



Universidad de Valladolid

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ENERGÉTICA Y FLUIDOMECÁNICA

TESIS DOCTORAL:

**Caracterización termodinámica de mezclas gaseosas
para la introducción de combustibles gaseosos
alternativos en las redes de gas natural**

Presentada por
ROBERTO HERNÁNDEZ GÓMEZ

para optar al grado de
doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:
CÉSAR R. CHAMORRO CAMAZÓN
MARÍA E. MONDÉJAR MONTAGUD

Valladolid, enero 2016

PREFACIO

“Nunca quise ser astronauta”

Lo reconozco, era (y es probable que siga siendo) muy impresionable. Este hecho, trasladado al ámbito científico y sumándole la atracción que me produce aquello que no comprendo, da como resultado que a lo largo de mi vida me haya apasionado enfermizamente por infinidad de cosas. De niño, las últimas adquisiciones “científicas” guiaban mis pasos. Primero fueron los dinosaurios, les siguió la fauna marina, luego los insectos, la arqueología, los minerales... hasta que un día le llegó el turno al universo. ¿Quién no ha sentido fascinación por el espacio exterior en un momento u otro de su vida? Como tantos otros, me sentí extremadamente fascinado. Imaginar la enjundia de términos como “año luz”, “vacío”, “*Big Bang*” o “agujero negro” da para mucho en la mente de un niño. Hasta aquí no hay nada fuera de lo común y a partir de aquí tampoco; sin embargo, a la hora de buscar la motivación que ha desembocado en este trabajo de tesis doctoral, por alguna razón mi mente se ha remontado hasta ese momento de mi vida para recordar que, a pesar del infinito interés que despertaron en mí las complejidades del universo y al contrario que la gran mayoría de niños en esta tesitura, nunca quise ser astronauta.

Hasta ahora no me había parado a reflexionar en esta cuestión (tampoco había ningún motivo para hacerlo) pero otra de las cosas que me gusta hacer es dejarme llevar por la intuición, y ésta me dice que divague sobre por qué no quería ser astronauta. No crean que no me he resistido a ello, en un principio me pareció algo fuera de lugar, pero meditándolo llegué a la conclusión de que tiene mucho sentido remontarse brevemente al momento en el que se sentaron las bases que años después han culminado en la realización de una tesis doctoral en el campo de la termodinámica de fluidos. Al fin y al cabo, más que motivación, para embarcarse en un proyecto de estas características hace falta convicción, y ésta no se adquiere de la noche a la mañana. Divaguemos, pues.

No sabría decir cuántos años tendría cuando me encontré con los términos arriba mencionados. Pero sí recuerdo que en seguida apareció otro término más que no he mencionado antes: “relatividad”. Es decir, que sin haber pasado por Copérnico, Galileo, Kepler y Newton, me planté delante de la teoría del ilustre físico alemán; y de repente ya no se hablaba de planetas, estrellas o galaxias, se hablaba de átomos, partículas y ondas. En un abrir y cerrar de ojos pasé de lo inmenso a lo minúsculo. Y claro, atraído por la incompreensión una vez más me dejé llevar y continué escarbando con ahínco en el mundo atómico para llegar a la conclusión de que efectivamente no entendía nada. Eso sí, años más tarde me proporcionó la motivación necesaria para estudiar y orientar mis preferencias académicas hacia la rama científico-técnica con el fin de esclarecer poco a poco algunas de las dudas que se me plantearon entonces.

Y eso fue todo. Quise indagar sobre el espacio y acabé mirando fijamente objetos cotidianos e imaginando cómo era posible que estuvieran formados por átomos. El caso es que, para bien o para mal, en esta “andadura espacial” no me topé con ningún astronauta. Era lógico, ahora sé que para explicar el origen del universo es más útil un acelerador de partículas que un telescopio. ¿Así que por qué subir allá arriba si la clave del universo está delante de nuestras narices? Inevitablemente me decanté más por la obra y milagros de Albert Einstein que por la de Neil Armstrong. Con esto no piensen que le daba duro a la física cuántica en mis ratos libres, tengan en cuenta que seguía siendo un niño y que por aquel entonces no existía la Wikipedia; simplemente, cuando había ocasión, me dejaba inspirar por las hazañas de los científicos que revolucionaron la física a principios del siglo XX. Diverso material divulgativo adecuado a mis entendederas y algún que otro documental me hicieron entrever algo que con los años se ha manifestado con claridad y que supuso la clave para el desarrollo de la física moderna: la importancia de la imaginación en la ciencia. No en vano dijo precisamente Einstein eso de que “(...) *la imaginación es más importante que el conocimiento*”. Sí, ya sé que me he comido una parte, a esa afirmación le precede algo así como “*en tiempos de crisis...*”, pero ¿no creen que esa parte es prescindible? El conocimiento no sirve de nada sin la inventiva necesaria para sacar provecho de él y qué decir de los tiempos de crisis que no se haya dicho en los últimos años. No estoy conforme con limitar la importancia de la imaginación a los tiempos revueltos, pero por no contradecir a un premio Nobel y aprovechando que el escollo está lejos de superarse, se mire por donde se mire, no puedo estar más de acuerdo con la cita. Es común escuchar eso de que vivimos en la Era del Conocimiento; somos capaces de generar millones de nuevos resultados científicos cada día y de compartirlos en cuestión

de segundos con todo el mundo. Esto es algo absolutamente genial, pero yo por mi parte espero con ansia el siguiente paso: la Era de la Imaginación. Y no quiero limitarme a ser un mero espectador, ¿saben por qué? Porque a pesar de no haber querido nunca despegar los pies del suelo y surcar el espacio exterior, imaginar es lo mío.

E imaginando, precisamente, es como adquirí la convicción para dedicarme a la ciencia, y tras algunas carambolas, abordar el trabajo de tesis doctoral que nos ocupa; pues llegó un día en el que fui consciente de que las *partículas elementales* (sean cuales sean) que forman lo que llamamos universo (*materia*) son exactamente las mismas que existían nada más producirse el *Big Bang*. ¿No es asombroso? Esas partículas elementales, regidas por determinadas fuerzas físicas, se constituyeron en las *partículas subatómicas* que hoy conocemos (por abreviar iré directamente al neutrón, protón y electrón). Éstas a su vez se organizaron en *átomos*, dando lugar a un número determinado de elementos con diferentes propiedades. Las fuerzas causantes de estas transformaciones están sujetas a unas complejas reglas de juego y cuando éstas eran propicias, ciertos átomos se agrupaban formando *moléculas*. Así, durante miles de millones de años, las partículas elementales se fueron organizando dando lugar a moléculas y elementos más y más complejos en los diferentes estados de agregación de la *materia* para formar cuerpos celestes. Y a saber, al menos en uno de esos cuerpos celestes, se dieron las condiciones óptimas para que los elementos y las moléculas que lo formaban albergaran un conjunto de *materia* aún más complejo que llamamos *célula*. Esa célula tenía unas “necesidades especiales” y requería incorporar a su estructura otras moléculas y elementos, que a su vez era capaz de procesar químicamente. Se había creado la vida y con ella una forma mucho más rápida de reorganizar las partículas elementales, es decir, la *materia* se reorganizaba a sí misma. Además, tenía la capacidad de reproducirse... y de evolucionar. Así, aparecieron los conjuntos de *materia* multicelulares, capaces igualmente de reproducirse y evolucionar, dando lugar a su vez a conjuntos más complejos de muy diversa índole agrupados bajo el nombre de *seres vivos* (no falta razón a la hora de definirnos como “polvo de estrellas”). La reorganización de la *materia* continuó, esta vez a una escala mucho mayor, y en algún momento surgió, bajo mi punto de vista, lo más espectacular de todo: la *materia* se tornó consciente de sí misma. Las consecuencias fueron (y son) abrumadoras. En lo que a mi disertación (o divagación) respecta, que la *materia* sea consciente de sí misma trajo el desarrollo de dos lenguajes: uno con el que hacerse preguntas y otro con el que responderlas. Y ahora es cuando viene la inventiva, al intentar responder ciertas preguntas con el mismo lenguaje en el que son formuladas. Porque eso me lleva a creer que la

materia, que sólo existía en forma de partículas elementales tras el *Big Bang*, lleva miles de millones de años reorganizándose y evolucionando con la simple finalidad de explicarse a sí misma. Lo sé, suena a ciencia ficción pero ¿pueden demostrar que no es cierto? Por no hablar de la posibilidad de que en la inmensidad del universo existan otros lugares con las condiciones propicias para que la *materia* se haya organizado dando lugar a otros frentes de *materia* consciente de sí misma, que por supuesto perseguirán la misma empresa. La física y la filosofía comparten mucho más que la primera sílaba, así lo atestiguan físicos de la talla de Born o Heisenberg en sus últimas obras. Lamentablemente no dispongo de la capacidad para satisfacer con el lenguaje apropiado los anhelos más profundos de la *materia* (es más, dudo que alguien la tenga en los próximos siglos) pero sí me veo capaz de aportar alguna insignificante respuesta que contribuya a avanzar hacia la finalidad intrínseca de nuestro ser más elemental.

Hasta aquí el origen de mi convicción. La motivación es más sencilla y está por fin relacionada con la termodinámica. Por supuesto, la imaginación vuelve a jugar un papel estelar. Partiendo de que la especie humana es el conjunto de *materia* consciente de sí misma más evolucionado del universo conocido, es muy comprensible que reorganice el resto de la *materia* (viva o inerte) de forma adecuada a sus necesidades. Y así lo hace (o hacemos). Reorganizamos la *materia* a nuestro antojo y no sólo a nivel atómico o molecular, también a nivel macroscópico, lo que llamamos sociedad. Vivimos organizados, sujetos a determinadas normas que (en teoría) favorecen nuestra propia persistencia. Cada individuo genera valor para el conjunto de la sociedad, para el resto de la *materia*, de forma que mediante la mutua cooperación se alcanzan todos los fines de la vida y la *materia* avanza adecuadamente para obtener sus ansiadas respuestas. El problema de la consciencia es que trae consigo distracciones (por decirlo suavemente), haciendo que ciertos intereses individuales o de un pequeño cúmulo de *materia* se antepongan a los del conjunto de la *materia*. Hay muchísimos ejemplos a lo largo de la historia y hoy en día siguen produciéndose, haciendo que la *materia* se desvíe de su principal empresa. Las distracciones son numerosas, complejas e inabarcables, pero en mi opinión hay una a la que considero altamente responsable de los conflictos actuales: la utilización de la energía.

La sociedad ha evolucionado y crecido enormemente en las últimas décadas. Estos cambios han provocado una mayor demanda en la producción, tanto de alimentos como de otros recursos y servicios, y asociado a ello, un incremento exponencial en la demanda de energía. El modelo actual de consumo energético, basado principalmente en los

combustibles fósiles, ha hecho que las reservas de petróleo se hayan visto claramente mermadas. Además, las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) y otros gases de efecto invernadero a la atmósfera están provocando una subida anormal en la temperatura media del planeta, con las previsibles consecuencias a medio plazo que todos conocemos. Por si esto fuera poco, el petróleo también ha sido la excusa para los conflictos armados más sangrientos de las dos últimas décadas y por último ha causado estragos ambientales en varias zonas del planeta. Todo ello, ha hecho que comiencen a explorarse nuevas fuentes de energía sostenibles: eólica, solar, combustibles alternativos, etc. Estoy convencido de que la clave para la sostenibilidad está en la diversificación de la energía, atendiendo tanto a la fuente de producción como al lugar de producción. Y es aquí de donde surge la motivación necesaria abordar este trabajo de tesis doctoral en el que se aportan nuevos conocimientos para favorecer la introducción de combustibles alternativos en el mix energético global. Conscientemente no he aportado estadísticas, ni normas, ni previsiones, ni compromisos políticos sobre consumo energético o emisiones de CO₂ a esta introducción. No los considero necesarios. Mi imaginación (y la de otras muchas personas) visualiza una realidad en la que la producción y el consumo de energía son sostenibles, no se producen emisiones ni vertidos nocivos para el Medio Ambiente, nadie mata por su control, es rentable, es abundante y está al alcance de todos los individuos por igual. En definitiva, no supone una distracción para la finalidad intrínseca de la *materia*. Y es a esa realidad hacia la que debemos avanzar, independientemente de lo que digan las estadísticas o los compromisos políticos o empresariales adquiridos para los próximos años. El papel del científico, superados los conflictos morales que puedan aparecer, es poner a disposición de la sociedad todo lo técnicamente posible para facilitar que la *materia* siga reorganizándose y evolucionando hasta dar con las respuestas que busca.

Y si todo lo que he contado es una tontería, al menos no habrá catástrofes ambientales, ni muertes, ni pobreza asociada a la producción energética. Ahora es cuando me dirán que soy un iluso, que tengo demasiada imaginación. Si es así, lo primero darles las gracias por apreciar mi inventiva y lo segundo, con todo lo que han conseguido hacer unas *partículas elementales* inertes, ¿no creen que lo más difícil ya está hecho?

“Nos vemos en la utopía”.

Rober H.

“En esta casa obedecemos las leyes de la termodinámica.”

Homer J. Simpson

AGRADECIMIENTOS

Vivir es afrontar un reto tras otro. Algunos se buscan, otros nos encuentran, unos se superan y en otros tropezamos. Lo bueno es que de absolutamente de todos, aprendemos. Este trabajo de tesis doctoral es una combinación de todo ello: lo busqué, pero fue él quien me encontró; y para superarlo he tropezado infinidad de veces. Suerte que el camino lo he recorrido acompañado de magníficas personas que no dudaron en tenderme su mano antes incluso de cada traspies. Sin su ayuda, este reto hubiera sido más doloroso y no tan provechoso.

Por ello, quiero dar las gracias al Dr. César Chamorro, director de esta tesis, por su ayuda, su apoyo, sus consejos, su dedicación, su paciencia, su pasión y sobre todo por la confianza mostrada en mí en este tiempo.

También quiero agradecer a la Dra. María E. Modéjar, codirectora de la tesis, su dedicación y apoyo, especialmente en los primeros meses de trabajo en los que me desveló el funcionamiento del equipo y me contagió su pasión por la termodinámica. Gracias además por revisar la versión en inglés de este trabajo.

Gracias al resto de profesores y compañeros de TERMOCAL por el cariño, el compañerismo y el buen ambiente reinante en el laboratorio. Sé que siempre podré contar con vosotros.

Quisiera agradecer también al Prof. Roland Span y al Dr. Markus Ritscher la acogida durante mi estancia en la Ruhr Universität Bochum y la ayuda prestada durante la misma. *Danke schön!*

También quiero agradecer a Mark Hartley por su ayuda para expresar mi más profundas convicciones en la versión inglesa del prefacio.

Gracias también a la música, a mis amigos y a mi familia por darme la inspiración, la diversión y el cariño necesario para afrontar este trabajo.

Y por supuesto gracias a Vir, a mis padres y a mi hermano por absolutamente todo.

Por último, quisiera dar las gracias al proyecto “Metrology for Biogas”, financiado por la Asociación Europea de Institutos Nacionales de Metrología (EURAMET) y la UE, y a las Ayudas para Estancias Breves en el Desarrollo de Tesis Doctorales de la Universidad de Valladolid, por el soporte económico prestado para desarrollar parte de este trabajo.

RESUMEN

La investigación desarrollada en este trabajo de tesis doctoral pretende contribuir al desarrollo e introducción de nuevos combustibles gaseosos de origen renovable en el mix energético europeo a través de la caracterización termodinámica de mezclas de los componentes principales de estos combustibles alternativos.

La tesis aporta datos (p , ρ , T) experimentales de alta precisión de tres mezclas binarias de ($\text{CH}_4 + \text{He}$) con (5, 10 y 50 mol-% He), una mezcla sintética de un gas no-convencional tipo CMM (*coal mine methane*) con diez componentes y un 64 mol-% de metano y una mezcla sintética de biogás con cuatro componentes y un 50 mol-% de metano. Se realizaron nueve isothermas a temperaturas entre (240 y 400) K y hasta 20 MPa de presión para las mezclas binarias de ($\text{CH}_4 + \text{He}$), siete isothermas entre (250 y 400) K y hasta 15 MPa para la mezcla de CMM y seis isothermas entre (275 y 400) K y hasta 20 MPa para la mezcla sintética de biogás. Además se han estimado los coeficientes de interacción viriales de segundo y tercer orden y de las mezclas binarias de ($\text{CH}_4 + \text{He}$).

Los resultados experimentales de densidad obtenidos en las mezclas estudiadas han sido comparados con los valores estimados a través de las ecuaciones de estado de referencia para el gas natural, GERG-2008 y AGA8-DC92, en las mismas condiciones de presión y temperatura.

Con los resultados obtenidos se espera contribuir al análisis y la mejora de las ecuaciones de estado de referencia con la finalidad de que la industria gasista cuente pueda estimar de manera precisa y fiable las propiedades termofísicas clave de estos nuevos combustibles.

TABLA DE CONTENIDOS

Nomenclatura	XIX
1. Introducción y objetivos	1
1.1. Introducción	3
1.2. Objetivos de la tesis.....	5
1.3. Estructura de la tesis	11
1.4. Referencias	13
2. Alternativas sostenibles a los combustibles fósiles tradicionales. Biogás y combustibles gaseosos no-convencionales	15
2.1. Introducción	17
2.2. Combustibles gaseosos no-convencionales	18
Procesos de extracción de gases no-convencionales	20
Utilización y potencial de los gases no-convencionales	22
2.3. El biogás.....	24
Usos y aplicaciones del biogás.....	26
Producción de biogás y biometano en la UE	28
Integración de biometano en la red actual de gas natural	31
2.4. Termodinámica y combustibles alternativos	33
Densidad y ecuaciones de estado	39
Ecuación de estado del virial	41
2.5. Necesidades técnicas para la introducción de combustibles gaseosos alternativos.....	43
2.6. Referencias	46
3. El densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética	49
3.1. Métodos de alta precisión para medida de la densidad. Estado del arte	51
Cuerpos vibrantes.....	51
Piezómetros.....	52
Volumetría de fuelles	54
Métodos isocóricos	54

Densímetros de flotador.....	54
3.2. El densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética	57
3.3. Descripción del densímetro y equipo utilizados.....	60
La celda de medida	61
Microbalanza analítica de precisión	62
Dispositivo de intercambio de masas	64
Sistema de acoplamiento de suspensión magnética.....	68
Sistema de control y medida de la temperatura	70
Sistema de llenado, vaciado y medida de la presión.....	73
Sistema de vacío	75
3.4. Procedimiento de medida	76
Llenado y presurización de la celda de medida.....	76
Disminución de la presión en la celda de medida	78
Error de transmisión de fuerza (FTE).....	79
Procedimiento de medida de la masa aparente	81
Cálculo del volumen del flotador.....	83
3.5. Automatización y programa de adquisición de datos	88
3.6. Resultados de los ensayos con nitrógeno	94
3.7. Mejoras realizadas en el equipo.....	95
3.8. Referencias	97
4. Análisis de la incertidumbre de medida del densímetro	101
4.1. Introducción.....	103
4.2. Método de cálculo	103
4.3. Incertidumbre en la medida de la temperatura	108
4.4. Incertidumbre en la medida de la presión	109
4.5. Incertidumbre en la medida de la masa aparente del flotador	110
4.6. Incertidumbre en la determinación de la densidad	111
4.7. Incertidumbre total de las medidas experimentales de la densidad	113
Cálculo de la incertidumbre combinada de la masa molecular.....	115
4.8. Referencias	117

5. Preparación de mezclas gaseosas para medidas de densidad	119
5.1. Introducción	121
5.2. El método gravimétrico de preparación de mezclas	122
Preparación de la mezcla.....	123
Cálculo de la incertidumbre	126
Verificación de la composición de la mezcla	127
5.3. Mezclas preparadas para este trabajo	129
5.4. Laboratorios colaboradores: BAM y CEM	130
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)	130
Centro Español de Metrología (CEM).....	131
5.5. Referencias	133
6. Caracterización termodinámica de mezclas binarias de metano y helio	135
6.1. Introducción	137
6.2. Preparación de las mezclas	140
6.3. Procedimiento experimental.....	143
6.4. Resultados experimentales	144
Error de transmisión de fuerza.....	144
Adsorción en el interior de la celda de medida.....	145
6.5. Determinación de los coeficientes del virial.....	146
Composición virial de las mezclas	149
Determinación de los coeficientes de interacción viriales.....	150
6.6. Análisis de la incertidumbre de las medidas	152
Incertidumbre de la masa molecular de las mezclas.....	154
Incertidumbre total de las medidas	155
6.7. Discusión.....	157
Desviación relativa de los datos experimentales respecto de las ecuaciones de estado de referencia.....	157
Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de estado del virial	163
Análisis de los coeficientes de interacción viriales.....	166
Estabilidad de las mezclas de (CH ₄ + He) estudiadas.....	168
6.8. Tabla de resultados	170
6.9. Referencias	185

7. Caracterización termodinámica de una mezcla sintética de gas metano en capa de carbón tipo CMM (<i>coal mine methane</i>).....	187
7.1. Introducción.....	189
7.2. Preparación de las mezclas.....	191
7.3. Procedimiento experimental.....	196
7.4. Resultados experimentales	198
Error de transmisión de fuerza	198
Adsorción en el interior de la celda de medida	199
7.5. Determinación de los coeficientes del virial.....	201
7.6. Análisis de la incertidumbre de las medidas	201
Incertidumbre de la masa molecular de las mezclas.....	202
Incertidumbre total de las medidas.....	203
7.7. Discusión.....	204
Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de estado del virial	204
Desviación relativa de los datos experimentales respecto de las ecuaciones de estado de referencia.....	206
Comparación con otros datos de la bibliografía.....	209
7.8. Tabla de resultados.....	213
7.9. Referencias	216
8. Caracterización termodinámica de una mezcla sintética de biogás con un 50 % de metano.....	219
8.1. Introducción.....	221
8.2. Preparación de las mezclas.....	222
8.3. Procedimiento experimental.....	224
8.4. Resultados experimentales	226
Error de transmisión de fuerza	226
Adsorción en el interior de la celda de medida	227
8.5. Determinación de los coeficientes del virial.....	228
8.6. Análisis de la incertidumbre de las medidas	229
Incertidumbre de la masa molecular de las mezclas.....	230
Incertidumbre total de las medidas.....	231
8.7. Discusión.....	231
Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de estado del virial	231

Desviación relativa de los datos experimentales respecto de las ecuaciones de estado de referencia.....	233
Comparación con otros datos de la bibliografía.....	236
8.8. Tabla de resultados	240
8.9. Referencias	244
9. Conclusiones y trabajo futuro.....	247
9.1. Contribución científica de la tesis.....	249
9.2. Investigaciones futuras.....	253
Apéndice	257
A.1. Lista de tablas	259
A.2. Lista de figuras.....	265
A.3. Publicaciones relacionadas con la tesis.....	271

NOMENCLATURA**Símbolos**

<i>a</i>	Parámetro para el cálculo del coeficiente de expansión lineal, K^{-1}
<i>A</i>	Parámetro para el cálculo del coeficiente de expansión lineal, K^{-1}
<i>b</i>	Parámetro para el cálculo del coeficiente de expansión lineal
	Fuerza de empuje, N
<i>B</i>	Segundo coeficiente del virial, $cm^3 \cdot mol^{-1}$
	Parámetro para el cálculo del coeficiente de expansión lineal, K^{-1}
<i>C</i>	Constante elástica de segundo orden
	Tercer coeficiente del virial, $cm^6 \cdot mol^{-2}$
<i>E</i>	Módulo de Young, Pa^{-1}
<i>f</i>	Función modelo para la ley de propagación de las incertidumbres
<i>g</i>	Aceleración de la gravedad, $m \cdot s^{-2}$
<i>H</i>	Factor de anisotropía
<i>k</i>	Factor de cobertura
<i>m</i>	Masa, kg
<i>N</i>	Número de componentes de una mezcla
<i>P</i>	Presión, MPa
<i>r</i>	Coeficiente de correlación
<i>R</i>	Resistencia, Ω
<i>s</i>	Desviación típica
<i>T</i>	Temperatura, K
<i>u</i>	Incertidumbre estándar
<i>U</i>	Incertidumbre expandida
<i>V</i>	Volumen, m^3
<i>W</i>	Ratio de resistencias
	Lectura de la balanza, g
<i>x</i>	Variable de entrada estimada
<i>X</i>	Variable de entrada
<i>y</i>	Variable de salida estimada
<i>Y</i>	Variable de salida
<i>Z</i>	Factor de compresibilidad

Símbolos griegos

α	Energía libre de Helmholtz reducida Coeficiente de expansión lineal, K^{-1}
δ	Densidad reducida
ε_p	Constante específica del aparato
ϕ_0	Factor de acoplamiento magnético
Φ	Parámetro para el cálculo del coeficiente de expansión lineal, K
ν	Grados de libertad Coeficiente de Poisson, K
ρ	Densidad, $kg \cdot m^{-3}$
Θ	Parámetro para el cálculo del coeficiente de expansión lineal, K
τ	Temperatura reducida
χ	Susceptibilidad magnética, $m^3 \cdot kg^{-1}$

Subíndices

0	Estado de referencia o medida realizada en el vacío
1	Flotador de titanio Componente 1 de una mezcla binaria (metano)
2	Flotador de silicio Componente 2 de una mezcla binaria (helio)
<i>atomic</i>	Referente a los pesos atómicos relacionados con los componentes de una mezcla
<i>c</i>	Parámetro crítico
<i>eff</i>	Grados de libertad efectivos
<i>exp</i>	Dato experimental
<i>EoS</i>	Dato calculado a través de una ecuación de estado
<i>grav</i>	Valor gravimétrico
<i>i, j, k</i>	Números de variables de entrada
<i>MP</i>	Punto de medida
<i>n</i>	Número de observaciones independientes
<i>N</i>	Número total de variables de entrada
<i>S</i>	Flotador

<i>S₀</i>	Flotador en el vacío
<i>S_f</i>	Flotador inmerso en el fluido
<i>sorp</i>	Referente a fenómenos de adsorción
<i>T₁</i>	Incertidumbre total a partir de la composición gravimétrica
<i>T₂</i>	Incertidumbre total a partir de la composición estimada en el ajuste virial
<i>T_a</i>	Masa calibrada de tántalo
<i>T_i</i>	Masa calibrada de titanio
<i>virial</i>	Valor calculado a partir del ajuste virial de los datos experimentales
<i>ZP</i>	Punto cero

Superíndices

<i>0</i>	Comportamiento de gas ideal
<i>r</i>	Comportamiento residual

Abreviaturas

<i>AAD</i>	Desviación media absoluta
<i>AGA</i>	Asociación Gasista de Estados Unidos (<i>American Gas Association</i>)
<i>BAM</i>	Instituto Federal para la Investigación de Materiales y Ensayos (<i>Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung</i>)
<i>Bias</i>	Desviación media
<i>CBM</i>	Gas metano en capa de carbón (<i>coalbed methane</i>)
<i>CCS</i>	Captura y almacenamiento de dióxido de carbono (<i>carbon capture storage</i>)
<i>CE</i>	Comisión Europea
<i>CEM</i>	Centro Español de Metrología
<i>CF</i>	Factor de calibración
<i>CMM</i>	Gas metano en capa de carbón proveniente de minas activas (<i>coal mine methane</i>)
<i>DKD</i>	Servicio Alemán de Calibración (<i>Deutscher Kalibrierdienst</i>)
<i>EBA</i>	Asociación Europea de Biogás (<i>European Biogas Association</i>)
<i>EIA</i>	Administración de Información de Energía de EE.UU. (<i>U.S. Energy Information Administration</i>)
<i>EMRP</i>	Programa Europeo de Investigación en Metrología (<i>European Metrology Research Programme</i>)

ENAC	Entidad Nacional de Acreditación
EoS	Ecuación de estado
EURAMET	Asociación Europea de Institutos Nacionales de Metrología (<i>European Association of National Metrology Institutes</i>)
FTE	Error de transmisión de fuerza
GERG	Grupo Europeo de Investigación Gasista (<i>Groupe Européen de Recherches Gazières</i>)
GUM	Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medidas (<i>Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement</i>)
JRP	Programa Conjunto de Investigación (<i>Joint Research Programme</i>)
IEA	Agencia Internacional de Energía (<i>International Energy Agency</i>)
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
<i>MaxD</i>	Máxima desviación relativa
<i>MP</i>	Punto de medida Posición de medida del densímetro
PRT	Termoresistencia de platino
<i>RMS</i>	Media cuadrática
<i>TP</i>	Posición de tara del densímetro
UE	Unión Europea
UVA	Universidad de Valladolid
<i>ZP</i>	Punto 'cero' del densímetro

Símbolos químicos

Ar	Argón
CH ₄	Metano
C ₂ H ₆	Etano
C ₃ H ₈	Propano
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	Isobutano
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	Butano
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	Isopentano
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	Pentano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua

He	Helio
N ₂	Nitrógeno
O ₂	Oxígeno
Si	Silicio
Ta	Tántalo
Ti	Titanio

CAPÍTULO 1

Introducción y objetivos

1.1. Introducción.....	3
1.2. Objetivos de la tesis	5
1.3. Estructura de la tesis.....	11
1.4. Referencias.....	14

1.1. INTRODUCCIÓN

La Hoja de Ruta Energética de la Comisión Europea para el año 2050 [1] persigue lograr al menos una reducción del 80% en la emisión de gases de efecto invernadero respecto a los valores registrados en 2009, alcanzando niveles por debajo de los registrados en 1990 el para el año 2050. Todo ello manteniendo o incluso mejorando los niveles actuales de fiabilidad en el suministro de electricidad, la seguridad energética, el crecimiento económico y la prosperidad. Este objetivo, junto a lo establecido en la Directiva de Energías Renovables 2009/28/CE [2], cuyos objetivos especifican que el 20% del consumo de energía debería provenir de fuentes renovables para el año 2020, hace de la diversificación en el abastecimiento energético una apuesta clara para Europa. En este sentido, y entre otras iniciativas, la Unión Europea (UE) urge a aumentar significativamente la cantidad de combustibles alternativos empleados en el mix energético global. Además, la Hoja de Ruta Energética de la Comisión Europea para el año 2050 identifica el gas natural como combustible sustituto del carbón para la transformación del sistema energético a corto-medio plazo.

Según datos de 2012, en la Unión Europea de los 28 apenas se produce el 35 % del gas natural consumido, debiendo ser importado casi el 66 % [3]. En la Tabla 1.1 se muestra la evolución de la demanda de gas natural desde 1990 hasta 2010 y las previsiones hasta el año 2035 [4].

Tabla 1.1. Demanda de gas natural por región ($10^{12} m^3$) [4].

	1990	2010	2015	2020	2030	2035	2010 - 2035 Ratio crecimiento anual / %
UE	368	536	509	540	592	618	0.6
EEUU	533	680	712	728	749	766	0.5
Japón	57	104	120	115	122	123	0.7
Rusia	447	466	488	492	530	549	0.7
China	15	110	195	304	469	544	6.6
África	35	103	118	139	166	176	2.2
América latina	60	146	163	182	227	249	2.2
Mundo	2039	3307	3616	3943	4610	4955	1.6

La creciente dependencia en la UE del gas importado hace de la diversificación en el abastecimiento de este combustible un firme objetivo para los próximos años. De esta forma, debido a la diversidad de fuentes, materiales y residuos de los que proceden, combustibles gaseosos como el biogás o el gas de esquisto presentan grandes posibilidades para alcanzar el escenario deseado para el año 2050.

El biogás es una fuente de energía renovable producida a partir de la fermentación aeróbica de materia orgánica compuesto principalmente por metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2). Su producción total en la UE en 2013 fue de 13.4 Mtoe, lo que representó un crecimiento del 10.2 % respecto al año anterior. Así mismo, se produjeron 52.3 TWh de electricidad a partir de la combustión de biogás en motores de cogeneración [5]. El volumen de producción previsto de biogás, según los planes de acción nacional de energías renovables de los países miembros para el año 2020, es de aproximadamente 280 Mtoe [6].

En cuanto al gas de esquisto, según la EIA, las reservas técnicamente recuperables identificadas a nivel mundial ascienden a $7299 \cdot 10^{12} \text{ m}^3$, siendo China, Argentina, Argelia, EEUU y Canadá los países con mayores reservas estimadas [7]. Esta revelación ha obligado a Europa y muchos otros países a poner en marcha exploraciones y estudios para analizar la sostenibilidad y rentabilidad de proyectos de este tipo en su suelo. En Europa, el gas de esquisto está considerado como el combustible no-convencional con mayor potencial de desarrollo en comparación con otros combustibles fósiles no-convencionales: se calcula que los recursos de gas de esquisto técnicamente recuperables en la UE ascienden aproximadamente a $16 \cdot 10^{12} \text{ m}^3$.

Sin embargo, la diversa procedencia de estos combustibles alternativos y de la materia orgánica a partir de la cual se genera biogás hace que existan ciertas limitaciones técnicas, relacionadas especialmente con el almacenamiento y transporte, que deben resolverse antes de la completa introducción de estos combustibles en las redes existentes de gas natural. Además de la diversa procedencia, la aplicación final de los combustibles alternativos hace que pueda estar presentes en ellos una gran variedad de componentes en diferentes concentraciones. Por esta razón, es imprescindible contar con herramientas que permitan el cálculo de sus propiedades termodinámicas en un amplio rango de composición y condiciones de operación, tanto en las fases homogéneas de gas y líquido, como en las regiones supercríticas y estados de equilibrio líquido-vapor. Los equipos de medición y los modelos matemáticos actuales han sido desarrollados y evaluados

únicamente para composiciones cercanas a la composición típica del gas natural, por lo que no satisfacen las necesidades de precisión para la correcta estimación de las propiedades termodinámicas de los nuevos combustibles. Esto se traduce en la necesidad de un mayor número de parámetros para simular el comportamiento de estos gases y estimar sus propiedades termodinámicas con la misma fiabilidad que el caso del gas natural. Por lo tanto, el conocimiento de estos parámetros es crucial para la correcta integración de estos combustibles alternativos.

En el capítulo 2 se proporcionan más datos sobre las alternativas sostenibles a los combustibles fósiles tradicionales, así como información relativa a la generación y utilización actuales y la previsión para los próximos años. Todo ello con el objetivo de justificar la realización de este trabajo de tesis doctoral.

1.2. OBJETIVOS DE LA TESIS

La investigación desarrollada en este trabajo de tesis doctoral pretende contribuir al desarrollo e introducción de nuevos combustibles gaseosos de origen renovable en el mix energético europeo a través de la caracterización termodinámica de mezclas de los componentes principales de estos combustibles alternativos. Con los resultados obtenidos se espera contribuir al análisis y la mejora de las ecuaciones de estado de referencia con la finalidad de que la industria gasista pueda estimar de manera precisa y fiable las propiedades termofísicas clave de estos nuevos combustibles.

El presente trabajo de tesis doctoral ha contado además con el apoyo de varios proyectos de investigación. En el ámbito nacional:

- *Gases energéticos: biogás y gas natural enriquecido con hidrógeno* (ENE2013-47812-R). Financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España en la modalidad de proyectos de I+D+i de la convocatoria 2013 del Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientada a los Retos de la Sociedad.
- *Biogás renovable y procesos de captura del CO₂ de combustión asociados como base a la sostenibilidad energética ambiental: Investigación termodinámica experimental* (VA391A12-1). Financiado por la Consejería de Educación de la Junta de Castilla y León dentro del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación.

En el ámbito internacional se ha contado con el apoyo de dos proyectos europeos de investigación financiados por la Asociación Europea de Institutos Nacionales de Metrología (EURAMET) y la UE. La Universidad de Valladolid (UVA) ha participado en estos proyectos a través del grupo de investigación TERMOCAL, donde se ha desarrollado este trabajo.

- EMRP ENG01 – *Characterization of non-conventional energy gases* [8].
- JRP ENG54 – *Metrology for Biogas* [9].

El proyecto “*Characterization of non-conventional energy gases*” tuvo una duración de junio de 2010 a mayo de 2013. En él se movilizó la infraestructura de metrología necesaria para analizar la "intercambiabilidad" de los combustibles gaseosos de origen fósil tradicionales por combustibles gaseosos no-convencionales en las redes de gas de la UE y su impacto en el funcionamiento de los equipos e instalaciones, puesto que éstos están diseñados para la operación con flujos relativamente uniformes de gas natural de alto contenido en metano. A través de la caracterización termodinámica de estos nuevos combustibles gaseosos no-convencionales se establecieron unas bases de medición para proveer a comerciantes y distribuidores de gas con métodos de trazabilidad para analizar la composición, el poder calorífico y los niveles de humedad de estos nuevos combustibles no-convencionales. La participación de la UVA y el Grupo de Investigación TERMOCAL en este proyecto fue a través de la colaboración con el Centro Español de Metrología (CEM). M.E. Mondéjar realizó en el marco de este proyecto medidas de densidad de diversas mezclas binarias [10][11][12][13].

El proyecto “*Metrology for Biogas*” tiene la finalidad de desarrollar métodos de medida de diversos parámetros químicos y termodinámicos para favorecer la introducción del biogás y el biometano en las redes actuales de gas natural. Entre las tareas definidas se encuentra la caracterización termodinámica de diversas mezclas sintéticas con componentes típicamente presentes en el biogás. El periodo de ejecución de este proyecto es de junio de 2014 a mayo de 2017 y en él participa la UVA como socio a través del Grupo de Investigación TERMOCAL.

A continuación se detallan los principales objetivos de esta tesis doctoral.

Hacer una revisión de las tecnologías existentes para la determinación experimental de la densidad de gases en amplios rangos de presión y temperatura.

La densidad es una de las propiedades más importantes para el desarrollo de ecuaciones de estado de referencia, por lo que la obtención de datos de densidad mediante técnicas de alta precisión en amplios rangos de presión y temperatura es un aspecto fundamental. Sin embargo, no todos los métodos existentes para la determinación de la densidad en un fluido son apropiados para este fin. Por ello, se revisarán brevemente las tecnologías existentes para la determinación experimental de la densidad en fluidos, identificando aquellas técnicas más adecuadas para la obtención de datos termodinámicos de alta precisión en amplios rangos de presión y temperatura con una incertidumbre total en densidad aceptable para la evaluación y desarrollo de nuevas ecuaciones de estado.

Poner a punto del densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética y realizar ensayos con gases de referencia para determinar su capacidad. Identificar posibilidades de mejora del equipo o el proceso.

El equipo utilizado para el desarrollo de esta tesis fue adquirido por el laboratorio TERMOCAL en el año 1996. Con él se han realizado diversas experiencias en el marco de varios proyectos de ámbito nacional e internacional. Fruto de este y otros trabajos, se han producido nueve publicaciones internacionales y una tesis doctoral en la que se evaluaron y ejecutaron ciertas modificaciones para mejorar la precisión en las medidas [10].

Para continuar generando resultados que contribuyan al conocimiento de las propiedades termodinámicas de los fluidos y al desarrollo de nuevas tecnologías, en el marco de este trabajo se realizará en primera instancia una puesta a punto del densímetro. Para ello se utilizará nitrógeno como fluido de medida con el que confirmar el correcto funcionamiento de todos los componentes y equipos auxiliares del densímetro en el rango de operación definido.

Así mismo se compararán los resultados obtenidos y la dispersión de los datos con mediciones anteriores de la densidad de nitrógeno de cara a evaluar la precisión de las medidas. Para validar el correcto funcionamiento del densímetro, las medidas con nitrógeno se repetirán antes y después de las medidas con un nuevo fluido.

Estimar la incertidumbre de las medidas de densidad con el equipo empleado, incluyendo las incertidumbres asociadas a las magnitudes involucradas en el proceso: temperatura, presión, densidad y composición del fluido.

El resultado de una medida experimental es siempre una aproximación del valor de real de esa magnitud, de forma que sólo está completo cuando va acompañado de una declaración de la incertidumbre de dicha estimación. La incertidumbre de una medida caracteriza la dispersión de los valores que podrían atribuirse razonablemente al resultado experimental, proporcionando además una visión de la calidad de las mediciones.

La determinación experimental de la densidad de mezclas gaseosas mediante la utilización de un densímetro de flotador sencillo requiere conocer los valores de temperatura y presión en cada punto medido. Estas magnitudes, al igual que los resultados de densidad obtenidos, deben ir acompañadas de los valores de incertidumbre estimados según la ley de propagación de incertidumbres descrita en la Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medidas (GUM).

La incertidumbre total de las medidas expresada en términos de densidad se calculará a partir de las incertidumbres asociadas a todas las magnitudes determinadas en el proceso (temperatura, presión y densidad) y de la incertidumbre asociada a la composición del fluido.

Caracterizar termodinámicamente mezclas binarias de metano (CH_4) y helio (He) de distinta composición y estimar los coeficientes de interacción viriales a partir de los datos experimentales obtenidos.

La descripción de la ecuación de estado GERG-2008 [14] revela varios puntos débiles en los conjuntos de datos utilizados para el desarrollo de la ecuación, en especial en los datos correspondientes a mezclas de metano con ciertos componentes secundarios como *n*-butano, isobutano, *n*-pentano, isopentano, *n*-hexano, oxígeno, argón y helio. A la vista de estas consideraciones, se decidió obtener datos (p , ρ , T) de alta precisión de tres mezclas de metano y helio con diferente composición para contribuir a futuras mejoras de la ecuación de estado GERG-2008. Las mezclas han sido preparadas por el Instituto Federal

para la Investigación de Materiales y Ensayos, *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung* (BAM) en Berlín, Alemania.

La caracterización termodinámica de las mezclas seleccionadas se llevará a cabo a través de la obtención de datos (p , ρ , T) de alta precisión mediante un densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética en un rango de temperatura de (250 a 400) K y presiones hasta 20 MPa. Los datos de las mediciones serán registrados y almacenados mediante el uso de un software específico.

De la misma forma, se pretenden estimar los coeficientes del virial de segundo y tercer orden para cada mezcla binaria a partir de los datos experimentales obtenidos para posteriormente calcular los coeficientes de interacción cruzados, de gran importancia en el desarrollo de simulaciones moleculares.

Caracterizar termodinámicamente una mezcla sintética multicomponente simulando la composición de un combustible gaseosos no-convencional tipo CMM (*coal mine methane*).

En el marco del proyecto "*Characterization of non-conventional energy gases*" se llevará a cabo la caracterización termodinámica de una mezcla sintética multicomponente de un gas no-convencional tipo CMM (*Coal Mine Methane*) con diez componentes y una concentración de metano del 64 mol-%. La mezcla ha sido preparada en el Instituto Federal para la Investigación de Materiales y Ensayos (BAM) en Berlín, Alemania. En esta tesis se presentarán los datos de densidad determinados experimentalmente para la mezcla de CMM mediante un densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética en un rango de temperatura de (250 a 400) K y presiones hasta 15 MPa. Cabe señalar que F.J. Pérez-Sanz para su trabajo de tesis doctoral tomó datos de velocidad del sonido para la misma mezcla sintética de CMM [15].

Así mismo se estimarán los coeficientes viriales de segundo y tercer orden de la mezcla sintética de CMM a partir de los datos experimentales obtenidos.

Caracterizar termodinámicamente una mezcla sintética multicomponente simulando la composición de un biogás.

Dentro de una primera fase del proyecto “*Metrology for Biogas*” se realizará la caracterización termodinámica de una mezcla sintética multicomponente simulando un tipo de biogás formado por cuatro componentes y una concentración de metano del 50 mol-%. Las medidas se realizarán mediante un densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética en un rango de temperatura de (275 a 400) K y presiones hasta 20 MPa. La mezcla ha sido elaborada por el Centro Español de Metrología (CEM).

Al igual que para el resto de mezclas estudiadas, se estimarán los coeficientes viriales de segundo y tercer orden de la mezcla sintética de biogás a partir de los datos experimentales obtenidos.

Analizar la adecuación de las ecuaciones de estado de referencia para el gas natural AGA8-DC92 y GERG-2008 para representar el comportamiento experimental registrado en las mezclas estudiadas.

Las ecuaciones de estado de referencia utilizadas para el gas natural son la GERG-2008 [14] y, previamente, AGA8-DC92 [16]. Los datos experimentales de densidad obtenidos en las mediciones serán comparados con los resultados estimados a través de ambas ecuaciones de estado en las mismas condiciones de presión y temperatura, analizando posteriormente las desviaciones observadas.

Contribuir al desarrollo de nuevas ecuaciones de estado de referencia adecuadas a los combustibles gaseosos alternativos y la mezcla de éstos con gas natural mediante la aportación de datos (p , ρ , T) experimentales de gran precisión.

El desarrollo de las ecuaciones de estado es un proceso continuo en el que se establecen mejoras en la estimación de las propiedades termofísicas de los fluidos a medida que se obtienen nuevos datos experimentales de alta precisión de dichas propiedades termodinámicas. En el caso de los combustibles alternativos y combustibles no-convencionales, identificar y cuantificar las desviaciones del comportamiento

termodinámico respecto a las ecuaciones de estado es de gran interés para favorecer su introducción en las redes de gas natural. De esta manera, los resultados experimentales obtenidos en el desarrollo de esta tesis podrán contribuir al desarrollo de nuevas versiones mejoradas de las ecuaciones de estado empleadas en la actualidad para el gas natural.

1.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS

El esquema de esta tesis es el descrito a continuación:

En el **capítulo 1** se expresan brevemente los principales retos de futuro del sector energético en Europa y particularmente del sector gasista. En este contexto, se plantean los objetivos de la tesis, detallando los equipos, materiales y recursos necesarios para su ejecución.

El **capítulo 2** introduce la situación actual de producción y consumo de gas natural y las alternativas existentes para disminuir la dependencia energética de los combustibles fósiles. Analiza las necesidades técnicas para la introducción de combustibles gaseosos alternativos, así como el papel de la termodinámica y la importancia de la obtención de datos de densidad de alta precisión en el desarrollo de las ecuaciones de estado.

El **capítulo 3** hace una pequeña recopilación de los métodos de medida de la densidad en fluidos y presenta el principio de medida del densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética utilizado para este trabajo. A continuación, describe con detalle el proceso de medida y todos los equipos y elementos de control implicados en la obtención de los datos de temperatura, presión y densidad. Las ecuaciones y cálculos necesarios para la determinación de la densidad también son detallados en esta sección, así como los resultados obtenidos en las medidas con N_2 realizadas para validar el correcto funcionamiento del densímetro antes y después de introducir un nuevo fluido.

En el **capítulo 4** se presenta el análisis de las incertidumbres de medida de las magnitudes registradas para la caracterización termodinámica del fluido a través del densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética. Éstas son la temperatura, la presión y la densidad del fluido. Además se exponen los métodos utilizados para la determinación de la incertidumbre total de las medidas.

El **capítulo 5** describe el proceso de preparación de mezclas gaseosas según el método gravimétrico y presenta la actividad de las dos entidades que han colaborado con TERMOCAL en la preparación de las mezclas estudiadas para la realización de esta tesis.

El **capítulo 6** presenta los datos (p , ρ , T) obtenidos para tres mezclas binarias de metano y helio con composiciones de (5, 10 y 50) mol-% de helio y las incertidumbres asociadas. Los datos de la densidad experimental obtenidos son comparados con los valores estimados a través de las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92, analizando las desviaciones identificadas. De la misma forma, se presentan los coeficientes del virial de segundo y tercer orden, así como los coeficientes de interacción cruzados calculados a partir de los datos experimentales obtenidos.

El **capítulo 7** presenta los datos (p , ρ , T) obtenidos para una mezcla sintética de diez componentes simulando la composición de un gas no-convencional tipo CMM (*coal mine methane*) compuesto por metano (64 mol-%), dióxido de carbono (17 mol-%), nitrógeno (17 mol-%), oxígeno y otros hidrocarburos ligeros, así como las incertidumbres asociadas a las medidas. Los datos de la densidad experimental obtenidos son comparados con los estimados a través de las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92 y con datos experimentales registrados por otros autores de muestras sintéticas de gas natural de composición similar.

El **capítulo 8** presenta la caracterización termodinámica de una mezcla sintética de biogás compuesta por metano (50 mol-%), dióxido de carbono (10 mol-%), nitrógeno (35 mol-%) y monóxido de carbono (5 mol-%). Junto con los datos se detallan las incertidumbres asociadas al proceso de medida. Así mismo se identifican y cuantifican las desviaciones de la densidad experimental respecto a los valores estimados con las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92. Igualmente, se comparan los resultados con los datos experimentales registrados para dos mezclas binarias (metano y dióxido de carbono y metano y nitrógeno), procedentes de trabajos anteriores realizados por el grupo de investigación TERMOCAL con el mismo densímetro.

El **capítulo 9** recapitula las conclusiones extraídas de las experiencias realizadas, reseña las contribuciones científicas derivadas de este trabajo y propone futuras líneas de investigación alineadas con los objetivos de esta tesis.

Por último, en el **Apéndice** se recopila la relación de tablas y figuras, así como las publicaciones y aportaciones a congresos realizadas durante el desarrollo de la tesis.

1.4. REFERENCIAS

- [1] European Climate Foundation, "Roadmap 2050," 2010. [Online]. Available: <http://www.roadmap2050.eu/>. [Accessed: 04-Mar-2015].
- [2] "DIRECTIVE 2009/28/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC." [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32009L0028>. [Accessed: 04-Mar-2015].
- [3] European Commission, "EU Energy. Statistical Pocketbook," 2014.
- [4] IEA - International Energy Agency, "World Energy Outlook 2012," 2012.
- [5] EurObserv'ER, "Biogas Barometer 2013," 2013.
- [6] Ministerio de Industria Turismo y Comercio. Gobierno de España, "Plan de acción nacional de energías renovables de España (paner) 2011 - 2020," pp. 2011–2020, 2011.
- [7] U.S. Energy Information Administration (EIA), "Shale gas and tight oil are commercially produced in just four countries," 2015. [Online]. Available: <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=19991>. [Accessed: 05-Mar-2015].
- [8] "Characterization of energy gases: EMRP ENG01 N 912/2009/EC (2010-2013)," European Metrology Research Programme.
- [9] "JRP Summary Report for ENG54 Biogas 'Metrology for biogas.'" [Online]. Available: http://www.euramet.org/fileadmin/docs/EMRP/JRP/JRP_Summaries_2013/Energy_JRPs/ENG54_Publishable_JRP_Summary.pdf. [Accessed: 05-May-2014].
- [10] M. E. Mondéjar, C. R. Chamorro, and R. Span, "Contribution to the development and introduction of renewable gaseous fuels through the thermodynamic characterization of mixtures of their components by using an optimized single sinker densimeter with magnetic suspension coupling (Phd thesis)," Valladolid, 2012.
- [11] M. E. Mondéjar, M. A. Villamañán, R. Span, and C. R. Chamorro, "(p, ρ , T) behavior of two mixtures of carbon monoxide with nitrogen in the temperature range from (250 to 400) K and pressures up to 20 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 10, pp. 3933–3939, 2011.
- [12] M. E. Mondéjar, R. M. Villamañán, R. Span, and C. R. Chamorro, "Accurate (p, ρ , T) data for two new (carbon dioxide nitrogen) mixtures from (250 to 400) K at pressures up to 20MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 48, pp. 254–269, 2012.

- [13] M. E. Mondéjar, T. E. Fernández-Vicente, F. Haloua, and C. R. Chamorro, "Experimental Determination of (p , ρ , T) Data for Three Mixtures of Carbon Dioxide with Methane for the Thermodynamic Characterization of Nonconventional Energy Gases," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 9, pp. 2581–2588, Sep. 2012.
- [14] O. Kunz and W. Wagner, "The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004," *J. Chem. Eng. Data*, 2012.
- [15] F. J. Pérez-Sanz, "Development of an advanced technique based on acoustic resonance in gases for determining relevant thermodynamic constants and properties," Universidad de Valladolid, 2014.
- [16] K. E. Starling and J. L. Savidge, "Compressibility factors of natural gas and other related hydrocarbon gases - AGA Transmission Measurement Committee Report 8," 1992.

CAPÍTULO 2

Alternativas sostenibles a los combustibles fósiles tradicionales. Biogás y combustibles gaseosos no-convencionales

2.1. Introducción.....	17
2.2. Combustibles gaseosos no-convencionales.....	18
2.3. El biogás	24
2.4. Termodinámica y combustibles alternativos.....	33
2.5. Necesidades técnicas para la introducción de combustibles gaseosos alternativos .	43
2.6. Referencias	46

2.1. INTRODUCCIÓN

El gas natural es actualmente el tercer recurso energético más utilizado en el mundo y el segundo en la Unión Europea (UE), aportando casi el 25 % de la energía total consumida, tal y como muestra la Figura 2.1 [1].

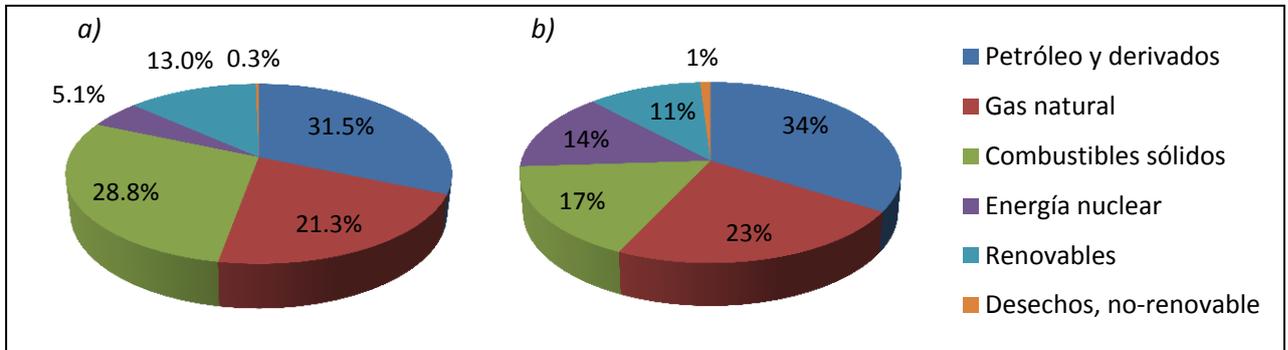


Figura 2.1. Consumo de energía primaria: a) en el mundo; b) en la UE-28 [1].

El consumo de gas natural en la UE en 2012 fue de 392.8 Mtoe (millones de toneladas equivalentes de petróleo)¹, lo que corresponde a un 23.3% del consumo total de energía primaria. En 1995, alrededor del 56 % del gas natural consumido en la UE era producido en la propia UE, siendo Reino Unido, Países Bajos, Alemania, Italia y Dinamarca los principales productores de este combustible. Según datos de 2012, en la Unión Europea de los 28 (UE-28) apenas se produce el 35 % del gas natural consumido, debiendo ser importado casi el 66 %. Los principales suministradores externos de gas natural en la UE son Noruega, Rusia y Argelia. La Tabla 2.1 muestra la evolución de la dependencia exterior de la UE según el tipo de combustible desde mediados de la década de los noventa hasta el año 2012.

Tabla 2.1. Porcentaje de importaciones por combustible en la UE-28 en el periodo (1995 – 2012) [1].

	1995	2000	2005	2010	2011	2012
Total	43.0	46.7	52.2	52.7	53.9	53.4
Combustibles sólidos	21.5	30.6	39.4	39.4	41.7	42.2
Petróleo y derivados	74.0	75.7	82.1	84.4	85.1	86.4
Gas natural	43.4	48.9	57.1	62.1	67.1	65.8

¹ La IEA/OECD (*International Energy Agency/ Organisation for Economic Co-operation and Development*) define la tonelada equivalente de petróleo, toe (*tonne of oil equivalent*) como 11.63 MWh.

El hecho de que los países de la UE dependan cada vez más del gas importado ha hecho de la diversificación en el abastecimiento de este combustible una apuesta clara para la UE. Así se indica en la Directiva de Energías Renovables 2009/28/CE [2], la cual establece un marco para la promoción de energía procedente de fuentes renovables no fósiles que reduzca las emisiones de CO₂ y garantice el suministro de energía en la UE. En el ámbito de los gases energéticos se entienden por fuentes renovables no fósiles los gases de vertedero, gases de plantas de depuración y el biogás.

Por otra parte, la Hoja de Ruta Energética de la Comisión Europea para el año 2050 [3] tiene como objetivo eliminar la dependencia energética del carbón en el año 2050. El documento identifica el gas natural como combustible sustituto del carbón para la transformación del sistema energético a corto-medio plazo. Por ello, y con el fin de mejorar la seguridad del suministro energético, en febrero de 2011, el Consejo Europeo propuso contemplar la extracción y el uso de combustibles fósiles no-convencionales. La explotación de estos recursos, sin embargo, no está exenta de controversia por el impacto ambiental negativo que supone en muchos casos su producción. No obstante, como se explica en el apartado 2.2, existen diferentes fuentes de gases no-convencionales con procedimientos de extracción muy distintos que pueden suponer una importante fuente de energía y por otra parte, su utilización evita la emisión de gases de efecto invernadero. Por ello, se ha considerado en este trabajo la caracterización termodinámica de un tipo específico de gas no-convencional que en el marco actual supone indiscutiblemente una alternativa sostenible a los combustibles fósiles tradicionales.

