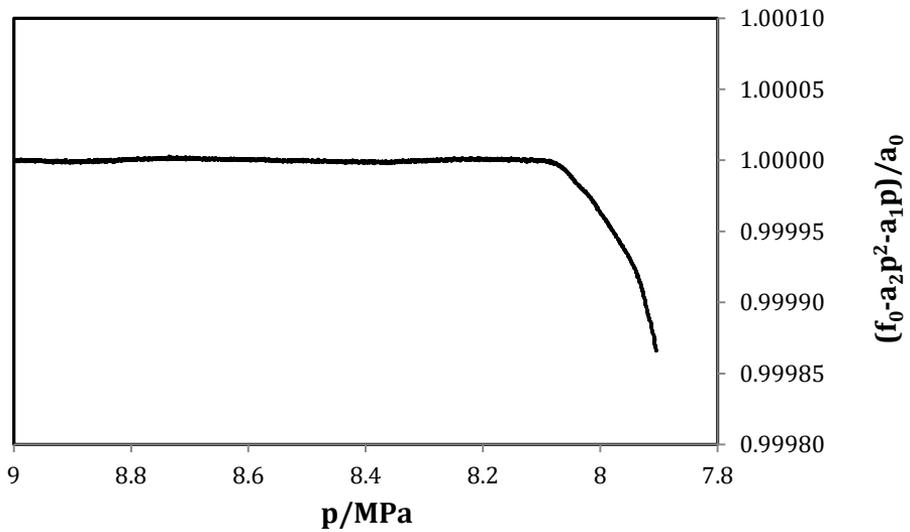


Figura 6.6 Detección punto de rocío retrógrado de la mezcla $(0.6)CO_2-(0.4)CH_4$ a $T=269.14$ K. (Fase homogénea normalizada).

En la figura 6.6 se muestra una gráfica de la frecuencia normalizada de un punto de condensación retrógrada a $T=269.14$ K. La transición de fase en este caso ha tenido un comportamiento similar al de rocío de la figura 6.4.

En las medidas de CO₂ el comportamiento a partir de la discontinuidad en la frecuencia suministraba información del tipo de transición, punto de rocío o de burbuja. En el caso de la mezcla binaria (0.6)CO₂-(0.4)CH₄ hay excepciones como en el caso de la isoterma $T=258.20$ K en el que no se ha cumplido esa norma. Por otra parte, para determinadas condiciones de equilibrio, la constante dieléctrica de la fase vapor puede ser mayor que la de la fase líquida, debido a las diferentes composiciones molares de las fases.

A continuación, se muestran en la tabla 6.2 los datos experimentales correspondientes a la mezcla de 60% en CO₂. En las isotermas de 270.21 K, tanto en la rampa de presión positiva como negativa no se ha detectado transiciones de fase y por tanto separación de fases. La ecuación de estado GERG-2008 (4) la coexistencia de la fase líquida y la fase vapor en la isoterma de 270.21 K. Por otra parte, esta zona es la que presenta más dificultades de determinación de equilibrio ya que pequeñas variaciones de la composición suponen grandes cambios, fundamentalmente en la presión de rocío de la mezcla, ya que la pendiente del cambio de la presión con la composición (dp/dx) es más alto. Estos datos experimentales obtenidos han sido comparados con la ecuación de estado GERG-2008 (4), en la tabla 6.2 se muestra los valores de la referencia y las desviaciones relativas porcentuales. Los datos experimentales de la tabla 6.2 se han ordenado en el orden en que se han llevado a cabo. El módulo de la pendiente de las rampas de presión ha estado comprendido en el rango de 2 Pa s⁻¹ a 8.7 Pa s⁻¹.

Tabla 6.2 Datos medidos de la mezcla (0.6)CO₂-(0.4)CH₄

<i>Ensayo experimental</i>	T_{medida} / K	P_{medida} / MPa	$P_{GERG\ 2008} / MPa$	$\left(\frac{P_{med.}}{P_{GERG}} - 1\right) \cdot 100$
Rocío	233.28	1.784	1.8130	-1.6
Rocío	243.22	2.631	2.6438	-0.48
Rocío	253.18	3.763	3.7887	-0.68
Rocío	258.20	4.520	4.5323	-0.27
Rocío	263.18	5.498	5.4361	1.1
Rocío	266.18	6.052	6.1060	-0.88
Rocío	268.15	6.665	6.6372	0.42
Rocío	269.14	7.353	6.9537	5.7
Rocío	270.21	**	7.3725	
Rocío*	270.21	**	8.6966	
Rocío*	269.14	8.092	8.8387	-8.5
Rocío*	268.16	8.300	8.9071	-6.8
Rocío*	266.18	8.402	8.9571	-6.2
Burbuja	263.19	8.452	8.9041	-5.1
Burbuja	258.20	8.386	8.6605	-3.2
Burbuja	253.18	8.180	8.3141	-1.6
Burbuja	243.23	7.421	7.5070	-1.2
Burbuja	233.29	6.534	6.6616	-1.9
Rocío	233.33	1.880	1.8166	3.5

*Rocío retrogrado considerando el punto crítico de la referencia.

**Transición de fase no detectada.

Los datos de diferentes autores, *Donnelly y Katz* (98), *Davalos et al.* (99), *Al-Sahhaf et al.* (100), *Wei et al.* (101) y *Webster y Kidnay* (102) han sido obtenidos por interpolación polinómica de 2º grado de los datos experimentales próximos a la composición que se ha medido en este trabajo. Todos ellos han empleado métodos analíticos isoterms y a temperaturas diferentes a las que se han realizado en este trabajo. Los cuatro últimos autores han coincidido en sus medidas experimentales en la isoterma de 270 K, obteniendo valores muy dispersos e incluso *Al-Sahhaf et al.* (100) no detecta transición de fase a la composición que se ha medido una vez interpolados los datos. Esto demuestra la dificultad de obtener datos experimentales en la zona de condensación retrógrada próxima al punto “*cricodentherm*” de la envolvente de fase. En la isoterma de 250 K han coincidido *Davalos et al.* (99) y *Wei et al.* (101), sus medidas experimentales han sido muy próximas y han presentado similares desviaciones respecto a la ecuación de referencia. *Wei et al.* (101) además han medido en la isoterma de 230 K. Estos datos experimentales interpolados de la literatura se presentan en la tabla 6.3. En la tabla 6.4 se presentan las desviaciones porcentuales de los datos experimentales obtenidos y los de la literatura con respecto a la ecuación GERG-2008 (4). Los puntos de rocío a temperaturas de hasta 260 K han presentado desviaciones del -1.6% a -0.5% comparables con *Al-Sahhaf et al.* (100), *Wei et al.* (101) y *Webster y Kidnay* (102), -0.53% a 0.29%. La zona de rocío retrogrado ha presentado desviaciones del -6.2% al -8.5% comparables con el -7.0% de *Wei et al.* (101) y *Webster y Kidnay* (102). Los puntos de burbuja de 230 K a 250 K ha presentado desviaciones del -1.2% a -1.9%, comparables con todos los autores -2.0% a -2.8%, con excepción de *Donnelly y Katz* (98) -0.48% y *Davalos et al.* (99) -3.8% a 350 K. Algunos de estos datos experimentales fueron empleados para la elaboración de la ecuación de estado GERG-2004 (97) que es en la que se basa la ecuación de referencia GERG-2008 (4) y cuya descripción está desarrollada en el Anexo A.

Tabla 6.3 Datos experimentales interpolados de la literatura (0.6)CO₂-(0.4)CH₄.

<i>T/K</i>	<i>Tipo</i>	<i>P</i>_{Donnelly} <i>/MPa</i>	<i>P</i>_{Davalos} <i>/MPa</i>	<i>P</i>_{Al-Sahhaf} <i>/MPa</i>	<i>P</i>_{Wei} <i>/MPa</i>	<i>P</i>_{Webster} <i>/MPa</i>	<i>P</i>_{GERG 2008} <i>/MPa</i>
230.00	Rocío		1.5184		1.5862	1.5906	1.5918
240.00	Rocío			2.3522			2.3455
241.48	Rocío	2.3773					2.4788
250.00	Rocío		3.2680		3.3636		3.3816
259.82	Rocío	4.7195					4.8046
270.00	Rocío		6.8459		7.3462	8.0224	7.2802
270.00	Rocío*		8.2636		8.1246	8.1209	8.7338
250.00	Burbuja		7.7561		7.8724		8.0666
241.48	Burbuja	7.3262					7.3587
240.00	Burbuja			7.0481			7.2327
230.00	Burbuja		6.2554		6.2025	6.2331	6.3844
227.59	Burbuja	5.9500					6.1833

*Rocío retrogrado.

Los datos experimentales de la literatura mostrados en la tabla 6.3 no han presentado incertidumbres asociadas a las medidas.

Tabla 6.4 Desviaciones porcentuales de los datos medidos y los experimentales interpolados de la literatura (0.6)CO₂-(0.4)CH₄.

<i>T/K</i>	<i>Tipo</i>	<i>Donnelly</i>	<i>Davalos</i>	<i>Al-Sahhaf</i>	<i>Wei</i>	<i>Webster</i>	<i>Datos medidos</i>
230.00	Rocío		-4.6		-0.35	-0.08	
233.28	Rocío						-1.6
240.00	Rocío			0.29			
241.48	Rocío	-4.1					
243.22	Rocío						-0.48
250.00	Rocío		-3.4		-0.53		
253.18	Rocío						-0.68
259.82	Rocío	-1.8					
263.18	Rocío						1.1
266.18	Rocío						-0.88
268.15	Rocío						0.42
269.14	Rocío						5.7
270.00	Rocío		-6.0		0.91	10	
269.14	Rocío*						-8.5
268.16	Rocío*						-6.8
266.18	Rocío*						-6.2
270.00	Rocío*		-5.4		-7.0	-7.0	
263.19	Burbuja						-5.1
258.20	Burbuja						-3.2
253.18	Burbuja						-1.6
250.00	Burbuja		-3.8		-2.4		
243.23	Burbuja						-1.2
241.48	Burbuja	-0.45					
240.00	Burbuja			-2.6			
233.29	Burbuja						-1.9
230.00	Burbuja		-2.0		-2.8	-2.4	
227.59	Burbuja	-3.8					

*Rocío retrogrado.

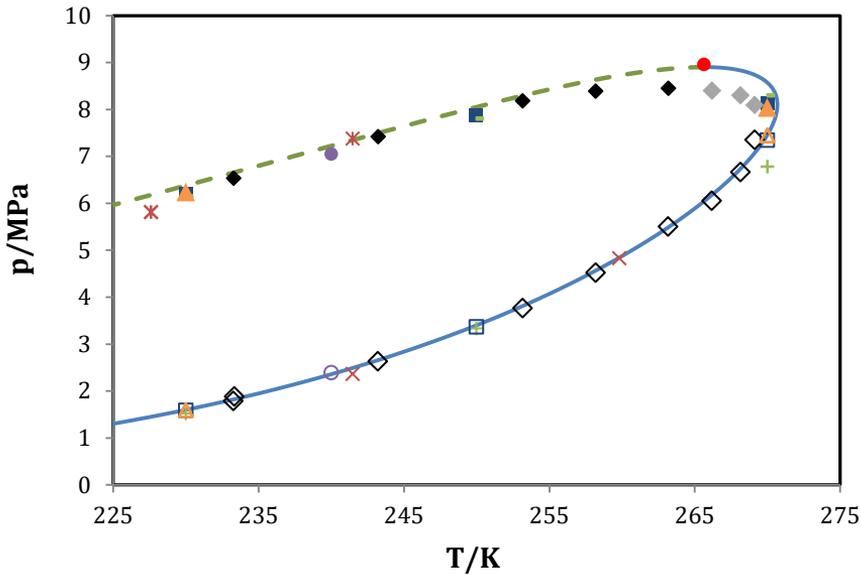


Figura 6.7 Medidas experimentales de la mezcla $(0.6)CO_2-(0.4)CH_4$, (\blacklozenge) burbuja presente trabajo, (\blacklozenge) rocío retrógrado presente trabajo, (\diamond) rocío presente trabajo, (—) curva de rocío GERG-2008, (---) curva de burbuja GERG-2008, (\bullet) punto crítico GERG-2008, ($*$) burbuja Donnelly y Katz (98), (\times) rocío Donnelly y Katz (98), ($-$) burbuja/rocío retrógrado Davalos et al.(99), ($+$) rocío Davalos et al. (99), (\bullet) burbuja Al-Sahhaf et al. (100), (\circ) rocío Al-Sahhaf et al. (100), (\blacksquare) burbuja/rocío retrógrado Wei et al. (101), (\square) rocío Wei et al. (101), (\blacktriangle) burbuja/rocío retrógrado Webster y Kidnay (102) y (\triangle) rocío Webster y Kidnay (102).

Los datos experimentales de este trabajo, así como los de la literatura y las curvas de rocío y burbuja con el punto crítico proporcionados por el software NIST REFPROP 9.1 (37) a partir de la ecuación GERG-2008 (4) se representan en la figura 6.7. Los puntos medidos de burbuja y rocío retrógrado no se han podido discernir en los ensayos experimentales y se ha considerado la temperatura crítica estimada por la ecuación de referencia GERG-2008 (4) para distinguirlos.

Las desviaciones relativas de las presiones de equilibrio de fases de la muestra que se ha medido y de los datos de la literatura, respecto a los datos de la ecuación de estado de referencia GERG-2008 (4) se muestran en el gráfico de la figura 6.8. Se ha observado que en la zona de condensación retrógrada cercana a la temperatura “*cricondentherm*”, las diferencias se acentúan con respecto a la ecuación GERG-2008 (4).

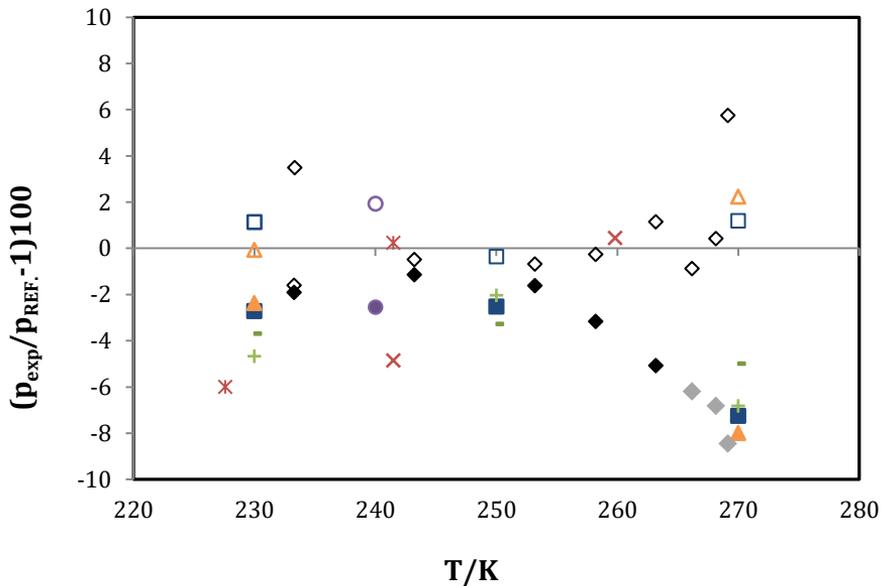


Figura 6.8 Desviaciones relativas de los datos experimentales con la GERG-2008, (\blacklozenge) burbuja presente trabajo, (\blacklozenge) rocío retrógrado presente trabajo, (\diamond) rocío presente trabajo, ($*$) burbuja Donnelly y Katz (98), (\times) rocío Donnelly y Katz (98), ($-$) burbuja/rocío retrógrado Davalos et al. (99), ($+$) rocío Davalos et al. (99), (\bullet) burbuja Al-Sahhaf et al. (100), (\circ) rocío Al-Sahhaf et al. (100), (\blacksquare) burbuja/rocío retrógrado Wei et al. (101), (\square) rocío Wei et al. (101), (\blacktriangle) burbuja/rocío retrógrado Webster y Kidnay (102) y (\triangle) rocío Webster y Kidnay (102).

Por lo general, los puntos de rocío de este trabajo han presentado desviaciones con respecto a la ecuación de referencia GERG-2008 (4) inferiores a las desviaciones de los puntos de burbuja y rocío retrógrado.

6.3.1 Determinación de la envolvente de fase

Mediante el ajuste de los datos experimentales que se han obtenido en este trabajo se ha construido la envolvente de fase. El diagrama pT que caracteriza el comportamiento del fluido a diferentes presiones y temperaturas, determina la frontera de la coexistencia de la fase líquida y la fase vapor. Las curvas de rocío y burbuja que forman la envolvente de fase se encuentran en el punto crítico que no ha sido posible determinar a partir de los datos experimentales. Un ejemplo de método de ajuste que se ha aplicado para obtener la curva de ajuste se detalla a continuación.

Los datos experimentales que se han obtenido de diferentes mezclas son curvas que presentan dos valores de la presión para cada temperatura. El ajuste de los datos experimentales mediante funciones $p=p(T)$, habitualmente polinomios, no puede llevarse a cabo. Ha sido necesario entonces parametrizar esos puntos experimentales que se encuentran en coordenadas cartesianas (T_i, p_i) convirtiéndolos en coordenadas polares (t_i, r_i) , (ecuaciones 6.2 y 6.3) y situando adecuadamente el origen de las nuevas coordenadas. El origen elegido $(0, h)$ es el corte con el eje T de una recta que interpola linealmente los datos experimentales por el método de mínimos cuadrados. Un ejemplo se muestra en la figura 6.9.

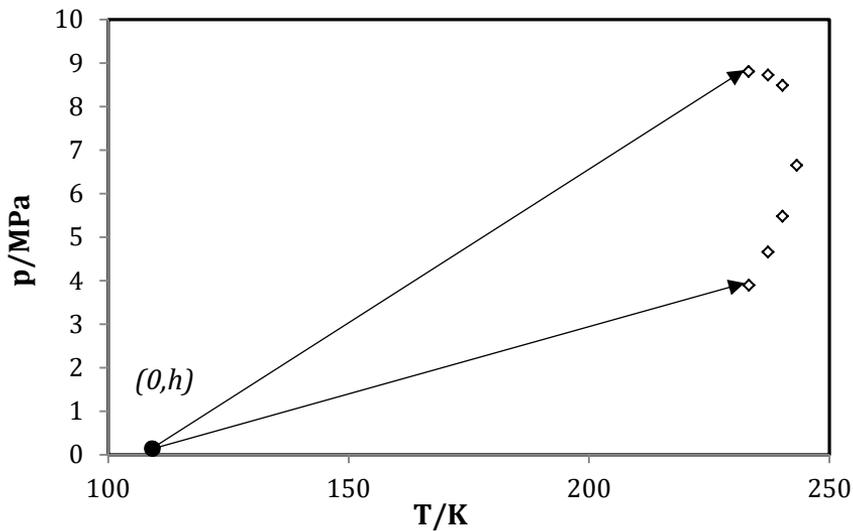


Figura 6.9 (◇) Datos experimentales de un ejemplo y origen de coordenadas polares.

$$r = \sqrt{(T - h)^2 + p^2} \quad 6.2$$

$$t = \tan^{-1} \frac{p}{(T - h)} \quad 6.3$$

Si se representa en una gráfica los datos experimentales parametrizados se puede obtener una función que se ajuste $r=r(t)$ considerando los puntos en coordenadas cartesianas (figura 6.10).

En la interpolación de datos experimentales con polinomios cuando aumenta el número de puntos también aumenta el grado del polinomio (103). Estos plantean problemas de inestabilidad por su carácter oscilatorio. Para ello se ha recurrido a las curvas trazadoras cúbicas suavizadas “*smoothing spline*” que consisten en funciones polinómicas de tercer grado $s=s(r)$ definidas a trozos y que cumplen ciertas condiciones de regularidad (derivabilidad). Se

ha empleado la aplicación “Curve Fitting” de MATLAB R2012b (84) que minimiza la siguiente función:

$$p \sum_i w_i (t_i - s(r_i))^2 + (1 - p) \int \left(\frac{d^2 s}{dr^2} \right)^2 dr \quad 6.4$$

Los pesos no han sido especificados y se considera el valor 1 para todos los puntos. El parámetro de suavizado p se ha tomado con un valor de 0.999999846370896. En la figura 6.10 se muestra la curva ajustada a los puntos experimentales parametrizados.

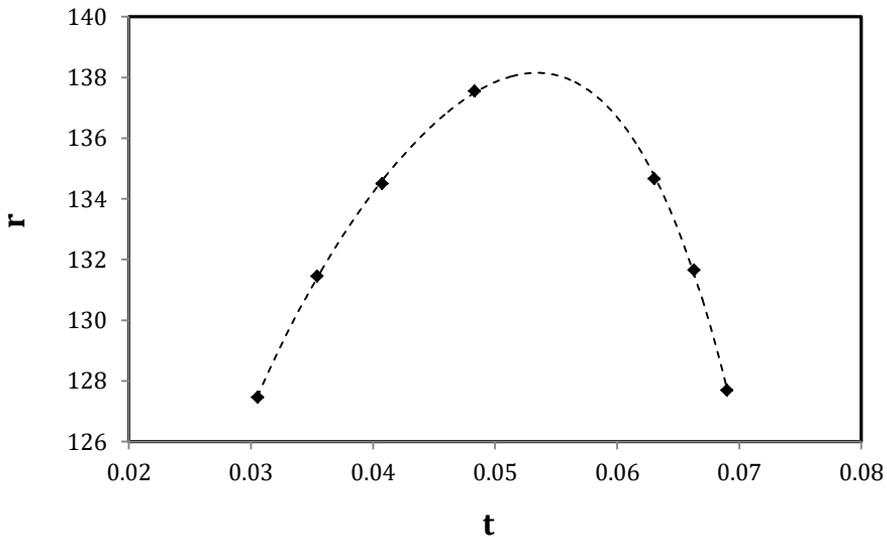


Figura 6.10 (♦) Puntos experimentales parametrizados y (---) curva de ajuste.

Para volver al sistema de coordenadas inicial (T, p) se ha recurrido a deshacer la parametrización con las expresiones 6.5 y 6.6.

$$T = r \cos t + h \quad 6.5$$

$$p = r \sin t$$

6.6

Los puntos “*cricondentherm*” y “*cricondenbar*” han sido determinados a partir del ajuste de los datos experimentales y se han representado en la figura 6.11, con la envolvente de fase que se ha construido con la curva ajustada por el método anteriormente descrito. Estos puntos característicos se han comparado con los proporcionados por la ecuación de estado GERG-2008 (4) en la tabla 6.5.

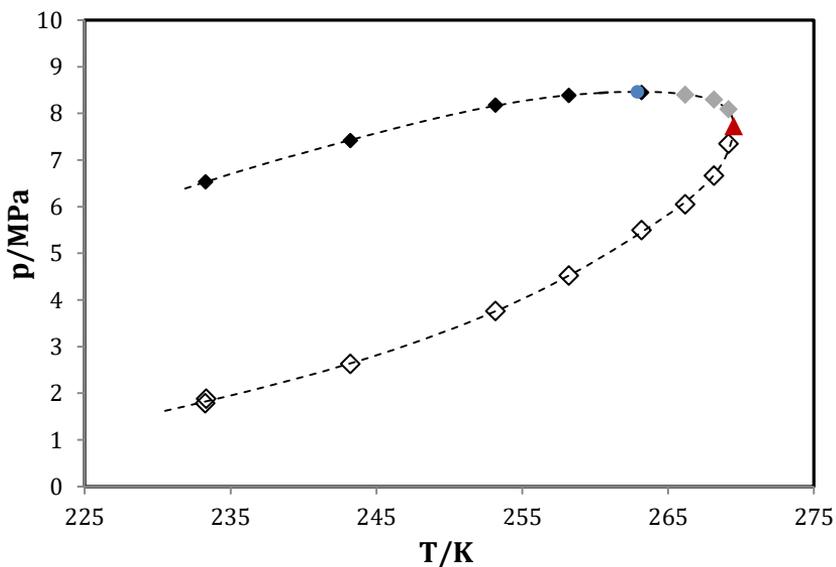


Figura 6.11 Envolvente de fase de la mezcla (0.6)CO₂-(0.4)CH₄, (◆) burbuja presente trabajo, (◈) rocío retrógrado presente trabajo, (◇) rocío presente trabajo, (---) ajuste datos experimentales del presente trabajo, (●) “*cricondenbar*” y (▲) “*cricondentherm*”

Tabla 6.5 Puntos característicos de la envolvente de fase de la mezcla (0.6)CO₂-(0.4)CH₄.

	<i>Experimental</i>		<i>GERG-2008 (4)</i>		<i>Desviaciones relativas</i>	
	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	$\left(\frac{T_{exp}}{T_{REF.}} - 1\right) \cdot 100$	$\left(\frac{P_{exp.}}{P_{REF.}} - 1\right) \cdot 100$
<i>“cricodentherm”</i>	269.50	7.728	271.20	8.166	-0.63	-5.4
<i>“cricondenbar”</i>	262.91	8.463	265.97	8.957	-1.2	-5.5
<i>Punto crítico</i>			265.97	8.957		

6.3.2 Cálculo y expresión de la incertidumbre en la medida de la mezcla (0.6)CO₂-(0.4)CH₄

El cálculo de la incertidumbre se ha realizado según el documento Guía de expresión de la incertidumbre de medida JCGM 100:2008 (91). El equilibrio de fases líquido-vapor de una mezcla binaria viene determinado por tres variables presión, temperatura y composición, por lo que se debe determinar la incertidumbre para cada una de estas variables.

Las incertidumbres en la composición para la mezcla (0.6)CO₂-(0.4)CH₄ se han considerado las proporcionadas por el certificado de calibración que se refleja en la tabla 6.1. La muestra de gas ha sido la misma para todas las medidas de la envolvente de fase que se ha mezclado después de cada ensayo experimental. En la tabla 6.6 se muestra un resumen de la estimación de la incertidumbre en temperatura para el ensayo experimental del punto de rocío de la isoterma T=233.28 K, ya que es el punto que se ha repetido para determinar la estabilidad de las medidas experimentales. Las isotermas repetidas (233.28 K y 233.33 K) en el ensayo de rocío a más baja temperatura

han diferido en 50 mK. Para que esta diferencia no penalizara la contribución de la repetibilidad a la incertidumbre de medida de la temperatura y presión, se ha realizado una traslación de los valores en $T=233.33$ K a la isoterma $T=233.28$ K mediante el coeficiente de variación de la presión con la temperatura (dp/dT) en ese punto, evaluado a partir de la ecuación de referencia GERG-2008 (4).

En el cálculo de la incertidumbre en la presión se ha incluido una fuente de incertidumbre relativa a la detección con un valor de 0.005MPa, ya que la discontinuidad se ha determinado por observación cuando supera un umbral. En las tablas 6.6 y 6.7 se muestran resúmenes del cálculo y expresión de la incertidumbre de medida para la temperatura y la presión, en la isoterma $T=233.28$ K.

Tabla 6.6 Cálculo y expresión de incertidumbre de medida en la temperatura para la mezcla (0.6)CO₂-(0.4)CH₄, en la isoterma $T=233.28$ K y ensayo de rocío.