2.2. COMBUSTIBLES GASEOSOS FÓSILES NO-CONVENCIONALES

Se entiende por combustibles gaseosos no-convencionales al gas natural procedente de yacimientos de rocas con baja permeabilidad (menor de 1 mDarcy) donde las acumulaciones de gas pueden distribuirse a lo largo de superficies mayores que en el caso de un gas convencional. La extracción de gases no-convencionales no puede hacerse mediante los métodos habituales, por lo que estos yacimientos requieren de medidas de estimulación para hacerlos productivos. Los ratios de recuperación de gases no-convencionales son mucho menores que el caso de gases convencionales. Aproximadamente es capaz de extraerse entre el (15 - 30) % del gas presente.

Existen tres principales tipos de gases no-convencionales [4]:

- **Tight gas:** Procedente de yacimientos de rocas con muy baja porosidad y permeabilidad, como la caliza y la arenisca. Aparece en muchos casos en formaciones geológicas muy similares a las de los gases convencionales pero con flujos mucho menores.
- **Gas de esquisto (*shale gas*):** Procedente de formaciones de rocas sedimentarias de grano fino, como lutita, pizarra o esquisto. Estas rocas sedimentarias se componen principalmente de arcilla consolidada y partículas de limos. De la compactación de las partículas de arcilla por la acumulación de materiales adicionales resulta la formación de finas capas laminadas con permeabilidad limitada. El gas generado está adsorbido en restos de materia orgánica o puede existir como gas libre en las fracturas naturales y las microporosidades de las rocas.
- **Gas metano en capa de carbón o CBM (*Coalbed methane*):** Se encuentra presente en las vetas del carbón. A diferencia del gas de esquisto, el CBM se encuentra mayoritariamente adsorbido en la materia orgánica. Sin embargo, los yacimientos de carbón contienen un conjunto de fracturas ortogonales orientadas perpendicularmente a las vetas de carbón que proporcionan un conducto primario para el flujo de gas. El contenido de gas en las vetas de carbón puede variar ampliamente (de 1 a más de 25 m³/tonelada) en función de la composición, la madurez térmica, sepultura e historia del yacimiento. Las tasas de producción están influenciadas principalmente por la permeabilidad del carbón, que puede ser del orden de milidarcies o decenas de milidarcies.

El creciente interés de la UE en los gases no-convencionales ha procedido principalmente del rápido incremento en la producción de estos combustibles registrado en Norte América, especialmente en gas de esquisto, cuya extracción en Europa a través de técnicas como el *fracking* genera gran controversia en la actualidad. La Tabla 2.2 muestra las cantidades estimadas recuperables de gases convencionales y no-convencionales en Europa y otras regiones del mundo.

Tabla 2.2. Estimación de las reservas técnicamente recuperables de gases convencionales y no-convencionales ($10^{12} m^3$) [4].

Región	Convencional	Tight	CBM	Esquisto (valor medio de las estimaciones)
Europa	11.6	1.4	1.4	8.9
EEUU	27.2	12.7	3.7	23.5
Canadá	8.8	6.7	2.0	11.1
China	12.5	9.9	2.8	19.2
Resto del mundo	364.9	14.6	15.6	34.7

Procesos de extracción de gases no-convencionales

Para la extracción del *tight gas* y gas de esquisto se recurre actualmente a la combinación de dos métodos: la perforación horizontal y la fractura hidráulica. Normalmente el espesor de las capas de esquisto es pequeño, por lo que, con el fin de profundizar en las capas horizontales, se recurre a la tecnología de perforación direccional. Mediante el uso de motores de fondo de pozo (*down-hole*) o sistemas rotativos direccionales dirigibles (RSS) se comienza a perforar casi verticalmente desde la superficie. El inicio de la capa de esquisto se halla aproximadamente a 100 ó 200 m de la superficie. En ese punto la trayectoria varía entre 10 y 20° por cada 30 metros hasta continuar perforando de forma horizontal. La longitud de estas perforaciones horizontales es de entre (1000 y 2000) m. En la sección horizontal de pozo es donde se realiza la fractura hidráulica. Esta estimulación, también llamada *fracking*, es un proceso que se utiliza para generar un gran número de fracturas en la capa de esquisto, con el fin de permitir que el gas natural atrapado en la roca pueda fluir hacia el pozo. Este método incrementa la tasa de producción y aumenta la cantidad total de gas que puede ser recuperada. El agua a presión con la que se fractura la roca transporta arena como agente de sostén para mantener abierta la fractura hidráulica y conseguir así un flujo de gas continuo. También hay presentes otros aditivos químicos en pequeñas concentraciones para favorecer la disolución de minerales y la fractura inicial de la roca, agentes antibacterianos, inhibidores de la corrosión, etc.

En cuanto al CBM, éste puede agruparse a su vez en diferentes grupos en función del tipo de yacimiento, composición y proceso de extracción. En orden de mayor a menor concentración de metano, se pueden identificar los siguientes tipos [5]:

- Metano en capa de carbón virgen o VCBM (*virgin coalbed methane*). Se extrae del avance de sondeos superficiales antes de la explotación subterránea del carbón.
- Metano mejorado en capa de carbón o ECBM (*enhanced coalbed methane*). En los sondeos de yacimientos de carbón se puede estimular la recuperación de VCBM mediante la inyección de N₂ o CO₂. Este método puede combinarse con el almacenamiento de CO₂.
- Metano de minas abandonadas o AMM (*abandoned mine methane*).
- Metano proveniente de minas activas o CMM (*coal mine methane*). Se obtiene durante la fase de extracción de carbón.
- Gas metano a partir del aire de ventilación o VAM (*ventilation air methane*). Se obtiene igualmente durante la explotación del yacimiento.

La Tabla 2.3 muestra la concentración de metano comúnmente obtenida por cada método y los rangos del flujo típico de gas en cada caso.

Tabla 2.3. Concentraciones típicas de CBM y flujos [5].

Fuente de CBM	Concentración de metano mol-%	Flujo de gas x10 ³ m ³ /día
VCBM	>95	1 - 18
AMM	35 - 90	11 - 86
CMM	35 - 75	6 - 195
VAM	0.05 – 0.08	4 - 140

El metano es uno de los gases que más contribuye al efecto invernadero. La emisión descontrolada de este gas a la atmósfera contribuye al calentamiento global en mayor proporción que el CO₂, ya que el potencial de calentamiento global (GWP) del metano es 25 veces superior al del dióxido de carbono [6]. Por ello, el uso de CMM y AMM como subproductos en los yacimientos de carbón y minas abandonadas genera beneficios inmediatos al Medio Ambiente, reduciendo la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Además, la extracción controlada de estos gases disminuye el riesgo de operación en las minas.

La producción de VCBM se produce de forma similar a la detallada para el gas de esquisto a través de perforaciones en combinación con técnicas de fractura hidráulica o a través de la presurización y evacuación de las vetas de carbón con aire comprimido.

El CMM se obtiene de las minas de carbón activas a través de técnicas de drenaje diseñadas para garantizar una extracción segura del carbón. El gas se canaliza a través de pozos o tuberías impidiendo que fluya en altas concentraciones a través de los túneles de la mina. Los métodos de drenaje pueden ser de pre-drenaje o post-drenaje. Las técnicas de pre-drenaje consisten en extraer el gas presente en la veta de la que se está obteniendo carbón pero en puntos más avanzados a la extracción. El post-drenaje consiste en capturar el gas de las vetas superior o inferior a la de obtención de carbón, las cuales han sido alteradas a causa de los trabajos de extracción.

Los procesos de recuperación de AMM tienen lugar en vetas de carbón no explotadas pero alteradas previamente por trabajos de extracción, comúnmente en minas abandonadas. Las técnicas para la extracción de AMM son similares a las expuestas para el VCBM y los procesos pueden ofrecer altos rendimientos en comparación con otros tipos de CBM. La calidad del gas viene determinada por el aislamiento del gas respecto a la superficie, que impide la entrada de aire.

Utilización y potencial de los gases no-convencionales

Según la EIA (*US Energy Information Administration*), Estados Unidos, Canadá, China y Argentina son los únicos cuatro países en el mundo que están produciendo gas de esquisto a un volumen suficiente como para comercializarlo. De hecho, en EEUU la mayor parte del gas producido actualmente procede de este tipo de gases no-convencionales ($3.5 \cdot 10^9$ m³ en el año 2013). Según la EIA, las reservas técnicamente recuperables identificadas a nivel mundial ascienden a $7299 \cdot 10^{12}$ m³, siendo China, Argentina, Argelia, EEUU y Canadá los países con mayores reservas estimadas [7]. Esta revelación ha obligado a Europa y muchos otros países a poner en marcha exploraciones y estudios para analizar la sostenibilidad y rentabilidad de proyectos de este tipo en su suelo. En Europa, el gas de esquisto está considerado como el combustible no-convencional con mayor potencial de desarrollo en comparación con otros combustibles fósiles no-convencionales: se calcula que los recursos de gas de esquisto técnicamente recuperables ascienden a aproximadamente 16 trillones de m³, cantidad muy superior a la del gas de baja permeabilidad (3 trillones de m³) o a la

del metano de capas de carbón (2 trillones m³) [4]. No obstante, existe todavía una gran incertidumbre en cuanto a la porción económicamente recuperable de esos recursos. A medida que se desarrollen proyectos de exploración se logrará un mayor conocimiento acerca de los recursos económicamente recuperables de las formaciones de esquisto y otras fuentes de combustibles gaseosos no-convencionales.

La Figura 2.2 muestra las cuencas con probadas reservas de gas de esquisto en el mundo en mayo de 2013.

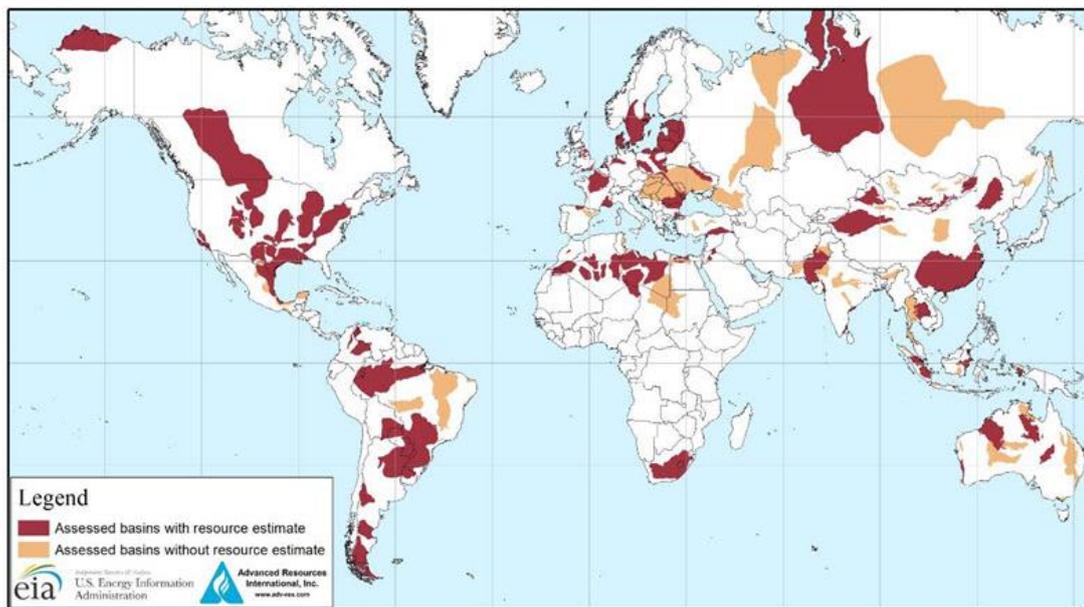


Figura 2.2. Mapa de las cuencas con probadas reservas de gas de esquisto en mayo de 2013. Las cuencas coloreadas en rojo han sido cuantificadas de forma estimada. Fuente EIA [7].

Sin embargo, la extracción de gas de esquisto plantea serias preocupaciones por el riesgo de contaminación de los acuíferos subterráneos. Para ayudar a asegurar una extracción segura, responsable y respetuosa de este recurso con el Medio Ambiente, la Comisión Europea (CE) ha publicado una recomendación en la creación o adaptación de la legislación relacionada con la fractura hidráulica [8]. Hasta la fecha no ha habido una producción comercial del gas de esquisto en la UE y los países de la UE han adaptado diferentes políticas hacia el gas de esquisto. Por ejemplo, Francia y Bulgaria han prohibido la fractura hidráulica, mientras que Polonia y Reino Unido tienen programas permanentes de perforaciones exploratorias y pruebas de fractura hidráulica. En los estados miembros más avanzados, la producción comercial podría empezar antes de 2017.

En relación al metano en capa de carbón. El tipo de CBM explotado actualmente varía en función del país. Por ejemplo, en Estados Unidos el 96 % de la producción de CBM es del tipo VCBM, alrededor del 3.5 % CMM y el resto AMM. En Europa, Reino Unido es el mayor productor de CBM con aproximadamente un 23 % de CMM y un 77 % de AMM. En estos países, con suministros abundantes de gas natural, el uso principal de CBM es como combustible competitivo de bajo costo para quemadores industriales o generación de energía eléctrica a pequeña escala. En los países en vías de desarrollo, la recuperación de CMM está vista como una buena oportunidad para reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero. Por ello, su extracción se ha estimulado de forma significativa durante la última década por gobiernos y agencias de ayuda internacional, particularmente en China y de manera creciente en la India. Las distintas opciones disponibles para uso en estas regiones incluyen la generación de energía eléctrica y de forma local su uso en calderas y calefacción.

Con estos datos, aunque la UE no será autosuficiente en lo que al gas natural se refiere, la producción de combustibles gaseosos no-convencionales podría compensar el declive de la producción de gas natural en la UE e impedir que aumente su dependencia de las importaciones. Así, en la mejor de las hipótesis, se estima que en 2035 la producción de gases no-convencionales equivaldrá a $77 \cdot 10^9 \text{ m}^3$, un 27 % de la producción total estimada de gas natural en la UE ($285 \cdot 10^9 \text{ m}^3$). En ese mismo año, Europa consumirá más de $618 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ de gas. Por consiguiente, en la mejor de las hipótesis, la producción europea de gas no-convencional podría representar alrededor del 12 % de su consumo de gas. Si esto se aplica al porcentaje previsto por la Agencia Internacional de Energía (IEA) para el gas en la combinación energética (un 30 %), en 2030 los combustibles gaseosos no-convencionales representarían alrededor del 3 % de la combinación energética de la UE [9].

2.3. EL BIOGÁS

El biogás, también llamado *gas verde* (*green gas*), es una fuente de energía que se produce a partir de la fermentación anaeróbica de materia orgánica. Es por tanto una fuente de energía renovable y, debido al origen del sustrato orgánico del que proceda, su composición puede variar significativamente. Principalmente está compuesto por metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2), mezclado con otros gases en menor proporción. En función de su origen puede clasificarse en diferentes tipos:

- **Biogás de vertedero:** Su aprovechamiento se produce una vez sellados los vertederos de RSU.
- **Biogás de depuradoras urbanas:** Procedente de la digestión anaeróbica de los fangos primarios en las EDAR (Estaciones de Depuración de Aguas Residuales).
- **Biogás FORSU:** Proveniente de la digestión de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos.
- **Biogás agroindustrial:** A partir de residuos y subproductos de los sectores agrícola y ganadero. Es el tipo de biogás que menores impurezas presenta.

Como puede observarse en la Tabla 2.4, la concentración de metano del biogás, así como de otros componentes e impurezas, puede variar de forma sustancial en función del origen de la materia orgánica a partir de la cual se obtiene.

Tabla 2.4. Componentes y rangos de composición típicos del biogás [10].

Compuestos típicos del biogás	Concentración / %
Metano	[50 – 75]
Dióxido de carbono	[25 – 45]
Agua	[1 – 2]
Nitrógeno	[1 – 5]
Hidrógeno	[0 – 3]
Monóxido de carbono	[0 – 0.3]
Oxígeno	[0.1 – 1]
Sulfuro de Hidrógeno	[0.1 – 0.5]
Siloxanos	-

El proceso industrial por el cual se obtiene biogás es la digestión anaerobia de materia orgánica, un proceso microbiológico que en ausencia de oxígeno permite transformar la materia orgánica en metano. La digestión anaeróbica se puede resumir en dos fases principales, una primera hidrolítica fermentativa y una segunda metanogénica. En la primera fase, los polímeros orgánicos son metabolizados mediante hidrólisis y fermentación microbiana en una mezcla de ácidos grasos volátiles. Los productos obtenidos en esta primera fase se transforman en metano y dióxido de carbono mediante bacterias metanogénicas en ausencia de oxígeno. Para desarrollar la fase metanogénica,

salvo en los casos en los que se utiliza como sustrato orgánico estiércoles o purines, que ya contienen las bacterias adecuadas, es preciso incorporar un digestato externo que haga de iniciador del proceso. Los digestores para la generación de biogás pueden ser discontinuos (o de primera generación), continuos (o de segunda generación) o de tercera generación.

Usos y aplicaciones del biogás

La cantidad de metano presente en el biogás le confiere características ideales para su aprovechamiento energético; pero además debe tenerse en cuenta la importancia medioambiental y económica de esta fuente de energía renovable, tanto en la reducción de las emisiones de CO₂ en los procesos de producción de energía eléctrica en comparación con los combustibles fósiles tradicionales, como en la reducción de costes por la compra de derechos de emisión en cumplimiento de los compromisos adquiridos por los países en relación al Protocolo de Kyoto. Por otra parte, los digestatos utilizados en la generación de biogás son habitualmente valorizados como fertilizantes, con la consiguiente reducción de emisiones de CO₂. Cuando los fertilizantes minerales se sustituyen por digestatos como fertilizantes orgánicos para cultivos y mejora del suelo, se ahorran los costes de producción de fertilizantes minerales y pueden ahorrarse hasta 13 kg de CO₂ equivalente por tonelada. Por último, está la inherente eliminación de emisiones de otros gases como metano, óxido nitroso y otras emisiones procedentes de los residuos orgánicos a partir de los cuales se genera biogás.

Previamente a su aprovechamiento energético, el biogás debe ser depurado. Los requerimientos en cuanto al refinado son diferentes en función de la aplicación energética, tal y como ilustra la Figura 2.3.

Los métodos de depuración del biogás más comunes son:

- *Desulfuración*: El ácido sulfhídrico (H₂S) está presente en todos los tipos de biogás y su presencia no es recomendable en ninguna de las aplicaciones, por lo que la desulfuración es el proceso más habitual de depuración. Existen tres tipos: desulfuración microaerofílica, biológica externa o mediante adición de sales férricas. Los residuos ganaderos son los que presentan mayores problemas relacionados con el H₂S.
- *Deshumidificación*: La eliminación del agua presente en el biogás se realiza por condensación, haciendo circular el biogás a través de unos tubos refrigerantes.

- *Eliminación de CO₂*: Salvo para la utilización del biogás en motores de cogeneración, es necesaria la eliminación de dióxido de carbono. Existen varios métodos: lavado con agua o disolventes orgánicos, filtración en carbón activo, separación por membranas o separación criogénica (en desarrollo).
- *Adsorción de siloxanos con carbón activo*: Los siloxanos son compuestos orgánicos formados por siliconas, oxígeno y grupos metilos con unidad estructural $-(CH_3)_2SiO$ procedentes de la fabricación de champús, desodorantes, cosméticos, detergentes, medicinas, lubricantes, y adhesivos. Durante la combustión, las moléculas de siloxanos se rompen liberando las de oxígeno y silicio, formando silicatos, sílice y otros compuestos que se depositan en diferentes partes internas de los motores provocando el desgaste por abrasión. El contenido de siliconas permisibles según las especificaciones de calidad del gas procedente de fuentes no convencionales introducido en el sistema gasista no debe exceder los 10 mg/m³. Un método adecuado para la eliminación de los siloxanos del biogás hasta valores aceptables para su uso en la generación de energía eléctrica o producción de calor es la combinación de enfriamiento (hasta valores cercanos a 2 °C) con la adsorción en carbón activo [11].

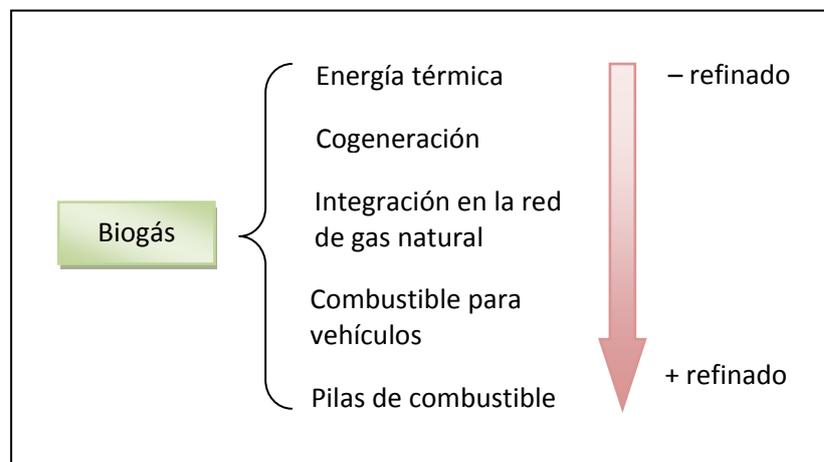


Figura 2.3. Aprovechamiento del biogás en función del grado de depuración [10].

Para el aprovechamiento del biogás en los *motores de cogeneración* para la producción conjunta de energía eléctrica y energía térmica es imprescindible que éste no contenga H₂S, ya que puede producir corrosión, y el contenido en metano debe ser superior al 40 %. Las *microturbinas* son sistemas de cogeneración adecuados para potencias pequeñas (entre 30 y 200 kW). El uso de biogás en microturbinas está más extendido que en las turbinas convencionales, las cuales trabajan con potencias superiores (de 0.5 a 30 MW). El

contenido en metano en este caso puede ser del 35 % y presentan mayor tolerancia a la presencia de H₂S.

Por otra parte, desde hace varios años existen automóviles impulsados por gas natural comprimido (CNG). El uso de biogás como *combustible para vehículos* es una aplicación cada vez más extendida. Para su aprovechamiento, el biogás debe ser depurado exhaustivamente, reduciendo la presencia de CO₂, O₂, H₂S y H₂O y elevando la concentración de metano hasta el 96 %. Según la NGVA Europe (*Natural & bioGas Vehicle Association*), en Europa hay 1.9 millones de vehículos impulsados por gas y 4501 estaciones de llenado [12]. Según las estimaciones de este organismo, si en 2020 se depurase entre el (3.5 – 5.4) % del biogás a calidad de carburante, se alcanzaría la cuota renovable del 10 % propuesta en la Directiva de Energías Renovables 2009/28/CE [2].

Las *pilas de combustible* son sistemas de producción de electricidad a través de una reacción química. A diferencia de las baterías convencionales, las pilas de combustible no necesitan ser recargadas y funcionan ininterrumpidamente mientras se suministre combustible y oxidante. El principio de funcionamiento de la pila de combustible es la reacción inversa a la electrólisis del agua ($H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + \text{electricidad}$). La utilización de biogás como combustible requiere que éste sea exhaustivamente depurado y posteriormente transformado a hidrógeno mediante reformado con vapor de agua u oxidación parcial.

Por último, la *inyección directa de biogás en la red de gas natural* es una aplicación cada vez más interesante para disminuir la dependencia de la UE de las importaciones de gas natural y cumplir con los objetivos medioambientales definidos por la CE. Para remarcar su naturaleza renovable y diferenciarlo del gas natural, el biogás refinado, libre de impurezas y apto para su integración en las redes de gas natural recibe habitualmente el nombre de *biometano*.

Producción de biogás y biometano en la UE

Según datos de 2014 de la Asociación Europea de Biogás (EBA, *European Biogas Association*), en Europa hay 14563 plantas de biogás, lo que corresponde a una potencia total instalada de 7857 MW [13]. Como puede observarse en la Figura 2.4, los mayores productores de biogás son Alemania con 9035 plantas (la mayoría de ellas pequeñas, con

una potencia media instalada de 400 kW) e Italia con 1391. En España hay actualmente 31 plantas de producción de biogás.

La producción total de biogás en la UE en 2013 fue de 13.4 Mtoe, lo que representó un crecimiento del 10.2 % respecto al año anterior. Así mismo, se produjeron 52.3 TWh de electricidad a partir de la combustión de biogás en motores de cogeneración [14]. La Figura 2.5 muestra la producción de biogás en los países de la UE-28, detallando su origen: biogás de vertedero (*landfill gas*), biogás de depuradoras urbanas (*urban sewage and industrial sludge gas*) y biogás de digestores a partir de subproductos agroindustriales y FORSU (*Decentralised agricultural plant, municipal waste methanisation plant, centralised co-digestion plant*).

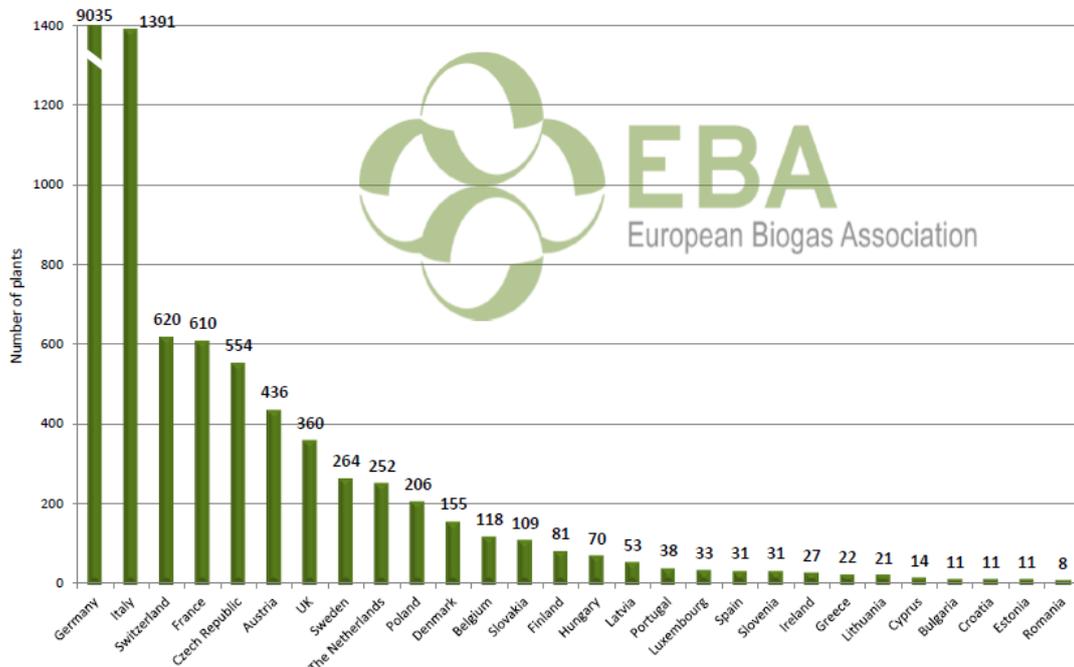


Figura 2.4. Plantas de biogás instaladas por país en el ámbito de la UE [13].

La digestión industrial de cultivos energéticos y RSU es el método por el cual se genera la mayor cantidad del biogás en la UE-28 (un 69 % del total), siendo Alemania, Italia, República Checa y Austria los países con mayor producción de biogás de este tipo. Le sigue el biogás de vertedero (21.6 %), principal fuente para la generación de biogás en Reino Unido, Francia, España, Portugal e Irlanda. Por último, la producción de biogás a partir de los lodos de las EDAR (9.4 %) prevalece en Suecia y en Polonia.

En cuanto a la producción de biometano apto para su incorporación en la red de gas natural, en la UE-28 hay 282 plantas de generación de biometano. La mayoría del gas generado en estas plantas está destinado a su inyección en la red de gas natural. Según la EBA en 2013 se generaron $1303 \cdot 10^9$ m³ de biometano [13]. Una vez más Alemania es el país con mayor producción de biometano, tal y como se puede ver en la Figura 2.6. El biometano representa en la actualidad el 7.2 % de la producción primaria de energía de biogás de Alemania y en su mayor parte procede de la digestión de cultivos energéticos. Según datos de la Agencia Federal de Redes (*Bundesnetzagentur*), en 2013 se inyectaron a la red alemana 484 ktoe de biometano.

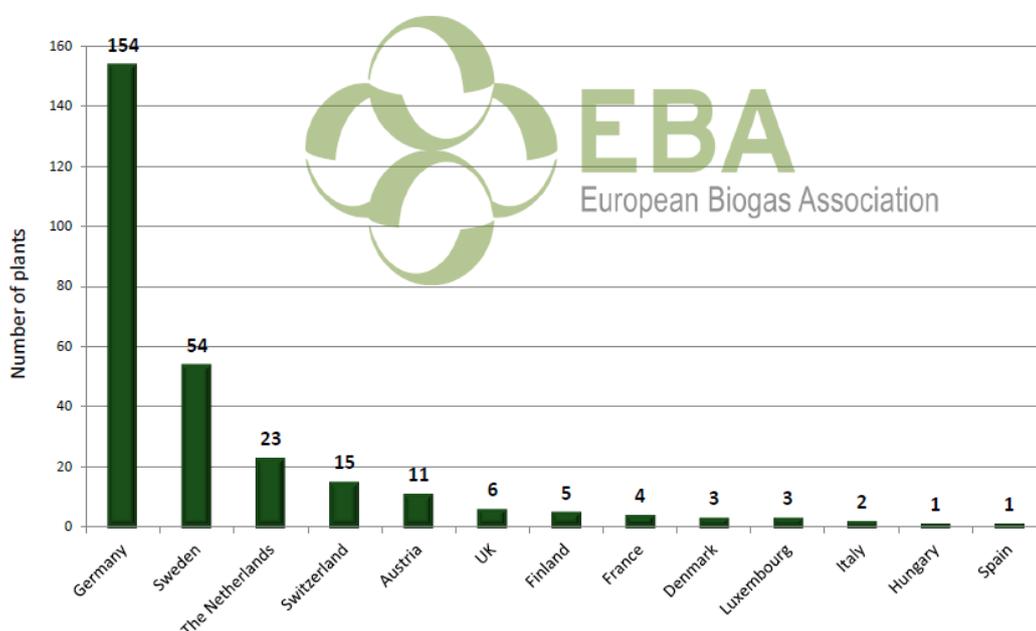


Figura 2.6. Plantas de biometano instaladas en la UE-28 [13].

Integración de biometano en la red actual de gas natural

La Directiva de Energías Renovables 2009/28/CE [2] establece que el 20% de la energía consumida en la UE deberá provenir de fuentes renovables para el año 2020 y que los biocombustibles deben estar presentes en al menos el 10% de los combustibles empleados para transporte. Para cumplir con estos objetivos, y teniendo en cuenta las previsiones de la Hoja de Ruta Energética de la CE para el año 2050 [3] de alcanzar una economía sin carbón, se puede afirmar que hay una necesidad urgente de aumentar significativamente la cantidad de biogás/biometano que se inyecta en las redes de gas natural. Sin embargo existen aún ciertas dificultades técnicas y administrativas para llevar a cabo esta actividad

de forma eficiente y desarrollar a gran escala la integración del biometano en las redes de gas natural. Según la EBA deben superarse los siguientes retos:

- **Mayores incentivos fiscales:** Los actuales planes nacionales de apoyo a las energías renovables tienden a limitarse a la *electricidad verde* mientras que la producción de *gas verde* queda a menudo fuera de dichos sistemas. Los regímenes fiscales en Europa deberían ofrecer incentivos para el biometano similares a los existentes para los combustibles líquidos. La futura Directiva sobre Fiscalidad de la Energía, así como los regímenes de ayudas deberían reconocer el importante papel que juega el biometano en la descarbonización del sector de la energía en Europa.
- **Incremento de la cooperación transfronteriza:** Las diferentes normas técnicas y sistemas de certificación, así como la reticencia de los Estados Miembros para aprovechar los mecanismos de cooperación de la UE (establecidos en la Directiva de Energías Renovables), impiden el desarrollo de un comercio transfronterizo.
- **Creación de una normativa común europea sobre la calidad del gas para su inyección a la red de gas:** Los países que inyectan biometano en la red han desarrollado normas de calidad nacionales que difieren considerablemente entre ellas.
- **Mayor reconocimiento político:** Muy pocos estados miembros han establecido objetivos específicos para el biometano e incluso a nivel europeo rara vez se menciona de forma explícita en documentos oficiales.

Para apoyar el uso e introducción de biogás en la UE, siguiendo los requerimientos de la Directiva 2009/73/CE [15] sobre normas comunes para el mercado interior del gas natural, la CE emitió el mandato M/475 a la Organización Europea de Normalización (CEN, *Comité Européen de Normalisation*), relativo a las especificaciones para biogás y biometano para su inyección en las redes de gas natural y su uso como combustible para el transporte, definiendo como primer paso la elaboración de una norma europea para especificar la calidad de biogás [16].

Debido a la diversidad de la materia orgánica y los residuos que se utilizan para la producción de biogás, la composición de éste puede variar sustancialmente, siendo necesario manejar un mayor número de parámetros para simular el comportamiento del biogás y poder estimar sus propiedades termofísicas con la misma precisión que en el caso del gas natural mediante ecuaciones de estado. El conocimiento de estos parámetros es crucial para la integridad de las redes de tuberías, equipos de medición y cualquier aparato

orientado a los usuarios finales. Además, la matriz de biogás presenta graves problemas en relación con la aplicabilidad de los enfoques utilizados tradicionalmente en la industria del gas natural para medir el contenido de humedad, así como para la estimación de propiedades tales como la densidad y el valor calorífico.

Por ello el CEN ha establecido el Comité Técnico TC 408 con la misión de elaborar unas especificaciones para la inyección de biometano en red y su uso como combustible para vehículos. Dichas especificaciones requieren de métodos metrológicamente trazables y materiales de referencia para garantizar que las mediciones de las propiedades relevantes de biogás sean robustas y fiables. Para un número considerable de parámetros, se carecen de métodos y materiales de referencia, por lo que es necesario obtener previamente resultados fiables de medidas experimentales de gran precisión, acompañadas de las correspondientes incertidumbres de medida. Esta evaluación de la conformidad es un requisito previo para el comercio y uso del biogás.

En España se publicó con fecha 30 de junio de 2010 el Plan de Acción de Energías Renovables (PANER) 2011-2020 [17], el cual contempla, entre otras medidas, la integración del biogás en la red del gas natural.

2.4. TERMODINÁMICA Y COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS

El conocimiento del comportamiento termodinámico de los combustibles es un requisito indispensable para el desarrollo, diseño y optimización de los procesos de extracción, almacenamiento, transporte y utilización. La estimación de las propiedades termodinámicas de fluidos para unas determinadas condiciones físicas se realiza de forma habitual mediante las ecuaciones de estado. Existen diferentes ecuaciones de estado desarrolladas para diversas sustancias y aplicaciones, según los requerimientos de precisión y de la disponibilidad de datos experimentales.

La diversa procedencia, así como la aplicación final de los combustibles alternativos mencionados a lo largo del capítulo, hace que pueda estar presentes en ellos una gran variedad de componentes en diferentes concentraciones. Por esta razón, es imprescindible contar con herramientas que permitan el cálculo de sus propiedades termodinámicas en un amplio rango de composición y condiciones de operación, tanto en las fases homogéneas de gas y líquido, como en las regiones supercríticas y estados de equilibrio líquido-vapor.

En el caso del gas natural, su comportamiento termodinámico es conocido con gran precisión. La mayoría de las aplicaciones del gas natural, como el transporte y el almacenamiento, se realizan en fase gaseosa a temperaturas entre (250 y 350) K y presiones hasta 30 MPa. Este rango de operación se conoce como “región clásica” del gas natural. Para la estimación de las propiedades termodinámicas del gas natural en este rango existen actualmente dos ecuaciones de estado principales: AGA8-DC92 y GERG-2008.

La primera de ellas fue diseñada en 1992 por Starling y Savidge con el apoyo de la Asociación Americana de Gas (AGA, *American Gas Association*) como ecuación térmica de estado explícita en el factor de compresibilidad [18]. La ecuación permite el cálculo de propiedades termodinámicas de diferentes tipos de gas natural y mezclas similares con hasta 21 componentes. El rango de validez está limitado a la fase gaseosa y cubre temperaturas de (143 a 673) K y presiones hasta 280 MPa. Debido a los limitados datos experimentales utilizados para su desarrollo, la estimación de la incertidumbre para el cálculo de propiedades como el factor de compresibilidad y la densidad sólo es factible a temperaturas entre (250 y 350) K y presiones hasta 30 MPa. Para este rango de operación, la incertidumbre de la ecuación de estado AGA8-DC92 en la medida de la densidad de un gas natural de calidad estándar es del 0.1 % en densidad. Así mismo, para temperaturas inferiores a 270 K se identificaron desviaciones de hasta ± 0.3 %, ± 1 % and ± 2 % de los datos experimentales para densidad, velocidad del sonido y diferencia de entalpía a presión constante, respectivamente. Además, para gases con altos contenidos de nitrógeno, dióxido de carbono, etano o hidrocarburos pesados se han identificado incertidumbres mayores. La ecuación de estado AGA8-DC92 ha sido durante años el estándar internacionalmente aceptado para el cálculo de propiedades termodinámicas en la conocida como “región clásica” del gas natural (ISO 20765-1 [19]).

El desarrollo de la actual ecuación de estado GERG-2008 se inició gracias al consorcio de empresas gasistas de Europa (GERG, *Groupe Européen de Recherches Gazières*) formado por las compañías *Enagas*, *Gastransport Services*, *Gaz de France*, *Snam Rete Gas*, *Ruhrgas* y *Statoil*. El consorcio contrató a la *Ruhr-Universität Bochum* para desarrollar una ecuación de referencia para el gas natural aplicable en un amplio rango de operación con mayor precisión que las ecuaciones precedentes. De este trabajo surgió la ecuación de estado GERG02, desarrollada sobre la base de una aproximación multifluido mediante las ecuaciones fundamentales de los componentes puros y las ecuaciones de correlación

desarrolladas a partir de datos experimentales de mezclas binarias de esos componentes [20]. A partir de este trabajo, Kunz, Klimeck, Wagner y Jaeschke diseñaron la ecuación de estado GERG-2004 para el cálculo de las propiedades termodinámicas del gas natural y mezclas relacionadas de hasta 18 componentes [21]. Esta ecuación resultó adecuarse a casi todas las aplicaciones del gas natural y satisfacía con precisión el cálculo de propiedades termodinámicas tanto en la fase líquida como gaseosa e incluso equilibrios líquido-vapor. Al igual que su predecesora, la ecuación de estado GERG-2004 se basa en una aproximación multifluido. La ecuación de estado GERG-2008 es una versión expandida de la ecuación GERG-2004 [22] que permite determinar las propiedades termodinámicas de hasta 21 componentes puros o mezclas de ellos. A los 18 componentes de la GERG-2004 se añadieron *n*-nonano, *n*-decano y sulfuro de hidrógeno. En la tabla 2.5 se muestran los 21 componentes de la ecuación de estado GERG-2008.

El rango normal de validez de la GERG-2008 cubre una temperatura desde (90 a 450) K y una presión de hasta 35 MPa, que corresponde al rango habitual de operación de la mayoría de las aplicaciones llevadas a cabo con gas natural. Su incertidumbre para el intervalo de temperaturas entre (250 y 450) K y presiones hasta 35 MPa es del 0.1 % en densidad. Esta incertidumbre es válida para varios tipos de gas natural, incluyendo gases ricos en nitrógeno, dióxido de carbono, etano, hidrógeno, etc.

La GERG-2008 es actualmente la ecuación de estado de referencia para el cálculo de propiedades del gas natural y otras mezclas relacionadas según la norma ISO 20765-2 [23].

Los modelos de mezcla desarrollados para la formulación de la ecuación de estado GERG-2008 y sus predecesoras están basados en aproximaciones multifluido explícitas en la energía libre de Helmholtz $a(\rho, T, x)$, función de estado con las variables independientes: densidad ρ , temperatura T y vector de la composición molar x . Los modelos utilizan ecuaciones de estado como ecuaciones fundamentales para cada componente de la mezcla junto con ecuaciones de correlación adicionales que tienen en cuenta el comportamiento residual de la mezcla, es decir, la desviación respecto del comportamiento ideal. Estos modelos permiten obtener una descripción precisa de las propiedades termodinámicas en la región completa del fluido para amplios rangos de presión, temperatura y composición.

Tabla 2.5. Lista de los 21 componentes principales y secundarios del gas natural y sus ecuaciones de estado utilizadas para la ecuación de estado GERG-2008 [22].

Sustancia	Ecuación de estado de referencia	Rango de validez		Nº términos
		T/K	p/MPa	
<i>Componentes principales</i>				
Metano	Klimeck [23]	(90 – 623)	300	24
Nitrógeno	Klimeck [23]	(63 – 700)	300	24
Dióxido de carbono	Klimeck [23]	(216 – 900)	300	24
Etano	Klimeck [23]	(90 – 623)	300	24
<i>Componentes secundarios</i>				
Propano	Span y Wagner [24]	(85 – 623)	100	12
<i>n</i> -butano	Span y Wagner [24]	(134 – 693)	70	12
Isobutano	Span y Wagner [24]	(113 – 573)	35	12
<i>n</i> -pentano	Span y Wagner [24]	(143 – 573)	70	12
Isopentano	Lemmon y Span [25]	(112 – 500)	35	12
<i>n</i> -hexano	Span y Wagner [24]	(177 – 548)	100	12
<i>n</i> -heptano	Span y Wagner [24]	(182 – 523)	100	12
<i>n</i> -octano	Span y Wagner [24]	(216 – 548)	100	12
<i>n</i> -nonano	Lemmon y Span [25]	(219 – 600)	800	12
<i>n</i> -decano	Lemmon y Span [25]	(243 – 675)	800	12
<i>Otros componentes</i>				
Hidrógeno	Kunz et al. [21]	(14 – 700)	300	14
Oxígeno	Span y Wagner [24]	(54 – 303)	100	12
Monóxido de carbono	Lemmon y Span [25]	(68 – 400)	100	12
Agua	Kunz et al. [21]	(273 – 1273)	100	16
Sulfuro de hidrógeno	Lemmon y Span [25]	(187 – 760)	170	12
Helio	Kunz et al. [21]	(2.2 – 573)	100	12
Argon	Span y Wagner [24]	(83 – 520)	100	12

La energía libre de Helmholtz de la mezcla se expresa habitualmente en su forma adimensional ($\alpha = a/RT$) como suma de la energía libre de Helmholtz de la mezcla suponiendo comportamiento de gas ideal α^0 y un término residual α^r , según la ecuación 2.1 [27].

$$\alpha(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha^0(\rho, T, \bar{x}) + \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad \text{Ec. 2.1.}$$

donde δ es la densidad reducida de la mezcla ($\delta = \rho / \rho_r$) y τ el inverso de la temperatura reducida de la mezcla ($\tau = T_r / T$), con ρ_r y T_r como parámetros reductores dependientes de la composición para la densidad y la temperatura de la mezcla, respectivamente.

La energía libre de Helmholtz no es una magnitud accesible mediante medidas experimentales, por lo que debe ser calculada mediante relaciones matemáticas. En el caso de mezclas, el cálculo de los términos de la energía libre de Helmholtz de gas ideal y la parte residual están expresados en las ecuaciones 2.2 y 2.3.

$$\alpha^0(\rho, T, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i [\alpha_{oi}^0(\rho, T) + \ln x_i] \quad \text{Ec. 2.2.}$$

$$\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \alpha_{oi}^r(\delta, \tau) + \Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad \text{Ec. 2.3.}$$

donde N es el número de componentes de la mezcla; α_{oi}^0 y α_{oi}^r son la energía libre de Helmholtz reducida en el estado de gas ideal y la parte residual del componente i , respectivamente, y x_i son las fracciones molares de los componentes de la mezcla. La parte residual está dividida a su vez en dos términos. El primero de ellos es la contribución lineal de todas las partes residuales de los componentes puros considerados en la mezcla. El segundo término es la denominada función residual $\Delta\alpha^r$, que es la suma de todas las funciones residuales binarias específicas o generalizadas desarrolladas para las respectivas mezclas binarias de todos los componentes de la mezcla. La función residual depende de las variables δ , τ y \bar{x} . Su contribución es inferior a la de las ecuaciones de los componentes puros y depende de la representación empírica de datos experimentales.

Por lo tanto, para el desarrollo de modelos basados en aproximaciones multifluido se necesitan:

- Las ecuaciones de estado de todos los componentes puros considerados en la mezcla.
- Los parámetros reductores para la densidad $\rho_r(\bar{x})$ y la temperatura $T_r(\bar{x})$ de la mezcla.
- La función residual $\Delta\alpha^r$.

El modelo de mezcla desarrollado para la ecuación GERG-2008 se realizó a partir de datos experimentales de los 21 componentes puros recogidos en la Tabla 2.5 y de 210 combinaciones binarias de estos componentes. Para aquellas mezclas binarias con suficientes datos experimentales de alta precisión se desarrollaron funciones residuales específicas para dicha mezcla binaria o bien funciones residuales generalizadas para un conjunto de mezclas con comportamiento similar. Debido a la falta de datos experimentales de algunas mezclas binarias y a la complejidad del proceso, la mayoría de los sistemas binarios fueron modelizados mediante funciones de ajuste reducidas para la densidad y la temperatura. Así pues, la precisión de las propiedades termodinámicas calculadas por la GERG-2008 depende del tipo de ecuación de correlación desarrollada para las mezclas binarias implicadas en esa mezcla. Sólo 15 de las 210 mezclas binarias consideradas para el desarrollo de la ecuación de estado GERG-2008 tienen asociadas funciones residuales específicas o generalizadas.

La Tabla 2.6 muestra las mezclas binarias para las que existen funciones residuales desarrolladas. En la Figura 2.7 se detallan las funciones de mezcla desarrolladas para las 210 mezclas binarias consideradas en la ecuación de estado GERG-2008.

Tabla 2.6. Lista de las mezclas binarias para las que se desarrollaron funciones residuales específicas o generalizadas [22].

Mezcla binaria	Tipo de función residual
metano – nitrógeno	Específica
metano – dióxido de carbono	Específica
metano – etano	Específica
metano – propano	Específica
metano – <i>n</i> -butano	Generalizada
metano – isobutano	Generalizada
metano – hidrógeno	Específica
nitrógeno – dióxido de carbono	Específica
nitrógeno – etano	Específica
etano – propano	Generalizada
etano – <i>n</i> -butano	Generalizada
etano – isobutano	Generalizada
propano – <i>n</i> -butano	Generalizada
propano – isobutano	Generalizada
<i>n</i> -butano – isobutano	Generalizada

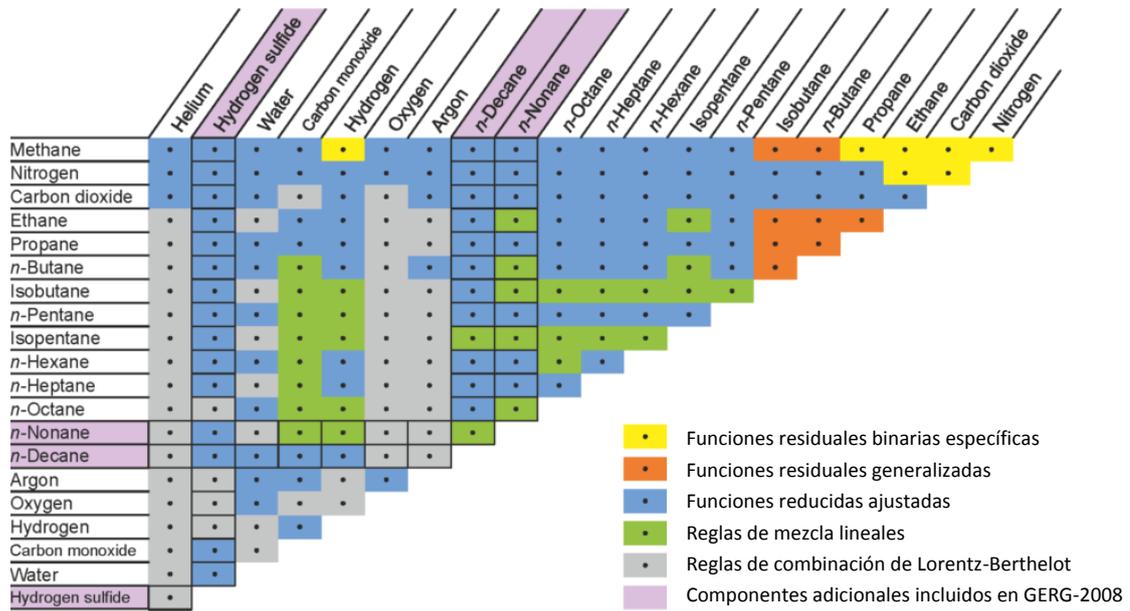


Figura 2.7. Descripción general de las 210 combinaciones binarias que resultan de los 21 componentes del gas natural considerados para el desarrollo de la ecuación de estado GERG-2008. El diagrama ilustra los diferentes tipos de funciones que se utilizaron para la descripción de las mezclas binarias [22].

Densidad y ecuaciones de estado

La base para el desarrollo y la evaluación de ecuaciones de estado empíricas, como la GERG-2008, es la obtención de datos experimentales de ciertas propiedades termodinámicas, tanto de sustancias puras como de mezclas binarias de estos componentes. Estos datos se utilizan para ajustar los coeficientes y parámetros de las correlaciones necesarias, así como para evaluar el comportamiento de la ecuación de estado resultante en las distintas regiones del fluido. La disponibilidad y calidad de los datos experimentales limita la precisión en las estimaciones de las propiedades termodinámicas de la ecuación de estado. Para el desarrollo de las ecuaciones de estado GERG-2004 y GERG-2008 se generó una base de datos (en continua expansión) que lleva recopilados más de 125000 datos experimentales de propiedades termodinámicas de mezclas binarias y multicomponentes de más de 650 fuentes distintas. Los datos cubren las regiones de gas homogéneo, líquido, condiciones supercríticas y los estados de equilibrio

líquido-vapor (VLE) en un rango de temperaturas de (16 a 2500) K y presiones hasta 2000 MPa. Las propiedades termodinámicas recopiladas son las siguientes:

- Presión, densidad y temperatura (p, ρ, T)
- Capacidad calorífica a volumen constante c_v
- Velocidad del sonido w
- Capacidad calorífica a presión constante c_p
- Diferencia de entalpía Δh
- Densidad de líquido saturado ρ'
- Datos VLE. Principalmente (p, T, x, y)

En este sentido, la medida de la densidad es especialmente importante para el desarrollo, mejora y evaluación de ecuaciones de estado. De hecho, el 70 % de los datos recopilados para el desarrollo de la ecuación de estado GERG-2008 pertenecen a relaciones (p, ρ, T) de fluidos puros y mezclas binarias (el 21 % se corresponden con datos VLE y aproximadamente el 9 % restante a propiedades caloríficas). Esto se debe, por una parte, a la accesibilidad experimental de la densidad a través de los métodos de precisión que se presentarán en el capítulo 3. Por otra parte, el ajuste de los parámetros de la ecuación se realiza minimizando el residuo ponderado de las desviaciones observadas entre los resultados experimentales y los estimados. Los datos (p, ρ, T) presentan un “comportamiento lineal”, por lo que al realizar esta minimización mediante funciones de estas variables, por ejemplo con la presión como función de la densidad y la temperatura $p(\rho, T)$, el sistema de ecuaciones resultante será también lineal, con la consecuente simplificación en la resolución.

Por lo tanto, la realización de medidas de alta precisión de la densidad es fundamental para el desarrollo y validación de ecuaciones de estado a partir de las cuales es posible calcular con gran exactitud las propiedades termodinámicas más relevantes para las aplicaciones habituales del gas natural, como el transporte en gasoductos o el almacenamiento. En este tipo de operaciones, es clave el rango de temperatura de (250 a 350) K, correspondiente a la fase de gas homogéneo.

Por otra parte, además de la densidad, cobra cierta importancia la velocidad de transmisión del sonido en el seno del fluido, propiedad a partir de la cual es posible

obtener otras propiedades termodinámicas relevantes como las capacidades caloríficas, de gran utilidad para el diseño de equipos e infraestructuras.

Determinando, por tanto, densidad y velocidad del sonido para un fluido, se pueden estimar el resto de propiedades térmicas y energéticas y caracterizar completamente su comportamiento termodinámico.

Ecuación de estado del virial

Existen numerosas ecuaciones de estado para fluidos, pero las ecuaciones del virial son las únicas que tienen una base teórica firme basada en la mecánica estadística, la cual establece que las propiedades termodinámicas de un fluido pueden ser estimadas a partir del conocimiento de las fuerzas de interacción existentes entre las moléculas que lo forman [28].

$$Z = \frac{p}{RT\tilde{\rho}} = 1 + \sum_{k=2}^{\infty} B_k \cdot \tilde{\rho}^{k-1} \quad \text{Ec. 2.4.}$$

donde Z es el factor de compresibilidad, el cual proporciona el ratio de idealidad del fluido, p es la presión, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura, $\tilde{\rho}$ es la densidad molar y B_k los coeficientes del virial, los cuales tienen un sentido físico relacionado con la interacción entre grupos de moléculas. Así, B_2 aparece debido a las interacciones entre pares de moléculas, B_3 toma en cuenta la interacción entre tres moléculas, B_4 entre cuatro, etc. Puesto que la interacción entre dos moléculas es mucho más común que las interacciones entre tres moléculas, y éstas a su vez son mucho más numerosas que las interacciones entre cuatro, etc., la contribución a Z de los términos de orden superior disminuye con mucha rapidez, de forma que es muy común encontrar la ecuación 2.4 truncada en el tercer término. La ecuación 2.5 muestra la ecuación del virial truncada en el tercer término escrita en términos de la densidad másica.

$$Z = \frac{pM}{RT\rho} = 1 + B \cdot \frac{\rho}{M} + C \cdot \frac{\rho^2}{M^2} \quad \text{Ec. 2.5.}$$

donde M es la masa molecular en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, R la constante universal de los gases ideales ($8.314472 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), B es el segundo coeficiente del virial (correspondiente a la interacción entre un par de moléculas, B_2) y C es el tercer coeficiente del virial

(interacción entre tres moléculas, B_3). Estos coeficientes del virial en una sustancia pura dependen únicamente de la naturaleza del fluido y de la temperatura. Existen valores experimentales de estos coeficientes para varios gases.

En el caso de mezclas binarias y multicomponentes, los coeficientes del virial de la ecuación 2.4 dependen, además de la temperatura, de la concentración de cada uno de los componentes. Así, en una mezcla con n componentes, el segundo coeficiente del virial B está dado por la expresión 2.6.

$$B(T, x) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j B_{ij}(T) \quad \text{Ec. 2.6.}$$

donde x_i y x_j son las fracciones molares de los componentes i y j y $B_{ij}(T)$ es el segundo coeficiente de interacción virial, el cual representa la interacción entre moléculas de distinta especie y es función de la temperatura. Cuando $i = j$ se trata del segundo coeficiente del virial de la especie pura. Para una mezcla binaria ($n = 2$), el segundo coeficiente de interacción virial puede calcularse con la ecuación 2.7.

$$B_{12}(T) = \frac{B(T, x) - x_1^2 \cdot B_{11}(T) - x_2^2 \cdot B_{22}(T)}{2 \cdot x_1 \cdot x_2} \quad \text{Ec. 2.7.}$$

De la misma forma, el tercer coeficiente del virial en una mezcla con n componentes está dado por la ecuación 2.8.

$$C(T, x) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n x_i x_j x_k C_{ijk}(T) \quad \text{Ec. 2.8.}$$

donde $C_{ijk}(T)$ es el tercer coeficiente de interacción del virial, dependiente de la temperatura. Para para una mezcla binaria ($n = 2$) el tercer coeficiente del virial de la mezcla puede escribirse tal y como se indica en la ecuación 2.9.

$$C(T, x) = x_1^3 \cdot C_{111}(T) + x_1^2 \cdot x_2 \cdot C_{112}(T) + x_1 \cdot x_2^2 \cdot C_{122}(T) + x_2^3 \cdot C_{222}(T) \quad \text{Ec. 2.9.}$$

A partir de datos (p, ρ, T) experimentales es posible ajustar la ecuación 2.5 y estimar el valor de los coeficientes viriales $B(T, x)$ y $C(T, x)$. En el caso de mezclas binarias, a partir de los valores estimados para los coeficientes viriales, es posible determinar los coeficientes de interacción viriales de segundo $B_{12}(T)$ y tercer orden $C_{112}(T)$ y $C_{122}(T)$ con las ecuaciones 2.7 y 2.9, respectivamente. El cálculo de estos coeficientes de

interacción, especialmente los relativos a la interacción entre dos especies $B_{12}(T)$, tienen gran aplicación en simulaciones moleculares, a partir de las cuales se obtienen los parámetros de las correlaciones que describen el comportamiento de las combinaciones binarias empleadas en el desarrollo ecuaciones de estado, como es el caso de la ecuación de estado GERG-2008.

2.5. NECESIDADES TÉCNICAS PARA LA INTRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES GASEOSOS ALTERNATIVOS.

Para la completa introducción de combustibles gaseosos no-convencionales y especialmente de biogás y biometano en el mix energético es necesario desarrollar aún ciertos aspectos técnicos, pero también administrativos que potencien y favorezcan el uso y la generación de este tipo de combustibles. El establecimiento de incentivos fiscales, la cooperación entre países o el reconocimiento político de este tipo de alternativas sostenibles son algunos ejemplos. En este sentido, y como nexo entre los retos técnicos y administrativos que deben superarse, la creación de normas para especificar la calidad de los combustibles alternativos para su uso en vehículos y su inyección en la red existente de gasoductos es un paso previo fundamental. Tal y como se expresó en el apartado 2.3, donde se profundiza sobre las acciones que se han emprendido a nivel de la UE para promover la introducción de biometano, existe la necesidad de desarrollar materiales de referencia y métodos analíticos apropiados para la evaluación de estos nuevos combustibles. Esto incluye, el establecimiento de cadenas de trazabilidad metrológica y el desarrollo de métodos de determinación de propiedades, tanto termodinámicas como químicas, e incluso del contenido de metano de origen biogénico en la red, de forma que sea posible caracterizar cada combustible puesto en circulación, independientemente de su origen.

Existen varios proyectos internacionales orientados a desarrollar estos aspectos. El proyecto “*Metrology for Biogas*”, en el que participa la Universidad de Valladolid a través del grupo de investigación TERMOCAL y bajo el que se ha desarrollado parte de esta tesis, es uno de ellos. El proyecto está financiado por el EMRP (*European Metrology Research Programme*) y tiene los siguientes objetivos principales [29]:

- Desarrollo de métodos de medida trazables para identificar el contenido de trazas de impurezas clave en biogás y biometano.

- Análisis de contenido de partículas y humedad.
- Desarrollo de técnicas de muestreo para la determinación de la concentración de biometano en mezclas de biometano y gas natural.
- Determinación de la densidad, poder calorífico y capacidades caloríficas del biogás.
- Desarrollo de métodos para realizar muestreo en campo y métodos industriales de medida.

En el marco de este proyecto se ha realizado la caracterización termodinámica de una mezcla sintética de biogás. Los resultados están descritos en el capítulo 8.

Otro proyecto en el que participó la UVA, a través del grupo de investigación TERMOCAL, fue el proyecto "*Characterization of non-conventional energy gases*", el cual se ejecutó de junio de 2010 a mayo de 2013. En él se movilizó la infraestructura de metrología necesaria para analizar la "intercambiabilidad" de los combustibles gaseosos de origen fósil tradicionales por combustibles gaseosos no-convencionales en las redes de gas de la UE y su impacto en el funcionamiento de los equipos e instalaciones, puesto que éstos están diseñados para la operación con flujos relativamente uniformes de gas natural de alto contenido en metano. A través de la caracterización termodinámica de estos nuevos combustibles gaseosos no-convencionales se establecieron unas bases de medición para proveer a comerciantes y distribuidores de gas con métodos de trazabilidad para analizar la composición, el poder calorífico y los niveles de humedad de estos nuevos combustibles no-convencionales. La participación de la UVA y el Grupo de Investigación TERMOCAL en este proyecto fue a través de la colaboración con el Centro Español de Metrología (CEM). La caracterización termodinámica de la mezcla sintética de CMM (*coal mine methane*) descrita en el capítulo 7 se realizó en el marco de este proyecto. Previamente, M.E. Mondéjar llevó a cabo medidas de densidad de diversas mezclas binarias [30][31][32][33].

En lo que respecta al trabajo realizado en esta tesis, la caracterización termodinámica de combustibles alternativos a través de medidas de la densidad, cabe señalar que habitualmente la determinación a nivel industrial (en línea) de los parámetros físicos de los gases energéticos, como el poder calorífico o el índice de Wobbe, se realiza con instrumentos y ecuaciones desarrollados específicamente para la medida de gas natural, no de biogás u otros combustibles no-convencionales. Además, estos instrumentos tienen elevados costes de instalación y operación y, por tanto, no están adecuados para su uso en la producción de combustibles alternativos, que suele ser a pequeña escala. Por ello, conocer con detalle el comportamiento termodinámico de las mezclas de gas natural y

combustibles alternativos a través de la precisa estimación de sus propiedades supondrá un gran avance para la introducción de estos combustibles alternativos.

Para ello, en primera instancia es imprescindible conocer y cuantificar las desviaciones registradas, para estos gases verdes, entre las propiedades experimentales y las estimadas con las ecuaciones de estado actuales empleadas en el cálculo de propiedades del gas natural. Posteriormente, y a partir de estos resultados, podrán establecerse nuevas correlaciones para el perfeccionamiento de las ecuaciones de estado o desarrollar otras nuevas adecuadas a mezclas de gas natural y combustibles alternativos, mezclas que sin duda formarán parte del mix energético del futuro.

2.6. REFERENCIAS

- [1] European Comission, "EU Energy. Statistical Pocketbook," 2014.
- [2] "DIRECTIVE 2009/28/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC." [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32009L0028>. [Accessed: 04-Mar-2015].
- [3] European Climate Foundation, "Roadmap 2050," 2010. [Online]. Available: <http://www.roadmap2050.eu/>. [Accessed: 04-Mar-2015].
- [4] I. Pearson, P. Zeniewsk, F. Gracceva, P. Zastera, C. McGlade, S. Sorrell, J. Speirs, and G. Thonhauser, "Unconventional Gas: Potential Energy Market Impacts in the European Union," 2012.
- [5] D. Creedy and H. Tilley, "Coalbed methane extraction and utilization," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part A J. Power Energy*, vol. 217, no. 1, pp. 19–25, Jan. 2003.
- [6] O. Boucher, P. Friedlingstein, B. Collins, and K. P. Shine, "The indirect global warming potential and global temperature change potential due to methane oxidation," *Environ. Res. Lett.*, vol. 4, no. 4, 2009.
- [7] U.S. Energy Information Administration (EIA), "Shale gas and tight oil are commercially produced in just four countries," 2015. [Online]. Available: <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=19991>. [Accessed: 05-Mar-2015].
- [8] European Commission, "Environmental Aspects on Unconventional Fossil Fuels (shale gas)," 2014.
- [9] IEA - International Energy Agency, "World Energy Outlook 2012," 2012.
- [10] Dirección General de Recursos Agrícolas y Ganaderos, "El sector del biogás agroindustrial en España," 2010.
- [11] J. Reina Hernandez, "Humedad y siloxanos en el biogás generado en vertederos y depuradoras," *Energy waste Technol.*, pp. 99–110, 2006.
- [12] Natural & bioGas Vehicle Association, "European NGV Statistics," 2014. [Online]. Available: <http://www.ngvaeurope.eu/european-ngv-statistics>. [Accessed: 10-Mar-2015].
- [13] European Biogas Association, "EBA Biogas Report 2014," 2014.
- [14] EurObserv'ER, "Biogas Barometer 2013," 2013.
- [15] "DIRECTIVE 2009/73/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 13 July 2009 concerning common rules for the internal market in natural gas and repealing Directive 2003/55/EC," 2009.

- [16] "M/475 Mandate to CEN for standards for biomethane for use in transport and injection in natural gas pipelines," 2010. [Online]. Available: http://ec.europa.eu/enterprise/standards_policy/mandates/database/index.cfm?function=search.detail&id=459. [Accessed: 10-Mar-2015].
- [17] IDAE - Instituto para la Diversificación y el Ahorro de Energía, "Plan de Energías Renovables 2011-2020," 2011.
- [18] K. E. Starling and J. L. Savidge, "Compressibility factors of natural gas and other related hydrocarbon gases - AGA Transmission Measurement Committee Report 8," 1992.
- [19] "ISO 20765-1. Natural gas -Calculation of thermodynamic properties- Part 1: Gas phase properties for transmission and distribution applications," Geneva, 2005.
- [20] M. Jaeschke, A. Benito, A. Fredheim, J.-M. Henault, M. Sangalli, P. V Wesenbeeck, R. Klimeck, O. Kunz, R. Span, and W. Wagner, "GERG project: Wide-range reference equation of state for natural gases," in *International Gas Research Conference Proceedings*, 2001, p. 11.
- [21] O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner, and M. Jaeschke, "The GERG-2004 Wide-Range Reference Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures," *GERG Tech. Monogr. Fortschritt-Berichte VDI*, 2007.
- [22] O. Kunz and W. Wagner, "The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004," *J. Chem. Eng. Data*, 2012.
- [23] "ISO 20765-2 Natural gas -Calculation of thermodynamic properties -Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense fluid) for extended ranges of application," Geneva, 2015.
- [24] R. Klimeck, "Entwicklung einer Fundamentalgleichung für Erdgase für das Gas- und Flüssigkeitsgebiet sowie das Phasengleichgewicht.," Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum. Bochum, Germany, 2000.
- [25] R. Span and W. Wagner, "Equations of state for technical applications. I. Simultaneously optimized functional forms for nonpolar and polar fluids," *Int. J. Thermophys.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–39, 2003.
- [26] E. W. Lemmon and R. Span, "Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 51, no. 3, pp. 785–850, 2006.
- [27] R. Span, *Multiparameter Equations of state - An accurate Source of Thermodynamic Property Data*. Berlin: Springer, 2000.
- [28] J. H. Dymond and E. B. Smith, *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. A Critical Compilation*. 1980.
- [29] "JRP Summary Report for ENG54 Biogas 'Metrology for biogas.'" [Online]. Available: http://www.euramet.org/fileadmin/docs/EMRP/JRP/JRP_Summaries_2013/Energy_JRPs/ENG54_Publishable_JRP_Summary.pdf. [Accessed: 05-May-2014].

- [30] M. E. Mondéjar, C. R. Chamorro, and R. Span, "Contribution to the development and introduction of renewable gaseous fuels through the thermodynamic characterization of mixtures of their components by using an optimized single sinker densimeter with magnetic suspension coupling (Phd thesis)," Valladolid, 2012.
- [31] M. E. Mondéjar, M. A. Villamañán, R. Span, and C. R. Chamorro, "(p, ρ , T) behavior of two mixtures of carbon monoxide with nitrogen in the temperature range from (250 to 400) K and pressures up to 20 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 10, pp. 3933–3939, 2011.
- [32] M. E. Mondéjar, R. M. Villamañán, R. Span, and C. R. Chamorro, "Accurate (p, ρ , T) data for two new (carbon dioxide nitrogen) mixtures from (250 to 400) K at pressures up to 20MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 48, pp. 254–269, 2012.
- [33] M. E. Mondéjar, T. E. Fernández-Vicente, F. Haloua, and C. R. Chamorro, "Experimental Determination of (p , ρ , T) Data for Three Mixtures of Carbon Dioxide with Methane for the Thermodynamic Characterization of Nonconventional Energy Gases," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 9, pp. 2581–2588, Sep. 2012.

CAPÍTULO 3

El densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética

3.1.	Métodos de alta precisión para medida de la densidad de fluidos. Estado del arte .	51
3.2.	El densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética	57
3.3.	Descripción del densímetro y equipo utilizados.....	60
3.4.	Procedimiento de medida	76
3.5.	Automatización y programa de adquisición de datos	88
3.6.	Resultados de los ensayos con nitrógeno.....	94
3.7.	Mejoras realizadas en el equipo	95
3.8.	Referencias	97

3.1. MÉTODOS DE ALTA PRECISIÓN PARA MEDIDA DE LA DENSIDAD DE FLUIDOS. ESTADO DEL ARTE

La densidad ρ es una magnitud física referida a la cantidad de masa m en un determinado volumen V de una sustancia. Se expresa de forma general con la ecuación 3.1 y sus unidades en el Sistema Internacional (SI) son el kilogramo por metro cúbico ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Ec. 3.1}$$

El conocimiento de las propiedades termodinámicas de sustancias fluidas es imprescindible para el diseño y la implementación de procesos industriales. Estas propiedades se calculan a partir de las ecuaciones de estado, para cuyo desarrollo se necesita un gran número de datos experimentales. En este sentido, la densidad es una de las propiedades más importantes para el desarrollo de ecuaciones de estado de referencia, por lo que la obtención de datos de densidad mediante técnicas de alta precisión en amplios rangos de presión y temperatura es un aspecto fundamental. Por ello, no todos los métodos existentes para la determinación de la densidad en un fluido son apropiados para este fin. Los densímetros considerados adecuados para su utilización en el desarrollo de ecuaciones de estado deben tener las siguientes características [1]:

- La incertidumbre total del aparato en términos de densidad (incluyendo las incertidumbres en temperatura y presión) debe ser como máximo de unas pocas partes en 10^4 .
- Los densímetros deben poder operar en amplios rangos de presión y temperatura.

En principio solo ciertos densímetros de flotador cumplen simultáneamente estos criterios, sin embargo existen otras técnicas para medida de la densidad en fluidos. Las técnicas de medida de la densidad pueden agruparse siguiendo el esquema representado en la Figura 3.1, el cual identifica cinco grandes grupos [2]: cuerpos vibrantes, piezómetros, volumetría de fuelles, métodos isocóricos y densímetros de flotador.

Cuerpos vibrantes

Estos densímetros consisten básicamente en un sistema masa-resorte. La densidad del fluido que rodea o está dentro del cuerpo vibrante se relaciona con la frecuencia de resonancia del sistema. Estos densímetros se clasifican a su vez en:

Densímetros de cilindro hueco vibrante y horquillas vibrantes: Son equipos comerciales empleados habitualmente para medir la densidad de gases en las líneas de suministro de gas natural. Estos instrumentos se utilizan en rangos moderados de temperatura, (–10 y 80) °C y hasta 15 MPa. Su incertidumbre típica en densidad es de alrededor del 0.5 % para el gas natural y de hasta el 3 % para otros fluidos puros distintos al metano; aunque se han desarrollado correcciones que reducen estos valores hasta 0.1 % para otros gases puros y 0.05 % para gases naturales.

Densímetros de tubo vibrante: Este tipo de densímetros permite realizar medidas rápidas y precisas de la densidad de líquidos en amplios rangos de presión y temperatura. Son equipos comerciales con una resolución de hasta 10^{-3} kg·m⁻³. Sin embargo estos densímetros requieren de calibraciones con fluidos de referencia (agua y nitrógeno, habitualmente) y la precisión de la medida de la densidad está limitada por el procedimiento de calibración, el cual puede hacer que la incertidumbre de la medida sea del orden del 0.1 %.

Densímetros de hilo vibrante: El principio de medida de este tipo de densímetros relaciona la viscosidad o el empuje con la frecuencia de las oscilaciones transversales de un hilo tensado inmerso en el fluido. Su principal aplicación ha estado en la medida de la viscosidad y, aunque puede emplearse para medida de la densidad, su uso se restringe a líquidos, ya que el efecto en gases es demasiado pequeño para ser registrado con fiabilidad. Pueden cubrir grandes rangos de temperatura y soportan presiones de hasta 1 GPa. Su incertidumbre en densidad es aproximadamente del 0.1 %.

Piezómetros

Los métodos de determinación de la densidad mediante esta técnica se dividen en tres categorías:

Piezómetros de volumen constante: La densidad es calculada mediante gravimetría, determinando la masa del fluido dentro de la celda.

Piezómetros de volumen variable: En este tipo de equipos el cambio de volumen experimentado en la celda es determinado y relacionado con la presión.

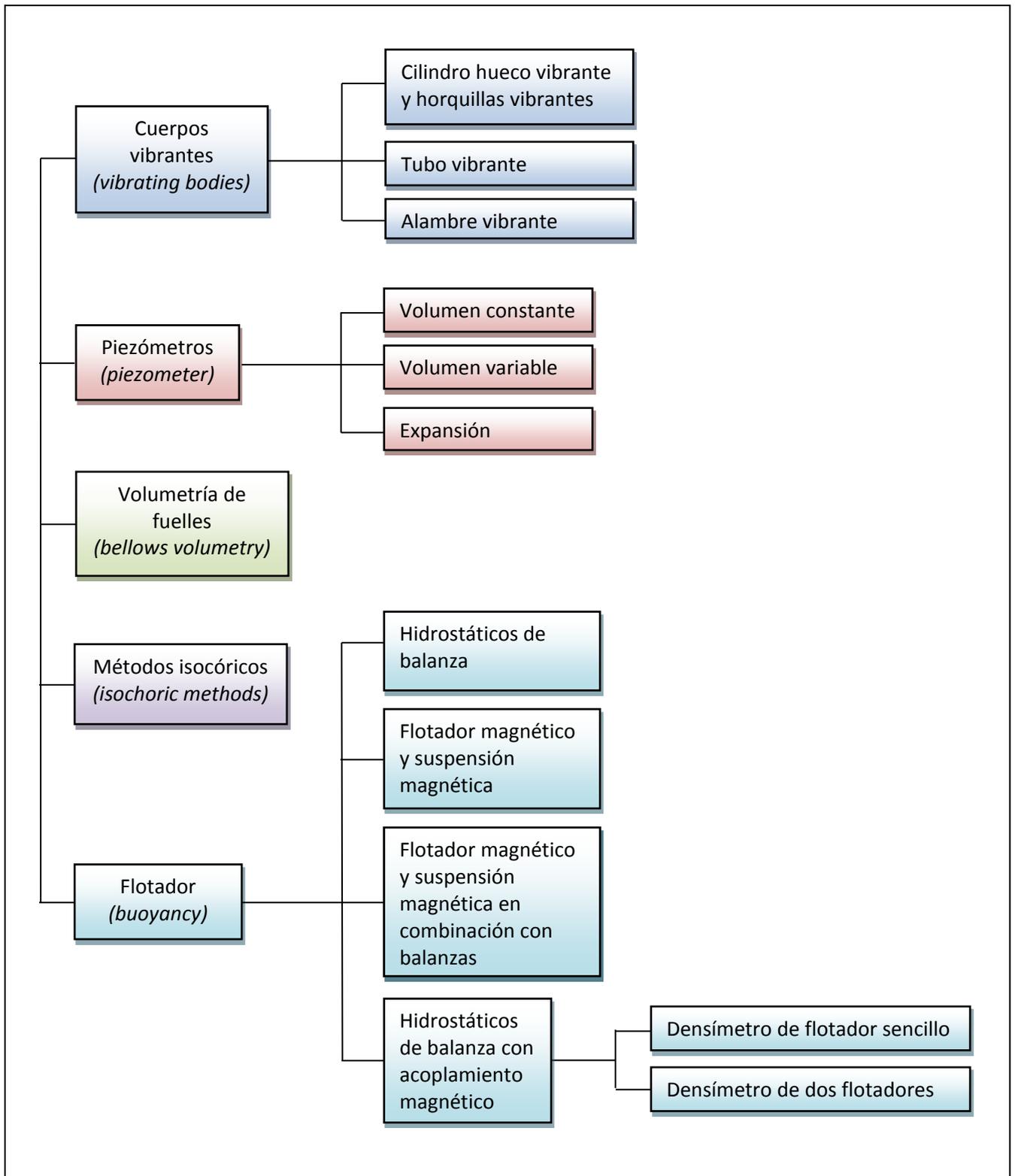


Figura 3.1. Esquema de métodos para determinación de la densidad en fluidos.

Piezómetros de expansión: En estos equipos la muestra es expandida de un volumen inicial a uno final y el ratio entre ambos volúmenes se relaciona con las densidades antes y después de la expansión.

Volumetría de fuelles

Estos densímetros son un tipo de piezómetro donde el fluido, para ser comprimido, es introducido en una celda con un fuelle flexible. El desplazamiento lineal sufrido por el fuelle debido al cambio de presión es medido y relacionado con la compresión del fluido. Existen varios tipos de densímetros basados en esta técnica que operan en distintos rangos de temperatura y presión, pero todos ellos están orientados a su uso con líquidos únicamente.

Métodos isocóricos

En este tipo de densímetros una determinada cantidad de fluido es comprimida con ayuda de un compresor en el interior de un recipiente de volumen conocido inmerso en un baño termostático cuya temperatura está controlada con gran precisión. La densidad del fluido es determinada relacionando el volumen de la celda de medida con la cantidad de fluido en unas condiciones de presión y temperatura. Existen diferentes variantes de este método en función de la técnica empleada para determinar la cantidad de fluido en el interior de la celda de medida. Debido a la facilidad para automatizar el proceso y la ausencia de contacto con el fluido, los métodos isocóricos tienen gran aplicación del con fluidos tóxicos o peligrosos. La incertidumbre en densidad está alrededor del 0.1 %.

Densímetros de flotador

Este tipo de densímetros están basados en el principio de Arquímedes y relacionan la fuerza de empuje experimentada por un flotador inmerso en el fluido con la densidad de este fluido. Los densímetros de flotador se dividen a su vez en cuatro grupos, con distintos sistemas de medida y diferentes incertidumbres y rangos de operación.

Densímetros hidrostáticos de balanza: Estos densímetros son utilizados normalmente en medidas de la densidad de líquidos a presión ambiente y rangos de temperatura moderados. La incertidumbre total en densidad es cercana al 0.1 % El sistema de medida

consiste en una esfera o cilindro de cristal o metal (flotador) suspendido con un fino alambre de platino desde una balanza analítica comercial. El líquido cuya densidad se desea medir está en el interior de una celda termostatizada y el flotador se haya completamente inmerso en el fluido.

Densímetros de flotador magnético y suspensión magnética: Estos equipos son utilizados para medir la densidad de líquidos, principalmente con baja densidad, a presiones de hasta 5MPa (aunque se han registrado modificaciones que permiten alcanzar hasta 120 MPa con esta técnica) y temperaturas entre (90 y 300) K. Su incertidumbre es aproximadamente de 0.1 %. En este caso el flotador incorpora un imán y se mantiene en una posición estable gracias a un solenoide instalado debajo de la celda de medida que genera una fuerza magnética. Un dispositivo óptico controla que el flotador se mantenga en una posición fija de forma que la densidad del líquido puede ser determinada a partir de la masa y el volumen del flotador (previamente calibrado) y de la fuerza magnética requerida para mantener el flotador en su posición.

Densímetros de flotador magnético y suspensión magnética en combinación con balanzas: En estos equipos el empuje sobre el flotador no se calcula mediante un solenoide sino que es directamente pesado mediante una balanza conectada al flotador magnético mediante un delgado alambre. Una celda termostatizada contine el líquido cuya densidad se desea determinar y el flotador puede ser magnéticamente suspendido en el líquido por medio de un solenoide con núcleo de aire situado encima de la celda. Para determinar la densidad del líquido, se mide el cambio en el peso del flotador en el vacío y cuando está en suspensión magnética. Aunque hay varias modificaciones con este sistema de medida, de forma genérica se puede establecer que la incertidumbre en densidad es cercana al 0.1 % y, debido a que las celdas están fabricadas de cristal, la presión está limitada hasta 5 MPa.

Densímetros hidrostáticos de balanza con acoplamiento magnético: Los densímetros con acoplamiento magnético calculan igualmente el cambio de masa aparente experimentado por un flotador (*sinker*) no magnético inmerso en un fluido contenido en una celda termostatizada mediante una balanza, pero en este caso no existe ningún contacto entre la balanza y el flotador. La masa del flotador se transmite a la balanza mediante un sistema de acoplamiento suspendido (*suspension coupling system*). Esta metodología proporciona la mayor precisión de todos los equipos descritos, tiene aplicación para la determinación de la densidad tanto en líquidos como en gases y permite operar en un amplio rango de temperatura, presión y densidad. Por lo tanto, según las consideraciones definidas al inicio

de esta sección, este tipo de densímetros son los más adecuados para la determinación de datos experimentales de densidad para el análisis y desarrollo de ecuaciones de estado.

Los densímetros hidrostáticos de balanza con acoplamiento magnético (*hydrostatic balance densimeter with magnetic suspension coupling*) se diferencian en dos tipos atendiendo al número de flotadores empleados:

- Densímetro de dos flotadores.
- Densímetro de flotador sencillo.

El densímetro de dos flotadores fue desarrollado por Kleinrahm y Wagner [3][4] a principios de la década de 1980. El método de medida se basa en el principio de Arquímedes pero aplicado de una forma novedosa. El dispositivo consta de dos flotadores con la misma masa y mismo área superficial pero diferente volumen. Estos flotadores se colocan alternativamente en un soporte conectado a una balanza analítica comercial mediante un sistema de acoplamiento magnético en suspensión, de forma que permite determinar con gran precisión la diferencia entre la masa aparente de los dos flotadores Δm^* .

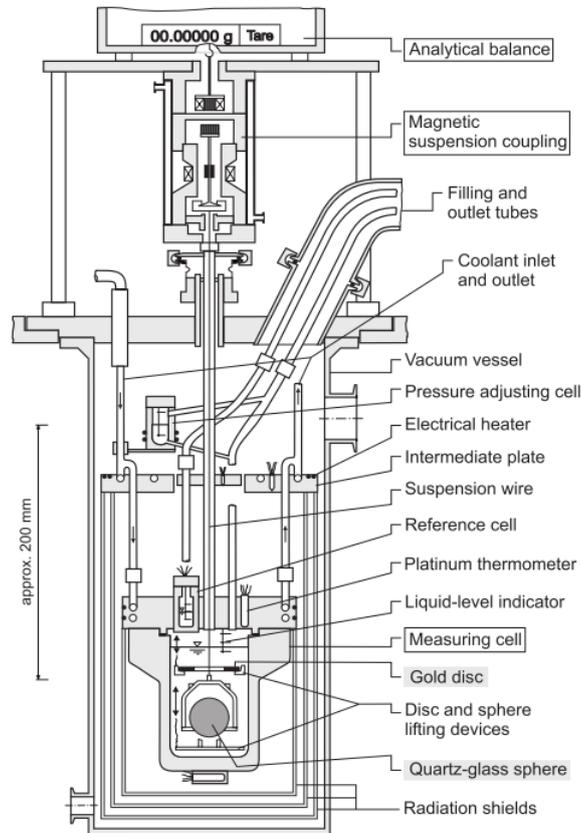


Figura 3.2. Diseño básico de un densímetro de dos flotadores [1].

El sistema de acoplamiento magnético, desarrollado por Gast [5] y mejorado para este fin por Lösch et al. [6], se compone de un electroimán ubicado en el gancho de pesaje inferior de la balanza analítica y un imán permanente conectado por un fino alambre al soporte sobre el que se colocan los flotadores. El imán permanente se coloca en una carcasa independiente de la celda presurizada, manteniéndose ambos separados. La distancia entre los dos imanes se controla mediante la potencia suministrada al electroimán y un sensor de posición. La densidad del fluido se calcula mediante la ecuación 3.2.

$$\rho = \frac{\Delta m^* - \Delta m_{VAC}}{V_S - V_D} \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde $\Delta m^* = (m_D^* - m_S^*)$ es la diferencia de masa aparente de los dos flotadores con la celda presurizada, $\Delta m_{VAC} = (m_D - m_S)$ corresponde a la pequeña diferencia de masa de los dos flotadores en la celda evacuada, y V_S y V_D son los volúmenes de ambos flotadores. Este sistema de dos flotadores permite compensar los efectos secundarios que normalmente reducen la precisión de las medidas de densidad, como la tensión superficial, los efectos de adsorción, efectos debidos al empuje del fluido sobre los soportes, etc. Además es capaz de operar en muy amplios rangos de temperatura y presión con incertidumbres de unas pocas partes en 10^5 .

El sistema de intercambio de flotadores del densímetro de dos flotadores es un necesario aunque muy sofisticado elemento que hace extremadamente complejo el diseño de este tipo de densímetros. La característica principal del método de dos flotadores es que proporciona una alta precisión en un amplio rango de densidad, incluyendo bajas densidades de gases, lo cual no tiene en muchos casos una importancia relevante. Para simplificar el proceso de medida a densidades medias y altas, a principios de la década de 1990 se desarrolló el densímetro de flotador sencillo con acoplamiento magnético. Este dispositivo ha sido el equipo utilizado en el desarrollo de la presente tesis doctoral, por lo que se describe con detalle en el siguiente sección.

3.2. EL DENSÍMETRO DE FLOTADOR SENCILLO CON SISTEMA DE ACOPLAMIENTO DE SUSPENSIÓN MAGNÉTICA

A principios de la década de 1990, Brachthäuser et al. [7] desarrollaron el primer densímetro de flotador sencillo, descrito en 1995 por Wagner et al. [8]. Al carecer del

sistema de intercambio de flotadores descrito en el densímetro de dos flotadores, el diseño y el proceso de medida son menos complejos; sin embargo, no es posible compensar ciertos efectos secundarios como en el caso del densímetro de dos flotadores, por lo que la incertidumbre en densidad del equipo es mayor. Para reducir las incertidumbres en temperatura, densidad y presión, el diseño original del densímetro de flotador sencillo fue mejorado posteriormente por Klimerck et al. [9]. Estas mejoras incluyeron un sistema termostático de dos etapas que incrementó la estabilidad y uniformidad de la celda de medida.

Al igual que el densímetro de dos flotadores, el método de medida se basa en el principio de Arquímedes, que consiste en medir la fuerza de empuje que experimenta un cuerpo (flotador) inmerso en el fluido. La fuerza de empuje es proporcional a la densidad del fluido y al volumen del flotador, por lo que conociendo el volumen del flotador se puede determinar la densidad del fluido mediante la ecuación 3.3.

$$\rho(T, p) = \frac{B}{g \cdot V_s(T, p)} = \frac{m_{s0} - m_{sf}}{V_s(T, p)} \quad \text{Ec. 3.3}$$

donde $\rho(T, p)$ es la densidad del fluido en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ como función de su presión y temperatura; B es la fuerza de empuje expresada en N; g es la constante de aceleración de la gravedad en $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$; $V_s(T, p)$ es el volumen del flotador en m^3 como función de la temperatura y la presión del fluido. La fuerza de empuje se determina midiendo la diferencia entre la masa real del flotador en el vacío m_{s0} y la masa aparente de éste cuando está inmerso en el fluido m_{sf} , expresada en kg.

El densímetro de flotador sencillo se utiliza actualmente en varios institutos de investigación internacionales tanto públicos como privados para medidas de densidad de gran precisión. En la industria gasista se emplea, por ejemplo, para la calibración de transductores de densidad, utilizados para realizar medidas de densidad en las redes de gas natural. En el ámbito de la investigación, diferentes laboratorios cuentan con densímetros de flotador sencillo en sus instalaciones [2]. En la *Ruhr-Universität Bochum* en Alemania disponen de dos densímetros de flotador sencillo con distintos rangos de operación. El primero de ellos opera en un rango de temperaturas de (233 a 523) K y hasta 30 MPa de presión. El segundo lo emplean para realizar medidas de densidad en muestras de gas natural licuado (LNG) y opera en el rango de temperaturas de (90 a 290) K y hasta

12 MPa de presión. Su incertidumbre es menor del 0.015 %. En el *Physikalisch-Tesnische Bundesanstalt (PTB)* de Alemania realizan con dos densímetros de flotador sencillo investigaciones relacionadas con los equilibrios líquido-vapor de fluidos puros y mezclas. La incertidumbre de las medidas es del 0.10 % para densidades de vapor-saturado y del 0.02 % para densidades de líquido saturado.

Tabla 3.1. Relación de densímetros de flotador sencillo empleados en investigación.

Centro de investigación	Ciudad, país	Rango de operación		$10^2 U(\rho)$ ($k = 2$)
		T/K	p /MPa	
Ruhr-Universität Bochum [8]	Bochum, Germany	233 - 523	30	$2 \cdot 10^{-4} \cdot \rho$
Ruhr-Universität Bochum [10]	Bochum, Germany	90 - 290	12	0.015
Physikalisch-Tesnische Bundesanstalt (PTB) [11]	Braunschweig, Germany	233 - 523	30	0.02 - 0.10
Texas A&M University [12]	College Station, EEUU	200 - 530	200	0.05 - 0.10
Keio University [13]	Yokohama, Japan	223 - 423	15	0.03
National Metrology Institute of Japan (NMIJ) [14]	Tsukuba, Japan	253 - 473	20	0.001
Chinese Academy of Sciences [15]	Beijing, China	210 - 300	6	0.01 - 0.08
Tsinghua University [16]	Beijing, China	273 - 423	35	0.033
National Engineering Laboratory (NEL) [17]	Glasgow, Scotland	233 - 423	30	0.015
Universität für Bodenkultur [1]	Vienna, Austria	-	-	-
Universidad de Valladolid [18]	Valladolid, Spain	233 - 523	20	0.025

El densímetro de la *Texas A&M University* está diseñado especialmente para alcanzar presiones de hasta 200 MPa y temperaturas de (200 a 530) K. Se utiliza para medir las densidades de los componentes del gas natural y sus mezclas. La incertidumbre en densidad está entre el (0.05 y el 0.10) %. Un aparato similar formado por dos versiones compactas del densímetro de flotador sencillo se utiliza en la *Keio University* en Yokohama, Japón. Opera en el rango de temperaturas de (223 a 423) K, presiones hasta 15 MPa y densidades de hasta $2000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Su incertidumbre en densidad es del 0.03 %. El *National Metrology Institute of Japan (NMIJ)* en Tsukuba, Japón, realiza medidas de densidad de líquidos de referencia (nonano, tridecano, agua, tetracloroetileno, etc.) que son utilizados como estándares de densidad para la posterior calibración de otro tipo de densímetros. El

densímetro tiene rango de operación de temperatura entre (253 a 473) K y hasta 20 MPa de presión con incertidumbres de unas pocas partes por millón. También desde la *Chinese Academy of Sciences* de Pekín, China, se han publicado trabajos con un densímetro de flotador sencillo. En este caso el rango de temperatura es de (210 a 300) K y presiones hasta 6 MPa. La *Tsinghua University*, también en Pekín, ha reportado mediciones con un densímetro de flotador sencillo en el rango de temperaturas de (273 a 473) K y presiones hasta 35 MPa con incertidumbres inferiores a 0.033 %. En el *National Engineering Laboratory (NEL)* de Glasgow disponen de un densímetro de flotador especialmente diseñado especialmente para realizar medidas de densidad en líquidos en el rango de temperatura de (233 a 423) K y presiones hasta 30 MPa; la incertidumbre total en densidad es de 0.015 %. La *Universität für Bodenkultur* en Viena, Austria, emplea su densímetro en el estudio de refrigerantes y mezclas de los componentes del gas natural. Por último, la Universidad de Valladolid posee un densímetro de flotador sencillo cuyas características son descritas con detalle en la siguiente sección.

3.3. DESCRIPCIÓN DEL DENSÍMETRO Y EQUIPO UTILIZADOS

El densímetro de flotador sencillo está ubicado en el laboratorio TERMOCAL, en el sótano de la Escuela de Ingenierías Industriales de la Universidad de Valladolid, en una habitación de 18 m² separada del resto del laboratorio. La sala se encuentra a presión atmosférica y mediante un sistema de climatización se mantiene la temperatura constante de (23 ± 2) °C, ya que ésta puede afectar al funcionamiento de los transductores de presión. Debido a esto, la temperatura de la habitación también es registrada durante el proceso de medida. En la sala se encuentran todos los elementos del densímetro, así como los elementos de control y el ordenador desde el que se controla el proceso y se registran los datos obtenidos. De la misma forma existe un sistema de extracción continua de aire para que en caso de fugas no se produzca en el laboratorio una concentración peligrosa de gases nocivos o inflamables, puesto que es habitual trabajar con mezclas de hidrocarburos y/o altos contenidos de dióxido y monóxido de carbono.

La parte central del densímetro de flotador sencillo utilizado en este trabajo fue fabricado por la empresa alemana '*Ruotherm Präzisionsmesstechnik GmbH*' y adquirido por la Universidad de Valladolid en 1996. Es una versión compacta del densímetro de flotador sencillo original y se emplea en la determinación de la densidad de fluidos puros y mezclas binarias y multicomponente en fase gaseosa. Según las características técnicas del

fabricante, opera en el rango de temperatura de (233 a 533) K y presiones de hasta 20 MPa. El equipo se completó con los sistemas de control y medida de temperatura y presión. La puesta en marcha y las pruebas iniciales fueron realizadas por Chamorro et al. [18] y posteriormente Mondéjar [19] realizó importantes modificaciones para mejorar la incertidumbre de medida de las tres magnitudes implicadas en el proceso: temperatura, presión y densidad.

El densímetro está formado por la celda de medida, una microbalanza analítica de precisión, el dispositivo de intercambio de masas, el sistema de acoplamiento de suspensión magnética, un sistema de control y medida de la temperatura, un sistema para el control de los procesos de llenado y vaciado de la celda y medida de la presión y un sistema de vacío. Como líquido termostático se utiliza un aceite especial de transferencia de calor que es previamente termostatizado en un baño termostático comercial.

La celda de medida

La celda de medida está dividida a su vez en dos espacios aislados entre sí: la carcasa de acoplamiento (superior) y la celda de medida propiamente dicha (inferior). La carcasa de acoplamiento aloja un electroimán físicamente conectado al gancho de la balanza mediante una fina varilla metálica. Por su parte, la celda de medida, situada debajo, contiene el flotador y un imán permanente del sistema de acoplamiento magnético, el cual está a su vez conectado al soporte del flotador. La celda está fabricada de una aleación de cobre, cromo y zirconio (CuCrZr) con la cual presenta un comportamiento magnético casi nulo y una alta resistencia mecánica. La celda de medida está aislada del exterior mediante una espuma de silicona de $250 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ de densidad para un rango de trabajo de (213 a 473) K y una cubierta de polietileno (Armaflex) apropiada para temperaturas entre (203 y 383) K. El fluido que se desea medir se introduce y se evacúa de la celda mediante dos conducciones.

La Figura 3.3 representa un esquema del densímetro de flotador sencillo empleado para este trabajo y los principales elementos del densímetro de flotador sencillo, que serán descritos en las siguientes secciones.

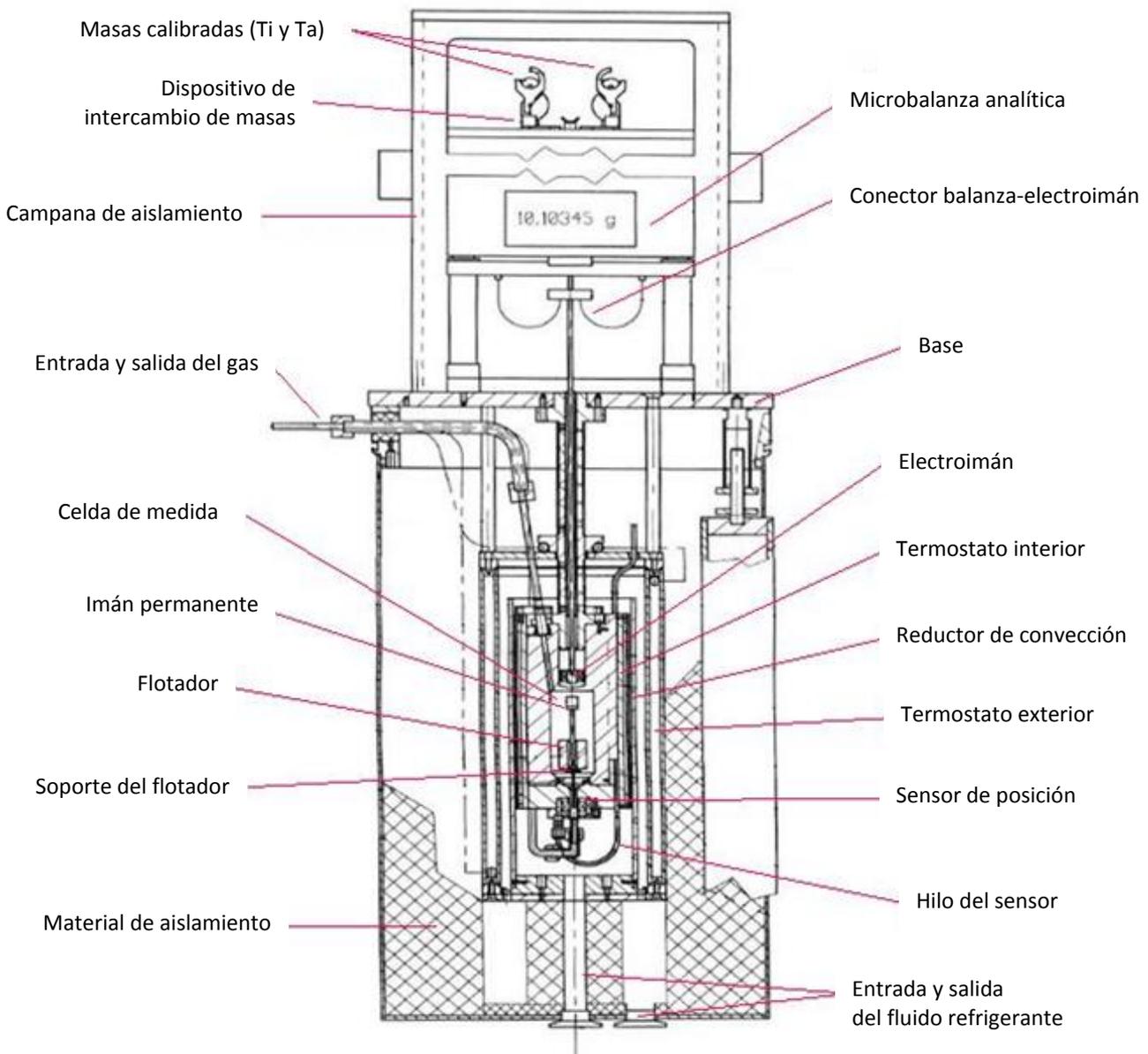


Figura 3.3. Esquema del densímetro de flotador sencillo.

Microbalanza analítica de precisión

Las medidas de la masa aparente del flotador se llevan a cabo con una microbalanza analítica de precisión (Mettler Toledo AT261 DeltaRange). Las especificaciones técnicas de la balanza suministradas por el fabricante están detalladas en la Tabla 3.2. La balanza está instalada físicamente en el interior de una campana de aislamiento en la parte superior de la celda de medida. La microbalanza se encuentra situada sobre una sólida estructura de aluminio diseñada especialmente para tal fin, que además es posible regular en altura e

inclinación, para garantizar la horizontalidad de la balanza. La Figura 3.4 muestra la microbalanza y el soporte que la sostiene.

Tabla 3.2. Especificaciones técnicas de la microbalanza Mettler Toledo AT261 DeltaRange.

Característica	Valor
Resolución	0.01 mg
Máxima capacidad	205 g
Repetibilidad	0.015 mg
Linealidad	± 0.08 mg
Linealidad por debajo de 10g	± 0.03 mg
Tiempo de estabilización	8 - 12 segundos
Deriva con la temperatura	± 1.5 ppm/ $^{\circ}$ C

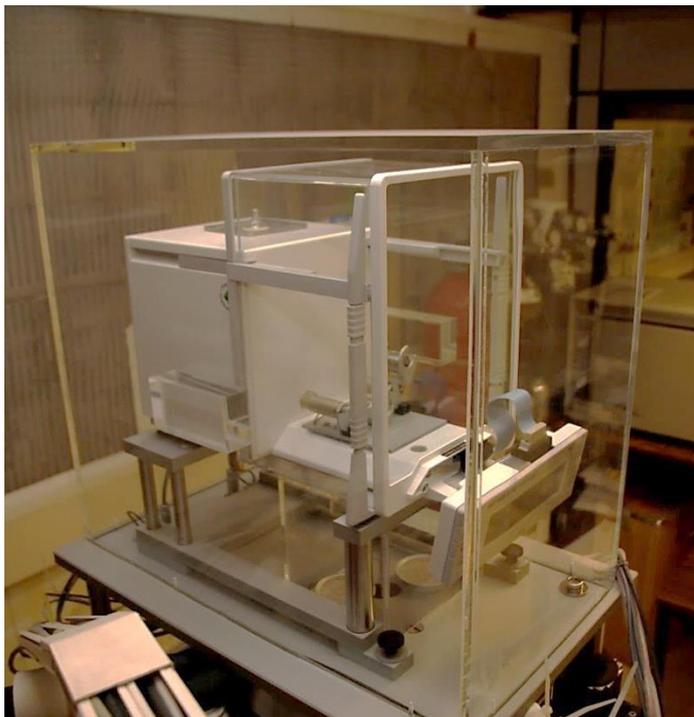


Figura 3.4. Microbalanza Mettler Toledo AT261 DeltaRange en el interior de la campana de aislamiento y soporte regulable que la sostiene sobre la celda de medida.

La medida de la masa aparente del flotador con la microbalanza de precisión se lleva a cabo a través de un sistema de acoplamiento de suspensión magnética entre el enganche

inferior de la balanza y el flotador en el interior de la celda de medida, de forma que no existe contacto físico entre ambos. Esto permite operar a presiones y temperaturas extremas en el interior de la celda sin que se vea afectado el funcionamiento de la balanza y proporcionando una alta precisión en las medidas. Aunque puede operar de modo manual, con el fin de automatizar el proceso, la balanza está conectada a un ordenador mediante un bus de datos, lo que permite trabajar completamente desde el programa de control y adquisición de datos, registrando en éste todas las medidas realizadas. Las particularidades y el funcionamiento del sistema de acoplamiento magnético, así como la automatización del proceso y el programa de adquisición de datos serán explicados con detalle más adelante en este capítulo.

Dispositivo de intercambio de masas

La calibración de la balanza se realiza in situ de forma automática mediante un dispositivo de intercambio de masas previamente calibradas según las directrices para la calibración de instrumentos no automáticos de medida de masa desarrollados por Euramet [20]. No obstante, en lugar de las masas internas de la propia balanza se utilizan unas masas externas calibradas de tántalo y titanio.

Las masas están fabricadas de tántalo ($\rho \approx 16670 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) y titanio ($\rho \approx 4507 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) y ambas tienen un volumen de aproximadamente 4.9 cm^3 ($V_{Ta} \approx V_{Ti} \approx 4.9 \text{ cm}^3$). Para que la balanza opere con mayor precisión en el rango justificado anteriormente es necesario que la diferencia de peso entre ambas sea próxima a la masa del flotador ($m_s \approx 60 \text{ g}$). Las masas fueron suministradas por la empresa diseñadora del densímetro, *Rubotherm*, y tanto su masa como su volumen fueron calibrados en el Laboratorio de Masa del Centro Español de Metrología (CEM). La calibración de las masas se realizó utilizando un comparador de masas con masas estándares *Type MP5* en una sala con control de temperatura, presión y humedad. El volumen fue calibrado mediante un comparador de volumen con estándares de volumen *Type MP14* y *MP12*. Los resultados de esta calibración se detalla en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Especificaciones técnicas de la microbalanza Mettler Toledo AT261 DeltaRange.

Magnitud	Masa de tántalo	Masa de titanio
Masa real	82 g + 88.343 mg ± 0.100 mg	22 g + 399.677 mg ± 0.070 mg
Masa convencional	82 g + 94.748 mg ± 0.100 mg	22 g + 397.072 mg ± 0.070 mg
Volumen (cm^3)	4.9240 ± 0.0007	4.9706 ± 0.0007
Densidad ($kg \cdot m^{-3}$)	16670.9 ± 2.5	4506.5 ± 0.6

El dispositivo de intercambio de masas puede operarse manualmente de control mediante el controlador suministrado por *Rubotherm* e ilustrado en la Figura 3.5 o desde el ordenador.



Figura 3.5. Controlador del dispositivo de intercambio de masas

A través de las masas calibradas y el dispositivo de intercambio de masas se puede realizar una calibración de la balanza no afectada por el empuje del aire sobre las masas de calibración. Mediante esta calibración se calcula el factor de calibración (CF) para determinar un valor válido de la masa aparente del flotador a partir del dato registrado por la balanza. La determinación del factor de calibración se lleva a cabo comparando la diferencia de peso de las dos masas medido en la balanza ($W_{Ta} - W_{Ti}$) con la diferencia de peso extraída de los certificados de calibración de ambas masas ($m_{Ta} - m_{Ti}$). El factor de calibración puede calcularse, por tanto, a partir de la ecuación 3.4.

$$CF = \frac{m_{Ta} - m_{Ti}}{W_{Ta} - W_{Ti}} \quad \text{Ec. 3.4.}$$

El valor final de la masa aparente del flotador utilizado para la determinación de la densidad del fluido se corrige con el factor de calibración mediante la ecuación 3.5.

$$m = CF \cdot m_{med} \quad \text{Ec. 3.5.}$$

La justificación del uso de este dispositivo de intercambio de masas es que cualquier balanza electrónica presenta, independientemente de su calidad, el denominado “efecto de no-linealidad” debido al carácter no ideal de las balanzas. Este efecto, representado en la Figura 3.6, indica que existe una desviación entre el peso real cargado en la balanza y el resultado indicado en la balanza, incluso cuando la balanza ha sido calibrada en varios puntos de calibración en todo su rango de operación.

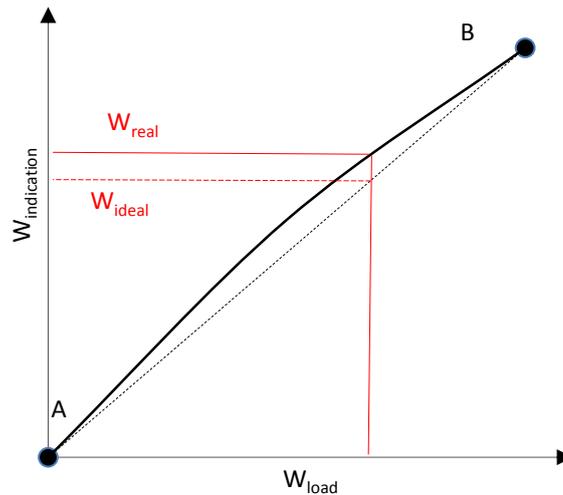


Figura 3.6. Efecto de no-linealidad en una balanza entre dos puntos calibrados (A y B). W_{load} se refiere al peso cargado y $W_{\text{indication}}$ indica la lectura de la balanza.

De esta forma, si una balanza ha sido calibrada para los puntos A y B, al realizar una medida entre estos dos puntos calibrados, el resultado indicado en la balanza puede variar respecto al peso real de la carga. Sin embargo, si el peso de la carga es cercano a alguno de los puntos para los que se ha calibrado la balanza, la diferencia entre la indicación de la balanza y el valor real de la carga será prácticamente imperceptible. Como las masas utilizadas para calibrar una balanza siempre están afectadas por una incertidumbre, puede producirse una distorsión entre el valor real de las cargas y el establecido para la balanza en la calibración. Por ello, el rango de trabajo más recomendable para obtener medidas de alta precisión evitando el efecto de no-linealidad es operar lo más cerca posible del ‘cero’.

El sistema de intercambio de masas permite que la balanza opere en un rango de peso muy pequeño, disminuyendo así los efectos debidos a la no-linealidad de las medidas y las desviaciones inducidas por la fuerza de empuje del aire al cargar la balanza hasta hacerlos despreciables. Además, como se puede observar en la tabla de especificaciones, la

linealidad por debajo de los 10 g es considerablemente menor que la linealidad total de la balanza, por lo que trabajar por debajo de este umbral mejora la precisión de las medidas.

La masa real del flotador situado en el interior de la celda de medida es aproximadamente de 60 g y las variaciones en la masa aparente experimentadas por éste debido a la fuerza de empuje producida por el fluido pueden ser de hasta 10 g para densidades del orden de $400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Por tanto, si se realiza la tara de la balanza con una masa con un peso similar al del flotador (60 g), las medidas de la masa del flotador siempre estarán entre el cero y la variación debido al empuje que se estima no es nunca superior a 10 g. De esta manera el efecto de no-linealidad será menor que si la balanza registrara masas entre (60 y 70) g. Sin embargo, para la introducción de esta masa calibrada de peso similar al del flotador debe tenerse también en cuenta la fuerza de empuje que ejerce el aire sobre esta masa al ser colocada en la balanza. La mejor alternativa para cancelar este efecto es utilizar no una, sino dos masas con el mismo volumen y una diferencia de masa entre ellas de aproximadamente 60 g, de forma que el efecto producido por el empuje del aire es el mismo para ambas masas y puede anularse. El sistema de intercambio de masas instalado sobre la balanza permite colocar sobre el plato de la balanza ambas masas alternativamente mediante dos pequeños motores electricos, tal y como muestra el detalle de la Figura 3.7.



Figura 3.7. Dispositivo de intercambio de masas calibradas

Sistema de acoplamiento de suspensión magnética

El principal componente del densímetro de flotador sencillo es el sistema de acoplamiento de suspensión magnética desarrollado por Lösch et al. [6], el cual transmite la fuerza de empuje que ejerce el fluido sobre el flotador en la celda de medida (presurizada y termostatzada) a la balanza de precisión a presión atmosférica sin que haya contacto entre ambos.

El acoplamiento magnético se lleva a cabo a través de dos dispositivos. Por un lado se encuentra el electroimán, colgado de un enganche situado en la parte inferior de la balanza y aislado en carcasa de acoplamiento, y por otra parte el imán permanente, ensamblado al soporte del flotador en el interior de la celda de medida. Gracias a este sistema no se produce contacto directo entre el flotador inmerso en el fluido y la balanza, permitiendo así determinar la densidad de fluidos en un amplio rango de temperatura y presión.

El sistema de acoplamiento de suspensión magnética puede ser controlado manualmente a través del controlador suministrado por *Rubotherm* para tal fin, el cual se muestra en la Figura 3.8 o automáticamente mediante el programa de control y adquisición de datos.



Figura 3.8. Controlador del sistema de acoplamiento de suspensión magnética.

Este sistema permite controlar la distancia entre el imán permanente y el electroimán, determinando así la posición del soporte del flotador y por tanto del flotador en sí mismo. Existen dos posiciones estables posibles en el sistema de acoplamiento de suspensión magnética, además de la posición resultante cuando el sistema se encuentra *apagado* (OFF). Estas son la *posición de tara* (TP) y la *posición de medida* (MP) tal y como ilustra la Figura 3.9. A continuación se explica cada una de ellas:

- **Apagado (OFF):** Cuando el sistema de acoplamiento magnético está apagado tanto el soporte del flotador como el flotador están apoyados en el fondo de la celda de medida.

- **Posición de tara (TP):** Al poner el sistema en funcionamiento el imán permanente es atraído por el electroimán y levita en el inferior de la celda de medida. La lectura de la balanza en este caso será la suma de las masas del electroimán, el enganche de éste con la balanza y el soporte del flotador.
- **Posición de medida (MP):** Con el sistema de acoplamiento magnético en funcionamiento en la posición de medida tanto el soporte del flotador como el flotador levitan juntos en el interior de la celda. De esta forma, la lectura de la balanza en esta posición es la suma del electroimán, el enganche de éste con la balanza, el soporte del flotador y el propio flotador, afectado o no por la fuerza de empuje ejercida por el fluido, en función de si la celda está llena o evacuada.

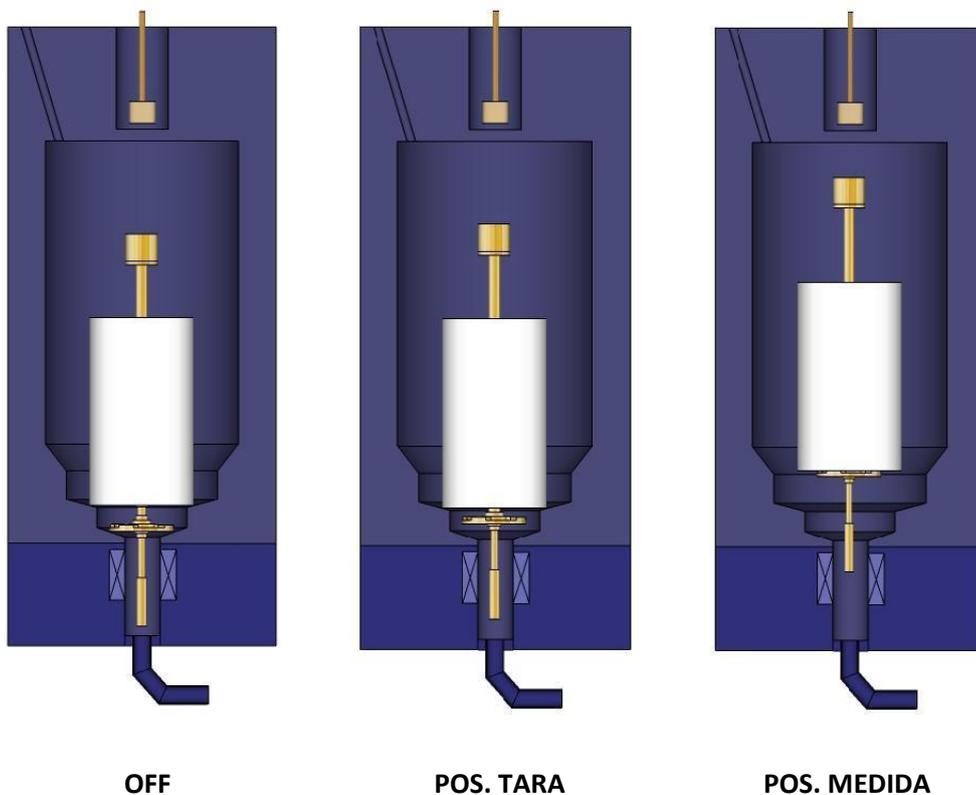


Figura 3.9. Posiciones del sistema de acoplamiento de suspensión magnética.

La combinación del sistema de acoplamiento magnético y la calibración automática de la microbalanza con el dispositivo de intercambio de masas determinan el procedimiento de medida de la masa del flotador, explicado en detalle en el apartado 3.4.