<i>Magnitud</i>	<i>Fuente de incertidumbre</i>	<i>Unidades</i>	<i>Incertidumbre típica</i>	<i>Coficiente de sensibilidad</i>	<i>Divisor</i>	<i>Contribución a la incertidumbre típica</i>
u(T)	Repetibilidad	K	0.002	1	1	0.002
	Calibración		0.030	1	2	0.015
	Deriva		0.010	1	$\sqrt{3}$	0.003
U(T)		K			k=1	0.015
						k=2

Tabla 6.7 y expresión de incertidumbre de medida en la presión para la mezcla (0.6)CO₂-(0.4)CH₄, en la isoterma T=233.28 K y ensayo de rocío.

<i>Magnitud</i>	<i>Fuente de incertidumbre</i>	<i>Unidades</i>	<i>Incertidumbre típica</i>	<i>Coefficiente de sensibilidad</i>	<i>Divisor</i>	<i>Contribución a la incertidumbre típica</i>	
u(p)	Detección	MPa	0.005	1	$\sqrt{3}$	0.003	
	Repetibilidad		0.032	1	1	0.032	
	Calibración		0.008	1	2	0.004	
	Deriva		0.002	1	$\sqrt{3}$	0.001	
U(p)		MPa				k=1	0.032
						k=2	0.064

6.4 Medidas Experimentales (0.4)CO₂-(0.6)CH₄

También se han realizado medidas experimentales del equilibrio de fases líquido-vapor de la mezcla binaria (0.4)CO₂-(0.6)CH₄ mediante isotermas en el rango de temperaturas de 233.23 K a 248.19 K. Las presiones de transición de fase se han obtenido en el rango de 3.006 MPa a 7.865 MPa. Las medidas se han realizado en el entorno del punto crítico de la mezcla y en la zona de condensación retrógrada donde es mayor la dificultad de obtener datos experimentales. El módulo de la pendiente de las rampas de presión ha estado comprendido en el rango de 3 Pa s⁻¹ a 12.2 Pa s⁻¹.

Tabla 6.8 Datos medidos de la mezcla (0.4)CO₂-(0.6)CH₄.

<i>Ensayo experimental</i>	T_{medida}/ K	P_{medida} /MPa	$P_{REFPROP}$ /MPa	$\left(\frac{P_{med.}}{P_{REF.}} - 1\right) \cdot 100$
Rocío	233.23	3.006	3.0201	-0.47
Rocío	238.20	3.758	3.7583	-0.14
Rocío	242.19	4.559	4.5020	1.0
Rocío	245.16	5.358	5.1949	2.9
Rocío	247.17	6.238	5.7849	7.4
Rocío	248.19	**	6.1579	
Rocío*	248.19	**	8.0500	
Rocío*	247.17	7.804	8.1539	-4.2
Rocío*	245.16	7.865	8.2251	-4.4
Rocío*	242.19	7.845	8.1801	-4.1
Burbuja	238.19	7.686	7.9656	-3.5
Burbuja	233.23	7.404	7.5679	-2.2
Rocío	233.23	3.056	3.0201	1.2

*Rocío retrogrado considerando el punto crítico de la referencia

**Transición de fase no detectada

En esta composición (0.4)CO₂-(0.6)CH₄, los datos experimentales encontrados en la literatura son mucho menores a la composición(0.6)CO₂-(0.4)CH₄ ya que la envolvente de fase se sitúa a una temperatura inferior. Al igual que en la composición (0.6)CO₂-(0.4)CH₄ los datos de diferentes autores, *Donnelly y Katz* (98), *Wei et al.* (101) y *Webster y Kidnay* (102) han sido obtenidos por interpolación polinómica de 2º grado de los datos experimentales próximos a la composición que se ha medido en este trabajo. *Donnelly y Katz* (98) son los únicos autores que han medido un punto en el intervalo de medida de la técnica a 241.48 K y este punto difiere un -8.2% respecto a la ecuación GERG-2008 (4) de referencia. El resto de los autores ha coincidido en sus medidas

experimentales en la isoterma de 230 K que, a pesar de no encontrarse en el intervalo de la técnica, están próximos y dan una idea del comportamiento con respecto a la ecuación GERG-2008 (4).

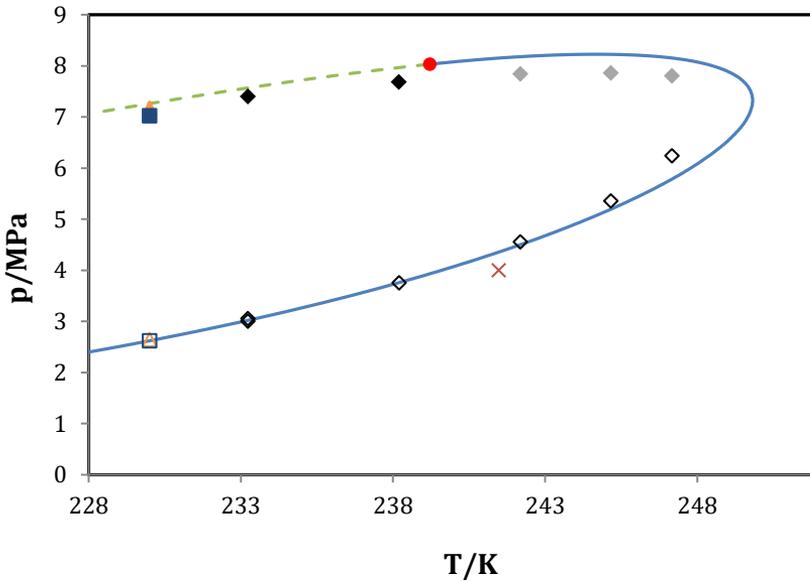


Figura 6.12 Medidas experimentales de la mezcla $(0.4)CO_2-(0.6)CH_4$, (◆) burbuja presente trabajo, (◊) rocío retrógrado presente trabajo, (◇) rocío presente trabajo, (—) curva de rocío GERG-2008, (---) curva de burbuja GERG-2008, (●) punto crítico GERG-2008, (×) rocío Donnelly y Katz (98), (■) burbuja Wei et al. (101), (□) rocío Wei et al. (101), (▲) burbuja Webster y Kidnay (102) y (△)rocío Webster y Kidnay (102).

Tabla 6.9 Datos experimentales interpolados de la literatura $(0.4)CO_2-(0.6)CH_4$.

T/K	Tipo	$P_{Donnelly}$ /MPa	P_{Wei} /MPa	$P_{Webster}$ /MPa	P_{GERG} /MPa
230.00	Rocío		2.6183	2.6293	2.6209
241.48	Rocío	3.9985			4.3568
230.00	Burbuja		7.0213	7.1768	7.2620

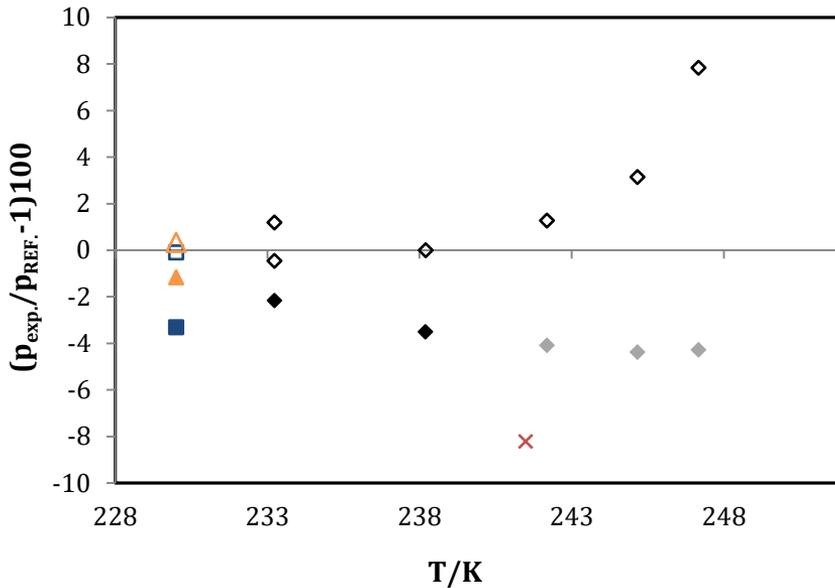


Figura 6.13 Desviaciones relativas de los datos experimentales con la referencia, (\blacklozenge) burbuja presente trabajo, (\blacklozenge) rocío retrógrado presente trabajo, (\blacklozenge) rocío presente trabajo, (\times) rocío Donnelly y Katz (98), (\blacksquare) burbuja Wei et al. (101), (\square) rocío Wei et al. (101), (\blacktriangle) burbuja Webster y Kidnay (102), (\triangle) rocío Webster y Kidnay (102).

Las desviaciones porcentuales de las presiones de equilibrio de fases de la muestra que se han medido y de los datos de la literatura respecto a los datos de la referencia estimados se muestran en el gráfico de la figura 6.13. Se ha observado que en la zona de condensación retrógrada cercana a la temperatura “*cricondentherm*” $T=248.36$ K las desviaciones se acentúan con respecto a la ecuación de referencia GERG-2008 (4). Las desviaciones porcentuales de los datos experimentales de la literatura en la isoterma de 230 K han sido inferiores al 2%, pero en $T=241.83$ K el dato de *Donnelly* y *Katz* (98) ha diferido en un -9.43%.

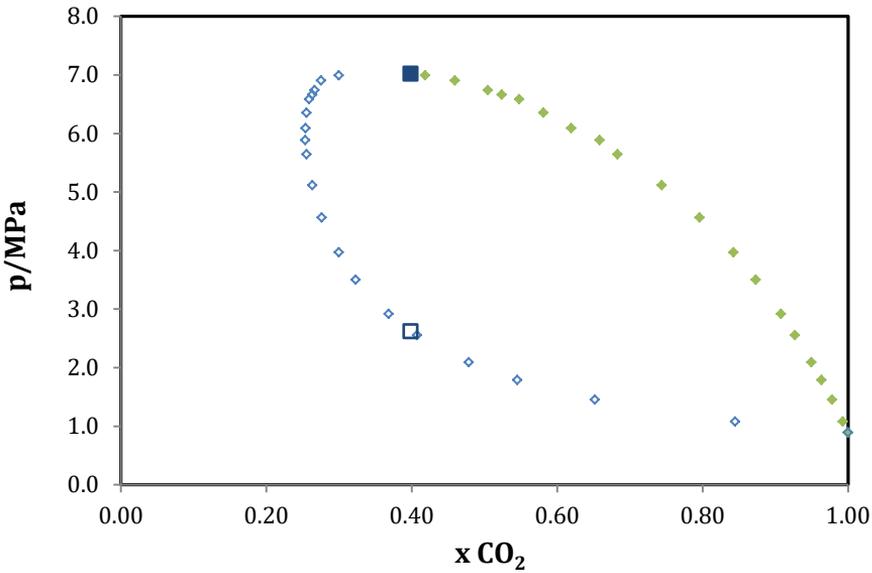


Figura 6.14 Datos experimentales de Wei et al. (101) a $T=230.00$ K, (\blacklozenge) burbuja, (\blacklozenge) rocío, (\blacksquare) burbuja interpolado para la composición $(0.4)CO_2-(0.6)CH_4$, (\square) rocío interpolado para la composición $(0.4)CO_2-(0.6)CH_4$.

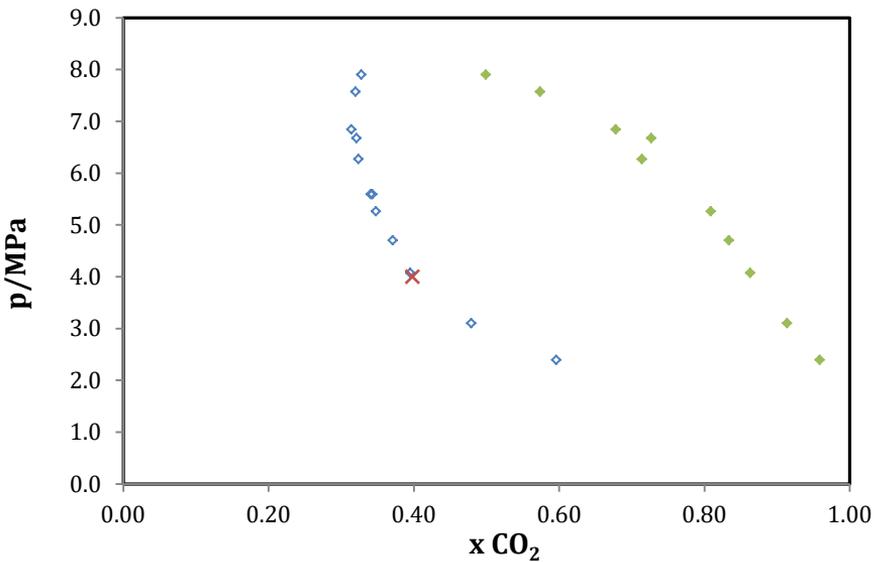


Figura 6.15 Datos experimentales de Donnelly y Katz (98) a $T=241.48$ K, (\blacklozenge) burbuja, (\blacklozenge) rocío, (\times) rocío interpolado para la composición $(0.4)CO_2-(0.6)CH_4$.