Sistema de control y medida de la temperatura

La celda de medida se encuentra termostaticada a través de dos sistemas termostáticos independientes: uno exterior, con el que se realiza un “ajuste grueso” de la temperatura, y otro interior directamente en contacto con la celda de medida, con el que se realiza el “ajuste fino”. La combinación de ambos sistemas permite alcanzar la temperatura deseada en la celda de medida minimizando los gradientes térmicos en la celda.

El sistema termostático exterior consiste en un cilindro de acero inoxidable con doble pared situado alrededor de la celda de medida por el que se recircula un aceite especial de transferencia de calor (*silicon oil Dow Corning 200 Fluid, viscosity 10 cst*). La temperatura del aceite está controlada mediante un criotermostato de circulación (Julabo FP50-HE) el cual actúa sobre un baño termostático (Julabo FP50). Según las características del fabricante, el rango de operación del equipo es de (-50 a 200) °C. A pesar de que las conducciones hasta el cilindro de doble pared están recubiertas de material aislante, la temperatura ambiente influye sobre el rendimiento del baño y la temperatura del fluido recirculado, por lo que la temperatura programada en cada isoterma se sitúa en un valor ligeramente superior o inferior (en función de si la temperatura requerida en la celda es mayor o menor que la temperatura ambiente). Estos valores se han establecido a partir de las experiencias realizadas a lo largo de los años de funcionamiento del densímetro. Entre el cilindro de doble pared y el sistema de calentamiento interior hay instalado un cilindro reductor de convección fabricado en cobre para asegurar que la transmisión de calor a la celda se lleve a cabo de forma homogénea. La Figura 3.10 muestra los elementos del sistema termostático exterior.



Figura 3.10. Cilindro de acero inoxidable de doble pared y criotermostato de circulación Julabo FP50-HE.

El sistema termostático interior consiste en una resistencia eléctrica insertada en un bloque de cobre de forma cilíndrica directamente en contacto con la celda de medida con la que se proporciona la potencia eléctrica adecuada a la temperatura requerida. La temperatura es controlada mediante un controlador electrónico (Julabo MC-E), el cual controla la potencia eléctrica suministrada a una resistencia que opera en función de las temperaturas registradas por tres sondas de temperatura PRT-100 (A1, A2 y S). La sonda "A2" es utilizada para el control de temperatura, "S" es una sonda de temperatura de seguridad y "A1" es una sonda de control secundaria, aunque no se utiliza para el control de la temperatura con la configuración actual del equipo. La Figura 3.11 muestra la disposición de las sondas de control de la temperatura en el sistema termostático interior, así como detalles del controlador electrónico y la resistencia eléctrica cilíndrica.

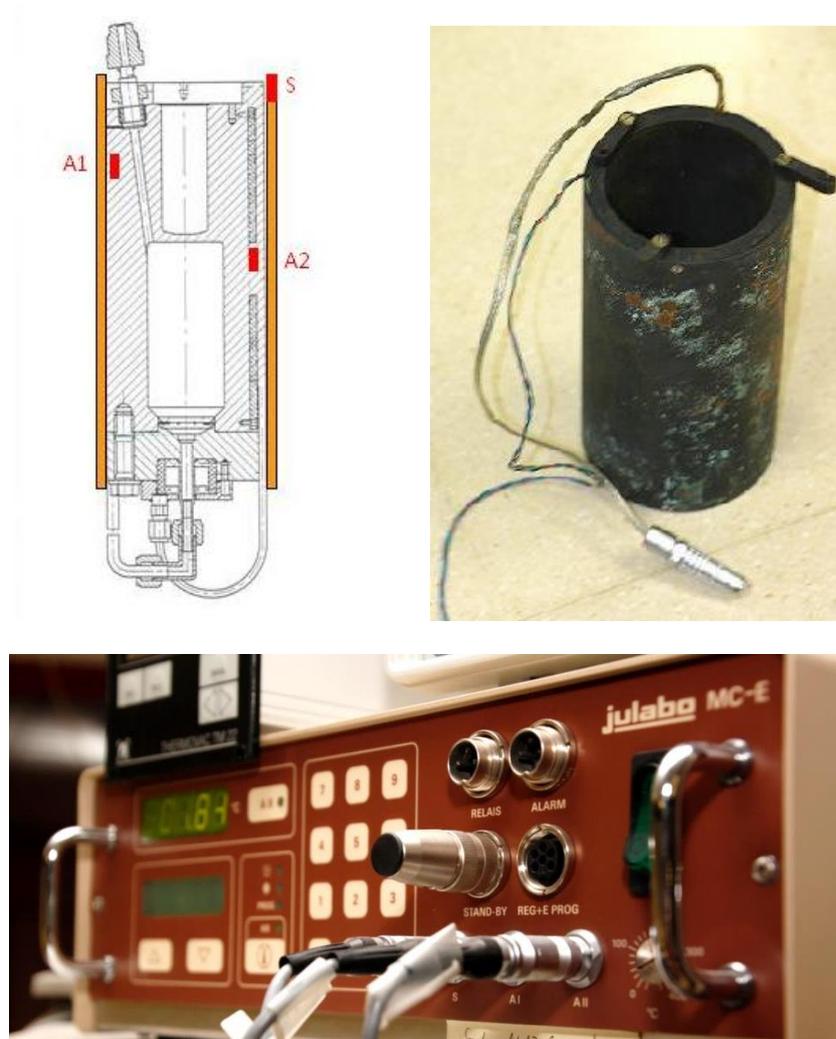


Figura 3.11. Esquema del sistema termostático interior con la localización de las sondas de medida de la temperatura en la celda de medida y la resistencia eléctrica. Controlador Julabo MC-E.

La temperatura en el interior de la celda de medida termostatzada se determina mediante dos sondas PRT-25 Minco S1059PJ5X6 (Minco 712 y Minco 713) colocadas una frente a la otra y a la mitad de la celda de medida según se ilustra en la Figura 3.12. Para determinar si existe gradiente vertical de temperaturas, a la altura de la carcasa de acoplamiento hay instalada otra sonda PRT-25 Rosemount. Las tres sondas se encuentran conectadas al puente comparador de resistencias AC (Automatic Systems Laboratory F700) a través de una caja de distribución multicanal (Automatic Systems Laboratory SB 148/01). Este puente mide el ratio de resistencia entre la sonda PRT-25 y un resistor externo estándar calibrado y termostatzado a 36°C (Tinsley 5685^a, 25Ω).

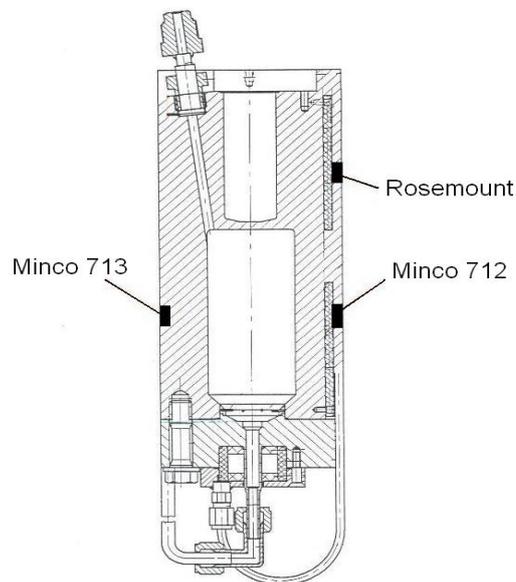


Figura 3.12. Localización de las sondas de medida PRT-25 de la temperatura en la celda de medida.

Las calibraciones de las sondas utilizadas se realizaron por el propio laboratorio TERMOCAL, acreditado por ENAC. Los ratios de resistencia registrados por estas sondas de temperatura se convierten en el valor de temperatura mediante la funciones de referencia definidas en la escala internacional de temperatura absoluta ITS90 [21] a partir de las constantes indicadas en el correspondiente certificado de calibración de cada una de las sondas, expresando finalmente la temperatura en Kelvin. La temperatura empleada finalmente para la determinación de la densidad del fluido en cada punto de medida es la media aritmética de los valores registrados con las sondas Minco 712 y Minco 713 en ese punto.

Sistema de llenado, vaciado, control y medida de la presión

La presión en el interior de la celda se determina mediante dos transductores de presión. Para presiones entre (2 y 20) MPa se utiliza un Paroscientific 43KR-HHT-101, mientras que para el rango de presiones de (0 a 2) MPa se utiliza un Paroscientific 2300A-101. Ambos transductores están conectados a dos *Digiquartz® intelligent displays* (730 y 735, respectivamente) representados en la Figura 3.13 y al sistema de llenado. El transductor de presión para (0 - 2) MPa está separado del resto de la red mediante una válvula de accionamiento manual para evitar sobrepresiones en el dispositivo.



Figura 3.13. Transductores de presión para medida de la presión en el rango (2 - 20) MPa (arriba) y (0 - 2) MPa (abajo).

Para establecer el valor final de la presión en el interior de la celda de medida, los valores registrados por ambos medidores de presión se corrigen mediante una función polinómica de grado cinco a partir de las constantes determinadas en el correspondiente certificado de calibración. Los medidores de presión fueron calibrados por el servicio de calibración de TERMOCAL.

El sistema de llenado y vaciado de la celda de medida y todos sus componentes se encuentra representado en la Figura 3.14.

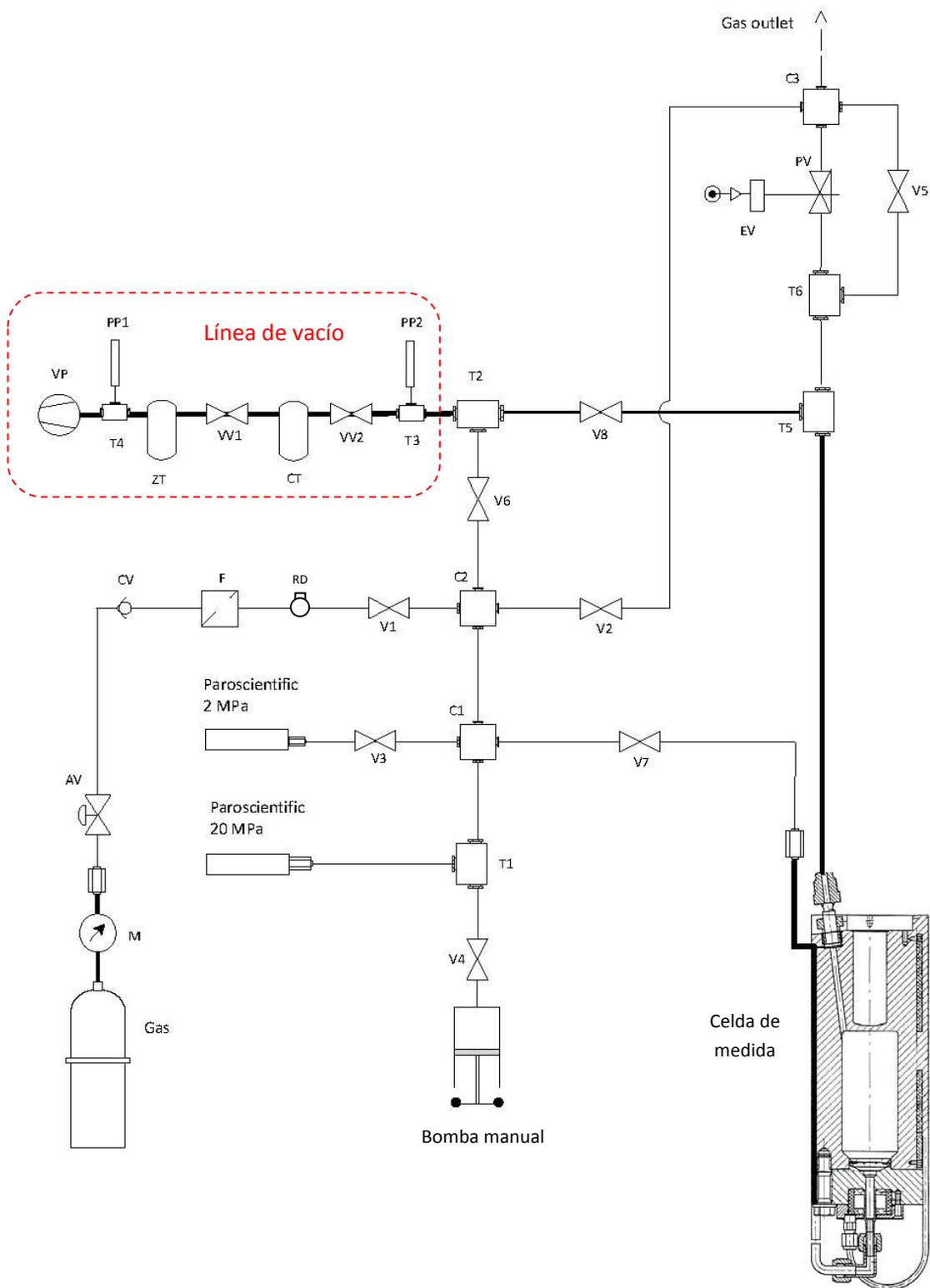


Figura 3.14. Diagrama del sistema de llenado y vaciado de la celda de medida del densímetro. V1-V8: válvulas de alta presión (20 MPa). EV: electroválvula. PV: válvula de pistón accionada con aire. C1-C3: conexiones cruzadas de alta presión. T1-T6: conexiones en "T" de alta presión. VP: bomba de vacío. M: manómetro. VV1-VV2: válvulas de la línea de vacío. ZT: trampa de zeolitas. CT: trampa criogénica. PP1-PP2: sondas de vacío. AV: manorreductor. F: filtro. RD: disco de ruptura. CV: dispositivo anti-retorno.

Las conducciones de la red están fabricadas en acero inoxidable. Las líneas conectadas de la celda de medida a la línea de vacío tienen un diámetro externo de 1/4". El cilindro que contiene el fluido de medida está conectado a la red mediante conducciones con un diámetro externo de 1/8". El resto de conducciones tiene un diámetro externo de 1/16". La red fue diseñada para operar a presiones de hasta 105 MPa. Todos los elementos fueron suministrados por HiP (*High Pressure Equipment Company*). La bomba manual empleada para incrementar la presión en la celda de medida (HiP Model 87-6-5; 5000 psi) está también fabricada en acero inoxidable.

Sistema de vacío

El sistema de vacío está conectado al sistema de llenado y vaciado a través de la válvula V6 y directamente a la celda de medida mediante la válvula V8, de forma que es posible evacuar las conducciones o la celda de medida de forma independiente. La Figura 3.15 ilustra los elementos del sistema de vacío.



Figura 3.15. Elementos del sistema de generación de vacío: trampa de zeolitas, trampa criogénica, vacuómetro y bomba de vacío.

El vacío en el interior de la celda se genera mediante una bomba de vacío con rotor de dos etapas (Leybold TRIVAC D8B), capaz de crear un vacío de 0.5 Pa. Previamente a la bomba de vacío hay instaladas dos trampas para prevenir la transmisión de impurezas y vapores perniciosos que puedan contaminar la celda de vacío o la bomba. La primera trampa consiste en una trampa de zeolitas (Leybold FA 2-4) que impide la migración de agua o moléculas de hidrocarburo desde la bomba de vacío a la celda de medida. La segunda trampa se trata de una trampa criogénica (Leybold TK 4-8) que protege la bomba de vapores dañinos. La trampa debe mantenerse llena de nitrógeno líquido durante el tiempo de funcionamiento de la bomba de vacío. Para medir la presión durante el proceso de generación de vacío en la celda de medida se utilizan dos sondas de vacío conectadas a un vacuómetro (Thermovac TM22) que trabaja en el rango de presiones de $5 \cdot 10^{-4}$ Pa hasta presión atmosférica.

3.4. PROCEDIMIENTO DE MEDIDA

El proceso de toma de datos se lleva a cabo registrando la densidad del fluido en isotermas a (250, 275, 300, 325, 350, 375 y 400) K, descendiendo la presión en pasos de 1 MPa desde 20 MPa hasta 1 MPa. Al final de cada isoterma se evacúa la celda de medida y se acciona el sistema de vacío para medir nuevamente la masa del flotador. En cada paso de presión se realizan 30 medidas (p, ρ, T) .

Llenado y presurización de la celda de medida

El llenado de la celda de medida se lleva a cabo manualmente a través del panel de válvulas representado en la Figura 3.14. El cilindro con el gas de medida se conecta a la red mediante una válvula que controla el flujo de gas en el proceso de llenado. Previamente, para presurizar la celda de medida hasta la presión inicial de 20 MPa debe tenerse en cuenta la presión a la que se suministra el cilindro con el gas. Si la presión es de 20 MPa o superior, el llenado de la celda de medida se realiza abriendo las válvulas V1 y V7 proporcionando un flujo de gas continuo y moderado hasta alcanzar los 20 MPa. Si la presión, por el contrario, es inferior a 20 MPa es necesario presurizar la celda de medida con la bomba manual. Para ello se deben llenar en primer lugar la celda de medida (V7) y la bomba manual (V4) con el gas a la presión suministrada. A continuación se cierra la válvula V1 y se presuriza la celda de medida a través de la bomba manual. Si la presión en el

interior de la celda de medida continúa siendo inferior a 20 MPa debe realizarse una nueva presurización manual. Para ello se impide la entrada de gas a la celda cerrando la válvula V7 y se abre la válvula V1, permitiendo la entrada de gas fresco a la red presurizada y la bomba manual a la presión suministrada. Seguidamente se cierra la válvula V1 y, con la bomba manual, se incrementa la presión hasta tener en la red el valor alcanzado en la celda de medida con la presurización anterior. En ese momento se abre de nuevo V7 y se continúa presurizando manualmente la celda de medida. Este proceso se repite hasta alcanzar en la celda el valor de presión requerido para comenzar las medidas de densidad.

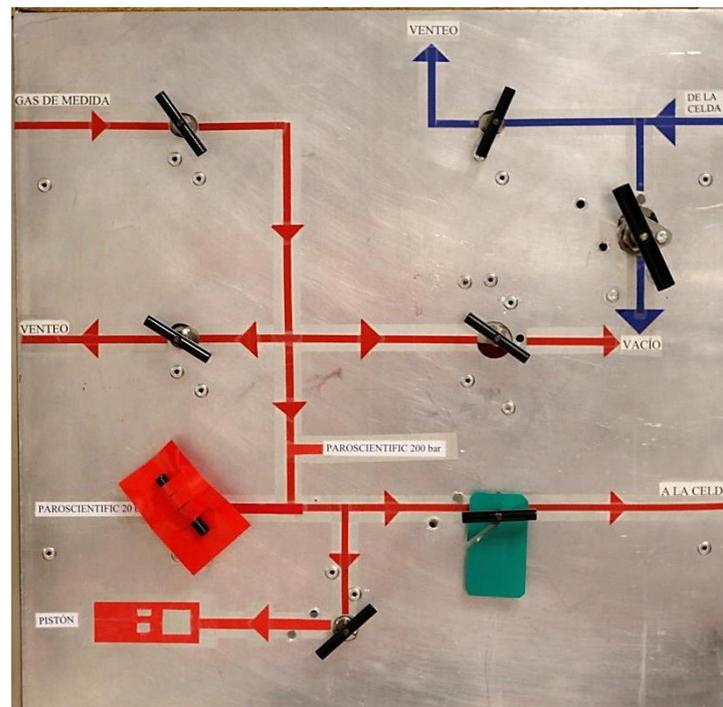


Figura 3.16. Detalle del panel de válvulas.

Si la presurización de la celda se lleva a cabo al mismo tiempo que el calentamiento de ésta, debe tenerse en cuenta el incremento de presión debido al aumento de temperatura en el interior de la celda, de forma que no se sobrepasen los 20 MPa de presión en el interior de la celda. No obstante, el sistema tiene dos mecanismos de evacuación automática si se supera la presión máxima de operación: uno mediante un disco de ruptura y otro mediante la válvula de pistón accionada por aire comprimido y controlada mediante el programa de adquisición de datos.

Disminución de la presión en la celda de medida

Durante el proceso de medida de la densidad en cada isoterma, la disminución de la presión de la celda puede llevarse a cabo de forma manual, mediante el accionamiento de la válvula de evacuación, o automáticamente, a través de una válvula neumática de evacuación. Ambos mecanismos son equivalentes. La evacuación manual permite también despresurizar la celda antes de las medidas de la masa del flotador en el vacío al final de cada isoterma. Puede llevarse a cabo a través de las válvulas V2 (desde la red presurizada) y/o V5 (directamente desde la celda de medida).

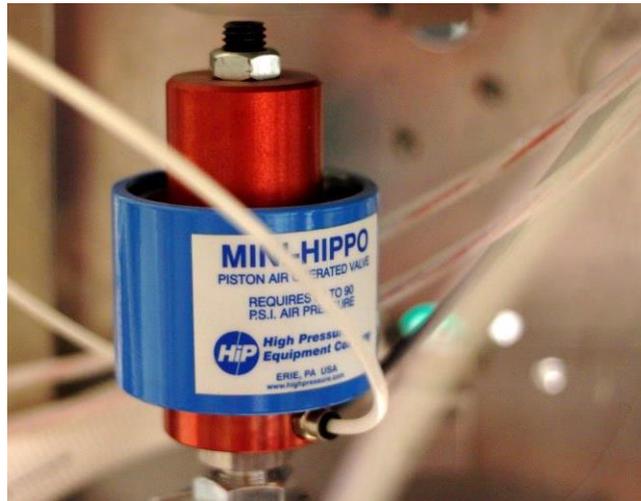


Figura 3.17. Válvula de pistón accionada por aire comprimido.

La disminución de la presión automática está diseñada para variar la presión en pasos de 1 MPa durante la medida de cada isoterma, de forma que el proceso de medida de la densidad se pueda llevar a cabo de forma automática. De la misma forma también se produce la evacuación automática si la presión en la celda excede de los 20 MPa. La evacuación se realiza gracias a una válvula de pistón accionada por aire comprimido (Mini-Hippo Piston air-operated valve 50-90 psi), la cual es accionada remotamente desde el ordenador de control. Cuando se ha realizado el número de medidas programadas de un paso de presión (30 medidas habitualmente) la válvula de pistón se abre automáticamente despresurizando la celda de medida. El transductor de presión de (2 - 20) MPa (Paroscientific 43KR-HHT-101) controla la presión del gas de forma que cuando se alcanza la presión fijada para el siguiente punto de medida de la densidad en la isoterma, la válvula se cierra.

Error de transmisión de fuerza

La utilización del sistema de acoplamiento de suspensión magnética presenta muchas ventajas en la determinación de la densidad de un fluido, sin embargo también es sensible a desviaciones. La fuerza magnética transmitida entre el electroimán y el imán permanente del acoplamiento magnético puede verse influenciada por campos magnéticos externos e incluso por las propiedades magnéticas del flotador, la celda de medida o el mismo fluido de medida. A este efecto se le conoce con el nombre de “error de transmisión de fuerza” o FTE por sus siglas en inglés (*force transmission error*) y ha sido descrito en detalle por McLinden, Kleirahm y Wagner [22]. El FTE afecta tanto al densímetro de flotador sencillo como al densímetro de dos flotadores.

En el densímetro de flotador sencillo el FTE puede separarse en dos términos: el error inducido por el equipo de medida y el inducido por el fluido, tal y como se indica en la ecuación 3.6.

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_f} = \underbrace{(1 - \phi_0) \cdot \frac{\rho_s - \rho_f}{\rho_f}}_{\text{FTE aparato}} - \overbrace{\varepsilon_\rho \cdot \frac{\chi_f}{\chi_{f0}} \cdot \left(\frac{\rho_s}{\rho_0} - \frac{\rho_f}{\rho_0} \right)}^{\text{FTE fluido}} \quad \text{Ec. 3.6}$$

donde ρ_f y ρ_s son las densidades del fluido y el flotador, respectivamente; ϕ_0 es el factor de acoplamiento; χ_f es la susceptibilidad magnética del fluido; ε_ρ es la constante específica del aparato; y $\rho_0 = 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ y $\chi_{f0} = 10^{-8} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ son constantes reducidas. El primer término de la expresión representa el efecto relativo en densidad del FTE inducido por el aparato de medida. El segundo término hace referencia al FTE inducido por el fluido de medida y depende de la susceptibilidad magnética de éste.

El FTE inducido por el aparato se refiere a la influencia que tienen los propios componentes del densímetro, como la celda de medida y el flotador sobre el sistema de acoplamiento magnético. Puede ser determinado cuando la celda de medida está completamente evacuada ($\rho_f = 0$) y la influencia magnética del fluido por tanto es nula. De esta forma la diferencia entre la indicación de la masa del flotador registrada en la balanza y su masa real sería la influencia del aparato al error de transmisión de fuerza, según la ecuación 3.7.

$$W_{S0} = m_{S0} + FTE_{\text{aparato}} \quad \text{Ec. 3.7}$$

El error debido al aparato varía con la temperatura y también al realizar modificaciones espaciales en el equipo, como el alineamiento de la balanza o el centrado de la varilla que conecta el electroimán con la balanza. Por esta razón se implantó en el proceso experimental de este trabajo la medida de la masa del flotador en el vacío al finalizar cada isoterma. De esta forma, se anula cualquier influencia del FTE inducido por el aparato en las medidas de densidad, tal y como indica en su estudio McLinden et al. [22].

El FTE inducido por el comportamiento magnético del fluido o “efecto específico del fluido”, depende, como puede verse en la ecuación 3.6, de la susceptibilidad magnética del fluido χ_f , la diferencia de densidad entre el flotador y el fluido ($\rho_s - \rho_f$) y la constante específica del aparato ε_ρ .

La susceptibilidad magnética del fluido χ_f afecta proporcionalmente al FTE inducido por el fluido. Así, los fluidos con un marcado comportamiento diamagnético o paramagnético, como el agua y el oxígeno, respectivamente, contribuyen significativamente a la desviación del registro del peso del flotador en la balanza a través del sistema de acoplamiento magnético. En cuanto a la diferencia entre las densidades del flotador y el fluido, cuanto mayor sea la diferencia entre ambas, mayor será el FTE inducido por el fluido. Esto significa que el efecto específico del fluido afecta más a bajas densidades que a altas densidades del fluido. Por último, la constante específica del aparato ε_ρ depende de la configuración del equipo. En su estudio del FTE llevado a cabo por McLinden et al. [22] se describe una metodología para el cálculo de la constante mediante la comparación de medidas en el mismo densímetro, con el mismo fluido y a las mismas condiciones de presión y temperatura pero llevadas a cabo con diferentes flotadores. El valor de ε_ρ se obtiene comparando la desviación de los datos experimentales de densidad obtenidos con el valor “real” estimado a través de la ecuación de estado correspondiente. El valor del efecto específico del fluido para la experiencia con cada flotador está expresado en las ecuaciones 3.8 y 3.9.

$$\frac{\rho_{S1} - \rho_{EoS,1}}{\rho_{EoS,1}} = -\varepsilon_\rho \cdot \frac{\chi_f}{\chi_{f0}} \cdot \left(\frac{\rho_{S1}}{\rho_0} - \frac{\rho_{EoS,1}}{\rho_0} \right) \quad \text{Ec. 3.8.}$$

$$\frac{\rho_{S1} - \rho_{EoS,2}}{\rho_{EoS,2}} = -\varepsilon_\rho \cdot \frac{\chi_f}{\chi_{f0}} \cdot \left(\frac{\rho_{S2}}{\rho_0} - \frac{\rho_{EoS,2}}{\rho_0} \right) \quad \text{Ec. 3.9.}$$

Asumiendo que la densidad del fluido calculada con la ecuación de estado es la misma para las dos experiencias ($\rho_{EoS,1} = \rho_{EoS,2}$) y restando una ecuación de la otra se obtiene la constante específica del aparato ε_ρ a través de la ecuación 3.10.

$$\varepsilon_\rho = \frac{\chi_f}{\chi_{f0}} \cdot \left(\frac{\rho_0}{\rho_{S2} - \rho_{S1}} \right) \cdot \left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_{EoS}} \right) \quad \text{Ec. 3.10.}$$

El proceso de medida seguido para las experiencias reportadas en este trabajo, así como de forma general, dificulta enormemente la realización de las medidas con dos flotadores distintos debido a la necesidad de desmontar completamente la celda de medida, con las complicaciones que ello supone. Con los datos de densidad obtenidos en experiencias anteriores con el flotador inicial suministrado con el densímetro, Mondéjar estimó la constante específica del aparato ε_ρ comparando estos resultados con valores obtenidos con el flotador actual utilizando el mismo fluido en las mismas condiciones de presión y temperatura [23]. El valor medio estimado para ε_ρ fue de 45.7 ppm, lo cual se corresponde con una corrección de 0.005 % en densidad. A pesar de que estos valores se tomaron con un número relativamente bajo de datos, otros autores han reportado valores similares ($\varepsilon_\rho = 189$ ppm, Cristancho et al. [24]; $\varepsilon_\rho = 36$ ppm Klimeck [25]).

A la vista del valor estimado para la constante específica del aparato este valor, el cual no representa a priori una pérdida de precisión considerable en las medidas de densidad, y teniendo en cuenta que, según McLinden et al. [22], el error de transmisión de fuerza debido al aparato influye en mayor medida al FTE total (excepto para fluidos fuertemente paramagnéticos) y que éste es anulado a través de la medida del vacío después de cada isoterma, no se ha considerado la corrección del efecto específico del fluido en este trabajo. Además, ninguna de las mezclas medidas en este trabajo tiene comportamiento paramagnético ni grandes valores de susceptibilidad magnética. No obstante, la estimación de estos parámetros y la justificación correspondiente sobre la influencia del efecto específico del fluido en las medidas se detallan conveniente en los capítulos dedicados a cada mezcla medida.

Procedimiento de medida de la masa aparente

El procedimiento para la medida de la masa aparente se lleva a cabo combinando las diferentes posiciones del sistema de acoplamiento de suspensión magnética junto con el

proceso de calibración de las masas explicado en el subapartado de descripción del dispositivo de intercambio de masas. De esta forma, la medida de la masa del flotador, tanto en condiciones de presión como en el vacío, se lleva a cabo de forma que se reduce al máximo la influencia del efecto de no-linealidad de la balanza. De la misma manera, los pesos registrados para el soporte del flotador, el electroimán y el enganche de éste con la balanza son cancelados, permitiendo conocer únicamente el peso en el flotador. Para ello se definen dos medidas, en función de la posición del sistema de acoplamiento de suspensión magnética:

- **Punto ‘cero’ (ZP):** El sistema de acoplamiento magnético está en la posición de tara (TP) y la masa de tántalo se coloca en el plato de la balanza. La carga de la balanza en está expresada en la ecuación 3.11.

$$m_{ZP} = m_{Ta} + m_{electroimán} + m_{imán} \quad \text{Ec. 3.11.}$$

- **Punto de medida (MP):** El sistema de acoplamiento magnético está en la posición de medida (MP) y la masa de titanio se coloca sobre el plato de la balanza. La carga de la balanza viene determinada por la expresión 3.12.

$$m_{MP} = m_{Ti} + m_{electroimán} + m_{imán} + m_{Sf} \quad \text{Ec. 3.12.}$$

Los pasos del procedimiento de medida de la masa son los siguientes:

- **Paso 1:** Antes de cada punto de medida el sistema de acoplamiento magnético se enciente y se coloca en la posición de tara.
- **Paso 2:** Se determina el factor de calibración. Para ello, con el acoplamiento magnético en la posición de tara, se coloca en el plato de la balanza la masa calibrada de tántalo. Tras una estabilización de aproximadamente 25 segundos, la balanza es tarada. A continuación se retira la masa se tántalo y se coloca sobre el plato de la balanza la masa calibrada de titanio. La lectura de la balanza da directamente la diferencia entre los dos valores. El programa de adquisición de datos calcula el factor de calibración (CF) con la ecuación 3.4.
- **Paso 3:** Para calcular la masa aparente del flotador inmerso en el fluido, con el sistema aún en posición de tara, se coloca la masa de tántalo sobre el plato de la balanza y se realiza de nuevo la tara del dispositivo una vez que la medida se ha estabilizado. En este momento se ha registrado el “punto cero” (ZP).

- **Paso 4:** Posteriormente la masa de tántalo es reemplazada en el plato de la balanza por la masa de titanio y el sistema de acoplamiento magnético pasa a establecerse en posición de medida (MP). Después de un tiempo de estabilización se toma la lectura de la balanza y se registra el “punto de medida” (MP).
- **Paso 5:** Finalmente las masas calibradas regresan a sus posiciones iniciales y el sistema de acoplamiento magnético se resetea.

El proceso descrito es válido tanto para las medidas con el fluido presurizado en el interior de la celda (masa aparente) como para la experiencia con la celda evacuada. Al realizar las medidas de esta forma, las masas (desconocidas) del electroimán y el imán permanente se anulan al realiza la diferencia, registrándose únicamente el valor de la masa del flotador. De la misma forma, la fuerza de empuje debido al aire que actúa sobre las masas calibradas en el plato de la balanza también se anula restando el valor obtenido en la balanza en el punto de medida (MP) de la medida en el punto ‘cero’ (ZP) según las ecuaciones 3.13 y 3.14.

$$(MP - ZP)(T, p) = (m_{Ti} - m_{Ta}) + m_{sf} \quad \text{Ec. 3.13.}$$

$$(MP - ZP)(T, 0) = (m_{Ti} - m_{Ta}) + m_{s0} \quad \text{Ec. 3.14.}$$

Con el proceso de medida de la masa seguido en este trabajo, el único efecto conocido no compensado durante la realización de las medidas es la posible adsorción de las moléculas del gas en el flotador. No obstante, este efecto tiene mayor influencia en la variación de la composición que en la lectura de la balanza. La posible adsorción de moléculas se ha evaluado para cada mezcla medida y es explicado en detalle en los capítulos correspondientes de este trabajo.

Finalmente, la densidad del fluido puede calcularse restando las ecuaciones 3.13 y 3.14 según se muestra en la ecuación 3.15.

$$\rho(T, p) = \frac{(MP - ZP)(T, 0) - (MP - ZP)(T, p)}{V_s(T, p)} = \frac{m_{s0} - m_{sf}}{V_s(T, p)} \quad \text{Ec. 3.15.}$$

Cálculo del volumen del flotador

El volumen del flotador $V_s(T, p)$ no es constante a lo largo del proceso de medida de la densidad, sino que varía influenciado por la presión y la temperatura del fluido de medida.

Por lo tanto, el volumen del flotador debe ser determinado para cada punto de medida a partir de los datos obtenidos de presión, temperatura y del valor del volumen de calibración del flotador.

El flotador empleado en el densímetro para las medidas realizadas en este trabajo es un flotador de silicio. La elección del material y el tamaño del flotador depende de dos factores: el rango de operación en términos de densidad y la densidad máxima del fluido a medir. La fuerza de empuje ejercida por el fluido tiene efecto sobre el peso del flotador y es esta variación la que desea cuantificarse con la balanza a través del sistema de acoplamiento de suspensión magnética. Por ello, la densidad del flotador debe ser siempre mayor que la máxima densidad del fluido durante las medidas. De esta forma, para líquidos o gases a muy alta presión son más adecuados flotadores con densidades altas, mientras que para gases a presiones bajas y moderadas, flotadores de baja densidad proporcionarán medidas más precisas. Por otra parte, la fuerza de empuje que actúa sobre el flotador es proporcional al volumen de éste. Debido a que la resolución de la balanza es limitada, cuanto mayor sea la fuerza de empuje, mejor será la lectura realizada por la balanza y mayor precisión podrá obtenerse en las medidas. Luego la utilización de flotadores con volúmenes más grandes proporciona mayor precisión en las medidas de densidad.



Figura 3.18. Flotador de silicio utilizado en las medidas montado en el soporte del flotador.

El flotador suministrado inicialmente con el densímetro estaba fabricado en titanio (volumen 13.26 cm^3 y densidad aproximada de $4500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Entre las mejoras realizadas por Mondéjar para reducir la incertidumbre de las medidas con el densímetro estuvo la evaluación de la idoneidad del flotador suministrado para las medidas de densidad de

gases en el rango de temperaturas de (250 a 400) K y hasta 20 MPa de presión [19]. La conclusión alcanzada fue que con un flotador de la misma masa pero con mayor volumen, y por lo tanto menor densidad que el suministrado, se obtuvieron mejores resultados. De esta forma se sustituyó el flotador del densímetro de titanio por el actual de silicio, el cual tiene un volumen de 26 cm^3 y una densidad de aproximadamente de $2300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

En cuanto a la influencia de la elección del flotador en el error de transmisión de la fuerza debido al efecto específico del fluido descrito anteriormente, el FTE siempre es menor cuanto más próximas sean las densidades del flotador y el fluido entre sí. El flotador de silicio tiene menor densidad que el suministrado, luego el FTE producido por el comportamiento magnético del fluido se ve reducido, lo que proporcionará medidas más precisas, especialmente en gases diamagnéticos o paramagnéticos.

El flotador fue fabricado y suministrado por *Rubotherm* y fue calibrado por el DKD (*Deutscher Kalibrierdienst*) y el CEM (Centro Español de Metrología). La Tabla 3.4 recopila los datos de ambas calibraciones junto a las incertidumbres expandidas ($k = 2$) correspondientes. Los cálculos de la densidad se llevaron a cabo teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el CEM por la menor incertidumbre en el cálculo del volumen.

Tabla 3.4. Datos de la calibración del flotador de silicio.

	DKD	CEM
Fecha	20/05/2009	17/09/2009
Volumen (cm^3)	26.444 ± 0.015	26.444 ± 0.003
Masa real (g)	-	61.59181 ± 0.00016
Densidad ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	2329 ± 2	2329.12 ± 0.35
Condiciones de calibración		
Temperatura de la sala ($^{\circ}\text{C}$)	(19.9 - 20.3)	21.3 ± 0.15
Presión de la sala (mbar)	(1011.37 - 1011.77)	934.17 ± 0.03
Humedad de la sala (%)	(49 - 54)	46.0 ± 0.5

El volumen del flotador varía con la presión y la temperatura, luego debe ser ajustado en función de estos parámetros y las propiedades térmicas y mecánicas del material. El volumen del flotador en función de la presión y la temperatura se calcula de acuerdo a la ecuación 3.16.

$$V(T, p) = V_0(T_0, p_0) \cdot \left[1 + 3 \cdot \alpha(T) \cdot (T - T_0) - \frac{3 \cdot (p - p_0)}{E(T)} \cdot (1 - 2\nu(T)) \right] \quad \text{Ec. 3.16.}$$

Esta fórmula asume que el material es isotrópico y que el coeficiente de expansión lineal $\alpha(T)$, el módulo de Young $E(T)$ y el coeficiente de Poisson ν tienen el mismo valor para las tres direcciones. Debido a la anisotropía del silicio, las propiedades del flotador varían en función de la dirección de la superficie del material, sin embargo, la orientación de las superficies que definen la estructura cristalina respecto de la geometría del flotador es desconocida, por lo que se ha recurrido a valores medios para el cálculo de los coeficientes de la ecuación 3.16.

Las propiedades térmicas del silicio han sido ampliamente estudiadas en los últimos años debido a la gran importancia que tiene este material semiconductor en la industria de la informática, las telecomunicaciones y la energía, por su aplicación en la fabricación de celdas fotovoltaicas. Los valores más precisos para el cálculo del coeficiente de expansión lineal del silicio para el rango de temperatura de (90 a 850) K está dado por la ecuación 3.17 [26], donde T es la temperatura del fluido.

$$\alpha(T) = \alpha + A \cdot \frac{\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1\right)^2} + B \cdot \frac{\left(\frac{T}{\Phi_0} - 1\right)^2}{1 + b \cdot \frac{T}{\Phi_0}} \quad \text{Ec. 3.17.}$$

Los parámetros necesarios para el cálculo de $\alpha(T)$ con la ecuación 3.17 están detallados en la Tabla 3.5. La incertidumbre de esta ecuación es del orden de 10^{-8} K^{-1} .

Tabla 3.5. Parámetros de la ecuación 3.17.

Parámetro	Valor	Unidades
a	$-0.687 \cdot 10^{-6}$	K^{-1}
A	$5 \cdot 10^{-6}$	K^{-1}
Θ_E	685	K
B	$0.22 \cdot 10^{-6}$	K^{-1}
b	0.316	-
Φ_0	395	K

La variación del volumen del flotador debido a cambios en la presión del fluido depende principalmente del módulo de Young E y del coeficiente de Poisson ν . Como se ha introducido anteriormente, debido a la anisotropía del silicio, las propiedades varían en función de la dirección de la estructura cristalina del material. Sin embargo, la orientación de las superficies que definen la estructura cristalina respecto de la geometría del flotador es desconocida, por lo que se han utilizado valores medios para el cálculo de ambos coeficientes. Los valores para el módulo de Young y el coeficiente de Poisson son obtenidos como funciones de las constantes elásticas de segundo orden para el silicio C_{11} , C_{12} y C_{44} , tal y como indican con las ecuaciones 3.18 y 3.19, respectivamente; donde $H = 2 \cdot C_{44} + C_{12} - C_{11}$ es el factor de anisotropía. La variación con la temperatura de las constantes elásticas de segundo orden y sus valores medios a la temperatura estándar se detallan en la Tabla 3.6.

$$E = 2 \cdot \left(C_{44} - \frac{H}{5} \right) \cdot (1 + \nu) \quad \text{Ec. 3.18.}$$

$$\nu = \frac{C_{12} - \frac{H}{5}}{2 \cdot \left(C_{12} + C_{44} - 2 \frac{H}{5} \right)} \quad \text{Ec. 3.19.}$$

Tabla 3.6. Valores medios de las constantes elásticas de segundo orden para el silicio.

C_{ij}	C_{ij} (298.15 K) [27]	$\left(\frac{1}{C_{ij}} \right) \cdot \frac{\partial C_{ij}}{\partial T}$
	MPa	K ⁻¹
C_{11}	$1.6564 \cdot 10^5$	$-9.4 \cdot 10^{-5}$
C_{12}	$0.6394 \cdot 10^5$	$-9.8 \cdot 10^{-5}$
C_{44}	$0.7951 \cdot 10^5$	$-8.3 \cdot 10^{-5}$

Por último, como el módulo de Young E y el coeficiente de Poisson ν dependen de la temperatura, se realizó una regresión lineal para el rango de operación del densímetro entre (250 - 400) K a partir de los datos bibliográficos obtenidos para la temperatura de 298.15 K. Las ecuaciones 3.20 y 3.21 permiten calcular los valores de E y ν para cada punto de medida en función de la temperatura.

$$E = 1.6681 \cdot 10^5 - 1.4494 \cdot 10^2 \cdot T \quad \text{Ec. 3.20.}$$

$$\nu = 0.21788 - 2.3748 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad \text{Ec. 3.21.}$$

Sustituyendo los valores de calculados de $\alpha(T)$, E y ν para los valores registrados de presión y temperatura en la ecuación 3.11 se determina el volumen del flotador en cada punto de medida.

En Figura 3.19 se observa como el volumen del flotador aumenta con la temperatura, mientras que disminuye al incrementar la presión.

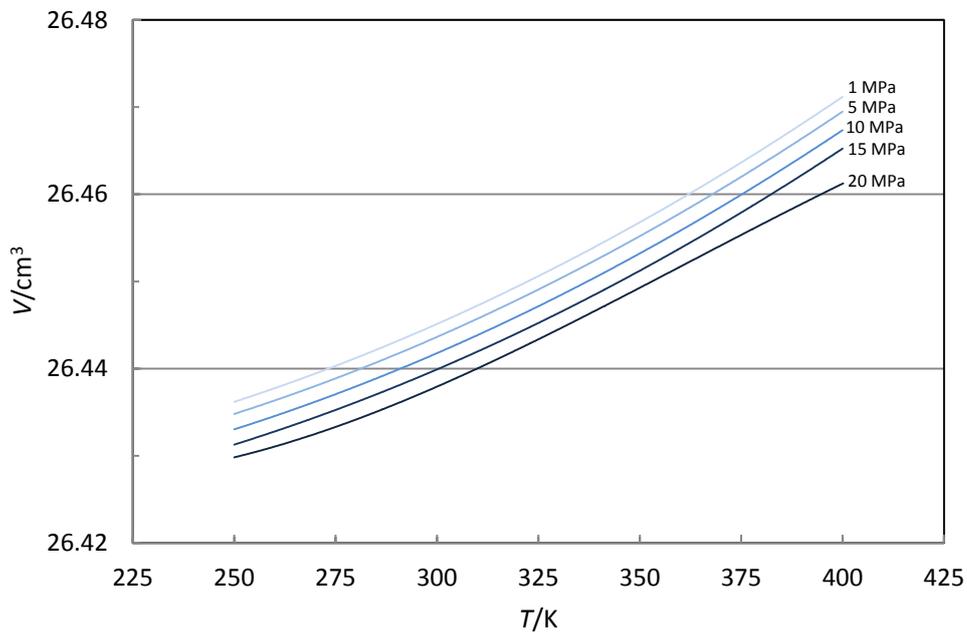


Figura 3.19. Variación del volumen del flotador con la temperatura y la presión.

3.5. AUTOMATIZACIÓN Y PROGRAMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS

El proceso de medida de la densidad con el densímetro de flotador sencillo está totalmente automatizado. El control de las medidas y el registro de los datos experimentales se lleva a cabo a través de un ordenador con procesador Intel Pentium® 4 y sistema operativo Microsoft Windows® XP. Tanto el controlador del sistema de acoplamiento de suspensión magnética como el controlador del dispositivo de intercambio de las masas calibradas y la válvula neumática están conectados al ordenador a través de un contador digital de adquisición de datos (data acquisition digital I/O counter module ECON series DT9810). Por otra parte, la balanza, los dos transductores de presión y el

puente comparador de resistencias de corriente alterna están directamente conectados a los puertos serie del ordenador. Así mismo, todos los equipos y dispositivos del densímetro, excepto el criotermostato de circulación y el baño termostático, están conectados a un sistema UPS de alimentación ininterrumpida (*Uninterruptible Power Supply*) para evitar problemas en caso de fallos temporales en la red eléctrica.

El programa de control del densímetro fue desarrollado con el software Agilent VEE Pro 7.0® virtual, creado por Hewlett-Packard y optimizado para su aplicación en equipos de medición. El software consiste en un sencillo entorno gráfico que permite automatizar y controlar el proceso de medida de cada isoterma, incluso de manera remota desde otro ordenador. Se creó para ello un panel de control donde se muestran las principales variables del proceso de medida: temperatura, presión, masa y número de punto de medida. La figura 3.20 muestra una captura de pantalla del panel de control durante la medida de una isoterma. Por otra parte, el programa está diseñado para recopilar los datos de cada isoterma del proceso de medida en un fichero de Microsoft Excel®.

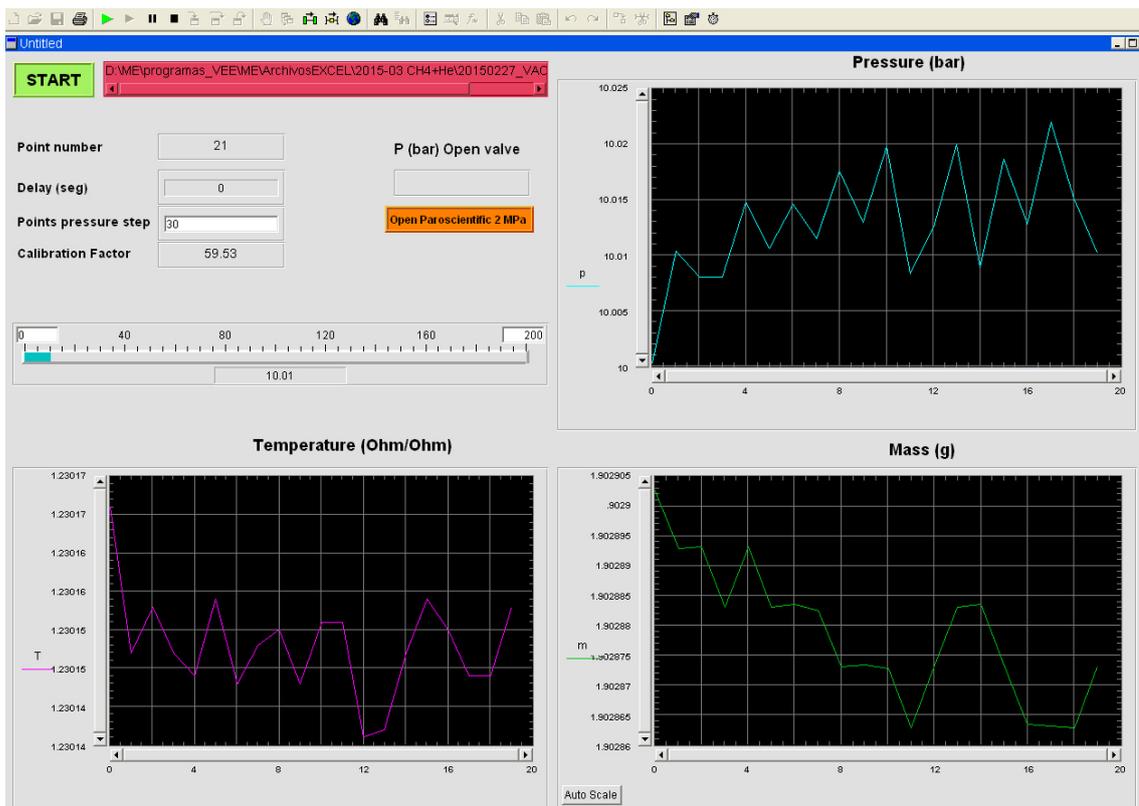


Figura 3.20. Captura de pantalla del programa de control y adquisición de datos durante el proceso de medida.

El panel de control se divide en dos zonas: el “área de usuario” y el “área gráfica”.

El **área de usuario** dispone de iconos de control, información sobre algunas de las magnitudes medidas y cuadros para introducir ciertos parámetros de las medidas.

- **Cuadro de opciones:** Antes del comienzo del proceso de medida, el usuario puede modificar el número de puntos de medida a realizar en cada paso de presión, así como el retardo (*delay*) en el inicio de las medidas, si por ejemplo aún debe estabilizarse algún parámetro en el interior de la celda de medida. Los valores que aparecen por defecto son 30 medidas y 0 segundos de retardo.
- **Botón “Start”:** Al pulsar sobre el botón *start* aparece un cuadro de diálogo preguntando dónde se desea guardar el fichero Excel con los resultados de la isoterma y con qué nombre. Tras introducir esta información, comienzan las medidas.
- **Cuadro de información:** El programa muestra al usuario el número del punto de medida actual y el factor de calibración de dicha medida.
- **Cuadro de presión:** Cuando finalizan las medidas correspondientes a un paso de presión, se abre automáticamente la válvula neumática y se evacúa la celda hasta alcanzar el siguiente paso de presión. Durante este proceso, el cuadro de presión muestra la presión actual registrada por el medidor de presión de (2 - 20) MPa. Cuando la presión del fluido se reduce hasta los 2 MPa, el programa de control se detiene automáticamente a la espera de que se abra manualmente la válvula asociada al transductor de presión de (0 - 2) MPa. Una vez abierta la válvula, en necesario hacer *click* en el botón “*Open Paroscientific: 2 MPa*” para que se reanuden las medidas.

En cuanto al **área gráfica**, el programa muestra los siguientes gráficos, para los cuales se define automáticamente la escala en función de los valores registrados. Estos gráficos son de gran utilidad para controlar visualmente la estabilidad del proceso de medida.

- **Gráfico de presión:** Representa los valores de presión registrados en el transductor (2 - 20) MPa frente al número del punto de medida. El valor de presión mostrado no está corregido con los parámetros de la calibración del medidor de presión. Al iniciar un nuevo paso de presión, el gráfico se resetea.
- **Barra de progreso de la presión:** Indica el progreso de las medidas, señalando el paso de presión que se está midiendo actualmente respecto a todos los puntos de presión predefinidos para una isoterma.

- **Gráfico de temperatura:** Muestra el ratio de resistencias medido en el puente comparador de resistencias de corriente alterna para la sonda Minco 713 PRT-25 frente al número del punto de medida. Este gráfico no se resetea al iniciar un nuevo paso de presión, de forma que es posible comprobar la estabilidad de la temperatura en todo el proceso de medida de la isoterma.
- **Gráfico de masa:** Representa los valores de masa medidos en la balanza (MP) corregidos con el factor de calibración CF calculado para cada medida frente al número del punto de medida. El gráfico se resetea al iniciar las medidas de un nuevo paso de presión.

La Figura 3.21 muestra el diagrama de flujo del programa de control y adquisición de datos. El término P_{20} hace referencia a la presión medida con el medidor de (2 - 20) MPa y P_{paso} representa la presión definida para el siguiente paso de presión.

El proceso de medida se inicia al pulsar el botón “start”. Una vez creado el fichero Excel, comienzan las medidas. Lo primero que se calcula es el factor de calibración, según la ecuación 3.4. A continuación, a través del puente comparador de resistencias de corriente alterna, se calculan los ratios de las tres sondas PRT-25. Para el cálculo de la masa aparente del flotador inmerso en el fluido, en primer lugar se tara la balanza con el sistema de acoplamiento magnético en posición de tara y la masa de tántalo sobre la balanza (punto ‘cero’); a continuación el acoplamiento magnético se sitúa en posición de medida y la masa de titanio se coloca sobre la balanza gracias al dispositivo de intercambio de masas. La masa del flotador se calcula restando el peso registrado por la balanza con el sistema de acoplamiento magnético en la posición ‘cero’ (ZP) y en la posición de medida (MP). Así mismo, se registra también la temperatura de las tres sondas PRT-100 conectadas al sistema de control de la temperatura. Por último, se almacena la presión registrada por los dos transductores de presión. Todos los datos mencionados son registrados para cada medida en el fichero Excel definido, junto con la fecha y hora y la temperatura de la habitación (extraída del medidor de temperatura alojado en el interior del transductor de presión de (2 - 20) MPa).

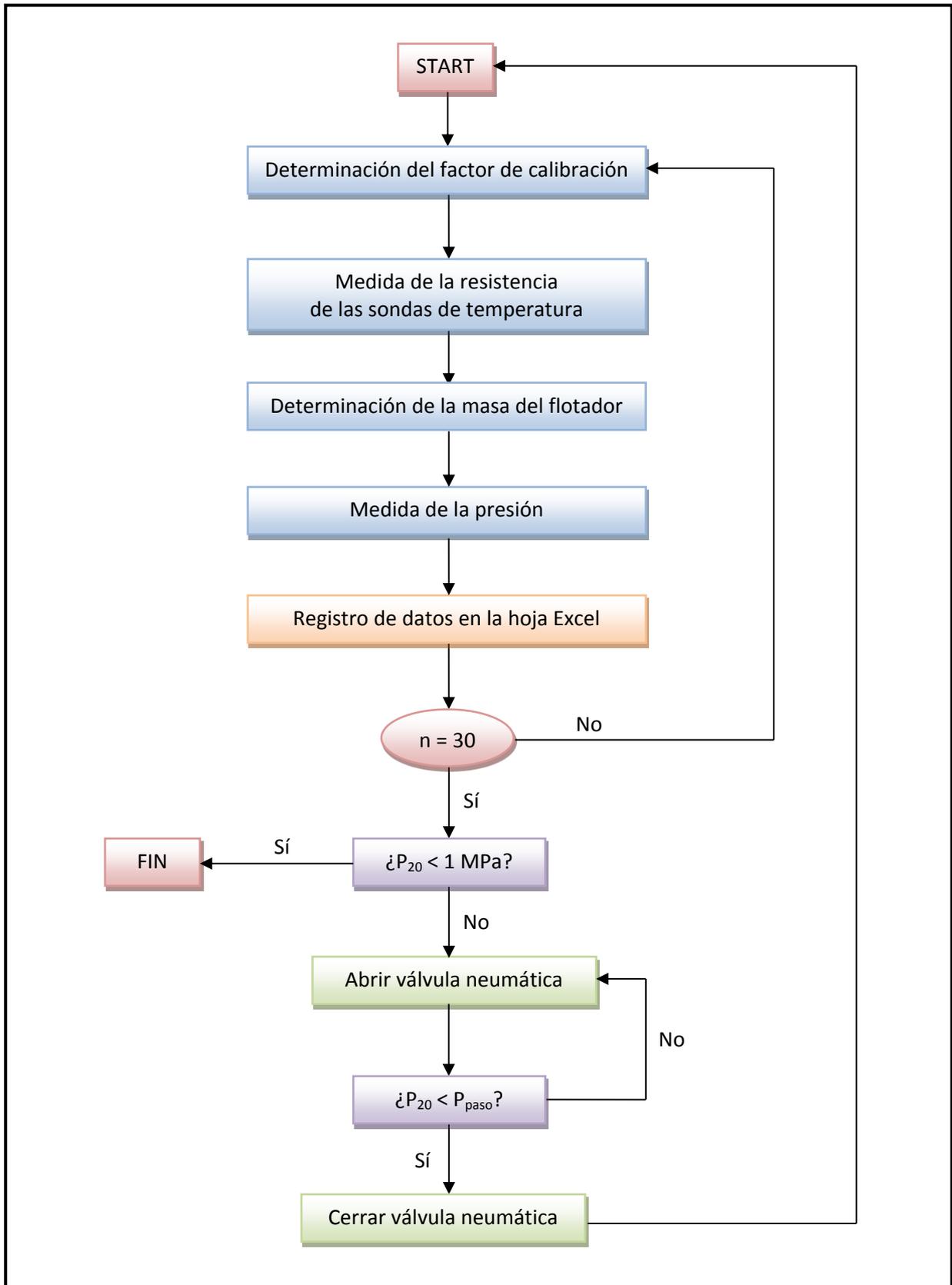


Figura 3.21. Diagrama de flujo del funcionamiento del programa de control y adquisición de datos.

La Figura 3.22 muestra el formato en el que se registran los datos en una isoterma.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	Time	Minco 713	Minco 712	Rosement	Tara	Masa	FC	A1	A2	S	Nom	P200	P20	T_Parosc	
2	20/02/2015 0:01:39	1.428823	1.426323	1.429764	0	-1.48851	59.5302	101.92	101.85	101.62	101.85	151.2401	9.95655	21.937	
3	20/02/2015 0:04:08	1.428824	1.426327	1.429762	0	-1.48827	59.53023	101.94	101.84	101.62	101.85	151.2297	9.94944	21.937	
4	20/02/2015 0:06:33	1.428819	1.42633	1.429766	0	-1.4884	59.5302	101.93	101.85	101.62	101.85	151.2351	9.95511	21.937	
5	20/02/2015 0:08:58	1.428812	1.426317	1.429761	0	-1.48799	59.53013	101.9	101.85	101.62	101.85	151.2139	9.93529	21.926	
6	20/02/2015 0:11:26	1.428838	1.426344	1.429779	0	-1.48819	59.53012	101.92	101.85	101.61	101.85	151.2249	9.95496	21.934	
7	20/02/2015 0:13:54	1.428811	1.426309	1.42974	0	-1.48794	59.53015	101.98	101.84	101.61	101.85	151.2127	9.93979	21.926	
8	20/02/2015 0:16:19	1.428819	1.426321	1.429756	0	-1.48819	59.53016	101.98	101.84	101.61	101.85	151.2239	9.95674	21.918	
9	20/02/2015 0:18:44	1.428823	1.426325	1.429759	0	-1.48793	59.53015	101.92	101.84	101.61	101.85	151.21	9.93897	21.912	
10	20/02/2015 0:21:09	1.428808	1.426309	1.429741	0	-1.48805	59.53014	101.99	101.84	101.62	101.85	151.2218	9.95844	21.91	
11	20/02/2015 0:23:35	1.428829	1.42633	1.42976	0	-1.48788	59.53011	101.92	101.84	101.62	101.85	151.207	9.93954	21.902	
12	20/02/2015 0:26:00	1.428813	1.426317	1.429756	0	-1.48804	59.53015	101.9	101.85	101.62	101.85	151.219	9.95635	21.902	
13	20/02/2015 0:28:25	1.428821	1.426322	1.429758	0	-1.48786	59.5301	101.93	101.84	101.62	101.85	151.2064	9.93966	21.893	
14	20/02/2015 0:30:51	1.428831	1.426333	1.429764	0	-1.48797	59.53014	102.11	101.85	101.61	101.85	151.215	9.95653	21.902	
15	20/02/2015 0:33:16	1.428806	1.426306	1.42974	0	-1.48775	59.53013	101.92	101.84	101.61	101.85	151.2012	9.93914	21.893	
16	20/02/2015 0:35:42	1.428805	1.426312	1.429742	0	-1.48793	59.53009	101.99	101.84	101.61	101.85	151.2116	9.95689	21.893	
17	20/02/2015 0:38:06	1.428816	1.42633	1.429771	0	-1.48768	59.53013	102.03	101.85	101.62	101.85	151.1984	9.94001	21.896	
18	20/02/2015 0:40:32	1.428838	1.426335	1.429764	0	-1.48775	59.53015	101.94	101.85	101.62	101.85	151.2087	9.9557	21.877	
19	20/02/2015 0:42:58	1.428828	1.426329	1.429764	0	-1.48771	59.5301	101.97	101.85	101.62	101.85	151.199	9.94094	21.891	
20	20/02/2015 0:45:25	1.428834	1.426331	1.429768	0	-1.48776	59.53013	101.92	101.85	101.62	101.85	151.2091	9.9572	21.877	
21	20/02/2015 0:47:50	1.428828	1.426334	1.429767	0	-1.48757	59.53013	101.92	101.84	101.61	101.85	151.1937	9.94001	21.888	
22	20/02/2015 0:50:15	1.428806	1.426301	1.429728	0	-1.48755	59.53014	101.99	101.84	101.6	101.85	151.1953	9.9528	21.871	
23	20/02/2015 0:52:40	1.428802	1.426304	1.429738	0	-1.48751	59.53013	102.02	101.84	101.61	101.85	151.1887	9.94269	21.88	
24	20/02/2015 0:55:05	1.428822	1.426323	1.429756	0	-1.48745	59.53013	102.02	101.85	101.62	101.85	151.1917	9.95096	21.871	
25	20/02/2015 0:57:30	1.428834	1.426338	1.429773	0	-1.48742	59.53013	101.94	101.85	101.62	101.85	151.1879	9.94461	21.874	
26	20/02/2015 0:59:55	1.42883	1.426326	1.429753	0	-1.48745	59.53011	102.02	101.84	101.61	101.85	151.1893	9.95092	21.869	
27	20/02/2015 1:02:20	1.428823	1.426325	1.429761	0	-1.48736	59.53012	101.96	101.84	101.61	101.85	151.1837	9.94387	21.86	
28	20/02/2015 1:04:45	1.428815	1.426319	1.429755	0	-1.48735	59.53013	101.97	101.85	101.62	101.85	151.1853	9.95065	21.858	
29	20/02/2015 1:07:10	1.428833	1.426334	1.429762	0	-1.4873	59.53011	101.97	101.84	101.61	101.85	151.1789	9.9429	21.858	
30	20/02/2015 1:09:34	1.428817	1.426325	1.429768	0	-1.48727	59.53014	101.93	101.85	101.62	101.85	151.1823	9.95251	21.86	
31	20/02/2015 1:12:03	1.428817	1.426315	1.429746	0	-1.48717	59.53013	101.98	101.84	101.61	101.85	151.1755	9.94379	21.852	
32	20/02/2015 1:28:45	1.42879	1.426311	1.429784	0	-1.25611	59.53017	101.99	101.84	101.62	101.85	140.0012	9.94708	21.83	
33	20/02/2015 1:31:10	1.428838	1.426343	1.429795	0	-1.25597	59.53015	101.93	101.85	101.62	101.85	140.0153	9.9487	21.825	
34	20/02/2015 1:33:35	1.428834	1.426337	1.429786	0	-1.25564	59.53013	101.93	101.85	101.62	101.85	140.0123	9.94557	21.836	
35	20/02/2015 1:36:00	1.428833	1.426332	1.429769	0	-1.25564	59.53013	101.93	101.84	101.62	101.85	140.0169	9.9488	21.822	
36	20/02/2015 1:38:28	1.428828	1.426334	1.429774	0	-1.25534	59.53011	101.88	101.85	101.62	101.85	140.0101	9.94618	21.83	
37	20/02/2015 1:40:52	1.428822	1.426331	1.429775	0	-1.25557	59.53013	101.89	101.85	101.62	101.85	140.0183	9.95432	21.822	

Figura 3.22. Captura de pantalla del archivo Excel con los datos de una isoterma.

A partir de los datos recopilados en los ficheros Excel, se realiza el correspondiente tratamiento de datos, utilizando una plantilla de Excel diseñada especialmente para tal fin. Para realizar el cálculo de la densidad experimental, de las 30 medidas por paso de presión que se realizan, sólo las diez últimas se trasladan al fichero de tratamiento de datos. Con ello se pretende garantizar la estabilidad de las medidas. En el tratamiento de datos se realizan las correcciones pertinentes a las medidas de presión y temperatura y se determina el volumen del flotador, según el proceso detallado en el apartado 3.4. A partir de estos datos, se determina la densidad experimental. Para comparar los valores de densidad experimental obtenidos respecto a los calculados a través de ecuaciones de estado, se establece un solo valor de densidad por cada por paso de presión a partir de la media aritmética de la densidad experimental correspondiente a las cinco últimas medidas realizadas en cada punto.

Cada isoterma tiene 20 valores de densidad experimental de (1 a 20) MPa. Con estos datos, se analiza la desviación de la densidad experimental respecto a la densidad estimada a través de ecuaciones de estado, como GERG-2008 y AGA8-DC92, mediante el software REFPROP [28], instalado como complemento en el fichero de Excel para el tratamiento de datos. De esta forma es posible generar los correspondientes gráficos,

analizar cualitativa y cuantitativamente los resultados y realizar las comparaciones oportunas.

3.6. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS CON NITRÓGENO

Para validar el proceso y asegurar el correcto funcionamiento del densímetro, antes y después de las medidas realizadas para este trabajo se han realizado medidas con nitrógeno en el rango completo de trabajo del aparato. El análisis de las desviaciones relativas entre los resultados experimentales obtenidos y las densidades calculadas con la ecuación de estado de referencia para el nitrógeno, desarrollada por Span et al. [29], permite certificar que el equipo opera convenientemente. Los resultados se consideraron conformes cuando más del 90 % de las desviaciones son menores al 0.02 %.

La Tabla 3.7 muestra los datos estadísticos de los resultados obtenidos en las medidas realizadas con nitrógeno durante el periodo de desarrollo de esta tesis doctoral.

Tabla 3.7. *Parámetros estadísticos de la desviación de los datos experimentales de las medidas con nitrógeno respecto a la ecuación de estado de referencia del nitrógeno [29].*

Parámetro estadístico	04/2012	10/2012	03/2013	10/2013	11/2014	02/2015	11/2015
<i>AAD</i>	0.0087	0.0066	0.0103	0.0069	0.0072	0.0055	0.0058
<i>Bias</i>	0.0053	0.0055	0.0075	0.0048	0.0050	0.0028	0.0026
<i>RMS</i>	0.0104	0.0074	0.0119	0.0082	0.0082	0.0067	0.0074
<i>MaxD/ %</i>	-0.022	0.014	0.020	0.018	-0.026	-0.022	-0.023

Para el análisis se calcularon la desviación media absoluta (*AAD*), la desviación media (*Bias*) y la media cuadrática (*RMS*) según las ecuaciones 3.22, 3.23 y 3.24, respectivamente. Por último se identificó la máxima desviación relativa (*MaxD*).

$$AAD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| 10^2 \cdot \frac{\rho_{i,\text{exp}} - \rho_{i,\text{EoS}}}{\rho_{i,\text{EoS}}} \right| \quad \text{Ec. 3.22}$$

$$Bias = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(10^2 \cdot \frac{\rho_{i,\text{exp}} - \rho_{i,\text{EoS}}}{\rho_{i,\text{EoS}}} \right) \quad \text{Ec. 3.23.}$$

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(10^2 \cdot \frac{\rho_{i,exp} - \rho_{i,EoS}}{\rho_{i,EoS}} \right)^2} \quad \text{Ec. 3.24.}$$

3.7. MEJORAS REALIZADAS EN EL EQUIPO

Las mejoras realizadas al equipo por Mondéjar, previamente a este trabajo de tesis doctoral, estuvieron especialmente relacionadas con la obtención de menores incertidumbres en las medidas de la densidad, así como de la temperatura y la presión [19]. En el marco de este trabajo se han acometido mejoras relacionadas con la estabilidad de la presión y la temperatura del proceso de medida con la adquisición de dos nuevos equipos.

En primer lugar, se instaló un nuevo sistema de climatización (Daikin Inverter Room Air Conditioner model FTX50GV1B) en el laboratorio donde se encuentra el densímetro de flotador sencillo y todos los dispositivos auxiliares. La temperatura ambiente de la sala puede afectar al funcionamiento de los transductores de presión. Además, ésta se ve afectada por la temperatura del baño termostático. Por este motivo, la sala se encuentra permanentemente a una temperatura de (23 ± 2) °C. La solución ideal a este efecto sería construir un sistema de termostatación de los transductores de presión, de forma que se mantengan siempre a la misma temperatura. Esta es una de las mejoras de futuro que se plantean.

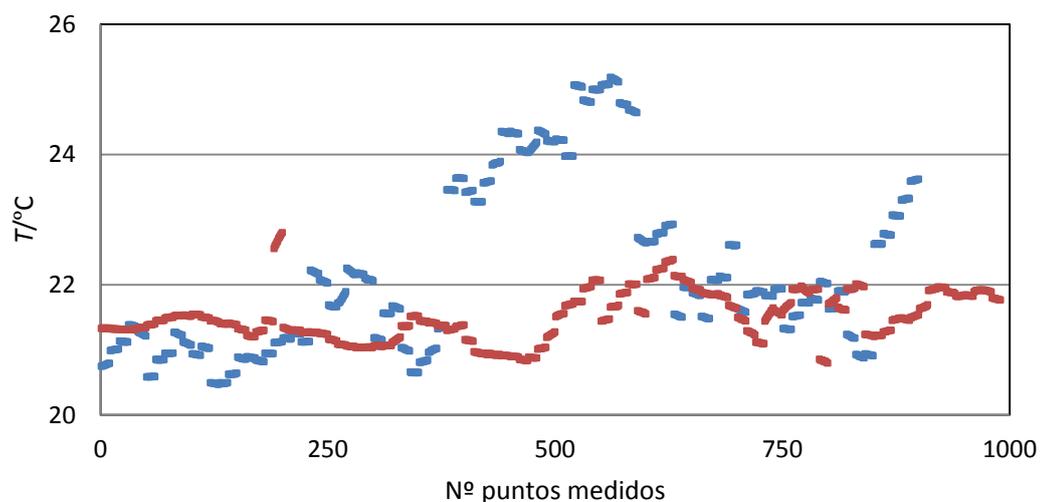


Figura 3.23. Temperatura ambiente de la sala durante una medida completa de la densidad con el sistema de climatización antiguo (azul) y nuevo (rojo). La temperatura fue registrada con el termómetro interior del transductor de presión (0 - 2) MPa.

Como puede observarse en la Figura 3.23, la estabilidad de la temperatura ambiente en el laboratorio con el sistema de climatización anterior fue claramente menor que con el sistema instalado actualmente. Cabe señalar que la temperatura ambiente representada en la Figura 3.23 corresponde a la temperatura registrada por un termómetro instalado en el interior de la carcasa del transductor de presión de (0 - 2) MPa, por lo que los valores mostrados no se corresponden con la temperatura real del laboratorio, aunque sí proporciona una idea de la variación de la misma durante la medida de una isoterma. La temperatura real del laboratorio no es registrada por el programa de adquisición de datos, pero sí puede ser consultada gracias a un termómetro independiente colocado en la sala.

Otra mejora relacionada con la estabilidad de la temperatura en el interior de la celda ha sido la sustitución del criotermostato descrito en el apartado 3.3 por un nuevo ultracriotermostato de circulación Julabo FP51-SL. La Tabla 3.8 muestra la desviación típica de la temperatura media en el interior de la celda de medida registrada por las sondas Minco 712 y 713.

Tabla 3.8. Desviación típica de la temperatura media en el interior de la celda de medida.

T/K	Ultracriostermostato	Criotermostato "viejo"		
	11/2015	12/2012	05/2013	03/2015
240	0.0036	-	-	-
250	0.0033	0.0025	-	0.0051
260	0.0038	-	-	-
275	0.0031	0.0026	0.0043	0.0043
300	0.0024	0.0023	0.0021	0.0021
325	0.0004	0.0014	0.0026	0.0015
350	0.0006	0.0026	0.0019	0.0023
375	0.0009	0.0028	0.0024	0.0026
400	0.0010	0.0028	0.0026	0.0020

El nuevo baño termostático fue instalado en octubre de 2015. Como puede observarse, con el nuevo baño termostático la estabilidad de la temperatura en la celda de medida es mayor, especialmente a altas temperaturas. Además, con el nuevo sistema es posible obtener datos (p, ρ, T) a temperaturas desde 240 K (en lugar de 250 K).

3.7. REFERENCIAS

- [1] W. Wagner and R. Kleinrahm, "Densimeters for very accurate density measurements of fluids over large ranges of temperature, pressure, and density," *Metrologia*, vol. 41, no. 2, pp. S24–S39, 2004.
- [2] A. R. H. Goodwin, K. N. Marsh, and W. A. y Wakeham, "Measurement of the thermodynamic properties of single phases," 2003, pp. 127–219.
- [3] R. Kleinrahm and W. Wagner, "Entwicklung und Aufbau einer Dichtemeßanlage zur Messung der Siede- und Taudichten reiner fluider Stoffe auf der gesamten Phasengrenzkurve," *Forsch. im Ingenieurwes.*, vol. 50, no. 5, pp. 166–166, Sep. 1984.
- [4] R. Kleinrahm and W. Wagner, "Measurement and correlation of the equilibrium liquid and vapour densities and the vapour pressure along the coexistence curve of methane," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 18, no. 8, pp. 739–760, Aug. 1986.
- [5] T. Gast and K. H. Behrndt, "Vacuum Microbalance Techniques," vol. 3, pp. 45–54, 1963.
- [6] H. W. Losch, R. Kleinrahm, and W. Wagner, "New Magnetic Suspension Weighers for Gravimetric Measurements In-Process Engineering," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 66, no. 8, pp. 1055–1058, Aug. 1994.
- [7] K. Brachthäuser, R. Kleinrahm, H. W. Lösch, and W. Wagner, "Entwicklung eines neuen Dichtemeßverfahrens und Aufbau einer Hochtemperatur-Hochdruck-Dichtemeßanlage," 1993.
- [8] W. Wagner, K. Brachthäuser, R. Kleinrahm, and H. W. Lösch, "A new, accurate single-sinker densitometer for temperatures from 233 to 523 K at pressures up to 30 MPa," *Int. J. Thermophys.*, vol. 16, no. 2, pp. 399–411, 1995.
- [9] J. Klimeck, R. Kleinrahm, and W. Wagner, "An accurate single-sinker densimeter and measurements of the (p , ρ , T) relation of argon and nitrogen in the temperature range from (235 to 520) K at pressures up to 30 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 30, no. 12, pp. 1571–1588, 1998.
- [10] M. Richter, R. Kleinrahm, R. Span, and P. Schley, "A new apparatus for accurate measurements of the densities of liquefied natural gas (LNG)," in *International Gas Research Conference Proceedings*, 2011, vol. 4, pp. 2776–2790.
- [11] W. Blanke, G. Klingenberg, and R. Weiss, "PVT Measurements on tetrafluoroethane (R134a) along the vapor-liquid equilibrium boundary between 288 and 373 K and in the liquid state from the triple point to 265 K," *Int. J. Thermophys.*, vol. 16, no. 5, pp. 1143–1153, Sep. 1995.
- [12] P. Patil, S. Ejaz, M. Atilhan, D. Cristancho, J. C. Holste, and K. R. Hall, "Accurate density measurements for a 91% methane natural gas-like mixture," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 39, no. 8, pp. 1157–1163, Aug. 2007.

- [13] K. Iwagai, T. Masuda, H. Sato, and K. Watanabe, "Proc. 20th Japan Symp. on Thermophysical Properties (Japan Society of Thermophysical Properties, Tokyo, 1999), pp. 197-200," 1999.
- [14] Y. Kano, Y. Kayukawa, K. Fujii, and H. Sato, "A new method for correcting a force transmission error due to magnetic effects in a magnetic levitation densimeter," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 3, pp. 659–666, 2007.
- [15] M. Gong, H. Li, H. Guo, X. Dong, and J. F. Wu, "Apparatus for accurate density measurements of fluids based on a magnetic suspension balance," in *AIP Conference Proceedings*, 2012, vol. 1434, no. 57, pp. 1857–1864.
- [16] X. Yang, M. Richter, Z. Wang, and Z. Li, "Density measurements on binary mixtures (nitrogen+carbon dioxide and argon+carbon dioxide) at temperatures from (298.15 to 423.15)K with pressures from (11 to 31)MPa using a single-sinker densimeter," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 91, pp. 17–29, Dec. 2015.
- [17] J. T. R. Watson, D. Ferguson, and G. Ryan, "Density Seminar Held in the James Watt Conference Centre (NEL, 24 October 1994), pp. 1-16. conjunction with the North Sea Flow Measurement Workshop, East Kilbride (Glasgow), National Engineering Laboratory," 1994.
- [18] C. R. Chamorro, J. J. Segovia, M. C. Martín, M. A. Villamañán, J. F. Estela-Urbe, and J. P. M. Trusler, "Measurement of the (pressure, density, temperature) relation of two (methane+nitrogen) gas mixtures at temperatures between 240 and 400K and pressures up to 20MPa using an accurate single-sinker densimeter," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, no. 7, pp. 916–922, Jul. 2006.
- [19] M. E. Mondéjar, J. J. Segovia, and C. R. Chamorro, "Improvement of the measurement uncertainty of a high accuracy single sinker densimeter via setup modifications based on a state point uncertainty analysis," *Measurement*, vol. 44, no. 9, pp. 1768–1780, 2011.
- [20] E. (European A. of N. M. Institutes), "Guidelines on the calibration of Non-Automatic Weighing Instruments," vol. cg-18 / v., 2007.
- [21] C. A. S. R L Rusby and R P Hudson and M Durieux and J F Schooley and P P M Steur and, "Thermodynamic Basis of the ITS-90," *Metrologia*, vol. 28, no. 1, p. 9, 1991.
- [22] M. O. McLinden, R. Kleinrahm, and W. Wagner, "Force transmission errors in magnetic suspension densimeters," *Int. J. Thermophys.*, vol. 28, no. 2, pp. 429–448, 2007.
- [23] M. E. Mondéjar Montagud, "Contribución al desarrollo e introducción de combustibles gaseosos renovables mediante la caracterización termodinámica de mezclas de sus componentes utilizando un densímetro de flotador de suspensión magnética optimizado," 2012.
- [24] D. E. Cristancho, I. D. Mantilla, S. Ejaz, K. R. Hall, G. A. Iglesias-Silva, and M. Atilhan, "Force transmission error analysis for a high-pressure single-sinker magnetic suspension densimeter," *Int. J. Thermophys.*, vol. 31, no. 4–5, pp. 698–709, 2010.

- [25] J. Klimeck, "Weiterentwicklung Einer Ein-Senkkörper- Dichtemessanlage Und Präzisionsmessungen Der Thermischen Zustandsgrößen Von Kohlendioxid, Argon, Stickstoff Und Methan," 1997.
- [26] C. A. Swenson, "Recommended Values for the Thermal Expansivity of Silicon from 0 to 1000 K," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 12, no. 2, pp. 179–182, 1983.
- [27] Landolt-Börnstein, "Elastic Constants of Second Order: Temperature Coefficients T_c ," in *Springer Verlag*, vol. 225, no. III/29a 1.2.2., Berlin, 2001.
- [28] "Lemmon, E.W., Huber, M.L., McLinden, M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2013." .
- [29] R. Span, E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, W. Wagner, and A. Yokozeki, "A reference equation of state for the thermodynamic properties of nitrogen for temperatures from 63.151 to 1000 K and pressures to 2200 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 29, no. 6, pp. 1361–1401, 2000.

CAPÍTULO 4

Análisis de la incertidumbre de medida del densímetro

4.1. Introducción.....	103
4.2. Método de cálculo	103
4.3. Incertidumbre en la medida de la temperatura	108
4.4. Incertidumbre en la medida de la presión.....	109
4.5. Incertidumbre en la medida de la masa aparente del flotador.....	110
4.6. Incertidumbre de la densidad.....	111
4.7. Incertidumbre total de las medidas experimentales de la densidad	113
4.8. Referencias	117

4.1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo 3 se describe con detalle el proceso de medida y los componentes del densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética utilizado en este trabajo. Así mismo, se hace referencia a las modificaciones que M. E. Mondéjar realizó en el equipo como parte de su tesis doctoral con el fin de reducir la incertidumbre de las medidas de las magnitudes implicadas en el proceso: temperatura, presión y densidad [1][2].

El trabajo descrito en esta tesis doctoral toma como punto de partida las modificaciones realizadas por M.E. Mondéjar, las cuales ya fueron testadas y validadas en su tesis. El análisis de las incertidumbres de las magnitudes medidas para la determinación de la densidad en este trabajo se limita a recalcular las incertidumbres de medida actuales, actualizando los datos correspondientes a nuevas calibraciones y estudiando si se han producido derivas en las mediciones realizadas respecto a las registradas en el pasado.

4.2. MÉTODO DE CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDIDA

El objetivo de una medición es determinar el valor de la magnitud que se desea medir o mensurando, es decir, la cantidad de un atributo particular asociado a un fenómeno, cuerpo o sustancia que puede distinguirse cuantitativamente y expresado como un número o una referencia [3]. En general, el resultado de una medida es una aproximación o estimación del valor real de esa magnitud, de forma que sólo está completo cuando va acompañado de una declaración de la incertidumbre de dicha estimación. La *incertidumbre de medida* se define como el parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando [4]. Proporciona, por tanto, una visión de la calidad del resultado de las mediciones.

En la práctica, la especificación del mensurando está dictada por la *exactitud de la medición* y debe definirse con la suficiente integridad con respecto a la precisión requerida de modo que para todos los propósitos prácticos asociados con la medición, su valor es único. En muchos casos, el resultado de una medición se determina sobre la base de una serie de observaciones obtenidas en condiciones de repetibilidad. Por ello, el modelo matemático utilizado para transformar el conjunto de medidas en el resultado de la medición es de gran importancia, ya que generalmente los resultados de las medidas están influenciados por otros efectos no-cuantificables con exactitud. Esta falta de conocimiento,

junto con la variación de las repeticiones, la precisión de los instrumentos utilizados, las condiciones ambiente y cualquier otra incertidumbre asociada con el propio modelo matemático contribuyen a la incertidumbre del resultado final de la medición. Según la Oficina Internacional de Pesos y Medidas (BIPM, *Bureau International des Poids et Mesures*), el método para evaluar y expresar la incertidumbre del resultado de una medición debe ser universal (aplicable a todo tipo de medidas), internamente consistente (derivable directamente de los componentes que contribuyen al resultado) y transferible (debe ser posible utilizar directamente la incertidumbre de un resultado como componente en la evaluación de la incertidumbre de otra medición en el que se utiliza el primer resultado). La incertidumbre de un resultado de medida consta generalmente de varios componentes que, según la recomendación INC-1 del Grupo de Trabajo sobre la Declaración de Incertidumbres [5], pueden agruparse para su evaluación en:

- **“Tipo A”**: magnitudes cuyo valor estimado y cuya incertidumbre asociada se determinan directamente en la medición. Estos valores pueden obtenerse, por ejemplo, a partir de una única observación, de observaciones reiteradas o juicios basados en la experiencia. Pueden requerir la determinación de correcciones en las lecturas de los instrumentos o de las magnitudes de influencia, como la temperatura ambiental, la presión barométrica o la humedad relativa, etc. Su incertidumbre puede ser caracterizada mediante métodos estadísticos como la desviación estándar y el número de grados de libertad.
- **“Tipo B”**: magnitudes cuyo valor estimado e incertidumbre asociada se incorporan a la medición desde fuentes externas, tales como magnitudes asociadas a patrones de medida calibrados, materiales de referencia certificados o datos de referencia obtenidos de manuales.

Así, la incertidumbre estándar de Tipo A se obtiene a partir de una función de la densidad probable derivada de la frecuencia de distribución observada, mientras que las incertidumbres de Tipo B se obtienen a partir de una función de la densidad probable asumida basada en el grado de probabilidad de que el “evento” ocurra.

El método para el cálculo de incertidumbres más extendido es la *ley de propagación de incertidumbres* y está descrito en la Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medidas (GUM, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*) y en su transposición para laboratorios de calibración EA-4/02 “Evaluación de la incertidumbre de medida en las calibraciones” [6]. Según esta metodología, el mensurando Y se expresa como una

función de las magnitudes de entrada requeridas en el proceso de medida X_i , de forma que la estimación del mensurando Y , denotado como y , se realiza a partir de las estimaciones de las magnitudes de entrada X_i , denotadas como x_i , es decir: $y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$.

En el caso de variables aleatorias de tipo A, la incertidumbre típica o estándar de cada magnitud de entrada $u(x_i)$ se calcula como la desviación típica de la media $s(x)$ y tiene la misma dimensión que la magnitud medida. La estimación se realiza a partir de la varianza de la distribución $s^2(x)$ dividida por el número de observaciones N , según la ecuación 4.1.

$$s^2(x) = u^2(x_i) = \frac{s^2(x)}{N} = \frac{1}{N-1} \frac{\sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x})^2}{N} \quad \text{Ec. 4.1.}$$

La desviación típica de la media, y por tanto la incertidumbre estándar, ya que $s(x) = u(x_i)$, será la raíz cuadrada de este valor.

Para la evaluación tipo B de la incertidumbre estándar asociada a un valor estimado x_i de una magnitud de entrada X_i deben distinguirse los siguientes casos:

- Si sólo se conoce un valor único de X_i (porque sólo se haya realizado una medición o sea un valor de referencia, por ejemplo), se utilizará ese valor como x_i . Su incertidumbre típica $u(x_i)$, si no es proporcionada, se debe calcular suponiendo la distribución de probabilidad que sigue X_i y $u(x_i)$ será la raíz cuadrada de la varianza.
- Si sólo pueden estimarse unos límites superior e inferior para la magnitud X_i a_+ y a_- (como especificaciones del fabricante, intervalo de temperaturas, redondeos, etc.) se supone una distribución de probabilidad rectangular en la que la estimación x_i es el punto medio del intervalo. La incertidumbre estándar $u(x_i)$ se obtiene con la ecuación 4.2. En el caso en que la diferencia entre los límites se exprese como $2a$ se utiliza la ecuación 4.3.

$$u(x_i) = \frac{(a_+ - a_-)}{2\sqrt{3}} \quad \text{Ec. 4.2.}$$

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \text{Ec. 4.3.}$$

Una vez determinadas las incertidumbres estándar de las magnitudes de entrada $u(x_i)$, se calcula la incertidumbre típica combinada de la magnitud de salida $u(y)$.

Para magnitudes de entrada no correlacionadas, la ley de propagación de incertidumbres establece que la incertidumbre típica combinada de la magnitud de salida $u(y)$ puede calcularse con la ecuación 4.4.

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N c_i^2 \cdot u^2(x_i) \quad \text{Ec. 4.4.}$$

donde $c_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)$ es el coeficiente de sensibilidad, indicador del grado en el que la estimación de salida y está influida por las variaciones en la estimación de la magnitud de entrada x_i .

La incertidumbre típica combinada $u(y)$ para magnitudes de entrada correlacionadas se calcula con la ecuación 4.5.

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N (c_i \cdot u(x_i))^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (c_i \cdot u(x_i)) \cdot (c_j \cdot u(x_j)) \cdot r(x_i, x_j) \quad \text{Ec. 4.5.}$$

donde $r(x_i, x_j)$ es el coeficiente de correlación, que depende de las desviaciones típicas de las magnitudes de entrada $u(x_i)$, $u(x_j)$ y la covarianza entre ambas $u(x_i, x_j)$, según la ecuación 4.6. Si las magnitudes de entrada son independientes (no correlacionadas), $r(x_i, x_j)$ es cero, mientras que cuando las magnitudes de entrada están correlacionadas puede variar entre -1 y 1 .

$$r(x_i, x_j) = \frac{u(x_i, x_j)}{u(x_i) \cdot u(x_j)} \quad \text{Ec. 4.6.}$$

Para detallar la incertidumbre final estimada de una medición se recurre a la *incertidumbre expandida* $U(y)$, la cual se calcula multiplicando el valor de la incertidumbre típica combinada $u(y)$ por un factor de cobertura k , según la ecuación 4.7.

$$U(y) = k \cdot u(y) \quad \text{Ec. 4.7.}$$

El resultado final de la medición se expresa como $Y = y \pm U(y)$. La elección del factor de cobertura k se elige en base al nivel de confianza requerido para ese intervalo y de la distribución de probabilidad caracterizada por el resultado de la medida. Siempre que la incertidumbre combinada no esté dominada por una contribución de Tipo A con pocas observaciones o Tipo B con distribución rectangular, la distribución puede considerarse normal (gausiana). En este caso, para $k = 1$ el nivel de confianza es del 68.27 %, mientras que con $k = 2$ el nivel de confianza es del 95.45 %. Para calcular k en distribuciones diferentes a la normal con un nivel de confianza del 95% es necesario calcular el número de grados de libertad ν_i . Si la variable sigue una distribución- t o de Student, los grados de libertad serán $\nu_i = N - 1$; en un ajuste por mínimos cuadrados $\nu_i = N - M$; para una distribución rectangular donde los límites son conocidos $\nu_i = \infty$; por último, si la incertidumbre combinada es suma de dos o más componentes, debe calcularse el número de grados de libertad efectivos ν_{eff} con la fórmula de Welch-Satterthwaite (ecuación 4.8). En función de ν_{eff} se obtienen valores diferentes de k para el nivel de confianza requerido, según tablas estadísticas que pueden encontrarse en el anexo G de la GUM [4].

$$\frac{u^4(y)}{\nu_{eff}} = \sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{\nu_i} \quad \text{Ec. 4.8.}$$

A continuación se realiza el análisis de la incertidumbre de medida de las cuatro magnitudes implicadas en el proceso de determinación de la densidad a través de un densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética: presión, temperatura, masa y densidad. Este análisis se ha plasmado en unas tablas en las que se indica la fuente de las incertidumbres asociadas a la magnitud de salida, sus unidades, la estimación del valor (únicamente en los casos en que difiere de cero), la incertidumbre estándar, la distribución de probabilidad, el tipo de incertidumbre según su método de evaluación (A o B), el coeficiente de sensibilidad y el divisor, que en el caso de distribuciones rectangulares será distinto de 1 en función del intervalo definido para esa magnitud (ecuaciones 4.2 y 4.3). La última columna indica la contribución de cada fuente de incertidumbre a la incertidumbre típica combinada $u(y)$. Se indica igualmente la incertidumbre expandida ($k = 2$) para cada magnitud $U(y)$.

4.3. INCERTIDUMBRE EN LA MEDIDA DE LA TEMPERATURA

La temperatura en el interior de la celda de medida se registra a través de dos sondas de temperatura PRT-25 Minco (712 y 713) conectadas a un puente comparador de resistencias de corriente alterna con una caja de distribución multicanal. El puente mide la ratio de resistencias entre cada una de las sondas PRT-25 y una resistencia externa estándar calibrada y termostata a 36 °C. La temperatura asignada al fluido en el interior de la celda es la media aritmética de los valores de temperatura registrados por ambas sondas.

Las sondas han sido calibradas en el propio laboratorio de calibración de TERMOCAL, acreditado por ENAC. Los valores de la incertidumbre de calibración de las sondas PRT-25 para distintas temperaturas se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Incertidumbre de calibración y su deriva para las sondas PRT-25 Minco.

Sonda	Incertidumbre de calibración expandida ($k = 2$)				Deriva (K)
	505.077 K	429.748 K	302.913 K	234.317 K	
Minco 712	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Minco 713	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$

Tabla 4.2. Análisis de la incertidumbre de medida de la temperatura.

Fuente de incertidumbre	Unidades	Incertidumbre estándar	Distribución	Tipo	Coef. de sensibilidad	Divisor	Contribución
Incertidumbre de calibración Minco 712	K	$2.0 \cdot 10^{-3}$	Normal	B	0.5	1	$1.0 \cdot 10^{-3}$
Incertidumbre de calibración Minco 713	K	$2.0 \cdot 10^{-3}$	Normal	B	0.5	1	$1.0 \cdot 10^{-3}$
Lectura de la temperatura	Ω	$6.7 \cdot 10^{-5}$	Normal	B	10.5	1	$7.04 \cdot 10^{-4}$
Repetibilidad	K	$6.3 \cdot 10^{-4}$	Normal	A	1	1	$6.3 \cdot 10^{-4}$
Uniformidad	K	$2.5 \cdot 10^{-3}$	Rectangular	B	1	$2\sqrt{3}$	$7.22 \cdot 10^{-4}$
Deriva	K	$1.0 \cdot 10^{-3}$	Rectangular	B	1	$\sqrt{3}$	$5.77 \cdot 10^{-4}$
Incertidumbre combinada estándar (K)							$1.94 \cdot 10^{-3}$
Incertidumbre expandida ($k = 2$) (K)							$3.87 \cdot 10^{-3}$

Como incertidumbre de calibración de cada sonda se toma el máximo valor observado en la Tabla 4.1 en el rango de operación del densímetro.

El análisis de la incertidumbre del proceso de medida de la temperatura del fluido en el interior de la celda de medida se detalla en la Tabla 4.2.

4.4. INCERTIDUMBRE EN LA MEDIDA DE LA PRESIÓN

La presión del fluido en la celda de medida se determina a través de dos transductores de presión en función del rango en el que se esté operando. Se utiliza un medidor para presiones entre (2 y 20) MPa y otro diferente, aislado de la red mediante una válvula de acción manual para evitar sobrepresiones en el dispositivo, para el rango de presiones de (0 a 2) MPa.

Las principales fuentes de incertidumbre de la presión son la corrección realizada en la calibración de los transductores, la resolución, la repetibilidad y la deriva. Los transductores de presión fueron calibrados en TERMOCAL y se estimaron los parámetros de corrección de la presión a través de un polinomio de grado cinco. La repetibilidad se ha estimado como la desviación típica de la media de las diez medidas empleadas para calcular la presión en cada punto de medida y la deriva fue estimada a partir de dos calibraciones consecutivas.

El análisis de la incertidumbre para los transductores de presión de (2 - 20) MPa y de (0 - 2) MPa se detalla en la Tabla 4.3 muestra y Tabla 4.4, respectivamente.

Tabla 4.3. Análisis de la incertidumbre de medida de la presión del transductor de (2 - 20) MPa.

Fuente de incertidumbre	Unidades	Incertidumbre estándar	Distribución	Tipo	Coef. de sensibilidad	Divisor	Contribución
Calibración del transductor	MPa	$38 \cdot 10^{-6} \cdot p + 1.74 \cdot 10^{-3}$	Normal	B	1	1	$38 \cdot 10^{-6} \cdot p + 1.74 \cdot 10^{-3}$
Resolución	MPa	$1.0 \cdot 10^{-3}$	Rectangular	B	1	$2\sqrt{3}$	$2.89 \cdot 10^{-6}$
Repetibilidad	MPa	$2.6 \cdot 10^{-4}$	Normal	A	1	1	$2.6 \cdot 10^{-4}$
Deriva	MPa	$1.04 \cdot 10^{-6}$	Normal	B	1	$\sqrt{3}$	$8.1 \cdot 10^{-7}$
Incertidumbre combinada estándar (MPa)							$38 \cdot 10^{-6} \cdot p + 1.76 \cdot 10^{-3}$
Incertidumbre expandida ($k = 2$) (MPa)							$75 \cdot 10^{-6} \cdot p + 3.52 \cdot 10^{-3}$

Tabla 4.4. Análisis de la incertidumbre de medida de la presión del transductor de (0 - 2) MPa.

Fuente de incertidumbre	Unidades	Incertidumbre estándar	Distribución	Tipo	Coef. de sensibilidad	Divisor	Contribución
Calibración del transductor	MPa	$30 \cdot 10^{-6} \cdot p + 5.32 \cdot 10^{-5}$	Normal	B	1	1	$30 \cdot 10^{-6} \cdot p + 5.32 \cdot 10^{-5}$
Resolución	MPa	$1.0 \cdot 10^{-6}$	Rectangular	B	1	$2\sqrt{3}$	$2.89 \cdot 10^{-7}$
Repetibilidad	MPa	$7.0 \cdot 10^{-5}$	Normal	A	1	1	$7.0 \cdot 10^{-5}$
Deriva	MPa	$2.4 \cdot 10^{-5}$	Normal	B	1	$\sqrt{3}$	$1.39 \cdot 10^{-5}$
Incertidumbre combinada estándar (MPa)							$30 \cdot 10^{-6} \cdot p + 8.9 \cdot 10^{-5}$
Incertidumbre expandida ($k = 2$) (MPa)							$60 \cdot 10^{-6} \cdot p + 1.78 \cdot 10^{-4}$

De esta forma, la incertidumbre expandida ($k = 2$) de la presión en la celda de medida se calculará con la ecuación 4.9 en el rango de presiones de (2 - 20) MPa y a través de la ecuación 4.10. en el rango de (0 - 2) MPa.

$$U(p) = 75 \cdot 10^{-6} \cdot p + 3.52 \cdot 10^{-3} \quad \text{Ec. 4.9.}$$

$$U(p) = 60 \cdot 10^{-6} \cdot p + 1.78 \cdot 10^{-4} \quad \text{Ec. 4.10.}$$

4.5. INCERTIDUMBRE EN LA MEDIDA DE LA MASA APARENTE DEL FLOTADOR

La masa del flotador se determina a través del sistema de acoplamiento de suspensión magnética con una microbalanza de precisión, tal y como se ha descrito en el capítulo 3. La balanza tiene una resolución de 0.01 mg y su incertidumbre se determinó para dos condiciones diferentes: con la celda evacuada y con la celda presurizada. Las principales contribuciones a la incertidumbre de la balanza se muestran en las tablas 4.5 y 4.6, con la celda presurizada y evacuada, respetivamente. La principal contribución a la incertidumbre de la balanza es la correspondiente a su propia calibración.

Tabla 4.5. Análisis de la incertidumbre de medida de la balanza para la celda de medida llena de gas.

Fuente de incertidumbre	Unidades	Incertidumbre estándar	Distribución	Tipo	Coef. de sensibilidad	Divisor	Contribución
Calibración de la balanza	kg	$2.0 \cdot 10^{-7}$	Normal	B	1	1	$2.0 \cdot 10^{-7}$
Resolución	kg	$1.0 \cdot 10^{-8}$	Rectangular	B	1	$2\sqrt{3}$	$2.89 \cdot 10^{-9}$
Repetibilidad	kg	$3.0 \cdot 10^{-8}$	Normal	A	1	1	$3.0 \cdot 10^{-8}$
Deriva	kg	$1.0 \cdot 10^{-7}$	Rectangular	B	1	$\sqrt{3}$	$5.77 \cdot 10^{-8}$
Incertidumbre combinada estándar (kg)							$2.10 \cdot 10^{-7}$
Incertidumbre expandida ($k = 2$) (kg)							$4.21 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.6. Análisis de la incertidumbre de medida de la balanza para la celda de medida evacuada.

Fuente de incertidumbre	Unidades	Incertidumbre estándar	Distribución	Tipo	Coef. de sensibilidad	Divisor	Contribución
Calibración de la balanza	kg	$2.0 \cdot 10^{-7}$	Normal	B	1	1	$2.0 \cdot 10^{-7}$
Resolución	kg	$1.0 \cdot 10^{-8}$	Rectangular	B	1	$2\sqrt{3}$	$2.89 \cdot 10^{-9}$
Repetibilidad	kg	$8.0 \cdot 10^{-8}$	Normal	A	1	1	$8.0 \cdot 10^{-8}$
Deriva	kg	$1.0 \cdot 10^{-7}$	Rectangular	B	1	$\sqrt{3}$	$5.77 \cdot 10^{-8}$
Incertidumbre combinada estándar (kg)							$2.23 \cdot 10^{-7}$
Incertidumbre expandida ($k = 2$) (kg)							$4.46 \cdot 10^{-7}$

4.6. INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD

La determinación de la densidad de un fluido mediante un densímetro de flotador sencillo con acoplamiento de suspensión magnética se lleva a cabo a partir del volumen y la masa del flotador para unas condiciones determinadas de presión y temperatura. Tal y como se detalla en el capítulo 3 en la ecuación 3.15, la expresión para calcular la densidad del fluido a partir de la masa aparente y el volumen del flotador es la siguiente:

$$\rho(T, p) = \frac{m_{s0} - m_{sf}}{V_s(T, p)} \quad \text{Ec. 3.15.}$$

La incertidumbre de la densidad dependerá por tanto de la incertidumbre de la masa del flotador en el vacío m_{s0} y en el interior del fluido presurizado m_{sf} y de la incertidumbre

del volumen del flotador V_S . Aplicando la ley de propagación de incertidumbres descrita en la GUM [4] y expresada en la ecuación 4.4, la incertidumbre típica combinada de la densidad se calcula a través de la ecuación 4.11.

$$u(\rho) = \frac{1}{V_S} \cdot \sqrt{u^2(m_{s0}) + u^2(m_{sf}) + \rho^2 \cdot u^2(V_S)} \quad \text{Ec. 4.11.}$$

La incertidumbre en densidad depende directamente de la incertidumbre de la lectura de la masa del flotador en la balanza de precisión. El peso del flotador en el vacío y el peso del flotador con la celda presurizada se determinan en experimentos independientes, así el valor del coeficiente de correlación calculado fue $r(m_{s0}, m_{sf}) = -3 \cdot 10^{-5}$. En vista de este valor, y de cara a simplificar los cálculos de la incertidumbre de la densidad, m_{s0} y m_{sf} pueden considerarse variables no correlacionadas. Respecto a la incertidumbre en la calibración de la balanza, ésta se calibra in situ a partir de las masas previamente certificadas de tántalo y titanio utilizadas en el proceso de determinación de la masa del flotador. No obstante, la incertidumbre de estas masas certificadas no afecta a la incertidumbre de la medida de la masa, tal y como se observa en el análisis de la incertidumbre de la medida de la masa del flotador.

La otra contribución a la incertidumbre de la densidad es la incertidumbre del volumen del flotador. Este dato se extrae directamente del certificado de la calibración del flotador realizada en el CEM, siendo el volumen del flotador de silicio $V_S = 26.444 \pm 0.003 \text{ cm}^3$ ($k=2$). Como se ha explicado en el capítulo 3, el volumen del flotador varía con la temperatura y la presión según las propiedades térmicas y mecánicas del material, sin embargo la contribución de estas magnitudes a la incertidumbre del volumen del flotador es despreciable en comparación con la incertidumbre calculada en su certificado de calibración. Por lo tanto se considera que la incertidumbre del volumen del flotador es la calculada por el CEM durante la calibración del flotador.

En la Tabla 4.7 se detalla el análisis de la incertidumbre de la densidad.

Tabla 4.7. Análisis de la incertidumbre de la densidad del fluido.

Fuente de incertidumbre	Unidades	Estimación	Incertidumbre estándar	Coef. de sensibilidad	Grados libertad	Contribución
Masa del flotador en el vacío	kg	$1.90 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^4$	500	$8.4 \cdot 10^{-3}$
Masa del flotador en el fluido	kg	$-5.27 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^4$	1200	$8.0 \cdot 10^{-3}$
Volumen del flotador	m ³	$2.64 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-9}$	$3.8 \cdot 10^4 \cdot \rho$	∞	$5.7 \cdot 10^{-5} \cdot \rho$
Incertidumbre combinada estándar (kg·m ⁻³)						$1.16 \cdot 10^{-2} + 5.7 \cdot 10^{-5} \cdot \rho$
Incertidumbre expandida ($k = 2$) (kg·m ⁻³)						$2.31 \cdot 10^{-2} + 1.14 \cdot 10^{-4} \cdot \rho$

Tras el análisis de las incertidumbres de medida llevado a cabo para el densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética utilizado en este trabajo, se extrae que los datos de densidad experimental obtenidos tienen una incertidumbre expandida ($k = 2$) que varía en función del rango de densidad que se esté midiendo. Según la ecuación 4.12, la incertidumbre de la densidad es directamente proporcional a la densidad experimental y será mayor cuanto mayor sea la densidad del fluido.

$$U(\rho) = 2.31 \cdot 10^{-2} + 1.14 \cdot 10^{-4} \cdot \rho \quad \text{Ec. 4.12.}$$

4.7. INCERTIDUMBRE TOTAL DE LAS MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LA DENSIDAD

Según la GUM, para calcular la incertidumbre estándar total de las medidas ($k = 1$) $u_T(\rho)$, deben considerarse las incertidumbres típicas combinadas estimadas para la densidad, temperatura, presión y composición. Como se ha explicado a lo largo del capítulo, las incertidumbres asociadas a las magnitudes densidad, presión y temperatura se estiman de manera específica para el equipo de medida utilizado y su valor exacto se determina a partir de los datos experimentales. En el caso de la composición, su incertidumbre se puede estimar a partir de las incertidumbres de la composición de los componentes de la mezcla preparada por el método gravimétrico.

Sin embargo, la composición dentro de la celda de medida puede verse alterada por diferentes razones, como la adsorción de las moléculas de gas en las paredes y el flotador (ver capítulo 3.4) o debido a una incorrecta homogeneización de la mezcla en las fases de

llenado o evacuación. Estos efectos impredecibles suponen una fuente de incertidumbre adicional a la incertidumbre extraída de la composición gravimétrica de la mezcla. La densidad molar de una mezcla de vapor es constante para unos valores de temperatura, presión y composición dados, es decir, la densidad másica es proporcional a la masa molecular. Por lo tanto, la incertidumbre en densidad asociada a las incertidumbres en la composición es proporcional a la incertidumbre de la masa molecular M de la mezcla. La incertidumbre de la masa molecular asociada a los efectos impredecibles en el interior de la celda de medida puede ser estimada a partir de los resultados experimentales y utilizada para calcular la incertidumbre total de las medidas experimentales.

En vista de ello y con el fin de extraer las conclusiones oportunas, la incertidumbre total estándar ($k = 1$) $u_T(\rho)$ asociada a las medidas de densidad realizadas para este trabajo de tesis doctoral se ha calculado siguiendo dos métodos diferenciados.

El primero de ellos tiene en cuenta las contribuciones de la densidad, presión, temperatura y composición gravimétrica, tal y como indica en ecuación 4.13.

$$u_T(\rho) = \left[u(\rho)^2 + \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T,x} u(p) \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p,x} u(T) \right)^2 + \sum_i \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right)_{T,p,x_j \neq x_i} u(x_i) \right)^2 \right]^{0.5} \quad \text{Ec. 4.13.}$$

donde p es la presión, T es la temperatura y x_i es la fracción molar de cada uno de los componentes de la mezcla. Las derivadas parciales pueden ser calculadas mediante la ecuación de estado GERG-2008 con el software REFPROP [7].

El segundo método consiste en expresar la incertidumbre asociada a la composición como incertidumbre de la masa molecular, de forma que pueda incluirse la incertidumbre asociada a los efectos de adsorción o de falta de homogeneización. El valor de la incertidumbre total estándar ($k = 1$) $u_T(\rho)$ asociada a las medidas de densidad realizadas se calcula en este caso mediante la ecuación 4.14.

$$u_T(\rho) = \left[u(\rho)^2 + \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T u(p) \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p u(T) \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial M} \right)_{p,T} \cdot u(M) \right)^2 \right]^{0.5} \quad \text{Ec. 4.14.}$$

Cálculo de la incertidumbre combinada de la masa molecular

Atendiendo a lo explicado anteriormente, la incertidumbre combinada de la masa molecular $u(M)$ de una mezcla gaseosa presenta tres fuentes de incertidumbre y puede calcularse mediante la ecuación 4.15.

$$u(M) = \left[u(M_{atomic})^2 + u(M_{grav})^2 + u(M_{sorp})^2 \right]^{0.5} \quad \text{Ec. 4.15.}$$

donde $u(M_{atomic})$ es la incertidumbre de la masa asociada a las incertidumbres de los pesos atómicos relacionados con los componentes presentes en la mezcla. Estos valores pueden obtenerse del documento técnico de la IUPAC desarrollado por Wieser et al. en 2011 [8]. La incertidumbre de la masa molecular de la mezcla debido a las incertidumbres de la preparación de la mezcla por el método gravimétrico $u(M_{grav})$ está dada por la ecuación 4.16.

$$u(M_{grav}) = \left\{ \sum_{j=1}^n \left[\frac{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i} - \left(\sum_{i=1}^n m_i \right) / M_j}{\left(\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i} \right)^2} \cdot u(m_j) \right]^2 \right\}^{0.5} \quad \text{Ec. 4.16.}$$

donde M_i son las masas moleculares de los componentes de la mezcla y m_i son las masas de los n componentes utilizados en la preparación gravimétrica de la mezcla. La deducción de la expresión 4.14 es de Ritcher y McLinden [9].

Por último, $u(M_{sorp})$ es la incertidumbre asociada a los efectos de adsorción o falta de homogeneización durante el proceso experimental y se calcula mediante la ecuación 4.17. La aparición de estos efectos impredecibles puede percibirse en ocasiones en la representación gráfica de los datos experimentales cuando la presión tiende a cero. En estas condiciones el comportamiento de un gas se aproxima al de un gas ideal, es decir, la desviación de los datos a muy bajas presiones debe ser cero. El efecto contrario podría deberse a cambios en la composición del gas en la celda de medida respecto a los valores derivados de la preparación gravimétrica de la mezcla. Un ajuste de los datos experimentales a la ecuación del virial (ecuación 2.5) proporciona una estimación independiente de la masa molecular. Así, la media cuadrática (RMS) de la diferencia entre la masa molecular de la mezcla preparada por el método gravimétrico M_{grav} y de la masa

molecular obtenida del análisis virial M_{virial} se toma como la incertidumbre estándar ($k = 1$) de la masa molecular asociada a los efectos impredecibles mencionados anteriormente $u(M_{sorp})$.

$$u(M_{sorp}) = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (M_{grav,i} - M_{virial,i})^2}{N} \right]^{0.5} \quad \text{Ec. 4.17.}$$

donde N es el número de isothermas medidas.

4.8. REFERENCIAS

- [1] M. E. Mondéjar, C. R. Chamorro, and R. Span, "Contribution to the development and introduction of renewable gaseous fuels through the thermodynamic characterization of mixtures of their components by using an optimized single sinker densimeter with magnetic suspension coupling (Phd thesis)," Valladolid, 2012.
- [2] M. E. Mondéjar, J. J. Segovia, and C. R. Chamorro, "Improvement of the measurement uncertainty of a high accuracy single sinker densimeter via setup modifications based on a state point uncertainty analysis," *Measurement*, vol. 44, no. 9, pp. 1768–1780, 2011.
- [3] I. E. C. BIPM IFCC, ILAC, IUPAC, IUPAP, ISO and OIML, "International Vocabulary of Metrology-Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM), 3rd edn.," *Int. Vocab. Metrol. Gen. Concepts Assoc. Terms*, 2008.
- [4] I. E. C. BIPM IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML, "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement," *Guid. to Expr. Uncertain. Meas.*, 1995.
- [5] *Recommendation INC-1 - Working Group on the Statement of Uncertainties*. Sévres, France: Bureau International des Poids et Mesures, 1980.
- [6] Comité de Laboratorios de la Cooperación Europea para la Acreditación, "EA 4/02 - Evaluación de la incertidumbre de medida en las calibraciones," 2013.
- [7] "Lemmon, E.W., Huber, M.L., McLinden, M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2013." .
- [8] M. E. Wieser, N. Holden, T. B. Coplen, J. K. Böhlke, M. Berglund, W. A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, R. D. Loss, J. Meija, T. Hirata, T. Prohaska, R. Schoenberg, G. O'Connor, T. Walczyk, S. Yoneda, and X.-K. Zhu, "Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, no. 5, pp. 1047–1078, Jan. 2013.
- [9] M. Richter and M. O. McLinden, "Vapor-Phase (p, ρ, T, x) Behavior and Virial Coefficients for the (Methane + Propane) System," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 12, pp. 4151–4164, Dec. 2014.

CAPÍTULO 5

Preparación de mezclas sintéticas gaseosas para medidas de densidad de alta precisión

5.1. Introducción.....	121
5.2. El método gravimétrico de preparación de mezclas	122
5.3. Mezclas preparadas para este trabajo	129
5.4. Laboratorios colaboradores: BAM y CEM.....	130
5.5. Referencias	133

5.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha expresado en el capítulo 2, la precisa estimación de las propiedades termodinámicas de los combustibles a través de las ecuaciones de estado es un requisito indispensable para su utilización. A su vez, para el desarrollo y validación de las ecuaciones de estado es necesaria la generación de cuantiosos datos experimentales con la precisión adecuada en amplios rango de presión y temperatura. En el ámbito de los combustibles gaseosos, la determinación experimental de la densidad para este fin cobra una importancia relevante, ya que la formulación del modelo de mezcla de la ecuación de estado GERG-2008, actual ecuación de referencia para el gas natural y mezclas relacionadas [1], está basada en aproximaciones multifluido explícitas en la energía libre de Helmholtz $a(\rho, T, x)$, función de estado con las variables independientes: densidad ρ , temperatura T y vector de la composición molar x . De hecho, el 70 % de los datos recopilados para el desarrollo de la ecuación de estado GERG-2008 pertenecen a relaciones (p, ρ, T) de fluidos puros y mezclas binarias [2].