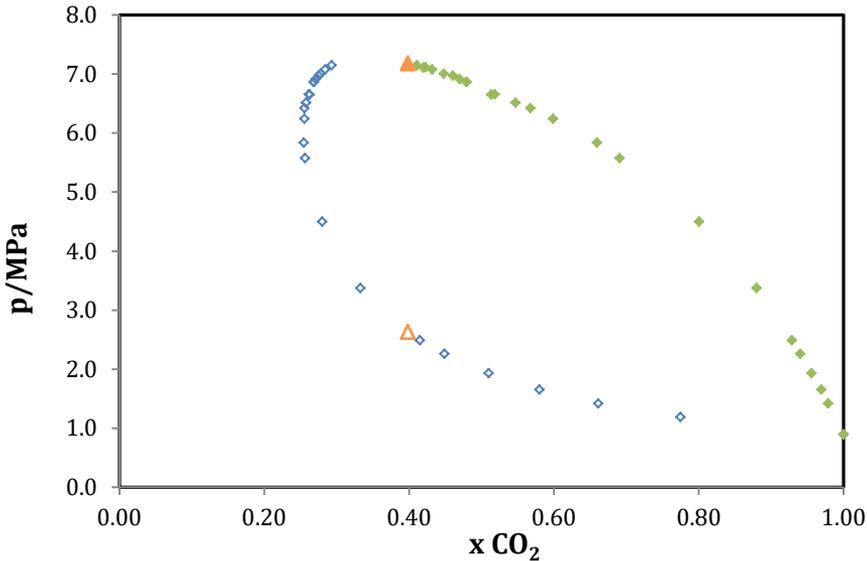


Figura 6.16 Datos experimentales de Webster y Kidnay (102) a $T=230.00$ K, (\blacklozenge) burbuja, (\blacklozenge) rocío, (\blacktriangle) burbuja interpolado para la composición (0.4)CO₂-(0.6)CH₄, (\blacktriangle) rocío interpolado para la composición (0.4)CO₂-(0.6)CH₄.

En los gráficos 6.11, 6.12 y 6.13 se muestran los datos experimentales de los autores que han medido en el intervalo de composición que se ha medido en este trabajo, con los puntos que se han interpolado mediante polinomios de segundo grado a la composición medida en este trabajo.

6.4.1 Determinación de la envolvente de fase

El método de ajuste que se ha aplicado para obtener la envolvente de fase a partir de los datos experimentales ha sido el detallado en el apartado 6.3.1. Los puntos característicos de “*cricondentherm*” y “*cricondenbar*” han sido obtenidos a partir de la curva de ajuste de los datos experimentales y han sido comparados con la ecuación de referencia GERG-2008 (4) para esta composición en la tabla 6.10.

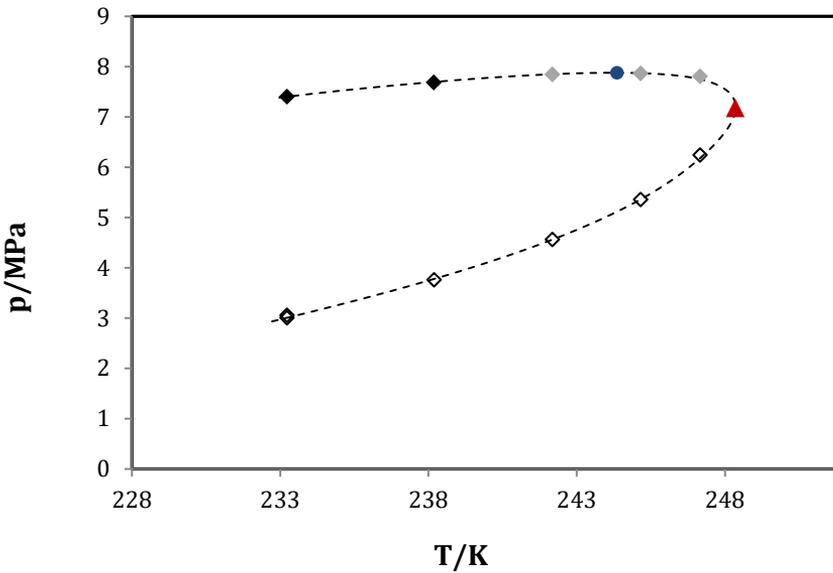


Figura 6.17 Envoltante de fase de la mezcla $(0.4)CO_2-(0.6)CH_4$, (◆) burbuja presente trabajo, (◊) rocío retrógrado presente trabajo, (◇) rocío presente trabajo, (---)ajuste datos experimentales del presente trabajo, (●) “cricondenbar” y (▲) “cricodentherm”.

Tabla 6.10 Puntos característicos de la envoltante de fase de la mezcla $(0.4)CO_2-(0.6)CH_4$.

	Experimental		GERG-2008 (4)		Desviaciones relativas	
	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	$\left(\frac{T_{exp}}{T_{GERG}} - 1\right) \cdot 100$	$\left(\frac{p_{exp}}{p_{GERG}} - 1\right) \cdot 100$
“cricodentherm”	248.36	7.177	249.82	7.325	-0.58	-2.0
“cricondenbar”	244.37	7.879	244.71	8.227	-0.14	-4.2
Punto crítico			239.31	8.040		

6.4.2 Cálculo y expresión de la incertidumbre en la medida de la mezcla (0.4)CO₂-(0.6)CH₄

Al igual que en el apartado 6.3.2, el cálculo de la incertidumbre para la mezcla (0.4)CO₂-(0.6)CH₄ se ha realizado siguiendo el mismo procedimiento, a excepción de la traslación del punto de rocío repetido, ya que la temperatura de las isothermas coinciden en T=233.23 K. Las incertidumbres en temperatura de las dos composiciones de la mezcla CO₂-CH₄ coinciden en ±0.03 K. En el caso de las incertidumbres en la medida de la presión ha sido menor en esta mezcla. Las incertidumbres en la composición para la mezcla (0.4)CO₂-(0.6)CH₄ se han considerado las proporcionadas por el certificado de calibración que se refleja en la tabla 6.1. El resumen del cálculo de incertidumbres para la mezcla (0.4)CO₂-(0.6)CH₄ se muestra en las tablas 6.11 y 6.12.

Tabla 6.11 Cálculo y expresión de incertidumbre de medida en la temperatura para la mezcla (0.4)CO₂-(0.6)CH₄, en la isoterma T=233.23 K y ensayo de rocío.

<i>Magnitud</i>	<i>Fuente de incertidumbre</i>	<i>Unidades</i>	<i>Incertidumbre típica</i>	<i>Coficiente de sensibilidad</i>	<i>Divisor</i>	<i>Contribución a la incertidumbre típica</i>
u(T)	Repetibilidad	K	0.001	1	1	0.001
	Calibración		0.030	1	2	0.015
	Deriva		0.010	1	√3	0.003
U(T)		K			k=1	0.015
					k=2	0.030

Tabla 6.12 Cálculo y expresión de incertidumbre de medida en la presión para la mezcla (0.4)CO₂-(0.6)CH₄, en la isoterma T=233.23 K y ensayo de rocío.

Magnitud	Fuente de incertidumbre	Unidades	Incertidumbre típica	Coefficiente de sensibilidad	Divisor	Contribución a la incertidumbre típica	
u(p)	Detección	MPa	0.005	1	$\sqrt{3}$	0.003	
	Repetibilidad		0.018	1	1	0.018	
	Calibración		0.008	1	2	0.004	
	Deriva		0.002	1	$\sqrt{3}$	0.001	
U(p)		MPa				k=1	0.019
						k=2	0.038

6.5 Discusión de los Resultados de la Mezcla Binaria CO₂-CH₄

Los resultados experimentales de las medidas que se han realizado de las dos composiciones molares de la mezcla binaria CO₂-CH₄, así como los resultados obtenidos del CO₂ se han representado conjuntamente en la figura 6.18 con los datos de la ecuación de referencia GERG-2008 (4) para la mezcla y ecuación de estado de *Span y Wagner* (29) para el CO₂. En el caso del CH₄ se han representado únicamente los datos de la referencia que es la ecuación de estado de *Setzmann y Wagner* (104).

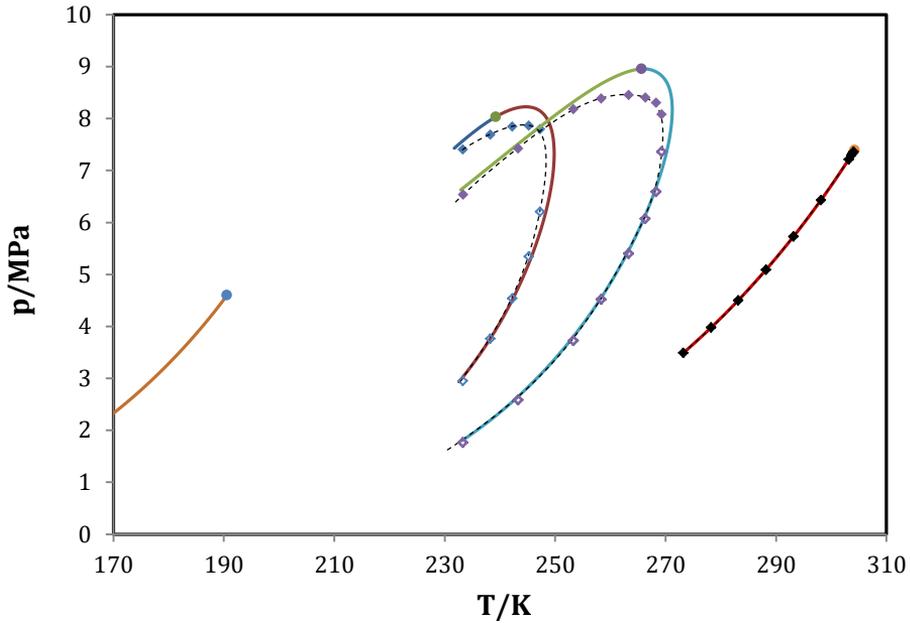


Figura 6.18 Conjunto de resultados experimentales de la mezcla CO₂-CH₄ junto con las referencias, ($\blacklozenge, \blacklozenge$) datos experimentales CO₂, (\bullet) punto crítico experimental CO₂, ($\blacklozenge, \blacklozenge$) datos experimentales (0.6)CO₂-(0.4)CH₄, ($\blacklozenge, \blacklozenge$) datos experimentales (0.4)CO₂-(0.6)CH₄, y (---) ajuste datos experimentales del presente trabajo, (—) Span y Wagner (29) CO₂, (—, \bullet) GERG-2008 (0.6)CO₂-(0.4)CH₄, (—, \bullet) GERG-2008 (0.4)CO₂-(0.6)CH₄ y (—, \bullet) Setzmann y Wagner (104) CH₄.

Se observa en la figura 6.18 que las envolventes de fase de las mezclas en el área del punto crítico y condensación retrógrada determinadas experimentalmente se presentan a presiones inferiores a las envolventes de fase calculadas con la ecuación GERG-2008 (4), teniendo un comportamiento similar para los puntos de rocío.

En la tabla 6.13 se muestra una tabla comparativa de las incertidumbres en las medidas experimentales. Las incertidumbres en temperatura de todas las medidas coinciden en ± 0.03 K. La incertidumbre en presión del CO₂ en estado puro ha sido muy inferior a las de las mezclas binarias, y entre estas últimas.

las correspondientes a la mezcla binaria (0.6)CO₂-(0.4)CH₄ son mayores a las de la mezcla (0.4)CO₂-(0.6)CH₄.

Tabla 6.13 *Tabla comparativa de las incertidumbres expandidas de medida de la mezcla CO₂-CH₄.*

		CO ₂	(0.601623)CO ₂ - (0.398377)CH ₄	(0.400637)CO ₂ - (0.599363)CH ₄
U(T)	K	±0.030	±0.030	±0.030
U(p)	MPa	±0.0080	±0.064	±0.038
	MPa/MPa 10 ²	±0.23	±3.52	±1.26
U(x)	mol/mol 10 ⁶		±40	±24
	(mol/mol)/(mol/mol) 10 ²		±0.007	±0.006

Por otra parte, se ha observado que los puntos característicos de la envolvente de fase experimental en las dos mezclas binarias de CO₂-CH₄ “*cricondentherm*” y “*cricondenbar*” han tenido todos ellos desviaciones negativas respecto a la ecuación de referencia. Concluyendo que los datos experimentales presentan la misma tendencia respecto a la ecuación GERG-2008 en ambas composiciones.

Debido a que los tiempos de medida son largos, la presencia de pequeñas fugas en el circuito puede tener influencia en la repetibilidad de las medidas. Para componentes puros como el CO₂ no existe influencia al no modificarse la composición.

En el caso de mezclas, debido al diferente tamaño molecular, las pequeñas fugas pueden modificar la composición al permitir la salida de los gases con

moléculas más pequeñas. Se ha determinado para la mezcla (0.6)CO₂-(0.4)CH₄ un punto de rocío a la temperatura de 233.28K, siendo la diferencia, en presión, entre el valor medido al inicio de los experimentos y transcurrido un mes de estar cargado el equipo del 5.1%. Esto entre otros factores, puede ser debido a un cambio en la composición, enriqueciéndose la mezcla en CH₄.

Esta pérdida mayoritaria de CO₂ se realizaría a través de micro-fugas en el circuito de medida o por permeabilidad en las juntas de PTFE. El diámetro cinético de una molécula (105) es un valor empírico que relaciona el tamaño y forma de las moléculas, de aplicación en el estudio de la adsorción y permeabilidad de los gases en materiales poliméricos porosos. Este diámetro cinético tiene un valor de 3.30 Å para el CO₂ y de 3.80 Å para el CH₄.

Capítulo

7

Medidas de Biogás

7.1 Introducción

El biogás bruto procede de la digestión anaerobia de residuos orgánicos como ya se indicó en el capítulo 1, es una mezcla multicomponente en cuya composición se encuentran fundamentalmente CO_2 y CH_4 , además de otros componentes en menor proporción dentro de los cuales el agua se encuentra saturada. El comportamiento de equilibrio de fases del biogás se debería de asemejar al de las mezclas binarias de CO_2 - CH_4 , como componentes mayoritarios, cuyas medidas experimentales se han presentado en el capítulo anterior, sin embargo, el resto de los componentes del biogás pueden tener mucha influencia en dicho comportamiento a pesar de encontrarse en pequeñas proporciones. En el presente capítulo se presentan medidas experimentales de equilibrio de fases que se han llevado a cabo con la técnica desarrollada de una muestra de biogás sintético elaborada por el CEM que contiene CO - CO_2 - N_2 - CH_4 y también se ha medido una muestra de biogás bruto. Ambas muestras han sido comparadas con la ecuación de estado GERG-2008 (4).