Para la determinación de la densidad experimental en este trabajo se ha empleado un densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética cuyo análisis de la incertidumbre está detallado en el capítulo 4. Para el cálculo de la incertidumbre estándar total ($k = 1$) expresada en unidades de densidad $u_T(\rho)$ deben considerarse las incertidumbres típicas combinadas estimadas para la densidad, temperatura, presión y composición, tal y como se indica en la ecuación 4.13.

$$u_T(\rho) = \left[\underbrace{u(\rho)^2}_{\text{Densidad}} + \underbrace{\left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T,x} u(p) \right)^2}_{\text{Presión}} + \underbrace{\left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p,x} u(T) \right)^2}_{\text{Temperatura}} + \sum_i \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right)_{T,p,x_j \neq x_i} u(x_i) \right)^2 \right]^{0.5} \quad \text{Ec. 4.13.}$$

Como puede observarse, la incertidumbre de la composición de la mezcla estudiada influye directamente en la incertidumbre de la densidad. Las necesidades experimentales requieren en la mayoría de ocasiones de mezclas con composiciones no disponibles comercialmente. Además, las mezclas comerciales no presentan habitualmente los requerimientos necesarios, por lo que es necesario recurrir a la preparación específica de mezclas certificadas.

5.2. EL MÉTODO GRAVIMÉTRICO DE PREPARACIÓN DE MEZCLAS

El método gravimétrico es la técnica por excelencia para la preparación mezclas de gases con la trazabilidad adecuada para ser utilizadas como estándares de referencia. La preparación de mezclas por el método gravimétrico consiste en la adición ordenada de los distintos componentes o gases madre (gases puros o premezclas de composición conocida preparadas gravimétricamente) en un cilindro evacuado. La cantidad de componentes gaseosos añadidos del gas madre se determina mediante pesada después de cada adición sucesiva. De esta forma, la trazabilidad a unidades del Sistema Internacional (SI) es directa a la unidad de masa. Posteriormente a la preparación de la mezcla se controla la composición resultante mediante métodos analíticos. La fracción másica de cada componente en la mezcla final de gas se expresa como el cociente entre la masa de dicho componente y la masa total de la mezcla. La norma internacional ISO 6142 [3] establece un “procedimiento para la preparación de mezclas de gas para calibración” basado en que la composición final de la mezcla de gas esté dentro de niveles preestablecidos de incertidumbre. La norma se aplica sólo a mezclas de gases o componentes totalmente vaporizados que no reaccionan entre ellos ni con las paredes del recipiente. Así mismo, describe también el procedimiento para verificar la composición de la mezcla de gases final.

Las características fundamentales de las mezclas gaseosas preparadas a través del método gravimétrico son:

- **Homogeneidad:** debe asegurarse que los valores que se determinan en una muestra de un lote se puedan aplicar a cualquier otra muestra, dentro de los límites de incertidumbre especificados.
- **Estabilidad:** debe asegurarse la estabilidad en todo el periodo de validez del estándar a través de unas condiciones de conservación y utilización bien definidas.

La precisión final de las mezclas preparadas a través de este método está limitada por la menor cantidad de gas que puede ser medida y añadida a la mezcla con una incertidumbre aceptable. Esta restricción física impone un límite a la mezcla más diluida que se puede preparar en una sola etapa. Sin embargo, cuando se requieren bajas concentraciones de los componentes minoritarios este límite es generalmente superado por la implantación de métodos de dilución múltiple en los que se preparan gravimétricamente premezclas y se utilizan como gases madre en uno o más pasos de dilución. No obstante, en los últimos años se han desarrollado técnicas para la manipulación de gases capaces de reducir la

masa más pequeña que puede ser pesada y transferida a una mezcla en un solo paso con una incertidumbre aceptable [4].

Preparación de la mezcla

Para la preparación de una mezcla gaseosa por el método gravimétrico, deben definirse en primera instancia la composición objetivo (ideal), los límites de incertidumbre para cada componente y la presión final de la mezcla homogeneizada a una temperatura de 15 °C. Antes de iniciar la preparación es necesario considerar las posibles reacciones químicas entre los componentes de la mezcla o con los materiales del recipiente y los sistemas de transferencia. La norma ISO 6142 no especifica ninguna relación de combinaciones reactivas, por lo que son necesarios conocimientos de química para evaluar la estabilidad de una mezcla de gases específica.

Una vez que se tiene la certeza de que la mezcla es químicamente posible, la elección del procedimiento de llenado más apropiado atiende a una serie de parámetros que deben ser considerados:

- Seguridad del proceso de llenado. Deben evitarse mezclas intermedias de compuestos que puedan reaccionar de forma violenta.
- Presión a la que los gases madre se encuentran disponibles. Debe asegurarse una diferencia de presiones mínima entre el recipiente del gas madre y el recipiente final en cada paso del proceso de llenado, ya que en el método gravimétrico no se permite el uso de compresores que podrían contaminar la mezcla. Así mismo debe tenerse en cuenta la disponibilidad de premezclas existentes preparadas con anterioridad que puedan resultar útiles para el proceso.
- Presión máxima de llenado del recipiente a utilizar para prevenir la condensación. Cuando se preparan, almacenan o manipulan mezclas de gas que contienen componentes condensables deben tomarse precauciones, ya que podría modificarse la composición de la fase gaseosa. Para evitar la condensación, durante la preparación de la mezcla de gas, la presión de llenado debe fijarse por debajo de la presión de rocío de la mezcla final a la temperatura de llenado. Igualmente debe cumplirse esta condición para cada mezcla intermedia. Durante el almacenamiento y la manipulación, la temperatura debe establecerse de forma que la presión se mantenga igualmente por debajo de la presión de rocío de la

mezcla. La temperatura habitual para realizar los cálculos y garantizar la no condensación de ninguno de los componentes en las fases de almacenamiento, transporte o manipulación son 15 °C.

- Composición e incertidumbre asociada de cada mezcla de gas madre utilizada.
- Características del tipo de balanza utilizada, con sus especificaciones de funcionamiento determinadas.
- Requisitos de tolerancia de preparación. Hay que tener en cuenta que los componentes con muy baja concentración en la mezcla tendrán asociadas mayores incertidumbres, por lo que no es posible establecer un valor de incertidumbre aceptable para todos los componentes por igual.

Partiendo de la concentración objetivo definida para la mezcla (en fracción molar), se calcula el valor de las masas deseadas m_i de cada componente i a través de la ecuación 5.2.

$$m_i = \frac{x_i \cdot M_i}{\sum_{j=1}^N x_j \cdot M_j} \cdot m_f \quad \text{Ec. 5.2.}$$

donde x_i y x_j son las fracciones molares de los componentes i y j , respectivamente;

M_i y M_j son las masas moleculares de los componentes i y j , respectivamente; N es el número de componentes de la mezcla final y m_f es la masa de la mezcla final.

Después de que las masas hayan sido calculadas, se selecciona un procedimiento de llenado y se simula el proceso, estimando mediante ecuaciones de estado las presiones intermedias de cada paso de preparación de la mezcla en función de las masas calculadas y calculando las incertidumbres asociadas a dicho proceso. Si la incertidumbre estimada para ese procedimiento es inaceptable, debe adoptarse otro procedimiento.

Existen tres técnicas principales de preparación de mezclas por el método gravimétrico, aunque lo más usual es que se emplee una combinación de las tres técnicas, especialmente en mezclas multicomponentes.

- **Método directo:** La masa final calculada para cada componente se añade directamente al recipiente final. La cantidad de gas se controla mediante pesada. Además del orden de adición de los componentes, deben tenerse en cuenta las presiones de llenado de los gases madre en cada paso. Este método se emplea

cuando se desea preparar una mezcla o premezcla con concentraciones relativamente altas de todos los componentes, aproximadamente mayores de 50 g, aunque esto depende de la precisión de la balanza y de la cantidad de mezcla que se desee preparar.

- **Método de transferencia:** Cuando se requieren concentraciones muy pequeñas de alguno de los componentes de la mezcla (menores de 50 g) se emplean pequeños recipientes (25, 50 ó 75 ml) en los que se pesa la cantidad de gas añadida con balanzas de baja capacidad y alta resolución. La cantidad de materia más pequeña que puede registrarse, manteniendo una incertidumbre aceptable dentro del rango, son aproximadamente 2 g. A continuación, por calentamiento se incrementa la presión y se introduce la cantidad pesada en el recipiente final. Este método también se emplea cuando alguno de los componentes de la mezcla gaseosa final está en estado líquido a temperatura ambiente. En este caso se pesa la cantidad deseada en el pequeño recipiente en estado líquido y a continuación se calienta, obteniendo vapor sobrecalentado a la presión adecuada para transferirlo al recipiente final. Es importante que el volumen del recipiente pequeño sea adecuado a la masa de líquido que debe albergar, ya que al aumentar la temperatura, si el volumen es pequeño, el componente no cambia de fase y al aumentar la presión se produce una salida violenta del líquido.
- **Método de dilución múltiple:** Atendiendo a las consideraciones especificadas anteriormente, en muchos casos se requiere la utilización de premezclas. Estas premezclas pueden estar preparadas con anterioridad o ser preparadas expresamente para la ocasión. Una vez se dispone de ellas, el proceso de llenado se realiza como si del método directo se tratara, pesando directamente la cantidad añadida de cada premezcla o compuesto puro para alcanzar la composición deseada de la mezcla final, teniendo siempre en cuenta la presión de todos los recipientes involucrados en el proceso. Debe tenerse en cuenta que cada una de las etapas del proceso de llenado tiene su propia incertidumbre asociada y cuando se combinan deben permanecer dentro del nivel de incertidumbre requerido. Por lo tanto, es interesante limitar el número de etapas de dilución al mínimo posible para que la incertidumbre sea la menor posible.

La composición de la mezcla objetivo (ideal) puede diferir de la mezcla final preparada, por lo que para determinar la concentración exacta de cada componente en la mezcla final (real) es necesario pesar en una balanza de precisión el recipiente antes de cada nueva etapa de llenado. Durante el proceso de llenado, la cantidad añadida de gas madre se controla mediante pesada mientras se llena el recipiente. Una vez finalizada cada etapa, se deja reposar la mezcla al menos 24 horas para que se estabilice y a continuación se pesa nuevamente, obteniendo así la cantidad exacta del gas madre añadido en la etapa anterior. Las fracciones molares de los componentes individuales en la mezcla final se calculan utilizando la ecuación 5.3.

$$x_i = \frac{\sum_{A=1}^P \left(\frac{x_{i,A} \cdot m_A}{\sum_{i=1}^N x_{i,A} \cdot M_i} \right)}{\sum_{A=1}^P \left(\frac{m_A}{\sum_{i=1}^N x_{i,A} \cdot M_i} \right)} \quad \text{Ec. 5.3.}$$

donde P es el número total de gases madre, m_A es la masa del gas madre A determinada por pesada ($A = A, \dots, P$) y $x_{i,A}$ es la masa del componente i en el gas madre A .

En función del número de componentes, el método de preparación y la cantidad de etapas, la preparación por el método gravimétrico de una mezcla gaseosa puede llevar hasta dos meses.

Cálculo de la incertidumbre

La incertidumbre de la composición de una mezcla gaseosa surge de tres factores:

- El procedimiento de pesada de los gases madre.
- La pureza de los componentes individuales de la mezcla.
- El conocimiento de las masas moleculares de los componentes.

La exactitud que se puede obtener por el método gravimétrico depende significativamente de la pureza de los gases madre que se utilicen para la preparación de la mezcla de gas. Las impurezas presentes en los gases madre son con frecuencia uno de los factores que más contribuyen a la incertidumbre de la composición de la mezcla final, por lo que la pureza

del componente mayoritario (gas matriz) es de máxima importancia. Generalmente, las impurezas en un gas madre nominalmente “puro” se determinan por análisis.

Para cada paso del procedimiento de preparación gravimétrica deben determinarse todos los factores que pueden influir en la composición resultante. Posteriormente, de cara a la contribución a la incertidumbre total, se decide cuáles merecen evaluación (contribuciones significativas) y cuáles pueden ser desestimadas (contribuciones no significativas). Como la incertidumbre total es la suma de las contribuciones al cuadrado, puede desestimarse con seguridad una contribución menor o igual a 1/10 de la mayor contribución.

Verificación de la composición de la mezcla

Una vez finalizada la mezcla es necesario comprobar su composición. Para ello se analiza que la composición calculada a partir del proceso gravimétrico sea coherente con las medidas realizadas sobre la mezcla por medios independientes (por ejemplo un medio de comparación analítico). Esta verificación permite destacar los errores significativos en el proceso de preparación de la mezcla de gas individual. Además, pueden requerirse comprobaciones posteriores durante un período de tiempo para demostrar la estabilidad de las mezclas.

Según la norma ISO 6142, la verificación de la composición de una mezcla de gas puede realizarse:

- a) Estableciendo la coherencia entre mezclas preparadas y patrones trazables apropiados.
- b) Estableciendo la coherencia entre varias mezclas preparadas de forma nominalmente similar.
- c) Mediante seguimiento de la producción de mezclas validadas utilizando un método adecuado de control estadístico del proceso.

En el caso de las mezclas objeto de estudio para este trabajo de tesis doctoral, se realizó la comparación directa con patrones trazables disponibles siguiendo el procedimiento de calibración de múltiples puntos acorde al procedimiento descrito en la norma internacional ISO 6143 [5] y la calibración de puntos de concordancia exacta (*single-point exact-match calibration*) de acuerdo a la norma internacional ISO/CD 12963 [6]. En ambos casos se utilizó un analizador de cromatografía de gases diseñado específicamente para el análisis de muestras de gas natural.

La Figura 5.1 ilustra esquemáticamente el método gravimétrico.

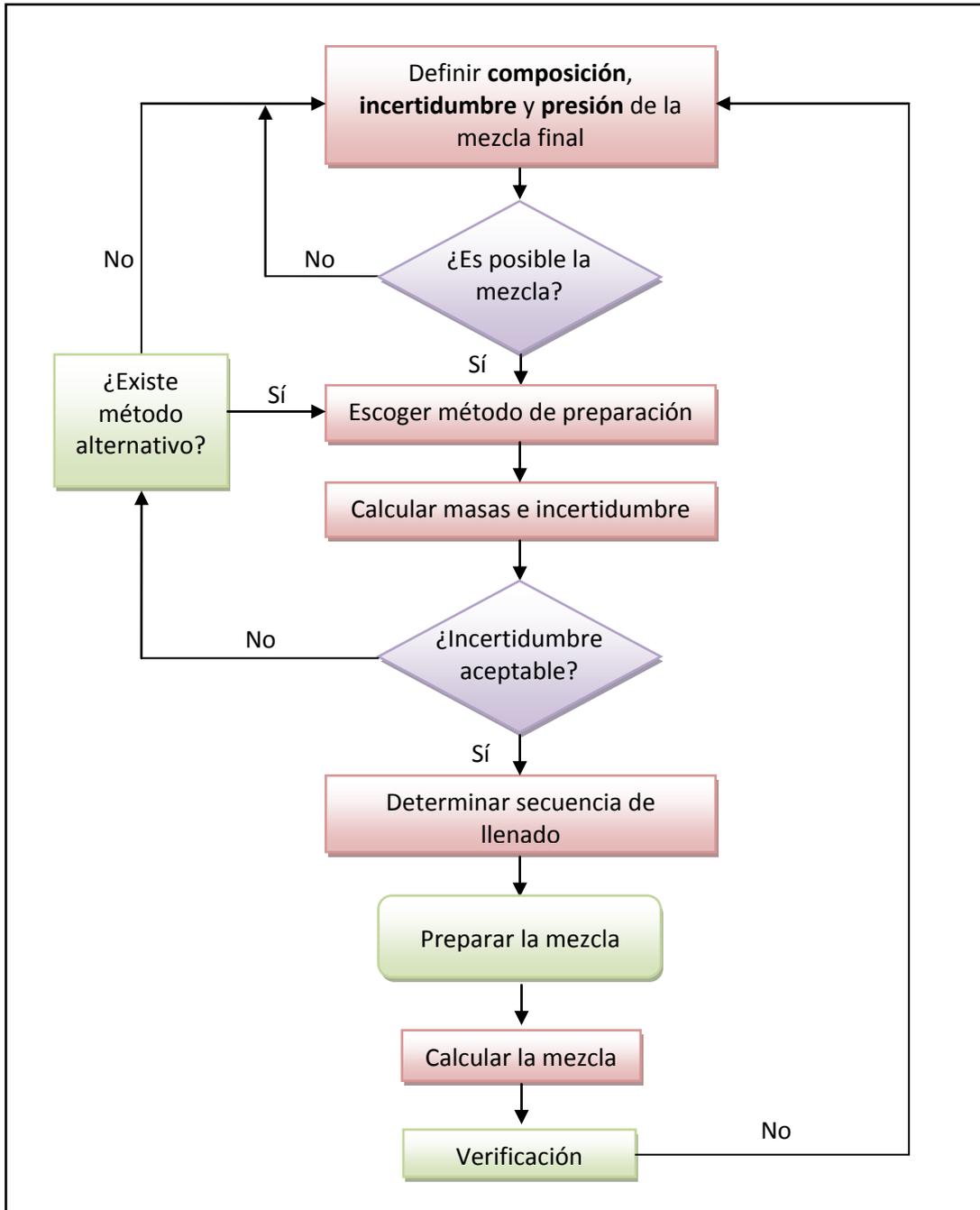


Figura 5.1. Esquema del proceso de preparación de una mezcla gaseosa por el método gravimétrico.

5.4. MEZCLAS PREPARADAS PARA ESTE TRABAJO

Las mezclas estudiadas fueron preparadas expresamente para la medida de su densidad con un densímetro de flotador sencillo por laboratorios colaboradores con el grupo de investigación TERMOCAL en el marco de los proyectos europeos “*Characterization of non-conventional energy gases*” [7] y “*Metrology for Biogas*” [8], ambos financiados por la Asociación Europea de Institutos Nacionales de Metrología (EURAMET) y la UE.

En total se prepararon cinco mezclas, tres binarias y dos multicomponentes, de distinta naturaleza. En la Tabla 5.1 se detalla la composición de mezclas estudiadas y los laboratorios donde se prepararon siguiendo el método gravimétrico. Los parámetros críticos de cada mezcla fueron estimados con la ecuación de estado GERG-2008 [2] a través del software REFPROP [9]. La preparación detallada de cada mezcla está referida en el capítulo correspondiente.

Tabla 5.1. Relación de mezclas estudiadas preparadas por el método gravimétrico.

Mezcla	Componentes	Composición /mol-%	Laboratorio	Presión inicial	Volumen	Parámetros críticos
Metano + Helio (1)	CH ₄ He	95.001470 4.998530	BAM	13.7 MPa	10 dm ³	$T_c = 194.2$ K $p_c = 6.44$ MPa
Metano + Helio (2)	CH ₄ He	89.993256 10.006744	BAM	13.2 MPa	10 dm ³	$T_c = 196.3$ K $p_c = 8.24$ MPa
Metano + Helio (3)	CH ₄ He	49.259240 50.740760	BAM	14.0 MPa	10 dm ³	-
CMM	CH ₄	64.207992	BAM	4.9 MPa	10 dm ³	$T_c = 207.1$ K $p_c = 6.86$ MPa
	CO ₂	17.312271				
	N ₂	17.031942				
	C ₂ H ₆	0.846613				
	C ₃ H ₈	0.078154				
	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0.010716				
	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0.005710				
	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0.001723				
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0.000752					
	O ₂	0.504128				
Biogás	CH ₄	49.8141	CEM	10.0 MPa	5 dm ³	$T_c = 224.8$ K $p_c = 8.9352$ MPa
	CO ₂	35.2028				
	N ₂	9.9916				
	CO	4.9915				

5.4. LABORATORIOS COLABORADORES: BAM Y CEM

A continuación se hace una pequeña referencia a la actividad de los laboratorios en los que se han preparado las mezclas objeto de estudio de este trabajo de tesis doctoral.

Instituto Federal para la Investigación de Materiales y Ensayos (*Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, BAM*)

BAM son las siglas en alemán del Instituto Federal para la Investigación de Materiales y Ensayos (*Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung*). Es una entidad científico-técnica de alto nivel dependiente del Ministerio Federal de Economía y Energía cuya misión principal es la mejora de la seguridad en el ámbito de la química y los materiales. Entre las funciones del BAM están la asistencia en la elaboración de normas y reglamentaciones técnicas para la evaluación de sustancias, materiales, estructuras y procesos; el desarrollo y suministro de materiales y métodos de referencia para el análisis de materiales químicos; y el asesoramiento a industria y gobierno en aspectos de seguridad relacionados con la tecnología química [10].

El BAM está dividido en nueve departamentos (sin incluir las áreas administrativas):

- Química analítica y materiales de referencia.
- Ingeniería de seguridad química.
- Sistemas de contención para mercancías peligrosas.
- Materiales y Medio Ambiente.
- Ingeniería de materiales.
- Protección de los materiales y tecnologías de superficie.
- Seguridad de estructuras.
- Pruebas no destructivas.
- Seguridad de componentes.

El departamento de “Química analítica y materiales de referencia” ofrece información y asesoramiento con respecto a la veracidad y precisión de los métodos analíticos y contribuye a la puesta en marcha y el desarrollo de sistemas de información en química analítica. Los resultados de sus actividades se incorporan a los estándares de normalización nacionales (DIN, VDI) e internacionales (ISO, CEN).

El BAM dispone de una gran variedad de materiales de referencia entre los que cabe destacar: productos siderúrgicos, metales no ferrosos, cerámica de alta tecnología y metales refractarios, sustancias puras primarias, suelos, residuos, aceites y gasolinas, productos alimenticios, mezclas de gases y materiales de referencia elastoméricos, ópticos, porosos, poliméricos e isotópicos. Entre las mezclas de gases de referencia certificadas preparadas en el BAM se encuentran: mezclas binarias y multicomponentes, mezclas para la medición de emisiones de escape de vehículos y mezclas para la calibración de calorímetros de gas y cromatógrafos de gases de proceso. El BAM dispone de un catálogo online con los materiales de referencia certificados disponibles, aunque también es posible realizar por encargo la preparación de una mezcla con unas características específicas.

Centro Español de Metrología (CEM)

El Centro Español de Metrología (CEM) es un organismo autónomo creado en el 1990 y adscrito a la Secretaría General de Industria y de la Pequeña y Mediana Empresa del Ministerio de Industria, Energía y Turismo. Es el máximo órgano técnico en el campo de la metrología en España y el representante del país ante las organizaciones metroológicas internacionales [11].

Entre las funciones del CEM se encuentra la custodia, conservación y diseminación de los patrones nacionales de las unidades de medida, proporciona soporte de trazabilidad a la red de laboratorios de calibración y ensayo e industria y ejecuta las funciones de la Administración General del Estado en materia de metrología legal. Además lleva a cabo numerosos proyectos de investigación y desarrollo en el ámbito metroológico y realiza tareas de formación para especialistas en metrología.

Sus 82 laboratorios están repartidos en seis edificios. Todos ellos cuentan con control centralizado de temperatura y humedad mediante sofisticados sistemas de climatización que permiten mantener unas condiciones ambientales estables: temperatura en $\pm 0,1$ °C, humedad en ± 5 % y filtrado de aire con una eficacia para partículas de más de $0,3$ μm .

La actividad del CEM se divide en cinco áreas:

- Área de masa
- Área de longitud
- Área de temperatura
- Área de electricidad y magnetismo

- Área de operaciones

Dentro del área de temperatura se encuentra el “laboratorio de materiales de referencia”, donde se preparó la mezcla sintética de biogás objeto de estudio en este trabajo siguiendo el método gravimétrico. Además de mezclas de gases como la suministrada, los materiales de referencia certificados preparados en el CEM pueden ser sustancias puras caracterizadas por la pureza química y/o trazas de impurezas, materiales de referencia matriciales caracterizados por la composición, materiales de referencia físico-químicos caracterizados por sus propiedades (como viscosidad o densidad óptica) y objetos o artefactos de referencia caracterizados por propiedades funcionales como gusto, olor, dureza o índice de octano.

5.5. REFERENCIAS

- [1] "ISO 20765-2 Natural gas -Calculation of thermodynamic properties -Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense fluid) for extended ranges of application," Geneva, 2015.
- [2] O. Kunz and W. Wagner, "The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004," *J. Chem. Eng. Data*, 2012.
- [3] "ISO 6142 - Preparation of calibration gas mixtures - Gravimetric method. International Organisation for Standardization, Geneva, 2001)." 2001.
- [4] M. J. T. Milton, G. M. Vargha, and A. S. Brown, "Gravimetric methods for the preparation of standard gas mixtures," *Metrologia*, vol. 48, no. 5, pp. R1–R9, Oct. 2011.
- [5] "ISO 6143 - Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures. International Organisation for Standardization, Geneva." 2001.
- [6] "ISO/CD 12963 Gas analysis – Comparison methods for the determination of the composition of gas mixtures based on one- and two-point calibration, International Organization for Standardization, Geneva."
- [7] "Characterization of energy gases: EMRP ENG01 N 912/2009/EC (2010-2013)," European Metrology Research Programme.
- [8] "JRP Summary Report for ENG54 Biogas 'Metrology for biogas.'" [Online]. Available: http://www.euramet.org/fileadmin/docs/EMRP/JRP/JRP_Summaries_2013/Energy_JRPs/ENG54_Publishable_JRP_Summary.pdf. [Accessed: 05-May-2014].
- [9] "Lemmon, E.W., Huber, M.L., McLinden, M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2013." .
- [10] "BAM Federal Institute for Materials Research and Testing." [Online]. Available: <http://www.bam.de/en/index.htm>. [Accessed: 12-Sep-2015].
- [11] "CEM - Centro Español de Metrología." [Online]. Available: <http://www.cem.es/>. [Accessed: 12-Sep-2015].

CAPÍTULO 6

Caracterización termodinámica de mezclas binarias de metano y helio

6.1. Introducción.....	137
6.2. Preparación de la mezcla.....	140
6.3. Procedimiento experimental.....	143
6.4. Resultados experimentales.....	144
6.5. Determinación de los coeficientes del virial.....	146
6.6. Análisis de la incertidumbre de las medidas.....	152
6.7. Discusión.....	157
6.8. Tabla de resultados.....	170
6.9. Referencias.....	185

6.1. INTRODUCCIÓN

El conocimiento del comportamiento termodinámico de los combustibles gaseosos, como biogás y gas natural, así como de mezclas relacionadas es un aspecto imprescindible para la explotación de estos recursos. Los procesos de transporte, almacenamiento y licuefacción, así como el diseño de los equipos implicados, requieren de la precisa estimación de las propiedades termodinámicas del gas. La diversa procedencia, así como la aplicación final del gas, hace que puedan estar presentes en él una gran variedad de componentes en diferentes composiciones. Por ejemplo, para cumplir con las especificaciones de uso comercial como combustible, tanto el gas natural crudo como el biogás necesitan ser procesados, separando los componentes indeseables como el dióxido de carbono, agua y sulfuro de hidrógeno, o favoreciendo la presencia de otros componentes. Además, el creciente interés por la explotación de fuentes alternativas de gases energéticos, así como la diversidad en la composición de estos gases, hace necesario considerar un mayor número de componentes, aunque éstos tengan una presencia minoritaria. Por esta razón, es imprescindible contar con herramientas que permitan el cálculo de las propiedades termodinámicas en un amplio rango de composición y condiciones de operación, tanto en las fases homogéneas de gas y líquido, como en las regiones supercríticas y estados de equilibrio líquido-vapor. La estimación de estas propiedades se realiza a través de las ecuaciones de estado.

Existen diferentes ecuaciones de estado desarrolladas para diferentes sustancias y aplicaciones en función de los requerimientos de precisión y de la disponibilidad de datos experimentales. Para la estimación de las propiedades termodinámicas del gas natural existen actualmente dos ecuaciones de estado principales: AGA8-DC92 y GERG-2008. A continuación se enumeran las características más importantes de cada una de ellas. En el capítulo 2.4 puede encontrarse más información al respecto.

La ecuación de estado AGA8-DC92 fue desarrollada en 1992 por Starling y Savidge con el apoyo de la Asociación Americana del Gas (AGA, *American Gas Association*) como ecuación térmica de estado explícita en el factor de compresibilidad [1]. Esta ecuación permite el cálculo de propiedades termodinámicas del gas natural y mezclas similares de hasta 21 componentes. El rango de validez de la ecuación de estado AGA8-DC92 está limitado a la fase gaseosa y su incertidumbre es del 0.1 % en densidad a temperaturas entre (250 y 350) K y presiones hasta 30 MPa. No obstante, estudios posteriores registraron desviaciones

mayores para gases con alto contenido en nitrógeno, dióxido de carbono, etano e hidrocarburos pesados [2].

La ecuación de estado GERG-2008 [3] es una extensión de la GERG-2004, desarrollada por Kunz et al. [4]. El rango de validez de la GERG-2008 va de (90 a 450) K de temperatura y una presión hasta 35 MPa, lo que se corresponde con el rango habitual de operación en la mayoría de las aplicaciones del gas natural. La GERG-2008 es la única ecuación de estado apropiada para prácticamente la totalidad de las aplicaciones técnicas del gas natural, estimando con la precisión requerida los valores de las propiedades termodinámicas en la región completa de fluido para los 21 componentes tenidos en cuenta en su desarrollo: metano, nitrógeno, dióxido de carbono, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, agua, sulfuro de hidrógeno, helio y argón. La incertidumbre en densidad de la GERG-2008 es del 0.1 % para el intervalo de temperaturas entre (250 y 450) K y presiones hasta 35 MPa. Esta incertidumbre es válida para varios tipos de gas natural, incluyendo gases ricos en nitrógeno, dióxido de carbono, etano, hidrógeno, etc.

La GERG-2008 es actualmente la ecuación de estado de referencia para el cálculo de propiedades del gas natural y otras mezclas relacionadas según la norma ISO 20765-2 [5].

La base para el desarrollo y la evaluación de ecuaciones de estado para el cálculo de propiedades termodinámicas en mezclas es la disponibilidad de datos experimentales de diferentes propiedades termodinámicas en amplios rangos de presión y temperatura. Estos datos son utilizados posteriormente para determinar los coeficientes y parámetros de las ecuaciones de correlación y evaluar el comportamiento de la ecuación de estado en las diferentes regiones de fluido. La calidad y la disponibilidad de estos datos experimentales determinan la precisión final de la ecuación.

La formulación de la ecuación de estado GERG-2008 se desarrolló a partir de un modelo de mezcla basado en aproximaciones multifluido explícitas en la energía libre de Helmholtz $a(\rho, T, x)$. El modelo de mezcla utiliza ecuaciones fundamentales para cada componente de la mezcla junto con ecuaciones de correlación adicionales que tienen en cuenta la desviación respecto del comportamiento ideal (comportamiento residual).

Para el desarrollo de la ecuación GERG-2008 se emplearon datos experimentales de los 21 componentes puros y de 210 combinaciones binarias de estos componentes. Para aquellas mezclas binarias con suficientes datos experimentales de la precisión adecuada se

desarrollaron funciones residuales específicas o generalizadas para los conjuntos de mezclas binarias con un comportamiento similar. Debido a la falta de datos experimentales y a la complejidad del proceso, la mayoría de los sistemas binarios fueron modelizados mediante funciones de ajuste para la densidad reducida y la temperatura reducida. Este es el caso de la mezcla binaria de metano y helio, para la cual no existe definida ninguna función residual específica ni generalizada. De hecho, las especificaciones de la ecuación de estado GERG-2008 consideran desarrollar, para futuras actualizaciones de la ecuación, una función residual generalizada para mezclas binarias que contengan helio como uno de los componentes [3].

El helio es gas inerte presente en forma de trazas en la mayoría del gas natural sin procesar. Su utilización en aplicaciones médicas, científicas e industriales es de gran interés debido a su baja temperatura de ebullición y su naturaleza no inflamable. Además, en los últimos años la demanda mundial de helio se ha visto considerablemente incrementada por países como India o China. Las estimaciones realizadas indican continuos incrementos en la demanda de helio entre el (5 - 7) % anual. Su producción está mayoritariamente asociada a los yacimientos de gas natural, los cuales pueden contener hasta un 7 % de helio. En general, los yacimientos de gas natural con un contenido en helio mayor del 0.3 % son considerados como fuente potencial de helio [6]. Se estima que hay alrededor de 8.6 millones de toneladas de helio en el mundo, siendo Estados Unidos el país con mayor cantidad de las reservas estimadas (35 %), seguido de Qatar (20 %) [7].

Esta parte del trabajo proporciona datos (p , ρ , T) experimentales de alta precisión en el rango de temperaturas de (240 a 400) K y presiones hasta 20 MPa de tres mezclas binarias de metano y helio, (0.95 CH₄ + 0.05 He), (0.90 CH₄ + 0.10 He) y (0.50 CH₄ + 0.50 He). Las mezclas fueron preparadas por el método gravimétrico en el Instituto Federal para la Investigación de Materiales y Ensayos (*Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung*, BAM) en Berlín, Alemania. A partir de los resultados experimentales, se han estimado los coeficientes viriales de interacción de segundo y tercer orden, así como la incertidumbre total de las medidas de densidad mediante los dos métodos descritos en el capítulo 4.7. Finalmente, los datos de densidad se han comparado con los datos calculados a partir de las ecuaciones de estado GERG-2008 [3], ecuación de estado de referencia para la estimación de las propiedades termodinámicas del gas natural (ISO 20765-2 [5]), y AGA8-DC92 [1].

6.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Las mezclas binarias de (CH₄ + He) fueron preparadas gravimétricamente en el Instituto Federal para la Investigación de Materiales y Ensayos (*Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung*, BAM) en Berlín, Alemania, de acuerdo con la norma ISO 6142 [8] y suministradas en cilindros de aluminio de 10 dm³. La composición de las mezclas así como su correspondiente incertidumbre expandida ($k = 2$) están detalladas en la Tabla 6.1. La pureza, proveedor, masa molecular y los parámetros críticos de cada componente de la mezcla se muestran en la Tabla 6.2. Todas las sustancias fueron empleadas sin procesos de purificación adicionales.

Tabla 6.1. Composición de las mezclas de (CH₄ + He) estudiadas.

Componente	(0.95 CH ₄ + 0.05 He) BAM n°: 8036-150126		(0.90 CH ₄ + 0.10 He) BAM n°: 8069-150127		(0.50 CH ₄ + 0.50 He) BAM n°: 8092-141020	
	x_i (mol-%)	$U(x_i)$ ($k = 2$) (mol-%)	x_i (mol-%)	$U(x_i)$ ($k = 2$) (mol-%)	x_i (mol-%)	$U(x_i)$ ($k = 2$) (mol-%)
Metano	95.001470	0.009236	89.993256	0.008336	49.25924	0.0051291
Helio	4.998530	0.001365	10.006744	0.001702	50.74076	0.0057509

Tabla 6.2. Pureza, proveedor, masa molecular y parámetros críticos de los componentes individuales de las mezclas de (CH₄ + He) estudiadas.

Componente	Pureza especificada del componente	Proveedor	$M/g \cdot mol^{-1}$	Parámetros críticos	
				T_c/K	P_c/MPa
Metano	≥ 99.9995 mol %	Linde ^a	16.043 ^b	190.564 ^b	4.599 ^b
Helio	≥ 99.9999 mol %	Linde ^a	4.003 ^c	5.195 ^c	0.228 ^c

^a Linde AG, Unterschleißheim, Alemania.

^b Setzmann et al. [9]

^c Ortiz-Vega et al. [10]

La preparación de las mezclas finales se efectuó en dos pasos, tal y como ilustra la Figura 6.1. En primer lugar se preparó la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He) por introducción consecutiva de helio y metano puro en el cilindro evacuado (BAM no.: 8092-141020, volumen: 10 dm³). La transferencia de sustancia se produjo únicamente por la diferencia de presión entre los cilindros con las sustancias puras y el resultante con la mezcla. La fracción másica fue determinada después de cada etapa de llenado mediante una balanza mecánica de gases de alta precisión (Volland model HCE 25, Volland Corp., New Rochelle NY, USA). Tras

introducir la última carga de gas y pesar el cilindro, la mezcla fue finalmente homogeneizada mediante un procedimiento de volteo. La mezcla resultante tuvo una presión de 15 MPa.

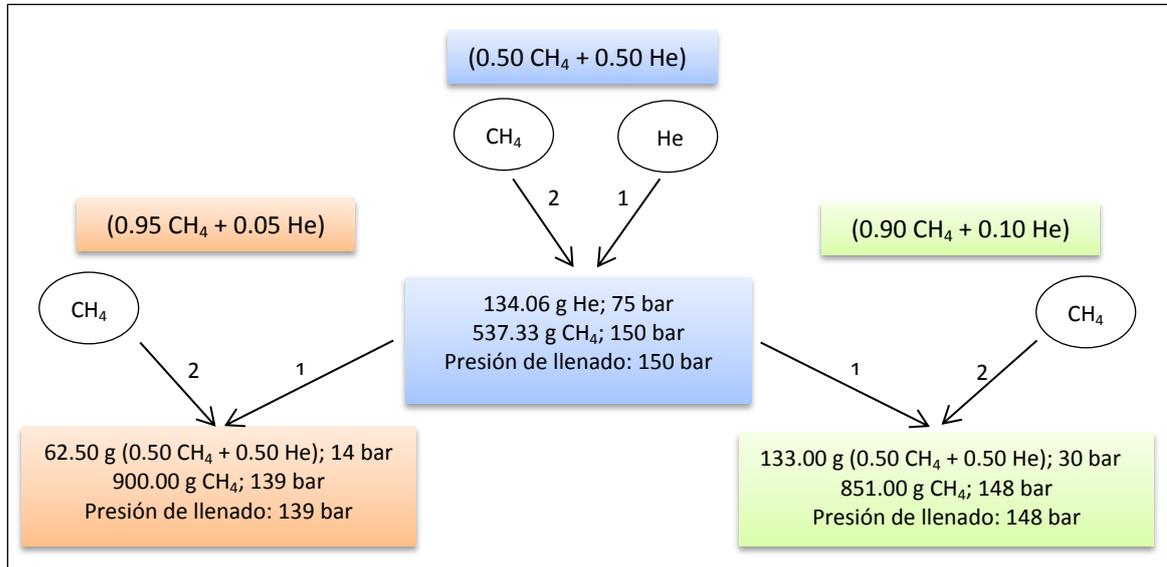


Figura 6.1. Esquema de preparación de las mezclas de (CH₄ + He) estudiadas.

Las otras dos mezclas binarias de (CH₄ + He) fueron preparadas de manera similar. Para cada una de ellas, una porción de la mezcla de (0.50 CH₄ + 0.50 He) fue introducida en un nuevo recipiente cilíndrico y diluida en un etapa posterior por una cantidad previamente determinada de metano para crear la composición. Los dos cilindros resultantes tuvieron una presión de 13.9 MPa para la mezcla de (0.95 CH₄ + 0.05 He) y de 14.8 MPa para la mezcla de (0.90 CH₄ + 0.10 He). Cada mezcla fue finalmente homogeneizada mediante un procedimiento de calentamiento y posterior volteo.

Los parámetros críticos de la mezcla, estimados con la ecuación de estado GERG-2008 [3] a través del software REFPROP [11], están detallados en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Parámetros críticos y masa molecular de las mezclas binarias de (CH₄ + He) estudiadas.

Parámetros críticos	(0.95 CH ₄ + 0.05 He)	(0.90 CH ₄ + 0.10 He)	(0.50 CH ₄ + 0.50 He)
T_c / K	194.244	196.254	-
p_c / MPa	6.438	8.237	-
$M / g \cdot mol^{-1}$	15.441	14.838	9.933

A continuación, la composición de las muestras (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (0.90 CH₄ + 0.10 He) fue validada con un cromatógrafo de gases mediante comparación con muestras de similar composición siguiendo la calibración de puntos de concordancia exacta (*single-point exact-match calibration*) de acuerdo a la norma internacional ISO/CD 12963 [12]. El análisis fue realizado en un cromatógrafo de gases multicanal (Siemens MAXUM II, Siemens AG, Karlsruhe, Alemania) diseñado especialmente para el análisis de muestras de gas natural. Debido a esto, en el caso de la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He) no se realizó el análisis cromatográfico debido a que el contenido de helio era mucho mayor que el límite validado para el método utilizado. No obstante, fue posible validar la composición de esta mezcla a partir de la buena concordancia obtenida entre la composición gravimétrica y el análisis cromatográfico para las mezclas (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (0.90 CH₄ + 0.10 He). El cromatógrafo estaba equipado con columnas de relleno diseñadas y adaptadas para el análisis de mezclas sintéticas de gas natural gases naturales y TCD (detectores de conductividad térmica) individuales para cada canal. El análisis realizó en régimen isotérmico a 60 °C. En la Tabla 6.4 se muestran los resultados del análisis cromatográfico.

Tabla 6.4. Resultados del análisis GC de las mezclas binarias de (CH₄ + He) y composición gravimétrica de la mezcla de validación.

Componente	(0.95 CH ₄ + 0.05 He)			(0.90 CH ₄ + 0.10 He)		
	Concentración (fracción molar)	Desviación relativa entre la preparación gravimétrica y el análisis GC		Concentración (fracción molar)	Desviación relativa entre la preparación gravimétrica y el análisis GC	
	x_i	$U(x_i)$ % ($k = 2$)	%	x_i	$U(x_i)$ % ($k = 2$)	%
Metano	94.7963	0.0306	-0.216	90,0192	0.0397	0.029
Helio	4.9742	0.0085	-0.487	10.0195	0.0146	0.127
Validation mixture BAM no.: 7065-100105	x_i	$U(x_i)$ % ($k = 2$)				
Metano	90.438798	0.009165				
Helio	9.559901	0.005987				
Monóxido de carbono	0.0002158	0.000002				
Dióxido de carbono	0.0002164	0.000002				
Oxígeno	0.0002139	0.000002				
Argón	0.0002169	0.000002				
Hidrógeno	0.0002220	0.000003				
Nitrógeno	0.0002166	0.000002				

6.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizaron medidas (p , ρ , T) con el densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética para las tres mezclas de ($\text{CH}_4 + \text{He}$). En una primera fase se obtuvieron los datos para las mezclas ($0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ He}$) y ($0.90 \text{ CH}_4 + 0.10 \text{ He}$) en el rango de temperatura de (250 a 400) K y presiones hasta 20 MPa. Sin embargo, durante las medidas de la mezcla ($0.50 \text{ CH}_4 + 0.50 \text{ He}$) se registraron problemas en el puente comparador de resistencias de corriente alterna. Esto obligó a detener las medidas y retomarlas tras la reparación del dispositivo unos meses más tarde. En este interludio se sustituyó el criotermostato descrito en el apartado 3.3 por un nuevo ultracriotermostato de circulación (Julabo FP51-SL), con el cual es posible obtener datos desde 240 K. Así, en una segunda fase, se obtuvieron datos (p , ρ , T) para la mezcla ($0.50 \text{ CH}_4 + 0.50 \text{ He}$) en el rango de temperaturas de (240 a 400) K y presiones de hasta 20 MPa. Posteriormente, se obtuvieron datos en el rango de temperatura de (240 a 260) K y presiones hasta 20 MPa para las mezclas ($0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ He}$) y ($0.90 \text{ CH}_4 + 0.10 \text{ He}$).

En total, para cada mezcla, se dispone de datos (p , ρ , T) correspondientes a nueve isotermas (240, 250, 260, 275, 300, 325, 350, 375 y 400) K. Dentro de cada isoterma se disminuyó la presión desde (20 hasta 1) MPa en pasos de 1 MPa.

Al finalizar cada isoterma se realizó siempre la medida de la masa del flotador con la celda evacuada para comprobar si hubo desalineamientos entre el sistema de acoplamiento magnético y la balanza de precisión. Además así es posible cancelar el efecto inducido por el aparato del error de transmisión de fuerza (FTE) explicado en el capítulo 3.4. La máxima diferencia registrada entre las medidas de la masa del flotador en el vacío a una misma temperatura fue 0.0001 % para todas las mezclas ($\text{CH}_4 + \text{He}$). Esta buena repetibilidad de las medidas en el vacío confirma que no hubo desalineamientos durante las medidas.

Antes y después de las medidas de densidad realizadas, de cara a validar los resultados experimentales obtenidos para las mezclas de ($\text{CH}_4 + \text{He}$), se realizaron test con nitrógeno, midiendo su densidad en todo el rango de operación del densímetro para posteriormente comparar los resultados obtenidos con la ecuación de estado para el nitrógeno desarrollada por Span [13]. Las desviaciones relativas entre los datos de densidad experimentales y los estimados estuvieron en el rango de ± 0.02 %, con una desviación media absoluta (AAD) de 0.0055 %. Los resultados se muestran en el capítulo 3.6.

6.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la Tabla 6.19 (apartado 6.8) se muestran los datos (p , ρ , T) de la mezcla binaria (0.95 CH₄ + 0.05 He), así como la desviación relativa en densidad de los valores estimados con las ecuaciones de estado GERG-2008 [3] y AGA8-DC92 [1]. Los mismos datos para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He) se muestran en la Tabla 6.20 y para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He) en la Tabla 6.21. Los puntos de cada isoterma fueron calculados como la media de los diez últimos valores (de un total de 30) registrados en cada paso de presión. En las Tablas 6.19, 6.20 y 6.21 se muestra igualmente la incertidumbre expandida en densidad ($k = 2$), tanto en valores absolutos, expresados en unidades de densidad, como relativos, expresados en porcentaje de la densidad. Además se incluye la incertidumbre expandida total de las medidas, estimada con dos métodos diferenciados atendiendo al cálculo de la incertidumbre en la composición: a partir de la composición gravimétrica de las mezclas (ecuación 4.13) y a partir del ajuste de los datos experimentales a la ecuación del virial descrito en el capítulo 4.7 (ecuación 4.14).

El densímetro de flotador sencillo es uno de los métodos más precisos para la medida de la densidad en fluidos, sin embargo presenta algunos errores sistemáticos que afectan a la densidad final, por lo que deben ser evaluados. Los dos efectos principales son el llamado “error de transmisión de fuerza” (FTE) asociado al acoplamiento magnético y la posible adsorción de moléculas de gas en la superficie de la celda y el flotador.

Error de transmisión de fuerza

El efecto provocado por el error de transmisión de fuerza (FTE) asociado al acoplamiento magnético, tal y como se ha comentado en el apartado 3.4, consiste en dos términos diferenciados: el efecto inducido por el aparato de medida y el debido al fluido. El procedimiento de medida establecido para el densímetro de flotador empleado en este trabajo establece la medida de la masa del flotador en el vacío después de cada isoterma, de esta forma se anula el FTE inducido por el aparato [14]. La constante específica del aparato se estima en 45.7 ppm, lo que corresponde a una corrección del 0.005 % en densidad.

En cuanto al efecto inducido por el fluido, su magnitud depende del comportamiento magnético del gas de medida. La susceptibilidad magnética (χ) de las mezclas binarias de (CH₄ + He) fue estimada mediante la ley aditiva propuesta por Bitter [15], en la cual la

susceptibilidad magnética de la mezcla se calcula a partir de las susceptibilidades magnéticas de los componentes puros χ_i y sus fracciones molares x_i , según la ecuación 6.1.

$$\chi_{mix} = \sum_{i=1}^n (x_i \cdot \chi_i) \quad \text{Ec. 6.1.}$$

Así, la susceptibilidad magnética de la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) es $\chi_{\text{He5\%}} = -8.62 \cdot 10^{-9}$, $\chi_{\text{He10\%}} = -8.17 \cdot 10^{-9}$ para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He) y $\chi_{\text{He50\%}} = -4.64 \cdot 10^{-9}$ para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He). Según establece McLinden et al. [14] en su estudio sobre el FTE, excepto para fluidos fuertemente paramagnéticos, el error de transmisión de fuerza debido al aparato influye en mayor medida que el error específico del fluido. Los valores de susceptibilidad magnética estimados no refieren comportamiento paramagnético (la susceptibilidad magnética del oxígeno, por ejemplo, es de $\chi_{\text{O}_2} = 1.78 \cdot 10^{-6}$), por lo que el FTE inducido por el comportamiento magnético del fluido se consideró despreciable en comparación con el inducido por el aparato. Por lo tanto, no se ha considerado ninguna corrección en las medidas relacionada con el FTE.

Adsorción en el interior de la celda de medida

La adsorción de moléculas de gas puede tener lugar en las paredes interiores de la celda de medida así como en la superficie del flotador. Ciertos autores afirman que debido a los efectos de adsorción, la composición en el interior de la celda de medida puede variar, generando errores significativos de hasta el 0.1% en densidad [16]. En el caso de medidas realizadas con un densímetro de flotador sencillo, este efecto no puede ser compensado, como sí ocurre con el densímetro de dos flotadores, por lo que su estudio se hace, a priori, necesario. Klimeck et al. [17] y Lösch-Will [18], entre otros, realizaron estudios al respecto y concluyeron que este efecto sólo afecta a la precisión de las medidas en condiciones cercanas a la curva de saturación o a densidades de gas muy bajas. Para las mezclas (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (0.90 CH₄ + 0.10 He) se realizaron sendos test de adsorción a 1 MPa de presión y a temperaturas de 300 K y 400 K. Los resultados mostraron que la mayor diferencia observada en la tendencia de la desviación relativa de la densidad respecto de la GERG-2008 entre la primera y la última medida fue de 0.0014 % a la temperatura de 300 K y de 0.0060 % a 400 K. Los valores, como puede verse son de un orden mucho menor que la incertidumbre en densidad a la presión de la operación. Por lo tanto, los efectos de

adsorción fueron despreciables y no se tuvieron en cuenta en las medidas de la densidad de las mezclas de (CH₄ + He).

6.5. DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DEL VIRIAL

Para determinar los coeficientes del virial de segundo y tercer orden de las mezclas de (CH₄ + He), los datos experimentales se ajustaron a la ecuación del virial (ecuación 2.5) utilizando una herramienta informática de regresión por ajuste de mínimos cuadrados desarrollada por Watson en el Laboratorio Nacional de Ingeniería de Glasgow [19].

$$Z = \frac{pM}{RT\rho} = 1 + B \cdot \frac{\rho}{M} + C \cdot \frac{\rho^2}{M^2} \quad \text{Ec. 2.5.}$$

El ajuste se realizó para cada isoterma medida. Los resultados de las tres mezclas binarias se detallan en las Tablas 6.5 (0.95 CH₄ + 0.05 He), 6.6 (0.90 CH₄ + 0.10 He) y 6.7 (0.50 CH₄ + 0.50 He), junto con los coeficientes del virial calculados con la ecuación de estado GERG-2008. Las incertidumbres de los parámetros fijados en el ajuste están calculados siguiendo las indicaciones de la GUM [20] a partir de los valores de desviación típica devueltos por el software de regresión.

Tabla 6.5. Resultado del ajuste de los datos experimentales de la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) a la ecuación del virial (M_{virial} , B , C), con sus correspondientes incertidumbres expandidas, y valores de los coeficientes del virial obtenidos con la ecuación de estado GERG-2008.

T/K	$M_{\text{virial}}/$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta M/$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$U(M)/$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$B/$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$U(B)/$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{\text{GERG}}/$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$C/$ $\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	$U(C)/$ $\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	$C_{\text{GERG}}/$ $\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$
240.047	15.437	0.004	0.0041	-62.69	0.04	-62.99	2857	4	2921
249.996	15.434	0.007	0.0042	-57.12	0.05	-57.53	2717	6	2765
260.005	15.440	0.001	0.0043	-52.04	0.06	-52.55	2595	7	2625
275.002	15.439	0.002	0.0084	-45.27	0.12	-45.91	2429	16	2442
299.958	15.438	0.003	0.0044	-35.96	0.09	-36.61	2240	14	2197
324.955	15.438	0.003	0.0040	-28.34	0.06	-28.99	2095	10	2010
349.938	15.436	0.005	0.0039	-22.00	0.04	-22.65	1980	7	1865
374.924	15.436	0.005	0.0039	-16.72	0.05	-17.29	1912	10	1752
399.997	15.428	0.013	0.0062	-12.47	0.30	-12.70	1909	67	1663

T es la temperatura media registrada en cada isoterma. ΔM es la diferencia entre el valor de la masa molecular de la mezcla según su composición gravimétrica M_{grav} (15.441 g·mol⁻¹) y el valor obtenido en el ajuste M_{virial} .

Tabla 6.6. Resultado del ajuste de los datos experimentales de la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He) a la ecuación del virial (M_{virial} , B , C), con sus correspondientes incertidumbres expandidas, y valores de los coeficientes del virial obtenidos con la ecuación de estado GERG-2008.

T/K	$M_{\text{virial}}/$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta M/$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$U(M)/$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$B/$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$U(B)/$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{\text{GERG}}/$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$C/$ $\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	$U(C)/$ $\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	$C_{\text{GERG}}/$ $\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$
240.045	14.827	0.0107	0.0108	-54.24	0.22	-55.03	2601	23	2639
250.005	14.832	0.0057	0.0085	-49.00	0.14	-50.19	2454	17	2508
260.013	14.836	0.0017	0.0083	-44.40	0.13	-45.78	2343	17	2389
274.994	14.836	0.0017	0.0084	-38.32	0.16	-39.88	2201	22	2235
299.951	14.842	-0.0043	0.0083	-29.66	0.16	-31.60	2002	26	2029
324.958	14.836	0.0017	0.0077	-22.94	0.10	-24.78	1892	19	1871
349.939	14.830	0.0077	0.0079	-17.51	0.14	-19.11	1849	28	1749
374.923	14.836	0.0017	0.0079	-12.58	0.15	-14.30	1758	30	1653
400.006	14.833	0.0047	0.0078	-8.28	0.16	-10.17	1646	36	1576

T es la temperatura media registrada en cada isoterma. ΔM es la diferencia entre el valor de la masa molecular de la mezcla según su composición gravimétrica M_{grav} (14.838 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) y el valor obtenido en el ajuste M_{virial} .

Tabla 6.7. Resultado del ajuste de los datos experimentales de la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He) a la ecuación del virial (M_{virial} , B , C), con sus correspondientes incertidumbres expandidas, y valores de los coeficientes del virial obtenidos con la ecuación de estado GERG-2008.

T/K	$M_{\text{virial}}/$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta M/$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$U(M)/$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$B/$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$U(B)/$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{\text{GERG}}/$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$C/$ $\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	$U(C)/$ $\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	$C_{\text{GERG}}/$ $\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$
240.032	9.926	0.008	0.0106	-2.98	0.57	-10.79	864	83	757
249.998	9.929	0.004	0.0082	-1.81	0.41	-9.12	938	62	734
259.991	9.932	0.001	0.0058	0.21	0.19	-7.58	824	30	714
275.007	9.935	-0.002	0.0068	2.29	0.31	-5.49	754	51	688
299.922	9.935	-0.002	0.0051	4.80	0.09	-2.52	778	17	653
324.970	9.930	0.003	0.0050	6.75	0.06	-0.02	794	11	625
349.914	9.921	0.012	0.0059	7.73	0.28	2.09	935	58	602
374.906	9.927	0.006	0.0069	9.76	0.46	3.90	816	24	583
399.990	9.929	0.004	0.0063	11.02	0.39	5.47	802	92	567

T es la temperatura media registrada en cada isoterma. ΔM es la diferencia entre el valor de la masa molecular de la mezcla según su composición gravimétrica M_{grav} (9.933 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) y el valor obtenido en el ajuste M_{virial} .

Durante el ajuste por mínimos cuadrados se identificaron algunos valores experimentales que dificultaban el ajuste de los parámetros dentro de la tolerancia establecida de 0.02 %, aproximadamente la incertidumbre del densímetro. Por regla general, los valores experimentales medidos a presiones superiores a 10 MPa producían mayores desviaciones

de las deseadas, por lo que no se tuvieron en cuenta para el ajuste. Para poder reproducir el comportamiento experimental en todo el rango de presiones sería necesario recurrir al cuarto e incluso al quinto coeficiente del virial, para lo cual se requeriría previsiblemente de un mayor número de datos experimentales.

En las Figuras 6.2, 6.3 y 6.4 se ha representado la desviación de la presión determinada experimentalmente respecto de la presión calculada a partir de los datos del ajuste de la expansión virial para cada una de las tres mezclas ($\text{CH}_4 + \text{He}$). Además de las desviaciones a presiones superiores a 10 MPa, en la Figura 6.4 se observan también desviaciones mayores de 0.02 % a bajas presiones. Estos puntos fueron considerados “outliers” y no se tuvieron en cuenta para el ajuste.

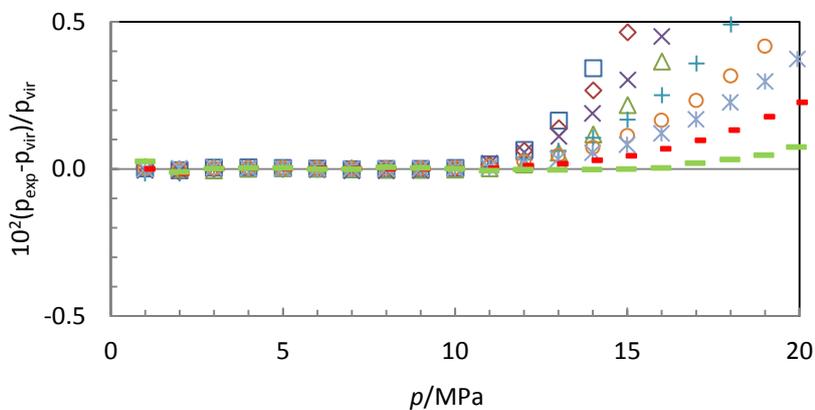


Figura 6.2. Desviaciones relativas de la presión experimental respecto de la calculada con la expansión virial p_{vir} (Ec. 4.16) a partir de los valores obtenidos en el ajuste para la mezcla (0.95 $\text{CH}_4 + 0.05 \text{ He}$). \square 240 K; \diamond 250 K; \triangle 260 K; \times 275 K; $+$ 300 K; \circ 325 K; $*$ 350 K; $-$ 375 K; $-$ 400 K.