7.2 Medidas de Biogás Sintético

Se han realizado medidas de una mezcla cuaternaria de biogás sintético (5%) CO -(35%) CO_2 -(10%) N_2 -(50%) CH_4 , empleada con anterioridad por Hernández-Gómez et al. (106) para la medida de densidades. Esta mezcla se ha preparado en el CEM por el método gravimétrico según el procedimiento técnico CEM-PT-0121, de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 6142(96). Los resultados de concentración e incertidumbre se muestran en la tabla 7.1. El objetivo inicial de esta muestra de biogás ha sido la medida de propiedades volumétricas y de velocidades del sonido dentro del proyecto de investigación europeo ENG54 "*Metrology for Biogas*".

Tabla 7.1 Composición y pureza de la mezcla de CO-CO₂-N₂-CH₄.

Componentes	Concentración (10⁻²mol/mol)	Incertidumbre (10⁻²mol/mol)(k=2)
CO	4.9899	±0.0050
CO₂	35.1484	±0.0023
N₂	10.0138	±0.0040
CH₄	49.8478	±0.0069

El procedimiento experimental ha sido el descrito en el capítulo anterior y que se ha aplicado a las mezclas binarias de CO₂-CH₄. Los datos experimentales que se han obtenido se muestran en la tabla 7.2 en el orden en que se han realizado y se han comparado con los datos estimados por el software NIST REFPROP 9.1 (37) que aplica la ecuación de estado GERG-2008 (4).

Tabla 7.2 Datos medidos de la mezcla (0.05)CO-(0.35)CO₂-(0.10)N₂-(0.50)CH₄.

Ensayo experimental	T_{medida}/ K	p_{medida} /MPa	p_{REFPROP} /MPa	$\left(\frac{p_{med.}}{p_{REF.}} - 1\right) \cdot 100$
Rocío	233.25	3.891	3.6943	7.8
Rocío	237.20	4.666	4.4877	3.9
Rocío	240.22	5.492	5.2744	4.1
Rocío	243.20	6.651	6.4093	3.8
Rocío*	243.20	**	8.5864	
Rocío*	240.21	8.485	9.1048	-6.8
Rocío*	237.19	8.722	9.2818	-6.0
Rocío*	233.23	8.803	9.3018	-5.4
Rocío	233.23	3.962	3.6943	7.2

*Rocío retrogrado considerando el punto crítico de la referencia.

**Transición de fase no detectada.

El módulo de la pendiente de las rampas de presión ha estado comprendido en el rango de 20 Pa s^{-1} a 35 Pa s^{-1} . En la isoterma $T=243.20 \text{ K}$, sí se ha detectado el punto de rocío y no el punto de rocío retrógrado habiendo realizado dos ensayos experimentales de rocío retrógrado. Esto puede ser debido a que esta isoterma se encuentra muy próxima al punto de máxima temperatura o “*cricondentherm*” y una pequeña falta de homogeneidad haya llevado a esta situación. En la figura 7.1 se muestra una representación de las medidas experimentales con la referencia GERG-2008 (4).

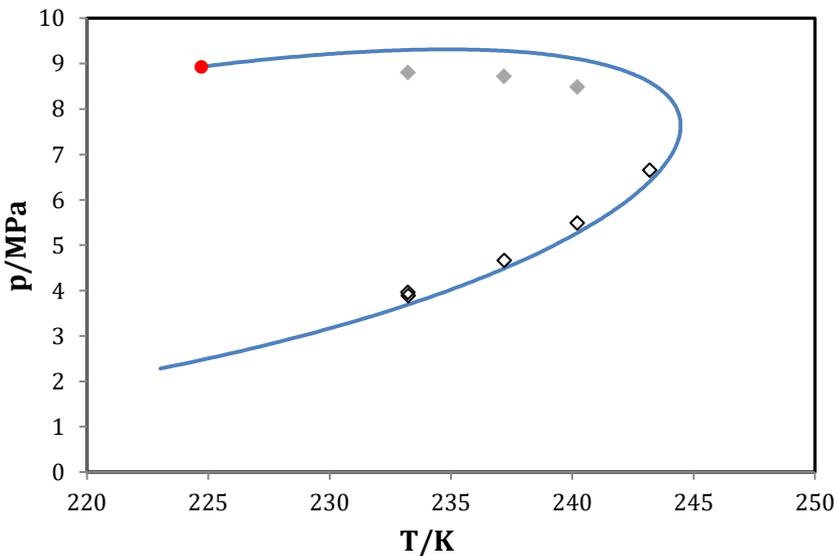


Figura 7.1 Medidas experimentales de la mezcla $(0.05)\text{CO}-(0.35)\text{CO}_2-(0.10)\text{N}_2-(0.50)\text{CH}_4$, (◆) rocío retrógrado presente trabajo, (◊) rocío presente trabajo (—) curva de rocío GERG-2008 y (●) punto crítico GERG-2008.

En la literatura no se han encontrado datos experimentales de la mezcla cuaternaria cuyos datos de equilibrio se ha medido en este trabajo, por lo que se han comparado únicamente con los datos calculados con la ecuación de referencia GERG-2008 (4). Por otra parte, el rango de medida de la técnica

experimental desarrollada ha abarcado únicamente la zona de condensación retrógrada y se han obtenido puntos experimentales de rocío.

7.2.1 Determinación de la envolvente de fase

La curva de ajuste de los datos experimentales de la muestra de biogás sintético se ha obtenido mediante el método detallado en el apartado 6.3.1. El punto “*cricondenbar*” de máxima presión no se ha podido obtener a partir de los datos experimentales ya que la parte de la curva interpolada de rocío retrógrado ha sido monótona decreciente y no presenta un máximo. La envolvente de fase se muestra en la figura 7.2 con el punto “*crincondentherm*”, este último se incluye en la tabla 7.3 con los datos estimados del punto crítico, “*crincondentherm*” y “*cricondenbar*” por la ecuación de referencia GERG-2008 (4).

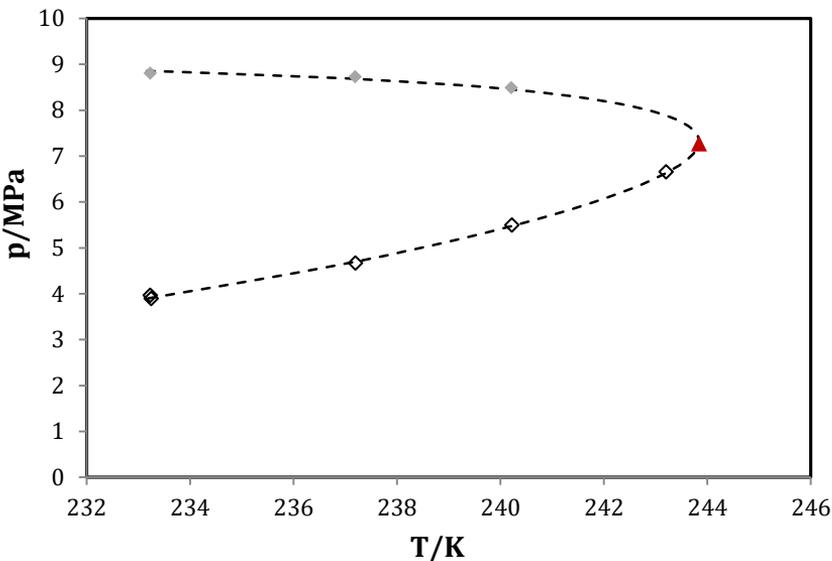


Figura 7.2 Envolvente de fase de la mezcla (0.05)CO-(0.35)CO₂-(0.10)N₂-(0.50)CH₄, (◆) rocío retrógrado presente trabajo, (◇) rocío presente trabajo, (---) ajuste datos experimentales del presente trabajo y (▲) “*crincondentherm*”

Tabla 7.3 Puntos característicos de la envolvente de fase de biogás sintético.

	<i>Experimental</i>		<i>GERG-2008 (4)</i>		<i>Desviación relativa</i>	
	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	$\left(\frac{T_{exp.}}{T_{REF.}} - 1\right) \cdot 100$	$\left(\frac{p_{exp.}}{p_{REF.}} - 1\right) \cdot 100$
<i>“cricodentherm”</i>	243.84	7.2676	244.46	7.6313	-0.25	-4.8
<i>“cricondenbar”</i>			234.84	9.3145		
<i>Punto crítico</i>			224.72	8.9295		

7.2.2 Cálculo y expresión de la incertidumbre en la medida de la mezcla (0.05)CO- (0.35)CO₂-(0.10)N₂-(0.50)CH₄

El procedimiento experimental de medida ha sido similar al que se ha llevado a cabo con las mezclas binarias CO₂-CH₄. En este caso no ha habido traslación de la isoterma repetida para evaluar las incertidumbres. El resumen del cálculo de incertidumbres para la mezcla (0.05)CO-(0.35)CO₂-(0.10)N₂-(0.50)CH₄ se muestra en las tabla 7.4 y 7.5 a la temperatura T=233.24 K y ensayo de rocío.

La incertidumbre en la temperatura es ligeramente superior a la obtenida en las medidas de las mezclas binarias CO₂-CH₄, se ha debido a la repetibilidad de las isotermas en el punto de evaluación de la incertidumbre. Lo mismo ha sucedido con la incertidumbre en la presión.

Las incertidumbres en la composición para la mezcla (0.05)CO-(0.35)CO₂-(0.10)N₂-(0.50)CH₄ se han considerado las proporcionadas por el certificado de calibración que se refleja en la tabla 7.1

Tabla 7.4 Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la temperatura para la mezcla (0.05)CO-(0.35)CO₂-(0.10)N₂-(0.50)CH₄ en la isoterma T=233.24 K.

<i>Magnitud</i>	<i>Fuente de incertidumbre</i>	<i>Unidades</i>	<i>Incertidumbre típica</i>	<i>Coficiente de sensibilidad</i>	<i>Divisor</i>	<i>Contribución a la incertidumbre típica</i>
u(T)	Repetibilidad	K	0.010	1	1	0.010
	Calibración		0.030	1	2	0.015
	Deriva		0.010	1	$\sqrt{3}$	0.006
U(T)		K			k=1	0.019
					k=2	0.038

Tabla 7.5 Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la presión para la mezcla (0.05)CO-(0.35)CO₂-(0.10)N₂-(0.50)CH₄ en la isoterma T=233.24 K y ensayo de rocío.

<i>Magnitud</i>	<i>Fuente de incertidumbre</i>	<i>Unidades</i>	<i>Incertidumbre típica</i>	<i>Coficiente de sensibilidad</i>	<i>Divisor</i>	<i>Contribución a la incertidumbre típica</i>
u(p)	Detección	MPa	0.005	1	$\sqrt{3}$	0.003
	Repetibilidad		0.036	1	1	0.036
	Calibración		0.008	1	2	0.004
	Deriva		0.002	1	$\sqrt{3}$	0.001
U(P)		MPa			k=1	0.036
					k=2	0.072

7.3 Medidas de Biogás Bruto

La muestra de biogás bruto se ha obtenido a través del CEM de la planta de biometanización de La Paloma que trata los residuos orgánicos urbanos del Ayuntamiento de Madrid en el complejo de Valdemingómez, y es además la primera planta española en inyectar biometano en la red de gas natural. En la tabla 7.6 se muestran los datos de los componentes mayoritarios de la muestra en condiciones de referencia (298.15 K, 0.1 MPa).

Tabla 7.6 Datos de la muestra de biogás bruto.

<i>Muestra</i>	<i>Fecha</i>	<i>Contenido CH₄/%V</i>	<i>Contenido CO₂/%V</i>	<i>Contenido N₂/%V</i>	<i>Humedad relativa/%</i>
Digestión Anaerobia	28/05/2013	58-60	38-40	0.1-0.2	85

Esta mezcla de biogás ha sido obtenida de la planta procedente directamente del digester. La muestra de biogás bruto ha sido analizada por Ingeniería Analítica, S. L., por encargo del CEM, mediante cromatografía de gases aplicando un método basado en la norma ASTM D1949. Se han realizado medidas de esta mezcla multicomponente y los datos obtenidos se muestran en la tabla 7.7. El procedimiento experimental que se ha adoptado difiere de las anteriores medidas experimentales. Se han medido 3 isotermas y el orden de medida es distinto, en primer lugar, se mide el punto de rocío a más baja temperatura 233.23 K, para continuar con el punto de burbuja a esa misma temperatura. Posteriormente el punto de rocío a 238.20 K y así sucesivamente hasta completar los seis puntos de la envolvente de fase a intervalos de 5 K. A continuación, se han vuelto a medir en orden inverso los puntos y así se han obtenido dos valores experimentales en cada punto. En la tabla 7.7 los datos experimentales se han determinado mediante la media

aritmética de los dos ensayos experimentales llevados a cabo. En este caso el proceso de mezclado después de la toma de un punto de medida ha de ser más riguroso ya que las mezclas multicomponente de biogás contienen sustancias menos volátiles que pueden condensar en alguna zona del circuito. Por otro lado, los segundos puntos experimentales de cada isoterma se han realizado con una nueva muestra de la botella de biogás bruto. El módulo de la pendiente de las rampas de presión ha estado comprendido en el rango de 8.3 Pa s^{-1} a 125 Pa s^{-1} .

Tabla 7.7 Datos experimentales de la mezcla de biogás bruto

Ensayo experimental	T_{medida} / K	p_{medida} /MPa	$p_{REFPROP}$ /MPa	$\left(\frac{p_{exp.}}{p_{REF.}} - 1\right) \cdot 100$
Rocío	233.23	3.208	3.1436	2.1
Rocío	238.21	3.949	3.9298	0.49
Rocío	243.21	5.556	4.9774	1.2
Rocío*	243.20	7.823	8.1587	-4.1
Rocío*	238.21	7.856	7.9838	-1.6
Burbuja	233.23	7.498	7.6123	-1.5

*Rocío retrogrado considerando el punto crítico de la referencia.