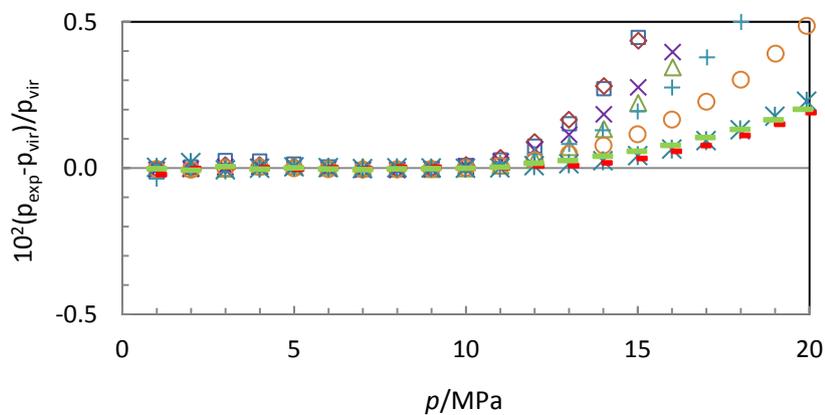


Figura 6.3. Desviaciones relativas de la presión experimental respecto de la calculada con la expansión virial p_{vir} (Ec. 4.16) a partir de los valores obtenidos en el ajuste para la mezcla (0.90 $\text{CH}_4 + 0.10 \text{ He}$). \square 240 K; \diamond 250 K; \triangle 260 K; \times 275 K; $+$ 300 K; \circ 325 K; $*$ 350 K; $-$ 375 K; $-$ 400 K.

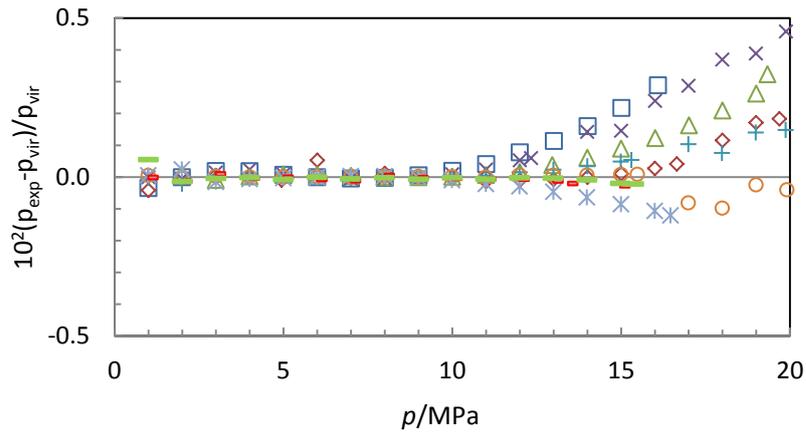


Figura 6.4. Desviaciones relativas de la presión experimental respecto de la calculada con la expansión virial p_{vir} (Ec. 4.16) a partir de los valores obtenidos en el ajuste para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He). □ 240 K; ◇ 250 K; △ 260 K; × 275 K; + 300 K; ○ 325 K; * 350 K; - 375 K; - 400 K.

Composición virial de las mezclas

En mezclas binarias, a partir de los datos del ajuste virial de los datos experimentales, es posible estimar la “composición real” de la mezcla en el interior de la celda de medida a través del valor estimado de la masa molecular. El valor de la masa molecular de una mezcla de n componentes viene determinado por la masa molecular y la fracción molar de cada uno de sus componentes puros según la ecuación 6.2.

$$M = \sum_{i=1}^n M_i \cdot x_i \quad \text{Ec. 6.2.}$$

Partiendo del valor estimado de la masa molecular en el ajuste virial y teniendo en cuenta que la suma de las fracciones molares $\sum_{i=1}^n x_i = 1$, se obtiene la composición de la mezcla binaria en el interior de la celda de medida. La Tabla 6.8 muestra los resultados obtenidos para las mezclas de (CH₄ + He) estudiadas.

Tabla 6.8. Composición estimada a partir del ajuste virial de los datos experimentales para las tres mezclas binarias de (CH₄ + He) estudiadas.

Isoterma	240 K	250 K	260 K	275 K	300 K	325 K	350 K	375 K	400 K
(0.9500147 CH ₄ + 0.0499853 He) $M_{grav} = 15.441 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$									
$M_{virial} / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	15.437	15.434	15.440	15.439	15.438	15.438	15.436	15.436	15.428
x_{CH_4}	0.94969	0.94944	0.94993	0.94985	0.94977	0.94977	0.94960	0.94960	0.94894
x_{He}	0.05031	0.05056	0.05007	0.05015	0.05023	0.05023	0.05040	0.05040	0.05106
(0.89993256 CH ₄ + 0.10006744 He) $M_{grav} = 14.838 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$									
$M_{virial} / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	14.827	14.832	14.836	14.836	14.842	14.836	14.830	14.836	14.833
x_{CH_4}	0.89902	0.89944	0.89977	0.89977	0.90027	0.89977	0.89927	0.89977	0.89952
x_{He}	0.10098	0.10056	0.10023	0.10023	0.09973	0.10023	0.10073	0.10023	0.10048
(0.4925924 CH ₄ + 0.5074076 He) $M_{grav} = 9.933 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$									
$M_{virial} / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	9.9256	9.929	9.932	9.935	9.935	9.930	9.921	9.927	9.929
x_{CH_4}	0.49194	0.49222	0.49247	0.49272	0.49272	0.49230	0.49155	0.49205	0.49222
x_{He}	0.50806	0.50778	0.50753	0.50728	0.50728	0.50770	0.50845	0.50795	0.50778

Determinación de los coeficientes de interacción viriales

Como se detalla en el capítulo 2.4, los coeficientes del virial de la ecuación 2.5 dependen, además de la temperatura, de la concentración de cada uno de los componentes. Así, en una mezcla con n componentes, el segundo coeficiente del virial B está dado por la expresión 2.6. En el caso de una mezcla binaria, conociendo los valores de los coeficientes del virial de la mezcla y de los componentes puros, es posible calcular los coeficientes de interacción viriales entre las dos sustancias presentes en la mezcla binaria. El segundo coeficiente de interacción del virial $B_{12}(T)$ se calcula con la ecuación 2.7. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 6.9.

$$B_{12}(T) = \frac{B(T, x) - x_1^2 \cdot B_{11}(T) - x_2^2 \cdot B_{22}(T)}{2 \cdot x_1 \cdot x_2} \quad \text{Ec. 2.7.}$$

Tabla 6.9. Coeficientes de interacción viriales de segundo orden estimados para las mezcla binarias de (CH₄ + He) e incertidumbres expandidas ($k = 2$).

Isoterma	240 K	250 K	260 K	275 K	300 K	325 K	350 K	375 K	400 K
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)									
T_{media}/K	240.047	249.996	260.005	275.002	299.958	324.955	349.938	374.924	399.997
$B_{12}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	21.43	21.44	22.60	23.06	22.01	21.29	20.66	19.56	15.35
$U(B_{12})/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	0.84	0.85	0.85	0.85	1.72	1.72	1.72	1.66	1.68
$B_{12}^{\text{GERG}}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	21.72	17.13	17.27	16.30	15.18	14.49	13.89	13.57	12.97
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)									
T_{media}/K	240.045	250.005	260.013	274.994	299.951	324.958	349.939	374.923	400.006
$B_{12}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	20.26	22.12	22.86	23.19	24.77	23.46	21.53	22.31	23.10
$U(B_{12})/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	0.88	0.87	0.87	0.87	1.74	1.73	1.73	1.67	1.67
$B_{12}^{\text{GERG}}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	15.91	15.56	15.23	14.51	13.98	13.21	12.73	12.77	12.63
(0.50 CH ₄ + 0.50 He)									
T_{media}/K	240.032	249.998	259.991	275.007	299.922	324.970	349.914	374.906	399.990
$B_{12}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	22.58	22.00	23.38	23.99	24.03	23.80	22.32	23.58	23.68
$U(B_{12})/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	1.09	1.02	0.95	0.98	1.77	1.77	1.79	1.77	1.75
$B_{12}^{\text{GERG}}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	6.95	7.39	7.82	8.44	9.38	10.24	11.03	11.86	12.60

La incertidumbre expandida $U(B_{12})$ ha sido calculada acorde a la GUM [20] a partir de las incertidumbres de los coeficientes de interacción de las sustancias puras [21] y la incertidumbre de la composición gravimétrica.

En el caso del tercer coeficiente del virial, se obtienen dos coeficientes de interacción: $C_{112}(T)$, correspondiente a la interacción de dos moléculas de la “especie 1” y una molécula de la “especie 2”, y $C_{122}(T)$, interacción de una molécula de la “especie 1” y dos moléculas de la “especie 2”. En el caso de las mezclas de (CH₄ + He), se ha considerado el metano como la “especie 1” y el helio como “especie 2”. Los coeficientes $C_{112}(T)$ y $C_{122}(T)$ son independientes de la composición de la mezcla, dependen únicamente de la

temperatura, y se relacionan con el tercer coeficiente del virial de una mezcla mediante la ecuación 2.9.

$$C(T, x) = x_1^3 \cdot C_{111}(T) + x_1^2 \cdot x_2 \cdot C_{112}(T) + x_1 \cdot x_2^2 \cdot C_{122}(T) + x_2^3 \cdot C_{222}(T) \quad \text{Ec. 2.9.}$$

Los valores para $C_{112}(T)$ y $C_{122}(T)$ fueron estimados resolviendo simultáneamente la ecuación 2.9 para las tres composiciones estudiadas, minimizando la diferencia entre el valor del tercer coeficiente del virial estimado para la mezcla a través del ajuste virial, $C(T, x)$, y el calculado a través de la ecuación 2.9 a partir de los valores estimados de coeficientes de interacción viriales de tercer orden. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.10.

Tabla 6.10. Coeficientes de interacción viriales de tercer orden estimados para las mezclas binarias de ($\text{CH}_4 + \text{He}$).

T/K	240	250	260	275	300	325	350	375	400
$C_{112}/\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	1983	1551	1610	1760	2105	2934	3920	4430	4713
$C_{122}/\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	1688	2833	2020	1510	1631	1167	1508	197	-97
$U(C_{ijk})/\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	183	183	183	185	179	178	566	708	714

Los coeficientes de interacción del virial de segundo y tercer orden para metano (B_{11} y C_{111}) y helio (B_{22} y C_{222}) se obtuvieron mediante las ecuaciones de estado de referencia del metano [25] y el helio [26] a través del software REFPROP [11] a las temperaturas correspondientes.

6.6. ANÁLISIS DE LA INCERTIDUMBRE DE LAS MEDIDAS

Las incertidumbres asociadas al densímetro fueron evaluadas por Mondéjar después de realizar múltiples mejoras en el equipo [22]. No obstante, los valores de incertidumbre han sido recalculados con los datos actualizados de las últimas calibraciones de los equipos auxiliares. Se ha analizado igualmente la deriva de las mediciones actuales respecto a los datos registrados en el pasado. Los resultados de incertidumbre no han sido muy diferentes de lo estimado por Mondéjar. En el capítulo 4 se puede ver con detalle el análisis de la incertidumbre del densímetro que a continuación se resume.

La incertidumbre de la presión depende del transductor de presión utilizado. De esta forma, para las presiones registradas con el medidor de presión (2 - 20) MPa la incertidumbre expandida ($k = 2$) se calcula a través de la ecuación 4.9. Por otra parte, la incertidumbre expandida de las presiones registradas con el transductor entre (0 - 2) MPa se determinan a través de la ecuación 4.10. En el rango de operación del densímetro, la incertidumbre expandida en temperatura y presión fue menor de 4 mK y 0.005 MPa, respectivamente.

La incertidumbre expandida en densidad ($k = 2$) puede ser expresada como función de la densidad a través de la ecuación 4.12.

$$U(\rho) = 2.31 \cdot 10^{-2} + 1.14 \cdot 10^{-4} \cdot \rho \quad \text{Ec. 4.12.}$$

Para calcular la incertidumbre total de las medidas de densidad $u_T(\rho)$ deben considerarse simultáneamente las incertidumbres combinadas en densidad, temperatura, presión y composición. Como se ha comentado en el capítulo 4.7, la incertidumbre total ha sido calculada siguiendo dos métodos diferenciados, atendiendo a la forma de considerar la contribución de la incertidumbre combinada de la composición de la mezcla.

El primer método considera únicamente la incertidumbre en la concentración de los componentes a partir de la preparación gravimétrica de la mezcla. La incertidumbre total estándar ($k = 1$) está dada por la ecuación 4.13.

$$u_{T1}(\rho) = \left[u(\rho)^2 + \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T,x} u(p) \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p,x} u(T) \right)^2 + \sum_i \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right)_{T,p,x_j \neq x_i} u(x_i) \right)^2 \right]^{0.5} \quad \text{Ec. 4.13.}$$

El segundo método tiene en cuenta, además de las incertidumbres gravimétricas de los componentes, las impredecibles desviaciones de la composición que puedan tener lugar en el interior de la celda de medida, como fenómenos de adsorción o una incorrecta homogeneización de la mezcla durante la fase de llenado. En este caso, la incertidumbre en densidad debido a las incertidumbres en la composición se calcula a través de la incertidumbre de la masa molecular de la mezcla y la incertidumbre total estándar ($k = 1$) de las medidas de densidad se calcula mediante la ecuación 4.14.

$$u_{T2}(\rho) = \left[u(\rho)^2 + \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T u(p) \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p u(T) \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial M} \right)_{p,T} \cdot u(M) \right)^2 \right]^{0.5} \quad \text{Ec. 4.14.}$$

Incertidumbre de la masa molecular de las mezclas

Los efectos impredecibles sobre la composición de la mezcla en el interior de la celda de medida pueden tenerse en cuenta en la incertidumbre total de la densidad estimando la masa molecular de la mezcla en el interior de la celda mediante el ajuste de los datos experimentales a la ecuación del virial M_{virial} .

La incertidumbre combinada en la composición de la mezcla se calculó mediante la expresión 4.15, considerando todas las contribuciones a la incertidumbre de la masa molecular detalladas en el capítulo 4.7: incertidumbre asociada al peso atómico de los átomos, incertidumbre de la composición gravimétrica de la mezcla e incertidumbre asociada al cambio en la masa molecular detectado en el interior de la celda de medida a través del ajuste virial.

Para la estimación de la incertidumbre de la masa molecular de la mezcla debida a la incertidumbre del peso atómico de los átomos que forman los compuestos presentes en la mezcla $u(M_{atomic})$ se utilizaron valores derivados del estudio de la IUPAC desarrollado por Wieser et al. en 2011 [23]. En la Tabla 6.11 se recogen las incertidumbres de la masa molecular de metano y helio.

Tabla 6.11. Masas moleculares e incertidumbres de metano y helio [23].

Sustancia	M_i /g·mol ⁻¹	$u(M_i)$ /g·mol ⁻¹	$u(M_i)/M_i$ /ppm
Metano	16.0428	0.00085	53
Helio	4.002602	0.000002	0.50

La incertidumbre de la masa molecular a partir de las incertidumbres de la composición gravimétrica de la mezcla $u(M_{grav})$ se calculó a través de la ecuación 4.16 [24].

$$u(M_{grav}) = \left\{ \sum_{j=1}^n \left[\frac{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i} - \left(\sum_{i=1}^n m_i \right) / M_j}{\left(\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i} \right)^2} \cdot u(m_j) \right]^2 \right\}^{0.5} \quad \text{Ec. 4.16.}$$

Por último, la incertidumbre asociada al cambio en la masa molecular detectado en el interior de la celda de medida $u(M_{sorp})$ se calculó con la ecuación 4.17 a partir del valor de la masa molecular extraído del ajuste de los datos experimentales a la ecuación del virial.

$$u(M_{sorp}) = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (M_{grav,i} - M_{virial,i})^2}{N} \right]^{0.5} \quad \text{Ec. 4.17.}$$

El análisis de la incertidumbre de la masa molecular de las mezclas de (CH₄ + He) se resume en la Tabla 6.12.

Tabla 6.12. Análisis de la incertidumbre de la composición asociada a la masa molecular de las mezclas binarias de (CH₄ + He).

Fuente de incertidumbre	Unidades	Contribución		
		(0.95 CH ₄ + 0.05 He)	(0.90 CH ₄ + 0.10 He)	(0.50 CH ₄ + 0.50 He)
$u(M_{atomic})$ (Tabla 7.6) [23]	g·mol ⁻¹	0.0008	0.0008	0.0008
$u(M_{grav})$ (Ec. 4.16) [24]	g·mol ⁻¹	0.00008	0.0001	0.0002
$u(M_{sorp})$ (Ec. 4.17)	g·mol ⁻¹	0.0055	0.0053	0.006
Incertidumbre combinada estándar (k = 1) (Ec. 4.15)		0.005	0.005	0.006
Incertidumbre combinada expandida (k = 2)		0.011	0.011	0.012

Incertidumbre total de las medidas

Los valores calculados de la incertidumbre total expandida (k = 2), así como las contribuciones estimadas para temperatura, presión, densidad y composición (gravimétrica y virial), se detallan en las Tablas 6.13, 6.14 y 6.15 para las mezclas (0.95 CH₄ + 0.05 He), (0.90 CH₄ + 0.10 He) y (0.50 CH₄ + 0.50 He), respectivamente.

Tabla 6.13. Resumen de las contribuciones a la incertidumbre total expandida ($k = 2$) de la medida de la densidad para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He).

Fuente de incertidumbre	Unidades	Contribución ($k = 2$)	Estimación en densidad ($k = 2$)	
			kg·m ⁻³	%
Temperatura	K	0.004	< 0.004	< 0.005
Presión	MPa	0.005	< 0.064	(0.007 - 0.189)
Densidad	kg·m ⁻³	(0.024 - 0.045)	(0.024 - 0.048)	(0.022 - 0.512)
Composición gravimétrica	mol·mol ⁻¹	< 0.0001	< 0.039	< 0.024
Composición ajuste virial	g·mol ⁻¹	0.020	< 0.158	0.073
		$U_{T_1}(\rho)$ gravimétrica	(0.024 - 0.081)	(0.032 - 0.552)
		$U_{T_2}(\rho)$ virial	(0.024 - 0.169)	(0.078 - 0.517)

Tabla 6.14. Resumen de las contribuciones a la incertidumbre total expandida ($k = 2$) de la medida de la densidad para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He).

Fuente de incertidumbre	Unidades	Contribución ($k = 2$)	Estimación en densidad ($k = 2$)	
			kg·m ⁻³	%
Temperatura	K	0.004	< 0.007	< 0.004
Presión	MPa	0.005	< 0.055	(0.007 - 0.189)
Densidad	kg·m ⁻³	(0.024 - 0.045)	(0.024 - 0.045)	(0.007 - 0.316)
Composición gravimétrica	mol·mol ⁻¹	< 0.0001	< 0.031	< 0.020
Composición ajuste virial	g·mol ⁻¹	0.010	< 0.141	0.073
		$U_{T_1}(\rho)$ gravimétrica	(0.024 - 0.072)	(0.034 - 0.565)
		$U_{T_2}(\rho)$ virial	(0.024 - 0.153)	(0.079 - 0.537)

Tabla 6.15. Resumen de las contribuciones a la incertidumbre total expandida ($k = 2$) de la medida de la densidad para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He).

Fuente de incertidumbre	Unidades	Contribución ($k = 2$)	Estimación en densidad ($k = 2$)	
			kg·m ⁻³	%
Temperatura	K	0.004	< 0.002	0.002
Presión	MPa	0.005	< 0.023	(0.007 - 0.185)
Densidad	kg·m ⁻³	(0.024 - 0.033)	(0.024 - 0.033)	(0.038 - 0.764)
Composición gravimétrica	mol·mol ⁻¹	< 0.00006	< 0.012	< 0.014
Composición ajuste virial	g·mol ⁻¹	0.012	< 0.106	0.119
		$U_{T_1}(\rho)$ gravimétrica	(0.024 - 0.042)	(0.047 - 0.795)
		$U_{T_2}(\rho)$ virial	(0.024 - 0.113)	(0.127 - 0.803)

6.7. DISCUSIÓN

Desviación relativa de los datos experimentales respecto de las ecuaciones de estado de referencia

Las Figuras 6.5 y 6.6 muestran las desviaciones relativas de la densidad experimental de la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) respecto a las densidades estimadas a través de las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92, respectivamente. Las desviaciones relativas respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92 para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He) están representadas en las Figuras 6.7 y 6.8, respectivamente. Por último, las Figuras 6.9 y 6.10 muestran las desviaciones relativas de la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He) con las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92, respectivamente.

Como puede observarse, las desviaciones relativas de los datos experimentales respecto a los valores calculados mediante la ecuación GERG-2008 son claramente mayores que las estimadas con la AGA8-DC92.

Para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) la desviación de los datos experimentales respecto a la ecuación AGA8-DC92 tienen una desviación máxima del -0.2 %, mientras que las máximas desviaciones respecto a la GERG-2008 son del -2 %. Estas desviaciones son mayores a altas presiones y bajas temperaturas. Las mayores desviaciones para esta mezcla fueron registradas en la isoterma de 240 K a presiones alrededor de 15 MPa. En contraste, las desviaciones respecto a la AGA8-DC92 son menores a bajas temperaturas.

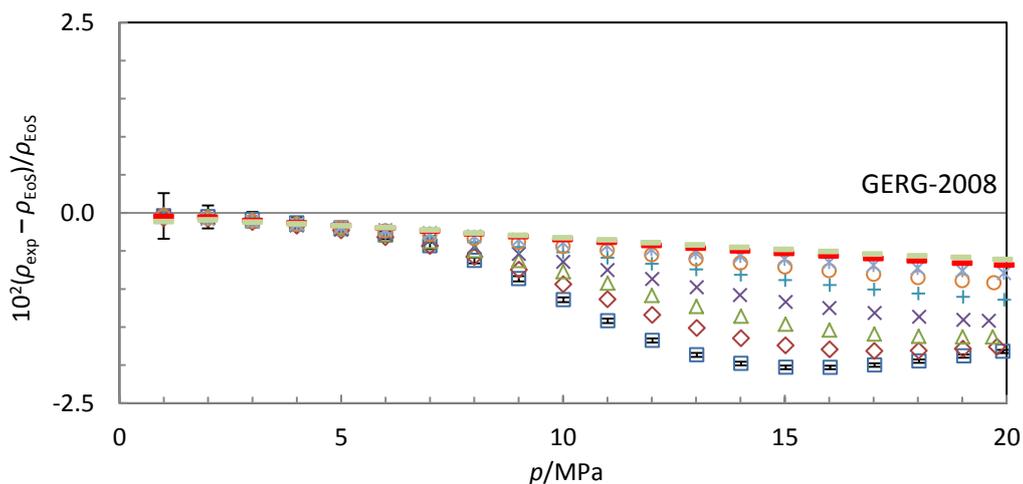


Figura 6.5. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado GERG-2008 ρ_{GERG} frente a la presión: \square 240 K; \diamond 250 K; \triangle 260 K; \times 275 K; $+$ 300 K; \circ 325 K; \ast 350 K; $-$ 375 K; $-$ 400 K. Las barras de error en la isoterma de 240 K indican la incertidumbre expandida ($k = 2$) de los datos experimentales.

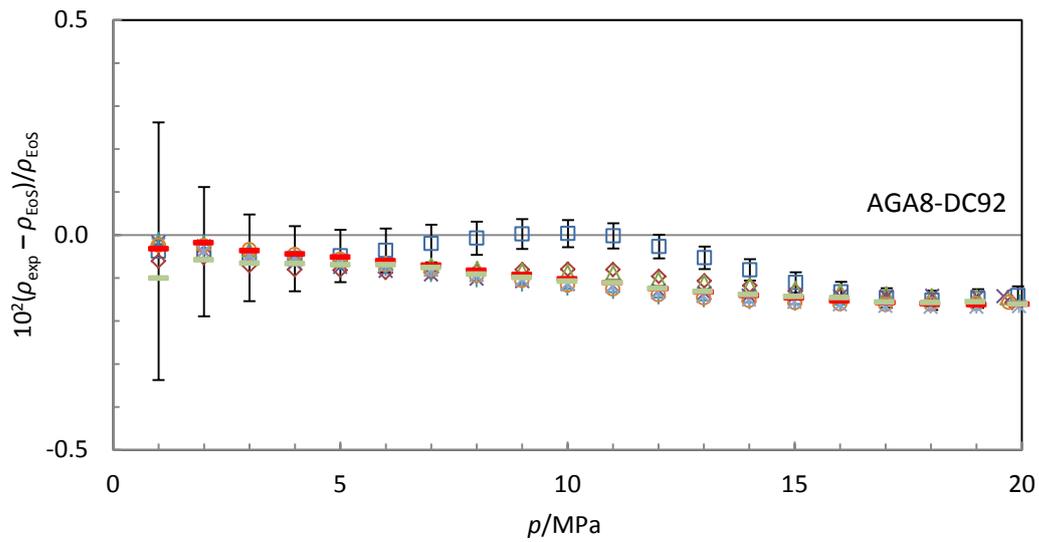


Figura 6.6. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado AGA8-DC92 ρ_{AGA} frente a la presión: □ 240 K; ◇ 250 K; △ 260 K; × 275 K; + 300 K; ○ 325 K; * 350 K; - 375 K; - 400 K. Las barras de error en la isoterma de 240 K indican la incertidumbre expandida ($k = 2$) de los datos experimentales.

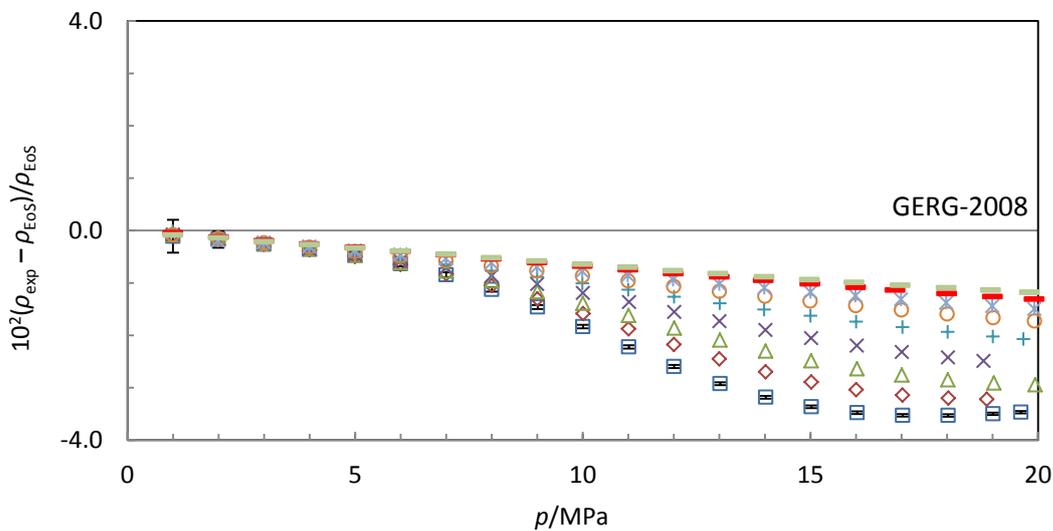


Figura 6.7. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He) ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado GERG-2008 ρ_{GERG} frente a la presión: □ 240 K; ◇ 250 K; △ 260 K; × 275 K; + 300 K; ○ 325 K; * 350 K; - 375 K; - 400 K. Las barras de error en la isoterma de 240 K indican la incertidumbre expandida ($k = 2$) de los datos experimentales.

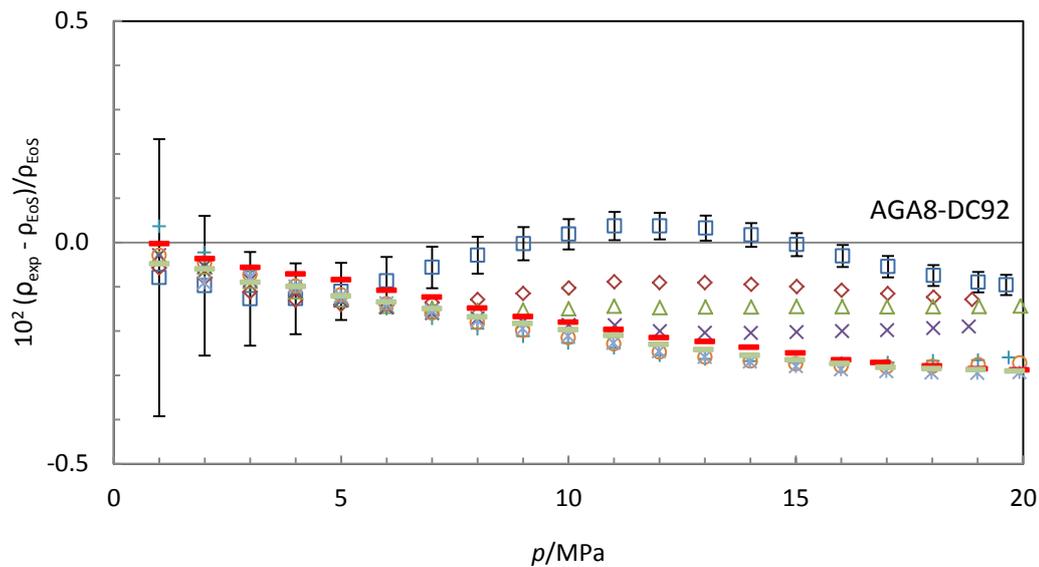


Figura 6.8. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He) ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado AGA8-DC92 ρ_{AGA} frente a la presión: \square 240 K; \diamond 250 K; \triangle 260 K; \times 275 K; $+$ 300 K; \circ 325 K; $*$ 350 K; $-$ 375 K; $-$ 400 K. Las barras de error en la isoterma de 240 K indican la incertidumbre expandida ($k = 2$) de los datos experimentales.

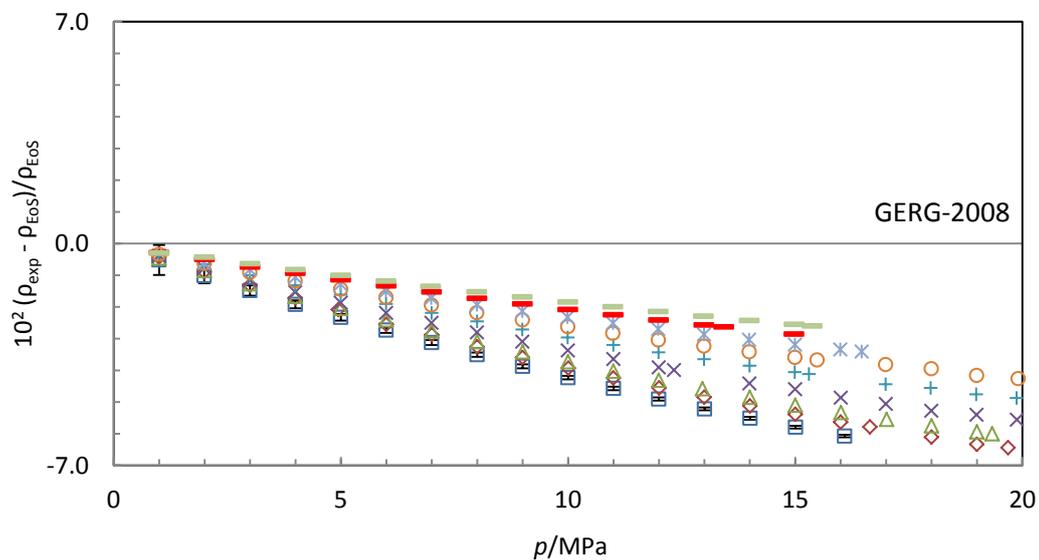


Figura 6.9. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He) ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado GERG-2008 ρ_{GERG} frente a la presión: \square 240 K; \diamond 250 K; \triangle 260 K; \times 275 K; $+$ 300 K; \circ 325 K; $*$ 350 K; $-$ 375 K; $-$ 400 K. Las barras de error en la isoterma de 240 K indican la incertidumbre expandida ($k = 2$) de los datos experimentales.

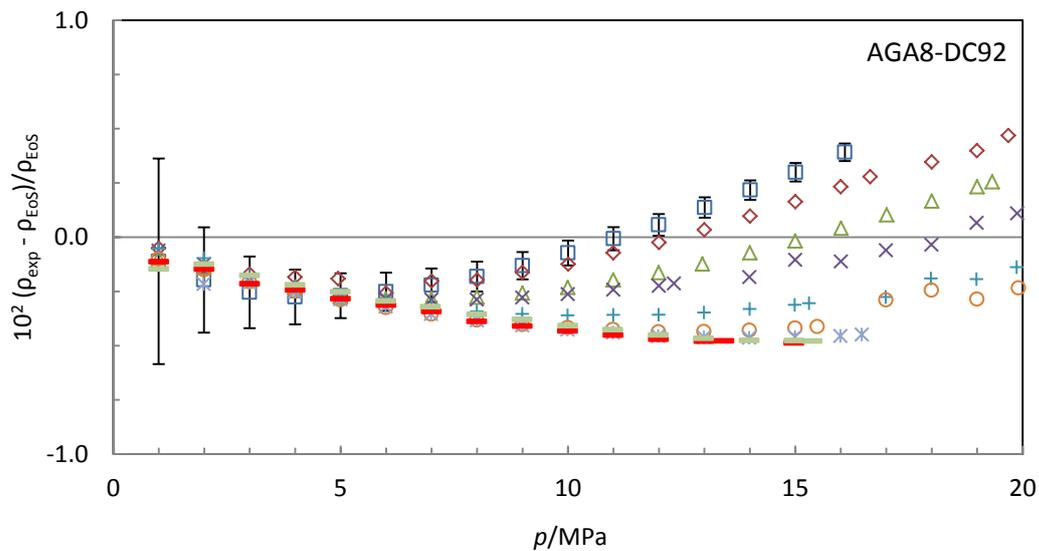


Figura 6.10. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p , ρ , T) de la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He) ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado AGA8-DC92 ρ_{AGA} frente a la presión: \square 240 K; \diamond 250 K; \triangle 260 K; \times 275 K; $+$ 300 K; \circ 325 K; $*$ 350 K; $-$ 375 K; $-$ 400 K. Las barras de error en la isoterma de 240 K indican la incertidumbre expandida ($k = 2$) de los datos experimentales.

Para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He), las desviaciones de la densidad experimental respecto a la ecuación AGA8-DC92 a altas presiones exceden el -0.2% para temperaturas de 300 K y superiores. De la misma forma, las desviaciones respecto a la GERG-2008 superan el -3% , siendo la mayor desviación registrada en la isoterma de 240 K a presiones cercanas a 17 MPa. Al igual que ocurre con la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He), y al contrario de lo que se observa en la GERG-2008, las desviaciones respecto de la AGA8-DC92 son menores a baja temperatura. De hecho, todos los datos de las isotermas de (240 y 250) K son inferiores a la incertidumbre definida para el rango de operación (0.1 %) de la ecuación de estado AGA8-DC92.

En la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He), la desviación relativa de la densidad experimental respecto a la GERG-2008 alcanza valores máximos cercanos al -6.5% a bajas temperaturas y altas presiones. En contraste, las desviaciones relativas respecto a la AGA8-DC92 presentan desviaciones máximas del 0.5 %. Estas desviaciones son negativas a altas temperaturas, mientras que a bajas temperaturas y altas presiones presentan desviaciones positivas.

El análisis estadístico de los datos de la desviación de la densidad respecto de los valores calculados con las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92 está detallado en la

Tabla 6.16. *AAD* hace referencia a la desviación media absoluta definida en la ecuación 3.22, *Bias* es la desviación media obtenida con la ecuación 3.23, *RMS* corresponde a la media cuadrática definida en la ecuación 3.24 y *MaxD* representa la máxima desviación relativa de los datos registrados.

Tabla 6.16. Parámetros estadísticos de la desviación de los datos experimentales respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA-DC92 para las mezclas (0.95 CH₄ + 0.05 He), (0.90 CH₄ + 0.10 He) y (0.50 CH₄ + 0.50 He).

Parámetro estadístico	(0.95 CH ₄ + 0.05 He)		(0.90 CH ₄ + 0.10 He)		(0.50 CH ₄ + 0.50 He)	
	GERG-2008	AGA8-DC92	GERG-2008	AGA8-DC92	GERG-2008	AGA8-DC92
<i>AAD</i>	0.655	0.101	1.170	0.159	2.849	0.262
<i>Bias</i>	-0.655	-0.101	-1.170	-0.157	-2.849	-0.212
<i>RMS</i>	0.853	0.111	1.483	0.178	3.277	0.291
<i>MaxD</i> / %	-2.031	-0.167	-3.529	-0.295	-6.439	-0.488

A la vista de estos datos, puede afirmarse que la desviación relativa de la densidad experimental es mayor cuanto mayor sea la concentración de helio en la mezcla. La *AAD* correspondiente a las desviaciones respecto de la GERG-2008 es de 0.655 para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He), mientras que para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He) es de 1.170, casi el doble, y para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He) es 2.849, más de cuatro veces mayor.

La alta desviación de los datos de densidad experimentales respecto a los calculados a través de la GERG-2008 es previsible. Al menos cualitativamente. Formalmente, la ecuación de estado GERG-2008 es capaz de estimar las propiedades termodinámicas de mezclas arbitrarias consistentes en cualesquiera de los 21 componentes considerados en diferentes concentraciones y para un amplio rango de presión y temperatura. Según Kunz y Wagner, la incertidumbre de la ecuación de estado GERG-2008 para la fase gaseosa es del 0.1 % en densidad para un rango de temperaturas de (250 a 450) K y presiones hasta 35 MPa [3]. Esta estimación de la incertidumbre es válida para varios tipos de gas natural, incluyendo gas natural enriquecido con nitrógeno, dióxido de carbono, hidrocarburos pesados, monóxido de carbono, hidrógeno u oxígeno.

Sin embargo, hay identificados ciertos escenarios y mezclas para los que la ecuación GERG-2008 no es capaz de predecir satisfactoriamente el comportamiento termodinámico. Estas

mezclas, aunque incluyen los componentes considerados en el desarrollo de la ecuación, presentan una composición considerablemente alejada de la composición típica del gas natural en cualquiera de las aplicaciones actuales de este combustible. Según el monográfico de la ecuación de estado GERG-2004, la cantidad típica de helio en el gas natural es menor del 0.1 mol-% [4].

Como se detalla en el capítulo 2.4, los modelos de mezcla desarrollados para la formulación de la GERG-2008 están basados en la energía libre de Helmholtz en su forma adimensional $a(\delta, \tau, \bar{x})$, la cual no es accesible mediante medidas experimentales, por lo que se divide en dos términos, una parte ideal y otra residual, dependiente de las variables reducidas de densidad δ y temperatura τ , así como de la composición \bar{x} . De esta forma, cuando los parámetros críticos de los componentes puros de una mezcla binaria son muy asimétricos, la mezcla muestra un comportamiento fuertemente alejado de la idealidad. La diferencia entre las temperaturas críticas de los componentes puros de una mezcla binaria es un indicador simple del grado de idealidad. Según las reivindicaciones de la ecuación de estado GERG-2008, cuando las temperaturas críticas de los componentes de una mezcla binaria difieren en más de 150 K, las incertidumbres en densidad pueden ser hasta del 1 %. Este es el caso de la mezcla binaria de (CH₄ + He).

Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, en el modelo de mezcla desarrollado para la GERG-2008 no existe definida ninguna función residual específica ni generalizada para la mezcla binaria (CH₄ + He). En su lugar, el comportamiento de este tipo de mezclas es representado actualmente mediante funciones de ajuste reductoras para la temperatura y la densidad. Al ser esta una mezcla tan asimétrica, atendiendo a las temperaturas críticas de los componentes puros, las altas desviaciones de la densidad experimental respecto de la GERG-2008 registradas pueden asociarse en parte a la ausencia de una función residual (específica o generalizada) que considere el helio.

El comportamiento termodinámico de las mezclas estudiadas, por tanto, está cualitativamente en sintonía con las reivindicaciones de la ecuación de estado GERG-2008.

En contraste, es sorprendente la moderada desviación de los datos experimentales con respecto a la ecuación de estado AGA8-DC92. Esta ecuación está desarrollada en términos del factor de compresibilidad [1], dependiente de la temperatura, la densidad y la composición y no de los parámetros críticos de los componentes puros. Esta puede ser la razón por la cual la ecuación de estado AGA8-DC92 representa mejor que la GERG-2008 el

comportamiento de las mezclas tan asimétricas con composiciones atípicas en comparación con el gas natural como las mezclas de (CH₄ + He) estudiadas.

Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de estado del virial

Cuando la presión tiende a cero, todos los gases tienden a comportarse como un gas ideal, donde el factor de compresibilidad $Z = 1$. Así, la desviación de los datos experimentales de densidad respecto de las ecuaciones de estado, representada gráficamente en las Figuras 6.5 a 6.10, debe tender a cero cuando la presión tiende a cero. El caso contrario es un síntoma de que algo no ha ido como era de esperar. Una de las interpretaciones más coherentes para estas desviaciones es que la composición en el interior de la celda de medida puede haber cambiado debido a los efectos de adsorción o una defectuosa homogeneización de la mezcla.

Los valores estimados de desviación de la densidad cuando la presión tiende a cero para las mezclas de (CH₄ + He) están detallados en la Tabla 6.17. Éstos fueron estimados calculando la intersección con la ordenada en el origen a través de un polinomio de grado dos, tres o cuatro (dependiendo de obtener un valor aceptable de R^2).

Tabla 6.17. Estimación de la desviación de los datos experimentales de densidad respecto a los valores estimados con la ecuación de estado GERG-2008 cuando la presión es cero.

Isoterma	(0.95 CH ₄ + 0.05 He)		(0.90 CH ₄ + 0.10 He)		(0.50 CH ₄ + 0.50 He)	
	$10^2(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{EoS}})/\rho_{\text{EoS}}$	R^2	$10^2(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{EoS}})/\rho_{\text{EoS}}$	R^2	$10^2(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{EoS}})/\rho_{\text{EoS}}$	R^2
240 K	0.1299	0.9994	0.1449	0.9999	-0.0580	1
250 K	0.0385	0.9998	-0.0932	0.9996	0.0124	1
260 K	0.0472	0.9999	-0.0617	0.9997	-0.0182	1
275 K	-0.0178	0.9998	-0.0803	0.9996	-0.0226	0.9999
300 K	-0.0160	0.9998	0.0385	0.9998	0.0111	0.9999
325 K	-0.0239	0.9981	-0.0430	0.9990	-0.0226	0.9997
350 K	-0.0095	0.9990	-0.0084	0.9990	-0.0984	0.9999
375 K	-0.0173	0.9997	-0.0318	0.9998	-0.0582	0.9999
400 K	-0.0890	0.9983	-0.0090	0.9997	-0.0681	0.9997

Como puede verse, salvo a la temperatura de 240 K en las mezclas (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (0.90 CH₄ + 0.10 He), el resto de las desviaciones son inferiores a 0.1 % (incertidumbre de la ecuación de estado GERG-2008 en las condiciones de operación), lo que indica que la composición derivada de la preparación gravimétrica de la mezcla se corresponde con la composición en el interior de la celda de medida. No hay evidencias, por tanto, de fenómenos de adsorción o una incompleta homogeneización de la mezcla en los procesos de llenado o evacuación de la celda de medida. Esto se confirma tras analizar los valores obtenidos para la masa molecular a través del ajuste virial de los datos experimentales, M_{virial} . Las diferencias registradas entre M_{virial} y la masa molecular obtenida a partir de la composición gravimétrica de la mezcla están dentro de la incertidumbre estimada para M_{virial} . Posteriormente, a partir del valor de M_{virial} se recalculó la composición de la mezcla. Los resultados, mostrados en la Tabla 6.8, revelan diferencias máximas de 0.001 %, un valor menor que las incertidumbres de la composición detalladas en Tabla 6.1.

Debido a estas pequeñas diferencias, la contribución de la incertidumbre expandida de la composición (expresada en unidades de densidad) en el cálculo de la incertidumbre total de las medidas de densidad, teniendo en cuenta el valor de la masa molecular extraído en el ajuste virial, es aproximadamente un 25 % mayor que en el caso de la incertidumbre total calculada a partir de la composición gravimétrica de la mezcla, tal y como se observa en las Tablas 6.13, 6.14 y 6.15.

En cuanto a la estimación de los coeficientes del virial, como puede observarse en las Tablas 6.5, 6.6 y 6.7, existe bastante diferencia entre los valores estimados a través del ajuste virial y los obtenidos a través de la ecuación de estado GERG-2008. Las Figuras 6.11, 6.12 y 6.13 muestran la variación con la temperatura de los coeficientes del virial obtenidos para las mezclas de (CH₄ + He) estudiadas. Además de los valores del segundo y tercer coeficiente del virial estimados a través del ajuste virial de los datos experimentales (B_{virial} y C_{virial}) y a través de la ecuación de estado GERG-2008 (B_{GERG} y C_{GERG}), se incluyen también los coeficientes del virial estimados mediante ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales a la ecuación del virial (ecuación 2.5) utilizando el valor de la masa molecular derivado de la preparación gravimétrica de la mezcla (B_{grav} y C_{grav}).

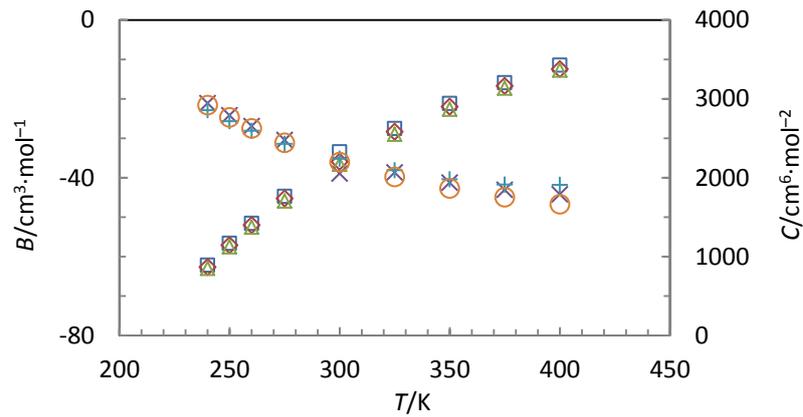


Figura 6.11. Variación con la temperatura de los coeficientes del virial estimados para la mezcla $(0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ He})$. $\square B_{\text{grav}}$; $\diamond B_{\text{virial}}$; $\triangle B_{\text{GERG}}$; $\times C_{\text{grav}}$; $+ C_{\text{virial}}$; $\circ C_{\text{GERG}}$.

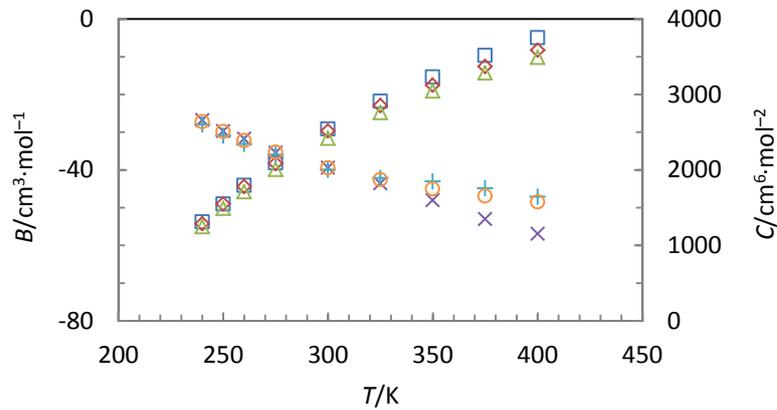


Figura 6.12 Variación con la temperatura de los coeficientes del virial estimados para la mezcla $(0.90 \text{ CH}_4 + 0.10 \text{ He})$. $\square B_{\text{grav}}$; $\diamond B_{\text{virial}}$; $\triangle B_{\text{GERG}}$; $\times C_{\text{grav}}$; $+ C_{\text{virial}}$; $\circ C_{\text{GERG}}$.

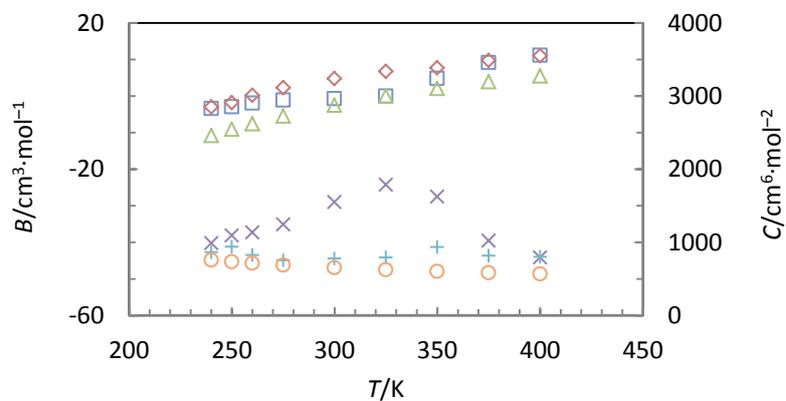


Figura 6.13. Variación con la temperatura de los coeficientes del virial estimados para la mezcla $(0.50 \text{ CH}_4 + 0.50 \text{ He})$. $\square B_{\text{grav}}$; $\diamond B_{\text{virial}}$; $\triangle B_{\text{GERG}}$; $\times C_{\text{grav}}$; $+ C_{\text{virial}}$; $\circ C_{\text{GERG}}$.

En la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) se observa que los valores estimados para el segundo y el tercer coeficiente del virial mediante el ajuste virial de los datos experimentales se corresponden con los calculados a través de la ecuación de estado GERG-2008, si bien estas diferencias superan en la mayoría de casos los valores de incertidumbre estimados. Lo mismo ocurre con los valores de B_{grav} y C_{grav} obtenidos a partir de los valores de composición derivados de la preparación gravimétrica de la mezcla. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de helio estas diferencias son mayores, especialmente a altas temperaturas. En la mezcla (0.50CH₄ + 0.50 He) la diferencia entre los valores de B_{vir} y B_{GERG} se mantiene más o menos constante con la temperatura. No ocurre así con C_{vir} , cuya diferencia respecto a C_{GERG} se incrementa con la temperatura. Así mismo, se observa un máximo en los valores de C_{vir} y C_{grav} a las temperaturas de 350 K y 325 K, respectivamente, en contraste con los valores del tercer coeficiente del virial estimado para el resto de mezclas, el cual decrece con la temperatura.

Análisis de los coeficientes de interacción viriales

El coeficiente de interacción virial B_{12} es independiente de la composición, dependiendo únicamente de la temperatura. Los valores experimentales estimados para B_{12} están en sintonía con esta afirmación, sin embargo, no ocurre así con los valores obtenidos a través de la ecuación de estado GERG-2008, los cuales muestran una clara dependencia con la composición, tal y como muestra la Figura 6.14.

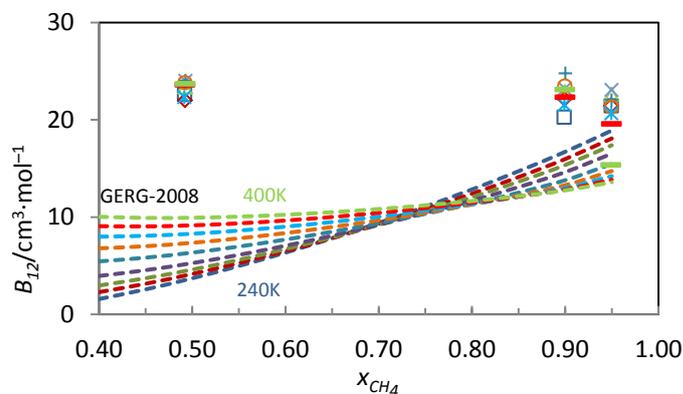


Figura 6.14. Segundo coeficiente de interacción virial de la mezcla (CH₄ + He) obtenido del ajuste virial de los datos experimentales. □ 240 K; ◇ 250 K; △ 260 K; × 275 K; + 300 K; ○ 325 K; * 350 K; - 375 K; - 400 K. Las líneas de puntos indican la estimación de B_{12} mediante la ecuación de estado GERG-2008 a las temperaturas indicadas.

Las diferencias máximas entre los valores de B_{12} a distinta composición y una misma temperatura están dentro de la incertidumbre expandida estimada en las isotermas de (240 a 275) K y 350 K. No obstante, debe tenerse en cuenta que en el cálculo de B_{12} se ha utilizado la temperatura media de las isotermas correspondientes y ésta varía ligeramente en función de la mezcla medida, por lo que las diferencias en B_{12} a una misma temperatura pueden deberse a este motivo.

La Tabla 6.18 muestra la desviación típica de los datos experimentales obtenidos para B_{12} , las temperaturas medias empleadas en cada isoterma y la máxima desviación entre las temperaturas medias de una misma isoterma. En ella puede comprobarse como, en la mayoría de los casos, las isotermas con mayor diferencia entre las temperaturas medias empleadas en la estimación de los coeficientes del virial tienen asociadas mayores desviaciones típicas de B_{12} . No obstante, en base a los argumentos presentados, las diferencias registradas en las isotermas de (375 y 400) K son mayores de lo previsto.

Tabla 6.18. Temperaturas medias de las isotermas registradas y desviación típica de los valores de B_{12} estimados.

T_{media}/K (0.95 CH ₄ + 0.05 He)	T_{media}/K (0.90 CH ₄ + 0.10 He)	T_{media}/K (0.50 CH ₄ + 0.50 He)	$\Delta T_{max}/K$	Desviación típica $B_{12}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
240.047	240.045	240.032	0.013	1.16
249.996	250.005	249.998	0.009	0.36
260.005	260.013	259.991	0.022	0.40
275.002	274.994	275.007	0.013	0.50
299.958	299.951	299.922	0.029	1.43
324.955	324.958	324.970	0.012	1.36
349.938	349.939	349.914	0.025	0.83
374.924	374.923	374.906	0.017	2.06
399.997	400.006	399.990	0.016	4.65

En la Figura 6.15 puede comprobarse como los resultados obtenidos en este trabajo están en sintonía con los valores de B_{12} reportados por Bignell et al. [25] para el sistema (CH₄ + He) a temperaturas entre (290 y 310) K.

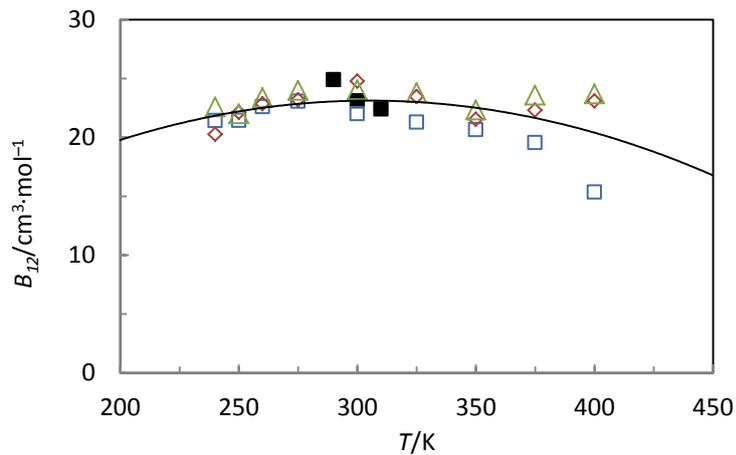


Figura 6.15. Variación del segundo coeficiente de interacción virial de la mezcla ($\text{CH}_4 + \text{He}$) con la temperatura. \square ($0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ He}$); \diamond ($0.90 \text{ CH}_4 + 0.10 \text{ He}$); \triangle ($0.50 \text{ CH}_4 + 0.50 \text{ He}$). La línea continua representa el polinomio de segundo grado ajustado a los datos experimentales. $B_{12}(T)/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -3 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0.1847 \cdot T - 5.0431$. \blacksquare Bignell et al [25].

De la misma forma, en la Figura 6.16 se han representado los valores de los coeficientes de interacción virial de tercer orden C_{112} y C_{122} , aunque no se han encontrado datos con los que comparar los resultados obtenidos.

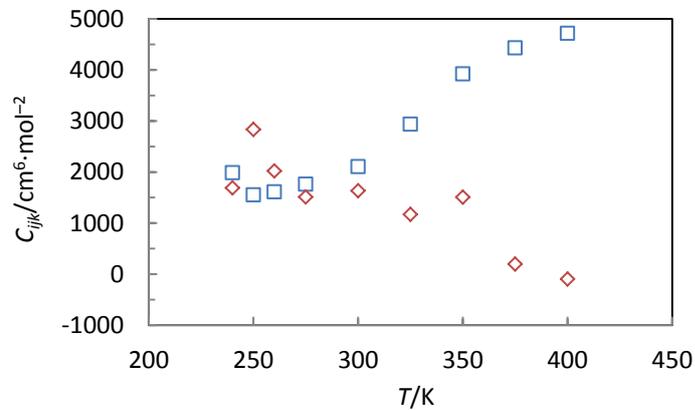


Figura 6.16. Variación con la temperatura de los coeficientes de interacción virial de tercer orden de la mezcla ($\text{CH}_4 + \text{He}$). \square C_{112} ; \diamond C_{122} .