En base a los componentes mayoritarios y seleccionando el valor medio del contenido en CO_2 y N_2 del análisis de la muestra, y el resto de la composición molar asignado al CH_4 , se ha calculado con la ecuación de estado GERG-2008 (4) la envolvente de fase de la mezcla ternaria con composición molar $(0.3892)\text{CO}_2-(0.6093)\text{CH}_4-(0.0015)\text{N}_2$. En la figura 7.3 se muestran la

envolvente de fase obtenidas mediante software NIST REFPROP 9.1 (37) con los datos experimentales obtenidos de la muestra de biogás real.

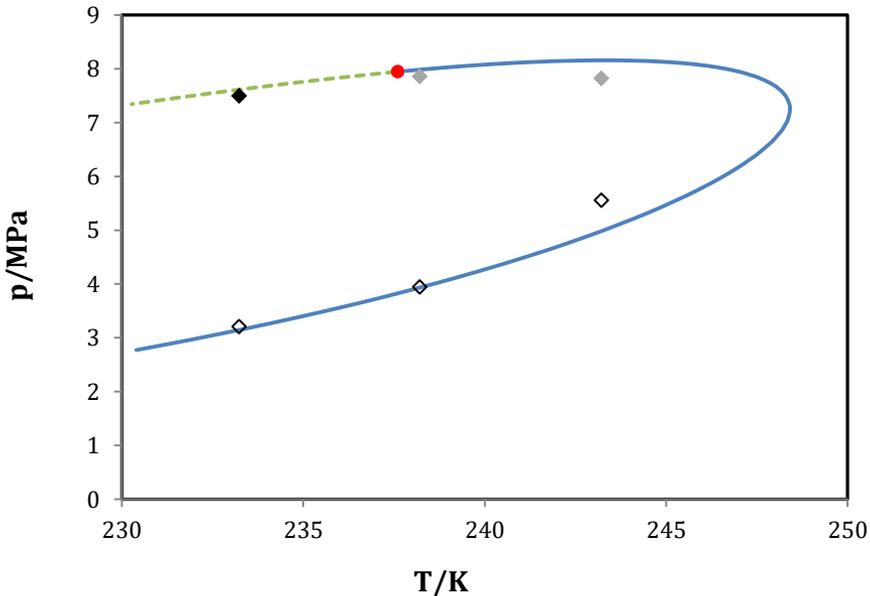


Figura 7.3 Datos experimentales de la muestra de biogás bruto comparado con la mezcla ternaria $(0.3892)\text{CO}_2$ - $(0.6093)\text{CH}_4$ - $(0.0015)\text{N}_2$, (\blacktriangle) burbuja biogás bruto, (\blacktriangle) rocío retrógrado biogás bruto, (\blacktriangle) rocío biogás bruto, (—) curva de rocío GERG-2008, (- - -) curva de burbuja GERG-2008 y (\bullet) punto crítico GERG-2008.

7.3.1. Determinación de la envolvente de fase.

Los datos de “*cricondentherm*” y “*cricondenbar*” han sido también determinados con el ajuste de datos experimentales detallado en el apartado 6.3.1. El comportamiento de la muestra de biogás bruto ha diferido del comportamiento de la mezcla ternaria $(0.3892)\text{CO}_2$ - $(0.6093)\text{CH}_4$ - $(0.0015)\text{N}_2$

calculada con el GERG-2008 (4), con la misma tendencia que la mezcla de biogás sintético y las mezclas binarias de $\text{CO}_2\text{-CH}_4$. La envolvente de fase experimental ha estado comprendida por la envolvente de fase calculada de la mezcla ternaria más próxima. En la figura 7.4 se representa la envolvente de fase del biogás bruto con su curva de ajuste y las incertidumbres expandidas en la medida de la presión que se evalúan en el apartado 7.3.2.

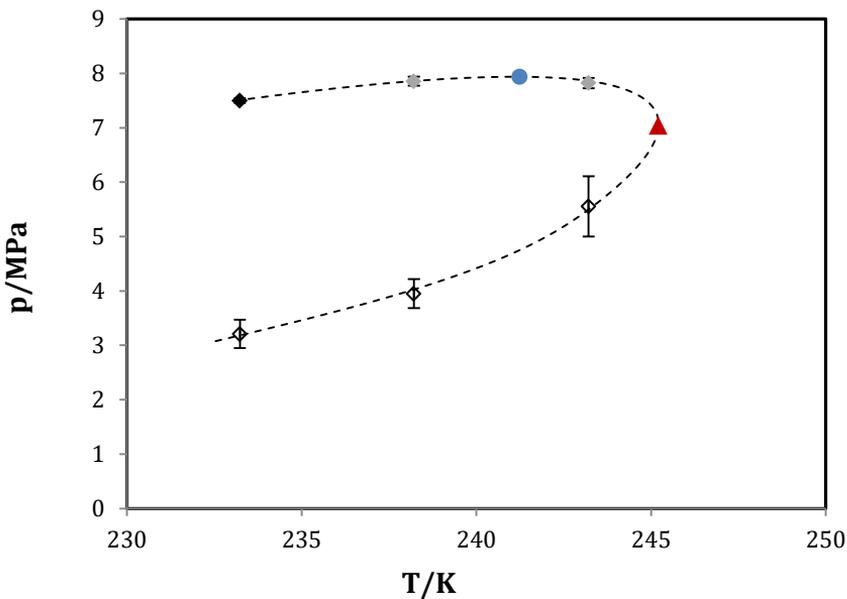


Figura 7.4 *Envolvente de fase de la muestra de biogás bruto con las incertidumbres en presión, (▲) burbuja presente trabajo, (▼) rocío retrógrado presente trabajo, (▲) rocío presente trabajo, (---) ajuste datos experimentales del presente trabajo, (●) "cricondenbar" y (▲) "cricondentherm".*

Tabla 7.8 Puntos característicos de la envolvente de fase del biogás bruto.

	<i>Experimental</i>		<i>GERG-2008 (4)</i>		<i>Desviaciones relativas</i>	
	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	$\left(\frac{T_{exp.}}{T_{REF.}} - 1\right) \cdot 100$	$\left(\frac{p_{exp.}}{p_{REF.}} - 1\right) \cdot 100$
<i>“cricodentherm”</i>	245.21	7.0391	248.43	7.2500	-1.3	-2.9
<i>“cricondenbar”</i>	241.24	7.9368	243.35	8.1598	-0.87	-2.7
<i>Punto crítico</i>			237.63	7.9476		

7.3.2. Cálculo y expresión de la incertidumbre en la medida de la mezcla de biogás bruto.

Al igual que en las medidas experimentales anteriores, el cálculo y la expresión de la incertidumbre en la medida se ha realizado según el documento JCGM 100:2008 (91). En este caso se desconoce la incertidumbre en la composición de los componentes que forman la mezcla multicomponente del biogás bruto, pero se han calculado y obtenido las incertidumbres en la presión y la temperatura de todos los puntos experimentales. Como se ha señalado el procedimiento experimental en las medidas de biogás bruto ha cambiado al realizar la repetición de la medida en todos los puntos. Como ejemplo de cálculo de las incertidumbres se muestran en las tablas 7.8 y 7.9 de la isoterma T=233.23 K en el ensayo de rocío.

Tabla 7.9 Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la temperatura del biogás bruto a $T=233.23$ K en el ensayo de rocío.

<i>Magnitud</i>	<i>Fuente de incertidumbre</i>	<i>Unidades</i>	<i>Incertidumbre típica</i>	<i>Coficiente de sensibilidad</i>	<i>Divisor</i>	<i>Contribución a la incertidumbre típica</i>	
u(T)	Repetibilidad	K	0.010	1	1	0.010	
	Calibración		0.030	1	2	0.015	
	Deriva		0.010	1	$\sqrt{3}$	0.006	
U(T)		K				k=1	0.020
						k=2	0.040

Tabla 7.10 Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la presión del biogás bruto a $T=233.23$ K en el ensayo de rocío.

<i>Magnitud</i>	<i>Fuente de incertidumbre</i>	<i>Unidades</i>	<i>Incertidumbre típica</i>	<i>Coficiente de sensibilidad</i>	<i>Divisor</i>	<i>Contribución a la incertidumbre típica</i>	
u(p)	Detección	MPa	0.010	1	$\sqrt{3}$	0.010	
	Repetibilidad		0.130	1	1	0.130	
	Calibración		0.008	1	2	0.004	
	Deriva		0.002	1	$\sqrt{3}$	0.001	
U(p)		MPa				k=1	0.130
						k=2	0.261

Tabla 7.11 Incertidumbres de los datos experimentales de la muestra de biogás bruto.

<i>Ensayo experimental</i>	T_{medida}/ K	p_{medida} /MPa	$U(p)(k=2) /MPa$	$U(p)(k=2) /%$
Rocío	233.23	3.208	± 0.26	8.1
Rocío	238.21	3.949	± 0.27	6.8
Rocío	243.21	5.556	± 0.55	10
Rocío retrógrado*	243.20	7.823	± 0.095	1.2
Rocío retrógrado*	238.21	7.856	± 0.085	1.1
Burbuja	233.23	7.498	± 0.043	0.57

*Rocío retrogrado considerando el punto crítico de la referencia.

La incertidumbre expandida en la medida de la temperatura global de los puntos que se han determinado ha sido de ± 0.05 K.

Las incertidumbres expandidas en la medida de la presión para cada uno de las isotermas en los ensayos de rocío y burbuja se muestran en la tabla 7.12. La máxima incertidumbre en la medida de la presión ha correspondido en los ensayos de rocío en la isoterma $T=243.21$ K con un valor de ± 0.55 MPa

Se han observado incertidumbres elevadas debido a que la zona de condensación retrógrada donde se realizan las medidas pequeños cambios en la composición pueden haber dado lugar a cambios importante en la envolvente de fase. Por otra parte, la muestra contiene muchos componentes que pueden condensar en el proceso de mezclado y el contenido en agua en la zona donde se han llevado a cabo las mediciones puede encontrarse en fase sólida, incluso formando hidratos con diferentes componentes.

Capítulo

8

Conclusiones

8.1 Conclusiones

En este capítulo final se presentan las conclusiones a las que se ha llegado en este trabajo, con el desarrollo y construcción de la técnica experimental de medida de equilibrio de fases a alta presión, con la validación a través de los test de medida y la evaluación de la incertidumbre, y con las determinaciones experimentales para mezclas de interés en el campo de los gases energéticos que se han llevado a cabo.

1. Se ha diseñado una celda de medida de equilibrio de fases a alta presión basada en una cavidad cilíndrica resonante en microondas, en la que se ha dispuesto coaxialmente un tubo de material dieléctrico que contiene la muestra objeto de medida. La técnica permite la determinación de los puntos de rocío y burbuja en un intervalo de temperaturas de 233 K a 423 K y presiones hasta 51 MPa,
2. Se ha construido y puesto en marcha la técnica experimental, incluyendo el desarrollo de los programas de control, adquisición y tratamiento de datos. Fundamentalmente se ha desarrollado un algoritmo para el modelado de la frecuencia de resonancia de la cavidad.
3. La técnica desarrollada ha aplicado, por primera vez, una cavidad cilíndrica resonante en microondas con tubo de muestra para la determinación de equilibrio de fases a alta presión.
4. Se ha validado la técnica experimental determinando la curva de vaporización hasta el punto crítico de una sustancia pura como el CO₂. Los resultados obtenidos de 273 K a 304 K y presiones hasta 7.4 MPa

presentan desviaciones en presión inferiores al 0.1%, en todos los valores, y con respecto a la ecuación de estado Span y Wagner del CO₂, la incertidumbre de medida ha sido de 0.008 MPa en presión y 0.03 K en temperatura. A partir de estos datos se ha estimado el punto crítico del CO₂, los valores obtenidos presentan una desviación del 0.09 K en temperatura y de 0.01 MPa en presión con respecto a la citada ecuación de estado, compatibles con la incertidumbre de medida.

5. Se han obtenido datos experimentales de equilibrio de fases de la mezcla binaria CO₂-CH₄ aplicando el método sintético en dos composiciones molares, $x_{\text{CO}_2}=0.6$ y $x_{\text{CO}_2}=0.4$. Las temperaturas se encontraron entre 227 K y 270 K y las presiones hasta 8.5 MPa. Se ha realizado la evaluación de la incertidumbre de medida y se han comparado los resultados con la ecuación de estado GERG-2008 (4) y con los datos experimentales interpolados encontrados en la literatura que han aplicado el método analítico.
6. Se ha medido una mezcla cuaternaria de biogás sintético (5%)CO-(35%)CO₂-(10%)N₂-(50%)CH₄, obteniendo medidas de la envolvente de fase de esa mezcla para temperaturas de 233 K a 243 K y presiones hasta 8.5 MPa. Los resultados han sido comparados con la ecuación de estado GERG-2008 (4).
7. Se ha medido la envolvente de fase de una muestra de biogás bruto procedente de una planta de tratamiento de residuos urbanos y se ha comparado con los datos de la ecuación de estado GERG-2008 (4) de la mezcla ternaria (0.3890)CO₂-(0.6095)CH₄-(0.0015)N₂ más próxima a los resultados del análisis cromatográfico de la muestra.
8. En resumen, con la presente Tesis Doctoral se ha contribuido con una nueva técnica experimental para la medida del equilibrio de fases a

alta presión, utilizando por primera vez una cavidad cilíndrica resonante en microondas. Junto con esta técnica se han aportado datos experimentales y sus incertidumbres de la envolvente de fase de una mezcla binaria, una mezcla cuaternaria y un biogás de vertedero.