Estabilidad de las mezclas de ($\text{CH}_4 + \text{He}$) estudiadas

Como consecuencia de la reparación del puente comparador de resistencia, la demora en la realización de las medidas de densidad y la instalación del nuevo ultracriotermostato de circulación, los valores de densidad obtenidos para las mezclas ($0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ He}$) y ($0.90 \text{ CH}_4 + 0.10 \text{ He}$) en la isoterma de 250 K antes y después de la reparación del puente

comparador de resistencias se validaron calculando el índice de compatibilidad I con la ecuación 6.2.

$$I = \frac{x_1 - x_2}{\sqrt{U(x_1)^2 + U(x_2)^2}} \quad \text{Ec. 6.2.}$$

donde x_i es la propiedad que se desea comparar, en este caso la desviación relativa de la densidad experimental respecto a la ecuación GERG-2008, y $U(x_i)$ su incertidumbre relativa total expandida. Los datos se consideran compatibles para $I < 1$. Para todos los puntos medidos se cumplió $I < 1$. Los valores medios fueron $I = 0.222$ para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) e $I = 0.121$ para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He). Además de acreditar la compatibilidad de los datos y el adecuado funcionamiento del densímetro, estos resultados son un indicador de la correcta estabilidad de las mezclas de (CH₄ + He) preparadas por el método gravimétrico.

6.8. TABLA DE RESULTADOS

Tabla 6.19. Datos (p , ρ , T) experimentales para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He), incertidumbre expandida ($k = 2$) en densidad (absoluta y relativa) $U(\rho_{exp})$, incertidumbre total expandida ($k = 2$) de las medidas según la incertidumbre de la composición (preparación gravimétrica $U_{T1}(\rho_{exp})$ y ajuste virial $U_{T2}(\rho_{exp})$) y desviaciones relativas de los datos experimentales respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92. T es la temperatura (ITS-90 [26]), p la presión, ρ_{exp} la densidad experimental y ρ_{EoS} la densidad calculada con la ecuación de estado.

T/K	p/MPa	$\rho_{exp}/$ kg·m ⁻³	$U(\rho_{exp})$ kg·m ⁻³	$U(\rho_{exp})$ %	$U_{T1}(\rho_{exp})$ kg·m ⁻³	$U_{T2}(\rho_{exp})$ (kg·m ⁻³)	$10^2(\rho_{exp}-\rho_{EoS})/\rho_{EoS}$	
							GERG-2008	AGA8-DC92
240.045	19.915	217.591	0.047	0.022	0.032	0.078	-1.820	-0.141
240.046	19.037	211.432	0.046	0.022	0.033	0.078	-1.882	-0.148
240.047	18.026	203.713	0.045	0.022	0.035	0.079	-1.948	-0.152
240.047	17.023	195.305	0.044	0.023	0.038	0.079	-1.999	-0.146
240.047	16.022	186.059	0.043	0.023	0.041	0.081	-2.031	-0.132
240.047	15.023	175.881	0.042	0.024	0.044	0.082	-2.030	-0.111
240.047	14.013	164.584	0.041	0.025	0.048	0.084	-1.979	-0.081
240.048	13.016	152.406	0.040	0.026	0.053	0.087	-1.865	-0.053
240.047	12.015	139.257	0.038	0.028	0.059	0.090	-1.676	-0.027
240.049	11.009	125.326	0.037	0.029	0.064	0.094	-1.418	-0.002
240.047	10.010	111.115	0.035	0.032	0.069	0.098	-1.142	0.003
240.045	9.003	96.823	0.034	0.035	0.075	0.102	-0.865	0.002
240.045	8.003	83.039	0.032	0.039	0.081	0.107	-0.626	-0.007
240.046	7.001	69.896	0.031	0.044	0.089	0.113	-0.433	-0.020
240.046	6.000	57.586	0.029	0.051	0.099	0.122	-0.294	-0.036
240.047	4.999	46.133	0.028	0.061	0.113	0.134	-0.198	-0.049
240.047	3.998	35.506	0.027	0.076	0.135	0.153	-0.134	-0.055
240.047	2.998	25.657	0.026	0.101	0.172	0.187	-0.090	-0.053
240.048	1.998	16.504	0.025	0.150	0.153	0.169	-0.053	-0.039
240.046	0.998	7.970	0.024	0.300	0.304	0.312	-0.041	-0.038
250.000	19.784	200.072	0.045	0.022	0.034	0.078	-1.762	-0.157
249.997	19.016	194.396	0.044	0.023	0.035	0.079	-1.787	-0.158
249.995	18.017	186.477	0.044	0.023	0.037	0.080	-1.810	-0.157
249.995	17.019	177.898	0.043	0.024	0.040	0.081	-1.815	-0.151
249.996	16.011	168.529	0.042	0.025	0.043	0.082	-1.795	-0.141
249.994	15.017	158.560	0.040	0.026	0.046	0.083	-1.743	-0.130
249.994	14.013	147.789	0.039	0.027	0.050	0.085	-1.649	-0.118
249.993	13.013	136.403	0.038	0.028	0.054	0.088	-1.514	-0.107

249.994	12.011	124.468	0.037	0.029	0.058	0.090	-1.342	-0.096
249.991	11.003	112.149	0.035	0.032	0.062	0.094	-1.137	-0.080
249.992	10.007	99.845	0.034	0.034	0.067	0.097	-0.940	-0.080
249.993	9.004	87.584	0.033	0.037	0.073	0.101	-0.748	-0.080
249.992	8.002	75.669	0.031	0.041	0.079	0.106	-0.579	-0.085
249.992	7.000	64.219	0.030	0.047	0.087	0.112	-0.436	-0.087
249.989	5.997	53.324	0.029	0.054	0.098	0.121	-0.321	-0.087
249.999	4.998	43.065	0.028	0.064	0.113	0.133	-0.231	-0.082
250.000	3.997	33.379	0.027	0.080	0.135	0.153	-0.171	-0.081
250.001	2.997	24.270	0.026	0.106	0.108	0.188	-0.122	-0.071
250.002	1.992	15.655	0.025	0.158	0.161	0.176	-0.078	-0.053
250.001	0.998	7.617	0.024	0.313	0.487	0.325	-0.070	-0.061
260.005	19.685	184.360	0.043	0.023	0.035	0.079	-1.630	-0.146
260.007	19.008	179.270	0.043	0.024	0.037	0.080	-1.631	-0.144
260.006	18.018	171.413	0.042	0.024	0.039	0.080	-1.622	-0.142
260.005	17.017	162.926	0.041	0.025	0.041	0.082	-1.593	-0.137
260.006	16.008	153.819	0.040	0.026	0.044	0.083	-1.540	-0.131
260.006	15.015	144.337	0.039	0.027	0.047	0.084	-1.463	-0.125
260.006	14.014	134.298	0.038	0.028	0.050	0.086	-1.359	-0.118
260.006	13.009	123.820	0.037	0.030	0.053	0.088	-1.231	-0.110
260.006	12.003	113.023	0.035	0.031	0.057	0.091	-1.085	-0.103
260.008	11.008	102.188	0.034	0.034	0.061	0.093	-0.924	-0.088
260.005	10.005	91.250	0.033	0.036	0.066	0.097	-0.773	-0.086
260.006	9.000	80.421	0.032	0.040	0.071	0.101	-0.628	-0.083
260.004	8.013	70.021	0.031	0.044	0.078	0.105	-0.496	-0.078
260.005	7.006	59.750	0.030	0.049	0.086	0.112	-0.378	-0.071
260.004	6.004	49.933	0.028	0.057	0.097	0.121	-0.284	-0.066
260.004	4.999	40.507	0.027	0.068	0.113	0.134	-0.207	-0.058
260.005	3.997	31.566	0.026	0.084	0.136	0.154	-0.147	-0.049
260.005	2.998	23.076	0.026	0.111	0.113	0.190	-0.096	-0.035
260.005	1.997	14.985	0.025	0.164	0.167	0.182	-0.053	-0.019
260.005	0.997	7.297	0.024	0.326	0.495	0.338	-0.029	-0.015
275.006	19.598	164.546	0.041	0.025	0.037	0.080	-1.420	-0.142
275.009	19.027	160.360	0.041	0.025	0.038	0.081	-1.406	-0.144
275.010	18.027	152.751	0.040	0.026	0.040	0.081	-1.366	-0.142
275.008	17.024	144.735	0.039	0.027	0.042	0.083	-1.317	-0.143
275.008	16.005	136.235	0.038	0.028	0.045	0.084	-1.251	-0.143
275.008	15.019	127.693	0.037	0.029	0.047	0.085	-1.173	-0.141

275.000	13.990	118.505	0.036	0.030	0.050	0.087	-1.081	-0.141
275.000	13.015	109.579	0.035	0.032	0.053	0.089	-0.979	-0.135
275.000	12.010	100.248	0.034	0.034	0.057	0.091	-0.870	-0.130
275.000	11.003	90.832	0.033	0.036	0.061	0.093	-0.752	-0.118
275.000	10.007	81.538	0.032	0.039	0.065	0.097	-0.645	-0.115
275.001	9.005	72.274	0.031	0.043	0.071	0.100	-0.541	-0.108
275.001	7.999	63.141	0.030	0.047	0.078	0.105	-0.446	-0.102
275.001	6.999	54.270	0.029	0.053	0.086	0.112	-0.359	-0.092
275.001	5.998	45.638	0.028	0.061	0.098	0.121	-0.285	-0.084
275.001	4.999	37.306	0.027	0.073	0.114	0.135	-0.222	-0.074
274.998	3.998	29.247	0.026	0.090	0.138	0.156	-0.168	-0.064
274.997	2.997	21.492	0.025	0.118	0.120	0.193	-0.118	-0.048
274.997	1.997	14.036	0.025	0.175	0.178	0.192	-0.068	-0.026
274.995	0.997	6.868	0.024	0.346	0.507	0.358	-0.036	-0.017
299.958	19.947	142.569	0.039	0.027	0.039	0.081	-1.142	-0.154
299.957	19.019	136.456	0.038	0.028	0.040	0.082	-1.106	-0.158
299.958	18.012	129.617	0.037	0.029	0.042	0.083	-1.060	-0.161
299.958	17.014	122.639	0.036	0.030	0.044	0.084	-1.008	-0.163
299.958	16.012	115.449	0.036	0.031	0.046	0.085	-0.949	-0.162
299.957	15.009	108.100	0.035	0.032	0.048	0.086	-0.885	-0.161
299.958	14.009	100.634	0.034	0.034	0.051	0.088	-0.816	-0.157
299.959	13.003	93.029	0.033	0.036	0.054	0.089	-0.744	-0.153
299.960	12.004	85.416	0.032	0.038	0.057	0.092	-0.671	-0.146
299.960	11.004	77.780	0.032	0.041	0.061	0.094	-0.592	-0.133
299.958	10.001	70.115	0.031	0.044	0.066	0.097	-0.520	-0.125
299.959	9.001	62.524	0.030	0.048	0.072	0.101	-0.451	-0.116
299.960	8.000	55.004	0.029	0.053	0.079	0.107	-0.385	-0.106
299.957	6.998	47.579	0.028	0.059	0.088	0.113	-0.323	-0.094
299.956	5.998	40.294	0.027	0.068	0.100	0.123	-0.263	-0.080
299.956	5.008	33.227	0.027	0.080	0.117	0.137	-0.209	-0.065
299.955	4.021	26.333	0.026	0.098	0.142	0.159	-0.161	-0.052
299.956	2.999	19.372	0.025	0.130	0.132	0.199	-0.115	-0.038
299.957	2.002	12.753	0.024	0.191	0.194	0.280	-0.062	-0.014
299.957	0.997	6.264	0.024	0.378	0.529	0.389	-0.030	-0.008
324.954	19.715	123.531	0.037	0.030	0.040	0.079	-0.920	-0.157
324.954	19.000	119.317	0.036	0.030	0.042	0.083	-0.894	-0.160
324.955	18.002	113.320	0.035	0.031	0.043	0.084	-0.853	-0.161
324.955	17.003	107.193	0.035	0.032	0.045	0.085	-0.809	-0.162

324.956	15.998	100.920	0.034	0.034	0.047	0.086	-0.762	-0.161
324.956	15.005	94.630	0.033	0.035	0.049	0.087	-0.712	-0.157
324.956	14.000	88.182	0.033	0.037	0.052	0.089	-0.660	-0.153
324.956	12.999	81.698	0.032	0.039	0.055	0.090	-0.607	-0.147
324.955	12.000	75.193	0.031	0.042	0.059	0.093	-0.553	-0.139
324.956	10.998	68.639	0.031	0.045	0.063	0.095	-0.494	-0.126
324.955	10.002	62.122	0.030	0.048	0.068	0.099	-0.442	-0.117
324.954	8.999	55.577	0.029	0.052	0.073	0.103	-0.389	-0.106
324.955	8.000	49.095	0.028	0.058	0.081	0.108	-0.338	-0.095
324.954	6.996	42.630	0.028	0.065	0.090	0.116	-0.286	-0.081
324.955	5.997	36.261	0.027	0.074	0.103	0.126	-0.239	-0.069
324.955	4.997	29.964	0.026	0.088	0.121	0.141	-0.193	-0.056
324.955	3.996	23.752	0.026	0.108	0.148	0.165	-0.150	-0.046
324.956	2.997	17.648	0.025	0.141	0.144	0.206	-0.110	-0.034
324.956	1.991	11.608	0.024	0.209	0.212	0.224	-0.073	-0.025
324.955	0.997	5.755	0.024	0.411	0.552	0.422	-0.046	-0.024
349.937	19.941	111.598	0.035	0.032	0.042	0.083	-0.791	-0.166
349.937	19.004	106.652	0.035	0.033	0.043	0.084	-0.762	-0.167
349.937	17.994	101.235	0.034	0.034	0.045	0.085	-0.727	-0.167
349.939	16.998	95.804	0.034	0.035	0.047	0.086	-0.690	-0.165
349.938	15.998	90.270	0.033	0.036	0.049	0.087	-0.651	-0.162
349.939	14.995	84.662	0.032	0.038	0.051	0.088	-0.610	-0.156
349.939	13.996	79.008	0.032	0.040	0.054	0.090	-0.569	-0.151
349.939	12.990	73.276	0.031	0.042	0.057	0.092	-0.525	-0.142
349.939	11.994	67.563	0.030	0.045	0.060	0.094	-0.483	-0.134
349.938	10.993	61.799	0.030	0.048	0.065	0.097	-0.435	-0.120
349.938	9.999	56.060	0.029	0.052	0.070	0.100	-0.394	-0.113
349.939	9.000	50.297	0.029	0.057	0.076	0.105	-0.352	-0.104
349.938	7.997	44.519	0.028	0.063	0.084	0.110	-0.310	-0.093
349.937	6.996	38.775	0.027	0.070	0.094	0.118	-0.267	-0.081
349.937	5.996	33.066	0.027	0.081	0.107	0.129	-0.226	-0.071
349.935	4.995	27.399	0.026	0.095	0.126	0.145	-0.186	-0.060
349.937	3.997	21.795	0.025	0.117	0.154	0.170	-0.151	-0.052
349.936	2.997	16.237	0.025	0.153	0.200	0.213	-0.118	-0.047
349.939	1.989	10.705	0.024	0.226	0.229	0.240	-0.084	-0.039
349.936	0.997	5.331	0.024	0.442	0.447	0.453	-0.054	-0.033
374.925	19.944	101.307	0.034	0.034	0.043	0.084	-0.687	-0.161
374.924	18.996	96.766	0.034	0.035	0.044	0.085	-0.662	-0.162

374.923	17.973	91.800	0.033	0.036	0.046	0.086	-0.631	-0.160
374.926	16.992	86.972	0.033	0.037	0.048	0.087	-0.601	-0.157
374.924	15.983	81.950	0.032	0.039	0.050	0.088	-0.569	-0.153
374.923	14.981	76.903	0.031	0.041	0.053	0.089	-0.534	-0.146
374.924	13.990	71.871	0.031	0.043	0.056	0.091	-0.500	-0.141
374.923	12.991	66.756	0.030	0.045	0.059	0.093	-0.465	-0.133
374.925	11.991	61.606	0.030	0.048	0.062	0.095	-0.429	-0.125
374.926	10.985	56.398	0.029	0.052	0.067	0.098	-0.387	-0.111
374.926	9.988	51.222	0.029	0.056	0.072	0.102	-0.351	-0.102
374.926	8.990	46.028	0.028	0.061	0.079	0.107	-0.313	-0.092
374.925	7.989	40.819	0.027	0.067	0.087	0.113	-0.277	-0.082
374.925	6.995	35.650	0.027	0.076	0.097	0.121	-0.238	-0.070
374.926	5.994	30.458	0.026	0.087	0.111	0.132	-0.202	-0.060
374.926	4.995	25.296	0.026	0.102	0.131	0.149	-0.167	-0.052
374.927	3.996	20.159	0.025	0.125	0.160	0.175	-0.134	-0.044
374.926	2.998	15.064	0.025	0.164	0.209	0.221	-0.102	-0.037
374.924	1.985	9.932	0.024	0.243	0.246	0.256	-0.059	-0.018
374.923	0.997	4.962	0.024	0.475	0.480	0.485	-0.051	-0.032
399.998	19.908	92.835	0.033	0.036	0.045	0.085	-0.615	-0.161
399.996	18.968	88.715	0.033	0.037	0.046	0.085	-0.588	-0.156
399.996	17.980	84.322	0.032	0.038	0.048	0.086	-0.567	-0.158
399.997	16.970	79.783	0.032	0.040	0.050	0.088	-0.542	-0.156
399.998	15.982	75.296	0.031	0.042	0.052	0.089	-0.509	-0.146
399.996	14.971	70.659	0.031	0.044	0.055	0.090	-0.482	-0.143
399.998	13.973	66.035	0.030	0.046	0.057	0.092	-0.454	-0.139
399.997	12.972	61.369	0.030	0.048	0.061	0.094	-0.424	-0.132
399.997	11.976	56.692	0.029	0.052	0.065	0.097	-0.393	-0.125
399.999	10.988	52.036	0.029	0.055	0.069	0.100	-0.357	-0.111
399.997	9.990	47.301	0.028	0.060	0.075	0.104	-0.329	-0.107
399.999	8.986	42.531	0.028	0.065	0.082	0.109	-0.297	-0.099
399.997	7.987	37.772	0.027	0.072	0.090	0.115	-0.265	-0.091
399.998	6.992	33.027	0.027	0.081	0.101	0.124	-0.226	-0.076
399.997	5.994	28.272	0.026	0.092	0.115	0.136	-0.196	-0.069
399.998	4.996	23.520	0.026	0.109	0.136	0.154	-0.173	-0.069
399.997	3.996	18.766	0.025	0.134	0.166	0.181	-0.147	-0.067
399.999	2.996	14.035	0.025	0.175	0.217	0.229	-0.123	-0.066
399.998	1.988	9.288	0.024	0.259	0.262	0.272	-0.094	-0.058
399.999	0.997	4.638	0.024	0.507	0.512	0.517	-0.116	-0.100

Tabla 6.20. Datos (p , ρ , T) experimentales para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He), incertidumbre expandida ($k = 2$) en densidad (absoluta y relativa) $U(\rho_{exp})$, incertidumbre total expandida ($k = 2$) de las medidas según la incertidumbre de la composición (preparación gravimétrica $U_{T1}(\rho_{exp})$ y ajuste virial $U_{T2}(\rho_{exp})$) y desviaciones relativas de los datos experimentales respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92. T es la temperatura (ITS-90 [26]), p la presión, ρ_{exp} la densidad experimental y ρ_{EoS} la densidad calculada con la ecuación de estado.

T/K	p/MPa	$\rho_{exp}/$ kg·m ⁻³	$U(\rho_{exp})$ kg·m ⁻³	$U(\rho_{exp})$ %	$U_{T1}(\rho_{exp})$ kg·m ⁻³	$U_{T2}(\rho_{exp})$ (kg·m ⁻³)	$10^2(\rho_{exp}-\rho_{EoS})/\rho_{EoS}$	
							GERG-2008	AGA8-DC92
240.042	19.625	194.079	0.044	0.023	0.034	0.079	-3.467	-0.096
240.043	19.012	189.597	0.044	0.023	0.035	0.079	-3.499	-0.090
240.043	18.027	181.952	0.043	0.024	0.037	0.080	-3.529	-0.075
240.044	17.027	173.595	0.042	0.024	0.040	0.081	-3.526	-0.055
240.045	16.029	164.619	0.041	0.025	0.043	0.082	-3.476	-0.030
240.046	15.022	154.900	0.040	0.026	0.046	0.084	-3.364	-0.005
240.045	14.021	144.595	0.039	0.027	0.050	0.086	-3.181	0.017
240.046	13.019	133.681	0.038	0.028	0.054	0.088	-2.923	0.032
240.045	12.005	122.134	0.036	0.030	0.058	0.091	-2.595	0.037
240.045	11.012	110.482	0.035	0.032	0.062	0.094	-2.221	0.037
240.046	10.006	98.519	0.034	0.034	0.067	0.097	-1.833	0.019
240.046	9.009	86.730	0.033	0.038	0.073	0.101	-1.460	-0.003
240.045	8.002	75.062	0.031	0.042	0.079	0.106	-1.123	-0.029
240.045	7.001	63.844	0.030	0.047	0.087	0.112	-0.845	-0.056
240.046	6.000	53.119	0.029	0.054	0.098	0.121	-0.632	-0.087
240.046	4.998	42.934	0.028	0.065	0.113	0.133	-0.472	-0.111
240.046	3.998	33.318	0.027	0.080	0.135	0.153	-0.356	-0.127
240.047	2.998	24.247	0.026	0.106	0.174	0.188	-0.263	-0.127
240.047	1.996	15.681	0.025	0.158	0.160	0.176	-0.171	-0.098
240.046	0.998	7.620	0.024	0.313	0.317	0.325	-0.109	-0.079
250.004	18.875	173.914	0.042	0.024	0.037	0.080	-3.221	-0.128
250.003	18.031	167.361	0.041	0.025	0.039	0.081	-3.199	-0.123
250.003	17.022	159.082	0.040	0.025	0.041	0.082	-3.139	-0.116
250.004	16.006	150.232	0.040	0.026	0.044	0.083	-3.037	-0.108
250.004	15.019	141.163	0.039	0.027	0.047	0.085	-2.890	-0.100
250.004	14.018	131.510	0.037	0.028	0.050	0.086	-2.695	-0.095
250.004	13.000	121.315	0.036	0.030	0.053	0.088	-2.449	-0.091
250.005	12.003	111.033	0.035	0.032	0.057	0.091	-2.175	-0.091
250.006	11.009	100.603	0.034	0.034	0.061	0.094	-1.876	-0.089
250.004	10.008	90.050	0.033	0.037	0.066	0.097	-1.586	-0.103

250.005	9.003	79.524	0.032	0.040	0.071	0.101	-1.304	-0.115
250.005	8.002	69.239	0.031	0.044	0.078	0.106	-1.051	-0.129
250.007	7.001	59.226	0.030	0.050	0.086	0.112	-0.828	-0.136
250.006	6.000	49.568	0.028	0.057	0.097	0.121	-0.645	-0.142
250.006	4.998	40.290	0.027	0.068	0.113	0.134	-0.493	-0.140
250.004	3.997	31.436	0.026	0.084	0.136	0.154	-0.368	-0.130
250.005	2.997	22.993	0.026	0.111	0.113	0.190	-0.263	-0.112
250.007	1.998	14.960	0.025	0.165	0.167	0.182	-0.167	-0.080
250.005	0.997	7.285	0.024	0.327	0.496	0.339	-0.095	-0.058
260.015	19.940	168.802	0.042	0.025	0.036	0.080	-2.942	-0.144
260.014	19.031	162.300	0.041	0.025	0.038	0.081	-2.909	-0.145
260.015	18.020	154.700	0.040	0.026	0.040	0.081	-2.848	-0.145
260.013	17.010	146.708	0.039	0.027	0.042	0.082	-2.758	-0.145
260.014	16.023	138.537	0.038	0.028	0.045	0.084	-2.639	-0.145
260.013	15.018	129.866	0.037	0.029	0.047	0.085	-2.485	-0.145
260.012	14.018	120.922	0.036	0.030	0.050	0.087	-2.302	-0.146
260.014	13.014	111.695	0.035	0.032	0.053	0.089	-2.091	-0.146
260.013	12.010	102.273	0.034	0.033	0.057	0.091	-1.862	-0.147
260.014	11.007	92.773	0.033	0.036	0.061	0.094	-1.621	-0.144
260.013	10.003	83.236	0.032	0.039	0.066	0.097	-1.388	-0.150
260.013	9.003	73.809	0.031	0.042	0.071	0.101	-1.165	-0.153
260.013	8.001	64.503	0.030	0.047	0.078	0.106	-0.960	-0.154
260.012	7.000	55.420	0.029	0.053	0.086	0.112	-0.774	-0.149
260.012	5.998	46.581	0.028	0.060	0.098	0.121	-0.616	-0.144
260.012	5.001	38.068	0.027	0.071	0.113	0.134	-0.475	-0.130
260.012	4.000	29.826	0.026	0.088	0.138	0.155	-0.354	-0.111
260.011	2.998	21.898	0.025	0.116	0.118	0.192	-0.249	-0.088
260.010	1.998	14.290	0.025	0.172	0.175	0.189	-0.152	-0.056
260.009	0.997	6.987	0.024	0.340	0.504	0.352	-0.078	-0.035
274.999	18.804	144.712	0.039	0.027	0.040	0.082	-2.488	-0.190
274.999	18.024	139.174	0.038	0.028	0.041	0.082	-2.421	-0.193
274.999	17.008	131.721	0.037	0.028	0.043	0.083	-2.317	-0.198
274.999	16.019	124.219	0.037	0.030	0.045	0.084	-2.195	-0.200
274.998	15.016	116.391	0.036	0.031	0.048	0.086	-2.055	-0.203
274.997	14.013	108.363	0.035	0.032	0.050	0.087	-1.899	-0.204
274.995	13.002	100.126	0.034	0.034	0.054	0.089	-1.729	-0.204
274.993	12.009	91.938	0.033	0.036	0.057	0.091	-1.553	-0.200
274.992	11.018	83.711	0.032	0.038	0.061	0.094	-1.366	-0.187

274.992	10.003	75.270	0.031	0.042	0.066	0.097	-1.190	-0.186
274.991	8.999	66.981	0.030	0.045	0.071	0.101	-1.020	-0.180
274.991	8.002	58.832	0.029	0.050	0.078	0.106	-0.862	-0.171
274.991	6.999	50.769	0.029	0.056	0.087	0.113	-0.714	-0.160
274.992	5.998	42.884	0.028	0.065	0.099	0.122	-0.582	-0.147
274.992	4.997	35.184	0.027	0.076	0.115	0.136	-0.464	-0.132
274.992	3.997	27.702	0.026	0.094	0.140	0.158	-0.353	-0.110
274.992	2.997	20.437	0.025	0.124	0.126	0.196	-0.254	-0.085
274.991	1.991	13.357	0.024	0.183	0.186	0.199	-0.158	-0.054
274.990	0.998	6.585	0.024	0.360	0.517	0.372	-0.077	-0.029
299.950	19.681	130.063	0.037	0.029	0.040	0.082	-2.071	-0.260
299.950	19.009	125.943	0.037	0.029	0.041	0.083	-2.022	-0.266
299.951	18.016	119.734	0.036	0.030	0.043	0.083	-1.935	-0.268
299.952	17.022	113.365	0.035	0.031	0.044	0.084	-1.842	-0.272
299.951	16.006	106.706	0.035	0.033	0.047	0.085	-1.738	-0.273
299.950	15.003	100.010	0.034	0.034	0.049	0.087	-1.627	-0.272
299.950	13.987	93.126	0.033	0.036	0.052	0.088	-1.508	-0.268
299.949	13.009	86.415	0.033	0.038	0.055	0.090	-1.390	-0.263
299.951	12.007	79.484	0.032	0.040	0.058	0.092	-1.264	-0.255
299.952	11.000	72.492	0.031	0.043	0.062	0.095	-1.131	-0.238
299.950	9.995	65.501	0.030	0.046	0.067	0.098	-1.008	-0.227
299.951	9.002	58.607	0.029	0.050	0.073	0.102	-0.885	-0.212
299.950	7.997	51.678	0.029	0.056	0.080	0.108	-0.767	-0.195
299.951	7.000	44.863	0.028	0.062	0.089	0.115	-0.649	-0.172
299.951	5.998	38.093	0.027	0.071	0.102	0.125	-0.539	-0.149
299.951	4.998	31.436	0.026	0.084	0.119	0.139	-0.434	-0.124
299.953	3.997	24.884	0.026	0.103	0.145	0.162	-0.331	-0.095
299.952	2.997	18.458	0.025	0.136	0.138	0.202	-0.235	-0.066
299.950	1.989	12.112	0.024	0.201	0.204	0.287	-0.130	-0.023
299.951	0.997	6.006	0.024	0.394	0.540	0.405	-0.014	0.036
324.957	19.926	116.277	0.036	0.031	0.041	0.079	-1.728	-0.272
324.958	19.015	111.310	0.035	0.032	0.042	0.083	-1.667	-0.276
324.958	18.005	105.694	0.035	0.033	0.044	0.084	-1.595	-0.280
324.957	17.002	100.013	0.034	0.034	0.046	0.085	-1.516	-0.281
324.956	15.999	94.246	0.033	0.035	0.048	0.086	-1.434	-0.279
324.957	14.998	88.403	0.033	0.037	0.050	0.088	-1.345	-0.274
324.957	14.003	82.534	0.032	0.039	0.053	0.089	-1.255	-0.268
324.957	13.003	76.570	0.031	0.041	0.056	0.091	-1.162	-0.259

324.958	12.000	70.552	0.031	0.044	0.060	0.093	-1.065	-0.248
324.958	10.999	64.520	0.030	0.047	0.064	0.096	-0.963	-0.229
324.959	9.998	58.468	0.029	0.050	0.069	0.100	-0.867	-0.215
324.959	8.995	52.405	0.029	0.055	0.075	0.104	-0.772	-0.199
324.959	7.994	46.366	0.028	0.061	0.083	0.110	-0.677	-0.181
324.958	6.998	40.385	0.027	0.068	0.092	0.117	-0.582	-0.160
324.959	5.996	34.403	0.027	0.078	0.105	0.128	-0.491	-0.138
324.958	4.997	28.498	0.026	0.092	0.124	0.143	-0.404	-0.118
324.956	3.997	22.640	0.025	0.113	0.151	0.167	-0.321	-0.099
324.957	2.998	16.862	0.025	0.147	0.150	0.210	-0.235	-0.073
324.957	1.997	11.149	0.024	0.217	0.220	0.232	-0.150	-0.046
324.956	0.997	5.523	0.024	0.427	0.565	0.438	-0.079	-0.029
349.940	19.921	104.600	0.035	0.033	0.043	0.084	-1.495	-0.294
349.940	18.995	100.043	0.034	0.034	0.044	0.084	-1.441	-0.295
349.940	17.984	94.992	0.033	0.035	0.046	0.085	-1.378	-0.294
349.941	16.992	89.961	0.033	0.037	0.048	0.086	-1.312	-0.291
349.940	15.993	84.830	0.032	0.038	0.050	0.087	-1.243	-0.287
349.938	15.003	79.680	0.032	0.040	0.052	0.089	-1.172	-0.280
349.941	13.990	74.360	0.031	0.042	0.055	0.091	-1.095	-0.269
349.939	12.999	69.108	0.031	0.044	0.058	0.092	-1.019	-0.259
349.939	11.988	63.714	0.030	0.047	0.062	0.095	-0.940	-0.246
349.940	10.989	58.360	0.029	0.050	0.066	0.098	-0.856	-0.227
349.940	9.989	52.977	0.029	0.054	0.071	0.101	-0.776	-0.211
349.940	8.992	47.601	0.028	0.059	0.078	0.106	-0.696	-0.195
349.939	7.995	42.220	0.028	0.065	0.086	0.112	-0.616	-0.176
349.941	6.993	36.826	0.027	0.073	0.096	0.120	-0.532	-0.154
349.939	5.995	31.461	0.026	0.084	0.110	0.131	-0.457	-0.137
349.939	4.996	26.119	0.026	0.099	0.129	0.148	-0.383	-0.121
349.939	3.995	20.798	0.025	0.122	0.157	0.173	-0.305	-0.099
349.939	2.997	15.529	0.025	0.159	0.205	0.218	-0.229	-0.078
349.937	1.989	10.253	0.024	0.235	0.238	0.249	-0.188	-0.091
349.937	0.997	5.112	0.024	0.461	0.466	0.471	-0.111	-0.065
374.922	19.912	95.374	0.033	0.035	0.044	0.084	-1.311	-0.288
374.922	18.997	91.271	0.033	0.036	0.046	0.085	-1.262	-0.285
374.923	17.991	86.700	0.033	0.038	0.047	0.086	-1.205	-0.279
374.924	16.856	81.471	0.032	0.039	0.050	0.087	-1.138	-0.271
374.923	15.992	77.441	0.032	0.041	0.051	0.089	-1.086	-0.265
374.924	14.990	72.730	0.031	0.043	0.054	0.090	-1.017	-0.250

374.922	13.966	67.866	0.030	0.045	0.057	0.092	-0.949	-0.237
374.924	12.998	63.225	0.030	0.047	0.060	0.094	-0.885	-0.224
374.923	11.986	58.341	0.029	0.050	0.064	0.096	-0.821	-0.215
374.922	10.989	53.503	0.029	0.054	0.068	0.099	-0.749	-0.197
374.926	9.991	48.640	0.028	0.058	0.074	0.103	-0.679	-0.180
374.920	8.994	43.761	0.028	0.064	0.081	0.108	-0.613	-0.168
374.923	7.988	38.828	0.027	0.070	0.089	0.115	-0.541	-0.149
374.924	6.992	33.941	0.027	0.079	0.100	0.123	-0.464	-0.124
374.923	5.995	29.050	0.026	0.090	0.114	0.135	-0.397	-0.108
374.923	4.996	24.159	0.026	0.106	0.134	0.152	-0.322	-0.084
374.922	3.993	19.262	0.025	0.130	0.164	0.179	-0.258	-0.071
374.924	2.996	14.413	0.025	0.171	0.214	0.226	-0.194	-0.056
374.924	1.997	9.577	0.024	0.251	0.254	0.264	-0.126	-0.037
374.923	0.997	4.766	0.024	0.494	0.499	0.504	-0.045	-0.003
400.005	19.812	87.449	0.033	0.037	0.046	0.085	-1.178	-0.291
400.005	18.956	83.913	0.032	0.038	0.047	0.086	-1.137	-0.287
400.005	17.982	79.843	0.032	0.040	0.049	0.087	-1.093	-0.285
400.006	16.970	75.567	0.031	0.041	0.051	0.088	-1.045	-0.282
400.005	15.958	71.246	0.031	0.043	0.053	0.090	-0.991	-0.274
400.005	14.977	67.013	0.030	0.045	0.056	0.091	-0.939	-0.265
400.006	13.983	62.689	0.030	0.048	0.059	0.093	-0.883	-0.255
400.006	12.965	58.225	0.029	0.051	0.062	0.095	-0.824	-0.242
400.007	11.979	53.869	0.029	0.054	0.066	0.098	-0.767	-0.230
400.006	10.985	49.453	0.028	0.058	0.071	0.101	-0.701	-0.210
400.006	9.991	45.009	0.028	0.062	0.077	0.105	-0.642	-0.197
400.008	8.984	40.487	0.027	0.068	0.084	0.111	-0.581	-0.183
400.006	7.987	35.996	0.027	0.075	0.092	0.117	-0.520	-0.168
400.005	6.994	31.514	0.026	0.084	0.104	0.126	-0.455	-0.150
400.006	5.990	26.977	0.026	0.096	0.119	0.139	-0.395	-0.135
400.007	4.993	22.465	0.025	0.113	0.139	0.157	-0.335	-0.121
400.007	3.997	17.962	0.025	0.139	0.171	0.185	-0.269	-0.099
400.007	2.996	13.446	0.024	0.182	0.223	0.235	-0.215	-0.090
400.006	1.996	8.941	0.024	0.268	0.271	0.281	-0.141	-0.060
400.005	0.997	4.458	0.023	0.527	0.532	0.537	-0.087	-0.048

Tabla 6.21. Datos (p , ρ , T) experimentales para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He), incertidumbre expandida ($k = 2$) en densidad (absoluta y relativa) $U(\rho_{exp})$, incertidumbre total expandida ($k = 2$) de las medidas según la incertidumbre de la composición (preparación gravimétrica $U_{T1}(\rho_{exp})$ y ajuste virial $U_{T2}(\rho_{exp})$) y desviaciones relativas de los datos experimentales respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92. T es la temperatura (ITS-90 [26]), p la presión, ρ_{exp} la densidad experimental y ρ_{EoS} la densidad calculada con la ecuación de estado.

T/K	p/MPa	$\rho_{exp}/$ kg·m ⁻³	$U(\rho_{exp})$ kg·m ⁻³	$U(\rho_{exp})$ %	$U_{T1}(\rho_{exp})$ kg·m ⁻³	$U_{T2}(\rho_{exp})$ (kg·m ⁻³)	$10^2(\rho_{exp}-\rho_{EoS})/\rho_{EoS}$	
							GERG-2008	AGA8-DC92
240.032	16.089	77.505	0.032	0.041	0.053	0.130	-6.072	0.392
240.029	15.008	72.695	0.031	0.043	0.056	0.131	-5.791	0.299
240.029	14.007	68.168	0.030	0.045	0.058	0.132	-5.512	0.217
240.030	13.007	63.573	0.030	0.047	0.061	0.133	-5.216	0.137
240.031	11.997	58.869	0.029	0.050	0.065	0.135	-4.904	0.057
240.031	11.002	54.180	0.029	0.053	0.070	0.137	-4.571	-0.007
240.030	10.001	49.403	0.028	0.058	0.075	0.140	-4.229	-0.073
240.031	9.001	44.581	0.028	0.063	0.081	0.144	-3.874	-0.131
240.031	8.000	39.712	0.027	0.069	0.089	0.148	-3.505	-0.181
240.032	6.999	34.803	0.027	0.077	0.100	0.155	-3.124	-0.221
240.032	5.997	29.862	0.026	0.088	0.114	0.164	-2.732	-0.251
240.033	4.998	24.905	0.026	0.103	0.133	0.178	-2.330	-0.269
240.033	3.998	19.928	0.025	0.126	0.162	0.201	-1.917	-0.275
240.033	2.998	14.943	0.025	0.165	0.211	0.242	-1.481	-0.254
240.033	1.992	9.928	0.024	0.243	0.246	0.273	-1.009	-0.197
240.033	0.997	4.969	0.024	0.474	0.479	0.494	-0.515	-0.111
250.005	19.686	88.663	0.033	0.037	0.047	0.127	-6.439	0.468
249.964	18.997	85.915	0.032	0.038	0.048	0.128	-6.329	0.398
250.017	18.002	81.885	0.032	0.039	0.050	0.128	-6.106	0.346
249.994	16.646	76.317	0.031	0.041	0.053	0.129	-5.782	0.278
249.997	15.999	73.600	0.031	0.042	0.054	0.130	-5.630	0.232
249.994	15.003	69.361	0.031	0.044	0.056	0.131	-5.384	0.163
249.997	14.005	65.051	0.030	0.046	0.059	0.132	-5.123	0.096
249.998	12.999	60.647	0.030	0.049	0.063	0.134	-4.843	0.034
249.999	12.002	56.224	0.029	0.052	0.066	0.136	-4.553	-0.025
249.999	11.000	51.722	0.029	0.055	0.071	0.138	-4.242	-0.073
250.000	10.006	47.205	0.028	0.060	0.076	0.141	-3.930	-0.125
249.999	8.999	42.584	0.028	0.065	0.083	0.145	-3.593	-0.162
250.000	8.001	37.957	0.027	0.072	0.091	0.149	-3.253	-0.198
250.053	7.001	33.286	0.027	0.080	0.102	0.156	-2.877	-0.203

250.000	6.000	28.574	0.026	0.091	0.116	0.166	-2.551	-0.258
249.991	4.945	23.600	0.026	0.108	0.137	0.181	-2.082	-0.192
249.989	3.997	19.095	0.025	0.131	0.166	0.204	-1.712	-0.185
249.989	2.997	14.323	0.025	0.172	0.174	0.246	-1.314	-0.170
249.990	1.991	9.521	0.024	0.253	0.256	0.282	-0.894	-0.135
249.989	0.997	4.769	0.024	0.493	0.617	0.512	-0.431	-0.051
259.986	19.334	83.513	0.032	0.039	0.048	0.128	-6.001	0.255
259.987	19.000	82.229	0.032	0.039	0.049	0.128	-5.940	0.232
259.987	18.001	78.346	0.032	0.040	0.051	0.129	-5.750	0.166
259.986	17.011	74.435	0.031	0.042	0.053	0.130	-5.548	0.103
259.986	16.009	70.413	0.031	0.044	0.055	0.131	-5.329	0.041
259.986	15.001	66.310	0.030	0.046	0.058	0.132	-5.096	-0.018
259.985	14.000	62.178	0.030	0.048	0.060	0.133	-4.851	-0.073
259.985	12.960	57.824	0.029	0.051	0.064	0.135	-4.580	-0.124
259.992	11.996	53.738	0.029	0.054	0.068	0.136	-4.314	-0.164
259.993	10.997	49.455	0.028	0.058	0.072	0.139	-4.023	-0.198
259.994	9.998	45.124	0.028	0.062	0.078	0.142	-3.727	-0.232
259.994	9.000	40.749	0.027	0.067	0.085	0.146	-3.417	-0.258
259.995	7.999	36.324	0.027	0.074	0.093	0.151	-3.094	-0.277
259.995	6.996	31.852	0.027	0.083	0.104	0.158	-2.757	-0.286
259.994	5.997	27.365	0.026	0.095	0.119	0.168	-2.410	-0.286
259.995	4.997	22.844	0.026	0.112	0.139	0.183	-2.048	-0.275
259.995	3.997	18.303	0.025	0.137	0.170	0.207	-1.669	-0.248
259.995	2.997	13.742	0.025	0.178	0.181	0.251	-1.270	-0.202
259.996	1.997	9.169	0.024	0.262	0.265	0.290	-0.853	-0.141
259.997	0.997	4.578	0.024	0.513	0.633	0.532	-0.452	-0.097
275.092	19.880	80.485	0.032	0.040	0.049	0.128	-5.556	0.109
275.103	18.991	77.268	0.031	0.041	0.050	0.129	-5.400	0.066
274.973	17.996	73.619	0.031	0.042	0.052	0.129	-5.274	-0.035
275.033	16.993	69.886	0.031	0.044	0.054	0.130	-5.057	-0.061
275.013	16.003	66.148	0.030	0.046	0.057	0.131	-4.863	-0.112
275.137	14.998	62.299	0.030	0.048	0.059	0.132	-4.596	-0.105
275.030	13.992	58.399	0.029	0.050	0.062	0.134	-4.411	-0.184
274.981	12.333	51.873	0.029	0.055	0.068	0.137	-3.990	-0.214
274.982	11.998	50.535	0.029	0.057	0.070	0.137	-3.906	-0.224
274.983	10.998	46.513	0.028	0.060	0.074	0.140	-3.641	-0.242
274.984	9.997	42.440	0.028	0.065	0.080	0.143	-3.372	-0.263
274.984	8.996	38.323	0.027	0.071	0.087	0.147	-3.092	-0.278

274.985	7.996	34.172	0.027	0.078	0.096	0.153	-2.802	-0.288
274.984	6.996	29.987	0.026	0.088	0.107	0.160	-2.500	-0.288
274.984	5.997	25.777	0.026	0.100	0.123	0.171	-2.189	-0.284
274.984	4.997	21.529	0.025	0.118	0.144	0.186	-1.865	-0.270
274.980	3.997	17.256	0.025	0.144	0.176	0.212	-1.534	-0.252
274.979	2.997	12.967	0.024	0.188	0.191	0.258	-1.165	-0.199
274.980	1.997	8.655	0.024	0.277	0.280	0.304	-0.771	-0.124
274.978	0.997	4.329	0.023	0.542	0.657	0.561	-0.386	-0.062
299.999	19.872	73.326	0.031	0.042	0.051	0.129	-4.869	-0.139
299.938	18.984	70.381	0.031	0.044	0.053	0.130	-4.754	-0.194
300.048	17.984	67.021	0.030	0.045	0.054	0.130	-4.553	-0.191
299.893	16.990	63.637	0.030	0.047	0.057	0.131	-4.439	-0.276
299.910	15.304	57.804	0.029	0.051	0.061	0.133	-4.114	-0.305
299.912	14.990	56.703	0.029	0.052	0.062	0.134	-4.053	-0.313
299.910	13.998	53.196	0.029	0.054	0.065	0.135	-3.855	-0.332
299.911	12.994	49.608	0.028	0.057	0.069	0.137	-3.646	-0.347
299.910	11.994	45.991	0.028	0.061	0.073	0.139	-3.429	-0.358
299.911	10.999	42.355	0.028	0.065	0.078	0.142	-3.197	-0.359
299.908	9.994	38.640	0.027	0.071	0.084	0.145	-2.960	-0.361
299.910	8.995	34.912	0.027	0.077	0.092	0.150	-2.712	-0.354
299.910	7.998	31.158	0.026	0.085	0.101	0.156	-2.456	-0.343
299.910	6.997	27.355	0.026	0.095	0.113	0.164	-2.184	-0.322
299.910	5.995	23.517	0.026	0.109	0.130	0.176	-1.906	-0.298
299.909	4.996	19.658	0.025	0.128	0.152	0.193	-1.615	-0.264
299.909	3.996	15.769	0.025	0.157	0.186	0.221	-1.314	-0.225
299.908	2.997	11.860	0.024	0.205	0.208	0.270	-1.000	-0.178
299.908	1.997	7.922	0.024	0.301	0.305	0.376	-0.649	-0.097
299.910	0.997	3.963	0.023	0.591	0.698	0.609	-0.330	-0.053
325.139	19.910	67.575	0.030	0.045	0.053	0.128	-4.261	-0.234
325.052	18.996	64.771	0.030	0.047	0.055	0.131	-4.161	-0.286
325.262	17.996	61.669	0.030	0.048	0.057	0.131	-3.948	-0.245
325.183	16.993	58.519	0.029	0.050	0.059	0.132	-3.819	-0.289
324.920	15.482	53.698	0.029	0.054	0.063	0.134	-3.674	-0.412
324.921	14.996	52.129	0.029	0.055	0.065	0.135	-3.592	-0.419
324.921	13.989	48.856	0.028	0.058	0.068	0.137	-3.416	-0.429
324.921	12.990	45.572	0.028	0.061	0.072	0.139	-3.232	-0.435
324.921	11.991	42.251	0.028	0.065	0.077	0.141	-3.041	-0.437
324.922	10.989	38.891	0.027	0.070	0.082	0.144	-2.833	-0.425

324.922	9.995	35.519	0.027	0.076	0.089	0.148	-2.626	-0.417
324.923	8.996	32.100	0.027	0.083	0.097	0.153	-2.408	-0.403
324.924	7.994	28.637	0.026	0.091	0.107	0.159	-2.180	-0.383
324.924	6.995	25.153	0.026	0.102	0.119	0.168	-1.942	-0.355
324.924	5.996	21.639	0.025	0.117	0.137	0.181	-1.697	-0.325
324.923	4.996	18.094	0.025	0.138	0.161	0.200	-1.442	-0.289
324.924	3.995	14.517	0.025	0.169	0.197	0.230	-1.179	-0.248
324.924	2.996	10.922	0.024	0.222	0.224	0.283	-0.909	-0.205
324.923	1.997	7.302	0.024	0.326	0.330	0.350	-0.624	-0.150
324.922	0.997	3.654	0.023	0.640	0.741	0.658	-0.338	-0.101
349.914	16.463	52.660	0.029	0.055	0.063	0.134	-3.408	-0.449
349.915	15.995	51.273	0.029	0.056	0.065	0.135	-3.342	-0.456
349.914	14.995	48.291	0.028	0.059	0.068	0.137	-3.190	-0.461
349.914	13.986	45.249	0.028	0.062	0.071	0.138	-3.031	-0.464
349.916	12.995	42.230	0.028	0.065	0.076	0.141	-2.867	-0.462
349.914	11.987	39.127	0.027	0.070	0.080	0.143	-2.694	-0.456
349.915	10.991	36.033	0.027	0.075	0.086	0.147	-2.511	-0.440
349.915	9.989	32.885	0.027	0.081	0.093	0.151	-2.325	-0.427
349.914	8.995	29.735	0.026	0.088	0.101	0.156	-2.132	-0.407
349.913	7.997	26.543	0.026	0.098	0.112	0.163	-1.931	-0.384
349.912	6.991	23.297	0.026	0.110	0.126	0.173	-1.719	-0.354
349.913	5.993	20.048	0.025	0.126	0.144	0.187	-1.501	-0.320
349.913	4.995	16.770	0.025	0.148	0.169	0.207	-1.280	-0.286
349.913	3.996	13.462	0.024	0.182	0.208	0.239	-1.054	-0.252
349.913	2.996	10.130	0.024	0.238	0.272	0.296	-0.817	-0.210
349.914	1.989	6.742	0.024	0.352	0.356	0.375	-0.622	-0.216
349.913	0.997	3.390	0.023	0.690	0.696	0.706	-0.369	-0.165
374.904	14.969	44.946	0.028	0.062	0.071	0.138	-2.856	-0.488
374.906	13.428	40.599	0.027	0.068	0.077	0.141	-2.629	-0.479
374.905	12.989	39.345	0.027	0.069	0.079	0.142	-2.568	-0.480
374.906	11.988	36.471	0.027	0.074	0.084	0.145	-2.414	-0.471
374.906	10.992	33.585	0.027	0.079	0.090	0.149	-2.249	-0.452
374.906	9.992	30.659	0.026	0.086	0.097	0.154	-2.080	-0.433
374.905	8.993	27.711	0.026	0.094	0.106	0.159	-1.905	-0.410
374.905	7.993	24.728	0.026	0.104	0.118	0.167	-1.729	-0.389
374.904	6.993	21.725	0.025	0.117	0.132	0.177	-1.526	-0.343
374.904	5.995	18.697	0.025	0.134	0.151	0.192	-1.337	-0.314
374.906	4.995	15.636	0.025	0.158	0.178	0.214	-1.145	-0.285

374.903	3.996	12.555	0.024	0.194	0.219	0.249	-0.938	-0.244
374.908	2.996	9.447	0.024	0.254	0.286	0.310	-0.740	-0.215
374.906	1.997	6.319	0.024	0.375	0.379	0.397	-0.501	-0.148
374.905	0.997	3.165	0.023	0.738	0.745	0.754	-0.290	-0.113
399.992	15.369	43.172	0.028	0.064	0.072	0.139	-2.602	-0.479
399.991	14.974	42.136	0.028	0.066	0.074	0.140	-2.551	-0.477
399.990	13.984	39.520	0.027	0.069	0.078	0.142	-2.427	-0.476
399.990	12.978	36.835	0.027	0.073	0.083	0.144	-2.291	-0.467
399.989	11.984	34.161	0.027	0.078	0.088	0.148	-2.149	-0.451
399.989	10.983	31.443	0.026	0.084	0.094	0.152	-1.995	-0.427
399.989	9.992	28.726	0.026	0.091	0.102	0.156	-1.847	-0.409
399.989	8.991	25.954	0.026	0.100	0.111	0.163	-1.683	-0.379
399.989	7.990	23.158	0.026	0.110	0.123	0.171	-1.524	-0.356
399.991	6.972	20.293	0.025	0.124	0.139	0.183	-1.350	-0.321
399.990	5.992	17.506	0.025	0.142	0.159	0.198	-1.186	-0.295
399.991	4.993	14.646	0.025	0.168	0.187	0.222	-1.001	-0.252
399.991	3.996	11.762	0.024	0.207	0.230	0.259	-0.824	-0.220
399.992	2.996	8.853	0.024	0.271	0.301	0.323	-0.634	-0.177
399.990	1.993	5.910	0.024	0.400	0.404	0.421	-0.431	-0.125
399.991	0.997	2.964	0.023	0.787	0.795	0.803	-0.301	-0.148

6.9. REFERENCIAS

- [1] K. E. Starling and J. L. Savidge, "Compressibility factors of natural gas and other related hydrocarbon gases - AGA Transmission Measurement Committee Report 8," 1992.
- [2] R. Klimeck, R. Span, R. Kleinrahm, and W. Wagner, "Fundamental Equation for Calorific Properties. Collecting of Data and Test of Existing Equations," Bochum, Germany, 1996.
- [3] O. Kunz and W. Wagner, "The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004," *J. Chem. Eng. Data*, 2012.
- [4] O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner, and M. Jaeschke, "The GERG-2004 Wide-Range Reference Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures," *GERG Tech. Monogr. Fortschritt-Berichte VDI*, 2007.
- [5] "ISO 20765-2 Natural gas -Calculation of thermodynamic properties -Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense fluid) for extended ranges of application," Geneva, 2015.
- [6] T. Rufford, K. Chan, S. Huang, and E. May, "A Review of Conventional and Emerging Process Technologies for the Recovery of Helium from Natural Gas," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 1, pp. 49–72, Jan. 2014.
- [7] R. F. Broadhead, "Helium in New Mexico—geologic distribution, resource demand, and exploration possibilities," *New Mex. Geol.*, vol. 27, pp. 93–101, 2005.
- [8] "ISO 6142 - Preparation of calibration gas mixtures - Gravimetric method. International Organisation for Standardization, Geneva, 2001)." 2001.
- [9] U. Setzmann and W. Wagner, "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 1000 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 20, no. 6, pp. 1061–1151, 1991.
- [10] D. O. Ortiz Vega, K. R. Hall, J. C. Holste, V. D. Arp, and E. W. Lemmon, "A New Wide Range Equation of State for Helium-4," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Dec. 2013.
- [11] "Lemmon, E.W., Huber, M.L., McLinden, M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2013." .
- [12] "ISO/CD 12963 Gas analysis – Comparison methods for the determination of the composition of gas mixtures based on one- and two-point calibration, International Organization for Standardization, Geneva."
- [13] R. Span, E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, and W. Wagner, "A reference quality equation of state for nitrogen," *Int. J. Thermophys.*, vol. 19, no. 4 SPEC.ISS., pp. 1121–1132, 1998.

- [14] M. O. McLinden, R. Kleinrahm, and W. Wagner, "Force transmission errors in magnetic suspension densimeters," *Int. J. Thermophys.*, vol. 28, no. 2, pp. 429–448, 2007.
- [15] F. Bitter, "The Magnetic Susceptibilities of Several Organic Gases," *Phys. Rev.*, vol. 33, no. 3, pp. 389–397, Mar. 1929.
- [16] M. Richter and R. Kleinrahm, "Influence of adsorption and desorption on accurate density measurements of gas mixtures," *J. Chem. Thermodyn.*, Mar. 2014.
- [17] J. Klimeck, R. Kleinrahm, and W. Wagner, "An accurate single-sinker densimeter and measurements of the (p , ρ , T) relation of argon and nitrogen in the temperature range from (235 to 520) K at pressures up to 30 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 30, no. 12, pp. 1571–1588, 1998.
- [18] M. O. McLinden and C. Lösch-Will, "Apparatus for wide-ranging, high-accuracy fluid (p , ρ , T) measurements based on a compact two-sinker densimeter," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 39, no. 4, pp. 507–530, 2007.
- [19] J. T. R. Watson and National Engineering Laboratory-FPT Division, "'A generalised fitting package for the least squares analysis of data.'" East Kilbride, Glasgow G75 0QU, Scotland., 1991.
- [20] I. E. C. BIPM IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML, "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement," *Guid. to Expr. Uncertain. Meas.*, 1995.
- [21] J. H. Dymond and E. B. Smith, *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. A Critical Compilation*. 1980.
- [22] M. E. Mondéjar, J. J. Segovia, and C. R. Chamorro, "Improvement of the measurement uncertainty of a high accuracy single sinker densimeter via setup modifications based on a state point uncertainty analysis," *Measurement*, vol. 44, no. 9, pp. 1768–1780, 2011.
- [23] M. E. Wieser, N. Holden, T. B. Coplen, J. K. Böhlke, M. Berglund, W. A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, R. D. Loss, J. Meija, T. Hirata, T. Prohaska, R. Schoenberg, G. O'Connor, T. Walczyk, S. Yoneda, and X.-K. Zhu, "Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, no. 5, pp. 1047–1078, Jan. 2013.
- [24] M. Richter and M. O. McLinden, "Vapor-Phase (p , ρ , T , x) Behavior and Virial Coefficients for the (Methane + Propane) System," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 12, pp. 4151–4164, Dec. 2014.
- [25] C. M. Bignell and P. J. Dunlop, "