Bibliografía

1. HENDRIKS, E., et al. Industrial Requirements for Thermodynamics and Transport Properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, vol. 49, no. 22. pp. 11131-11141.
2. DOHRN, R.; and PFOHL, O. Thermophysical properties—Industrial Directions. *Fluid Phase Equilibria*, 2002, vol. 194–197. pp. 15-29. ISSN 0378-3812.
3. FONSECA, J. M. S.; DOHRN, R. and PEPER, S. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2005-2008). *Fluid Phase Equilibria*, 2011, vol. 300, no. 1-2. pp. 1-69.
4. KUNZ, O.; and WAGNER, W. The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2012, vol. 57, no. 11. pp. 3032-3091.
5. RICHON, Dominique. Experimental Techniques for the Determination of Thermophysical Properties to Enhance Chemical Processes. *Pure and Applied Chemistry*, 2009, vol. 81, no. 10. pp. 1769-1782.
6. KRAXNER, Florian, et al. BECCS in South Korea—Analyzing the Negative Emissions Potential of Bioenergy as a Mitigation Tool. *Renewable Energy*, 1, 2014, vol. 61, no. 0. pp. 102-108. ISSN 0960-1481.
7. AZAR, C.; JOHANSSON, D. and MATTSSON, N. Meeting Global Temperature Targets—the Role of Bioenergy with Carbon Capture and Storage. *Environmental Research Letters*, 2013, vol. 8, no. 3. pp. 034004. ISSN 1748-9326.

8. KOORNNEEF, Joris, et al. Global Potential for Biomethane Production with Carbon Capture, Transport and Storage Up to 2050. *Energy Procedia*, 2013, vol. 37, no. 0. pp. 6043-6052. ISSN 1876-6102.
9. SOLOMON, S.; QIN, D. and MANNING, M. *Climate Change 2007 : The Physical Science Basis*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. ISBN 9780521705967 0521705967.
10. Report D497. Injection of Gases from Non-Conventional Sources into Gas Networks. *MARCOGAZ*, 2006.
11. PETERSSON, Anneli. The Biogas Handbook. BAXTER, Arthur WellingerJerry MurphyDavid ed., Woodhead Publishing, 2013. 14 - *Biogas Cleaning*, pp. 329-341. ISBN 9780857094988.
12. LOBERA, J. B. *Historia Del Biogás*. Instituto Murciano de Investigación y Desarrollo Agrario y Alimentario. , 2011.
13. PEGLER, B. Global Status of BECCS Projects 2010. *Global CCS Institute*, 2010.
14. URBAN, Wolfgang. The Biogas Handbook. BAXTER, Arthur WellingerJerry MurphyDavid ed., Woodhead Publishing, 2013. 16 - *Biomethane Injection into Natural Gas Networks*, pp. 378-403. ISBN 9780857094988.
15. BEIL, Michael; and BEYRICH, Wiebke. The Biogas Handbook. BAXTER, Arthur WellingerJerry MurphyDavid ed., Woodhead Publishing, 2013. 15 - *Biogas Upgrading to Biomethane*, pp. 342-377. ISBN 9780857094988.

-
16. SVENSSON, Mattias. *The Biogas Handbook*. BAXTER, Arthur Wellinger Jerry Murphy David ed., Woodhead Publishing, 2013. 18 - *Biomethane for Transport Applications*, pp. 428-443. ISBN 9780857094988.
17. ÁLAMO, J. *NGVs and Fuel Consumption Worldwide*. Natural and Bio Gas Vehicle Association. , 2013 Available from: <<http://www.ngvaeurope.eu/worldwide-ngv-statistics>>.
18. European Union. *Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council 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 L 140, 5 June 2009, pp. 16-47.: , 23 April 2009.
19. EUROPEAN COMMISSION DIRECTORATE-GENERAL FOR ENERGY. *M/475 Mandate to CEN for Standards for Biomethane for use in Transport and Injection in Natural Gas Pipelines*. Brussels: , 8th November 2010.
20. GERG (The European Gas Research Group). *Research Roadmap to Meet the 2030 European Gas Industry Vision*. , 2008.
21. *EBA Biogas Report 2014 is Published!* European Biogas Association. Available from: <<http://european-biogas.eu/2014/12/16/4331/>>.
22. Ministerio de Industria, Energía y Turismo. *Modificación PD-01 "Medición, Calidad Y Odorización De Gas"*. BOE-A-2013-185: , 07/01/2013, 2013.
23. HIDALGO, Dolores; and MARTÍN-MARROQUÍN, Jesús M. Biochemical Methane Potential of Livestock and Agri-Food Waste Streams in the Castilla Y León Region (Spain). *Food Research International*, no. 0. ISSN 0963-9969.

24. EREN. *Posibilidades Del Biogás En Castilla Y León*. Junta de Castilla y León. Available from:<<http://www.eren.jcyl.es/biogasregions>>.

25. EDP Naturgas Energía. *Biogas Injection into Natural Gas Grid and use as Vehicle Fuel by Upgrading it with a Novel CO₂ Capture and Storage Technology* Available from:<www.lifebiogrid.eu>.

26. . Characterisation of Energy Gases. *EURAMET Final Publishable JRP Report.EG01*, 2013.

27. MONDÉJAR, M. E., et al. Experimental Determination of (P, P, T) Data for Three Mixtures of Carbon Dioxide with Methane for the Thermodynamic Characterization of Nonconventional Energy Gases. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2012, vol. 57, no. 9. pp. 2581-2588.

28. STARLING, K. E.; and SAVIDGE, J. L. Compressibility Factors of Natural Gas and Other Related Hydrocarbon Gases. *American Gas Association. Transmission Measurement Committee Report No. 8* ed., 1992.

29. SPAN, R.; and WAGNER, W. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures Up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1996, vol. 25, no. 6. pp. 1509-1596.

30. ISO 690-2010. *Information and Documentation -- Guidelines for Bibliographic References and Citations to Information Resources*. , 2010.

31. GIBBS, J. Willard. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. *Transactions of the Conenecticut Academy of Arts and Sciences*, 1875, vol. 3. pp. 108.

-
32. PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N. and GOMES DE AZEVEDO, E. *Termodinámica Molecular De Los Equilibrios De Fases*. 3^a ed. Madrid: Prentice-Hall, 2000. ISBN 8420529966.
33. SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. and ABBOTT, M. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw Hill, 2005.
34. DOHRN, R.; FONSECA, J. M. S. and PEPER, S. Experimental Methods for Phase Equilibria at High Pressures. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2012, vol. 3. pp. 343-367.
35. KONYNENBURG, P. H. Van; and SCOTT, R. L. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, 1980, vol. 298, no. 1442. pp. 495-540.
36. SILVERMAN, E. D.; and THODOS, G. *Cricodentherms and Cricondenbars. their Prediction for Binary Hydrocarbon Systems*. American Chemical Society, 1962.
37. LEMMON, E. W.; HUBER, M. L. and MCLINDEN, M. O. *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Standard Reference Data Program*. Version 9.1 ed. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2013.
38. KING, M. B. *Phase Equilibrium in Mixtures : International Series of Monographs in Chemical Engineering* 9. Oxford: Pergamon press, 1969.
39. YACKOW, A., et al. *Gerg-Project 1.52 - Comparing and Defining a Relation between Experimental and Calculating Techniques for Hydrocarbon Dew-Point*, 2008.

40. ATKINS, P. W.; and DE PAULA, Julio. *Atkins' Physical Chemistry*. 9th ed. Oxford: Oxford University Press, 2010. ISBN 978-0-19-954337-3.
41. CHEN, L. F., et al. *Microwaves Electronics Measurements and Materials Characterization*. England: John Wiley & Sons Ltd, 2004. ISBN 0470844922.
42. *Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials*. Application Note, Agilent literature number 5989-2589EN ed. Agilent Technologies, 2006.
43. GREGORY, A. P.; and CLARKE, R. N. A Review of RF and Microwave Techniques for Dielectric Measurements on Polar Liquids. *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions On*, 2006, vol. 13, no. 4. pp. 727-743. ISSN 1070-9878.
44. MOLDOVER, M. R., et al. 9 - Relative Permittivity and Refractive Index. *Experimental Thermodynamics*, 2003, vol. 6. pp. 433-473. ISSN 1874-5644.
45. JAESCHKE, M.; SCHLEY, P. and JANSSEN-VAN ROSMALEN, R. Thermodynamic Research Improves Energy Measurement in Natural Gas. *International Journal of Thermophysics*, 2002, vol. 23, no. 4. pp. 1013-1031.
46. JAESCHKE, M. Thermodynamic Research Improves Energy Measurement of Natural Gas. *Thermochimica Acta*, 2002, vol. 382, no. 1-2. pp. 37-45.
47. RICHON, D.; and LOOS, Th W. de. 6 Vapour—liquid Equilibrium at High Pressure. *Experimental Thermodynamics*, 2005, vol. 7. pp. 89-136. ISSN 1874-5644.
48. DEITERS, U. K.; and SCHNEIDER, G. M. High Pressure Phase Equilibria: Experimental Methods. *Fluid Phase Equilibria*, 10, 1986, vol. 29, no. 0. pp. 145-160. ISSN 0378-3812.

-
49. DOHRN, Ralf; PEPER, Stephanie and FONSECA, José M. S. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2000–2004). *Fluid Phase Equilibria*, 1/25, 2010, vol. 288, no. 1–2. pp. 1-54. ISSN 0378-3812.
50. CHRISTOV, M.; and DOHRN, R. High-Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1994–1999). *Fluid Phase Equilibria*, 10/15, 2002, vol. 202, no. 1. pp. 153-218. ISSN 0378-3812.
51. DOHRN, Ralf; and BRUNNER, Gerd. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988–1993). *Fluid Phase Equilibria*, 5/1, 1995, vol. 106, no. 1–2. pp. 213-282. ISSN 0378-3812.
52. RAAL, J. D.; and MÜHLBAUER, A. L. *Phase Equilibria : Measurement and Computation*. Washington, D.C.: Taylor & Francis, 1998. ISBN 156032550X 9781560325505.
53. TSIKLIS, Daniil S. *Handbook of Techniques in High-Pressure Research and Engineering*. New York: Plenum Press, 1968.
54. KE, J., et al. Detecting Phase Transitions in Supercritical Mixtures: An Enabling Tool for Greener Chemical Reactions. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, vol. 466, no. 2122. pp. 2799-2818.
55. PEPER, S.; HAVERKAMP, V. and DOHRN, R. Measurement of Phase Equilibria of the Systems CO₂ + Styrene and CO₂ + Vinyl Acetate using Different Experimental Methods. *Journal of Supercritical Fluids*, 2010, vol. 55, no. 2. pp. 537-544.

56. IVANIC, J.; HUO, Z. and SLOAN, E. D. Improved Hydrate Equilibrium Measurements in Ternary Gas and Black Oil Systems. *Fluid Phase Equilibria*, 8/15, 2004, vol. 222–223, no. 0. pp. 303-310. ISSN 0378-3812.
57. MOHAMMADI, Amir H.; AFZAL, Waheed and RICHON, Dominique. Gas Hydrates of Methane, Ethane, Propane, and Carbon Dioxide in the Presence of Single NaCl, KCl, and CaCl₂ Aqueous Solutions: Experimental Measurements and Predictions of Dissociation Conditions. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 12, 2008, vol. 40, no. 12. pp. 1693-1697. ISSN 0021-9614.
58. MIRANDA, J. M., et al. *Ingeniería De Microondas : Técnicas Experimentales*. Madrid: Prentice-Hall, 2001. ISBN 84-2053099-9.
59. ASMUSSEN, J., Jr., et al. The Design of a Microwave Plasma Cavity. *Proceedings of the IEEE*, 1974, vol. 62, no. 1. pp. 109-117. ISSN 0018-9219.
60. BIRNBAUM, George; and FRANEAU, Jacques. Measurement of the Dielectric Constant and Loss of Solids and Liquids by a Cavity Perturbation Method. *Journal of Applied Physics*, 1949, vol. 20, no. 8. pp. 817-818.
61. KAWABATA, H.; KOBAYASHI, Y. and KANEKO, S. *Analysis of Cylindrical Cavities to Measure Accurate Relative Permittivity and Permeability of Rod Samples*, 2010.
62. KANPAN, P., et al. *TM 010 Mode Cylindrical Cavity for Complex Permittivity Measurement of Liquid using Field Analysis Technique*, 2012.
63. KAPILEVICH, B.; and LITVAK, B. Optimized Microwave Sensor for Online Concentration Measurements of Binary Liquid Mixtures. *Sensors Journal, IEEE*, 2011, vol. 11, no. 10. pp. 2611-2616. ISSN 1530-437X.

-
64. EWING, M. B.; and ROYAL, D. D. A Highly Stable Cylindrical Microwave Cavity Resonator for the Measurement of the Relative Permittivities of Gases. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2002, vol. 34, no. 7. pp. 1073-1088.
65. GOODWIN, A. R. H.; and MOLDOVER, M. R. Phase Border and Density Determinations in the Critical Region of (Carbon Dioxide + Ethane) Determined from Dielectric Permittivity Measurements. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1997, vol. 29, no. 12. pp. 1481-1494.
66. YOUNGLOVE, B. A.; and STRATY, G. C. A Capacitor for Accurate Wide Range Dielectric Constant Measurements on Compressed Fluids. *Review of Scientific Instruments*, 1970, vol. 41, no. 7. pp. 1087-1089.
67. ROGERS, W. J., et al. Microwave Apparatus for Phase Transition Studies of Corrosive Fluids to 1.7 Kbar and 588 K. *Review of Scientific Instruments*, 1985, vol. 56, no. 10. pp. 1907-1912.
68. FOGH, F.; and RASMUSSEN, P. Detection of High-Pressure Dew and Bubble Points using a Microwave Technique. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1989, vol. 28, no. 3. pp. 371-375.
69. FRØRUP, M. D., et al. High Pressure Dew and Bubble Points from Microwave Measurements. *Fluid Phase Equilibria*, 1989, vol. 52, no. C. pp. 229-235.
70. GOODWIN, A. R. H.; MEHL, J. B. and MOLDOVER, M. R. Reentrant Radio-Frequency Resonator for Automated Phase-Equilibria and Dielectric Measurements in Fluids. *Review of Scientific Instruments*, 1996, vol. 67, no. 12. pp. 4294-4303.

71. Microsoft Corporation,. *Microsoft Excel 2010*. 14.0.7.116.5000 (32 bits) ed. , 2010.
72. KANDIL, M. E.; MARSH, K. N.and GOODWIN, A. R. H. A Re-Entrant Resonator for the Measurement of Phase Boundaries: Dew Points for {0.4026CH₄ + 0.5974C₃H₈}. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2005, vol. 37, no. 7. pp. 684-691.
73. MAY, E. F., et al. Development of an Automated Phase Behaviour Measurement System for Lean Hydrocarbon Fluid Mixtures, using Re-Entrant Rf/Microwave Resonant Cavities. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, vol. 185, no. 1-2. pp. 339-347.
74. MAY, E. F., et al. Dew Point, Liquid Volume, and Dielectric Constant Measurements in a Vapor Mixture of Methane + Propane using a Microwave Apparatus. *International Journal of Thermophysics*, 2003, vol. 24, no. 6. pp. 1509-1525.
75. MAY, E. F., et al. An Improved Microwave Apparatus for Phase Behaviour Measurements in Lean Gas Condensate Fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, vol. 215, no. 2. pp. 245-252.
76. EDWARDS, C., et al. *Microwave Measurement of Phase Equilibria*. , 2002. ISBN WO2002001211 A1.
77. HUANG, Peter H., et al. A Reference Standard for Measuring Humidity of Air using a Re-Entrant Radio Frequency Resonator. *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, U.S.A.*, 2006.
78. KANDIL, M. E.; MARSH, K. N.and GOODWIN, A. R. H. Determination of the Relative Permittivity and Density within the Gas Phase and Liquid Volume

Fraction Formed within the Two-Phase Region for (0.4026 CH₄ + 0.5974 C₃H₈) with a Radio Frequency Re-Entrant Cavity. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2007, vol. 52, no. 5. pp. 1660-1671.

79. UNDERWOOD, R. J., et al. A Microwave Resonance Dew-Point Hygrometer. *Measurement Science and Technology*, 2012, vol. 23, no. 8.

80. OAG, Robert M., et al. Probing the Vapor-Liquid Phase Behaviors of Near-Critical and Supercritical Fluids using a Shear Mode Piezoelectric Sensor. *Analytical Chemistry*, 02/01, 2003, vol. 75, no. 3. pp. 479-485. ISSN 0003-2700.

81. WU, Weize; KE, Jie and POLIAKOFF, Martyn. New Design of Fiber-Optic Reflectometer for Determining the Phase Boundary of Multicomponent Fluid Mixtures at High Pressures and High Temperatures. *Review of Scientific Instruments*, 2006, vol. 77, no. 2. pp. 023903.

82. BAKER-JARVIS, James; National Institute of Standards and Technology. *NIST Technical Note 1520. Dielectric and Conductor-Loss Characterization and Measurements on Electronic Packaging Materials*. Boulder, Colo. (325 Broadway, Boulder 80303-3337): U.S. Dept. of Commerce, National Institute of Standards and Technology. , 2001.

83. LINGAIAH, K. *Machine Design Databook*. 2nd ed. McGraw-Hill, 2001. ISBN 9780071449601 0071449604.

84. THE MATHWORKS, Inc. *MATLAB, R2012b (8.0.0.783)*. , 2012.

85. Agilent Technologies. *Agilent VEE 7 Pro*. 7.0.6310.0 ed. , 2004.

86. PETERSAN, P. J.; and ANLAGE, S. M. Measurement of Resonant Frequency and Quality Factor of Microwave Resonators: Comparison of Methods. *Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 84, no. 6. pp. 3392-3402.

87. COAKLEY, K. J., et al. Estimation of Q-Factors and Resonant Frequencies. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2003, vol. 51, no. 3. pp. 862-868.

88. MARTIN, E., et al. Automatic Measurement of Q Factor and Resonant Frequency of Microwave Resonators. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1981, vol. 14, no. 8. pp. 961-962.

89. KIM, J. H.; and KIM, M. S. Vapor-Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Propane System Over a Temperature Range from 253.15 to 323.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, vol. 238, no. 1. pp. 13-19.

90. Saleh B.; and Wendland M. Measurement of Vapor Pressures and Saturated Liquid Densities of Pure Fluids with a New Apparatus. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2005, vol. 50, no. 2. pp. 429-437.

91. BIPM Joint Committee for Guides in Metrology. *JCGM 100:2008, Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement JCGM 100:2008 (GUM 1995 with Minor Corrections)*. Paris: , 2008.

92. HARVEY, A.; and LEMMON, E. Method for Estimating the Dielectric Constant of Natural Gas Mixtures. *International Journal of Thermophysics*, 2005, vol. 26, no. 1. pp. 31-46.

93. GIL, L., et al. Experimental Setup to Measure Critical Properties of Pure and Binary Mixtures and their Densities at Different Pressures and

Temperatures. Determination of the Precision and Uncertainty in the Results. *Journal of Supercritical Fluids*, 2008, vol. 44, no. 2. pp. 123-138.

94. SUEHIRO, Y., et al. Critical Parameters of $\{x\text{CO}_2 + (1-x)\text{CHF}_3\}$ For $x = (1.0000, 0.7496, 0.5013, \text{ and } 0.2522)$. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 10, 1996, vol. 28, no. 10. pp. 1153-1164. ISSN 0021-9614.

95. DIEFENBACHER, A.; CRONE, M. and TÜRK, M. Critical Properties of CO_2 , CHF_3 , SF_6 , $(\text{CO}_2 + \text{CHF}_3)$, and $(\text{CHF}_3 + \text{SF}_6)$. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 4, 1998, vol. 30, no. 4. pp. 481-496. ISSN 0021-9614.

96. ISO 6142. *Gas Analysis -- Preparation of Calibration Gas Mixtures -- Gravimetric Method.*, 2001.

97. KUNZ, O., et al. *The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures.* . VDI Verlag GmbH ed., GERG Technical Monograph 15 ed. Düsseldorf: GERG, 2007.

98. DONNELLY, H. G.; and KATZ, D. L. Phase Equilibria in the Carbon Dioxide-Methane System. *Ind. Eng. Chem.*, 1954, no. 46. pp. 511-517.

99. DAVALOS, J., et al. Liquid-Vapor Equilibria at 250.00K for Systems Containing Methane, Ethane, and Carbon Dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1976, vol. 21, no. 1. pp. 81-84.

100. AL-SAHHAF, Taher A.; KIDNAY, Arthur J. and SLOAN, E. Dendy. LIQUID + VAPOR EQUILIBRIA IN THE $\text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ SYSTEM. *Industrial & Engineering Chemistry, Fundamentals*, 1983, vol. 22, no. 4. pp. 372-380.

101. WEI, M. S. -W, et al. Vapor + Liquid Equilibria for the Ternary System Methane + Ethane + Carbon Dioxide at 230 K and its Constituent Binaries at

Temperatures from 207 to 270 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1995, vol. 40, no. 4. pp. 726-731.

102. WEBSTER, L. A.; and KIDNAY, A. J. Vapor-Liquid Equilibria for the Methane-Propane-Carbon Dioxide Systems at 230 K and 270 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2001, vol. 46, no. 3. pp. 759-764.

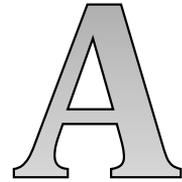
103. CHAPRA, Steven C.; and CANALE, Raymond P. *Métodos Numéricos Para Ingenieros*. México: McGraw-Hill, 2003. ISBN 9701039653 9789701039656.

104. SETZMANN, U.; and WAGNER, W. A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures Up to 100 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1991, vol. 20, no. 6. pp. 1061-1155.

105. MEHIO, Nada; DAI, Shengand JIANG, De-en. Quantum Mechanical Basis for Kinetic Diameters of Small Gaseous Molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 02/13, 2014, vol. 118, no. 6. pp. 1150-1154. ISSN 1089-5639.

106. HERNÁNDEZ-GÓMEZ, R., et al. Integration of Biogas in the Natural Gas Grid: Thermodynamic Characterization of a Biogas-Like Mixture. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 5, 2015, vol. 84, no. 0. pp. 60-66. ISSN 0021-9614.

Anexo



GERG-2008

A.1 Introducción

La ecuación de estado GERG-2008 (4) para propiedades termodinámicas para mezclas multicomponentes de gas natural, de gases similares y de otras mezclas se ha empleado como referencia para comparar los datos experimentales que se han obtenido con la técnica desarrollada. La ecuación es una expansión de la GERG-2004 (97), está basada en 21 componentes y ha sido desarrollada en la Universidad de Bochum fundamentada en la energía libre de Helmholtz en función de la densidad, temperatura y composición. El rango normal de validez abarca temperaturas de 90 a 450 K y presiones de hasta 35 MPa.

A.2 Estructura General de la Ecuación

La ecuación está expresada en la energía libre de Helmholtz a con las variables independientes de la densidad ρ , la temperatura T y el vector de molar composición \bar{x} . La función está dividida en una parte a^0 que representa las propiedades de gas ideal y otra parte a^r que representa el comportamiento residual de la mezcla.

$$a(\rho, T, \bar{x}) = a^0(\rho, T, \bar{x}) + a^r(\rho, T, \bar{x}) \quad \text{A.1}$$

En la siguiente ecuación se expresa la energía libre de Helmholtz de forma adimensional $\alpha = a/(RT)$, (se debe tener en cuenta que a^0 no depende de δ y τ de la mezcla, pero sí ρ y T).

$$\alpha(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha^0(\rho, T, \bar{x}) + \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad \text{A.2}$$

Donde δ es la densidad reducida de la mezcla y τ es la temperatura reducida de la mezcla de acuerdo con la expresión A.3.

$$\delta = \rho/\rho_r \qquad \tau = T_r/T \qquad \text{A.3}$$

Con ρ_r y T_r siendo funciones reducidas dependientes de la composición para una densidad y temperatura.

$$\rho_r = \rho_r(\bar{x}) \qquad T_r = T_r(\bar{x}) \qquad \text{A.4}$$

La expresión adimensional de la energía libre de Helmholtz para una mezcla de gas ideal a^0 es dada por la ecuación A.5.

$$\alpha(\rho, T, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i [\alpha_{0i}^0(\rho, T) + \ln x_i] \qquad \text{A.5}$$

Donde N es el número de componentes de la mezcla, α_{0i}^0 es la energía libre de Helmholtz adimensional de cada componente i en estado de gas ideal y las cantidades x_i son las fracciones molares de cada componente de la mezcla. El término $x_i \ln x_i$ contabiliza la energía de mezcla.

La aproximación para un fluido multicomponente, la parte residual de la reducida energía libre de Helmholtz de la mezcla a^r viene dada por la ecuación A.6.

$$\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i \alpha_{0i}^r(\rho, T) + \Delta \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \qquad \text{A.6}$$

Donde α_{0i}^r es la parte residual de la energía libre de Helmholtz reducida de cada componente i , y $\Delta \alpha^r$ es la llamada función de partida. La reducida residual energía libre de Helmholtz de cada componente depende de las variables reducidas δ y τ de la mezcla. La función de partida adicional depende de la composición de la mezcla \bar{x} .

Esta estructura general ha sido usada por varios autores que han conseguido desarrollar una precisa descripción de las propiedades termodinámicas de mezclas no ideales.

De acuerdo con la ecuación (A.6) la parte residual de la reducida energía libre de Helmholtz de la mezcla α^r está compuesta por por dos partes diferenciadas:

- La combinación lineal de las partes residuales de todos los componentes considerados de mezcla.
- La función de partida.

En general, la contribución de la función de partida de la reducida residual energía libre de Helmholtz de la mezcla es menos que la contribución de las ecuaciones de estado de los componentes puros.

Resumiendo, el desarrollo de los modelos de mezcla basados en aproximación de multicomponentes requieren los siguientes tres elementos:

- Ecuaciones de estado de sustancias puras para todos los componentes de la mezcla.
- Funciones reducidas $\rho_r(\bar{x})$ y $T_r(\bar{x})$ en función de la composición para la densidad y temperatura de la mezcla.
- Una función de partida $\Delta \alpha^r$ dependiendo de la densidad de mezcla reducida, la inversa de la temperatura reducida de la mezcla y la composición de la mezcla.

A.3 Datos Experimentales

La ecuación de estado GERG-2008 (4) está basada en ecuaciones de estado de las sustancias puras que forman la mezcla y las correlaciones de las mezclas binarias que forman la mezcla multicomponente. Los datos experimentales de equilibrio líquido vapor empleados en las correlaciones y ajustes de la ecuación cubren grandes rangos de composición de los sistemas binarios considerados. Sin embargo, la calidad de los datos es relativamente pobre y en numerosos casos no son adecuados para desarrollo de ecuaciones de estado precisas, en contraste con los datos de propiedades volumétricas y térmicas. Los datos de incertidumbre total de los puntos de burbuja y rocío que proporciona la ecuación son elevados, al menos, del 1 al 3% para las mezclas binarias y multicomponentes más precisas, en las que se incluye la mezcla binaria $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, que es definida como una función específica binaria de partida. La incertidumbre para las funciones generalizadas de partida es del 1 al 5% y para el resto del 5%. Estas incertidumbres estimadas están expresadas en términos de presión de saturación.

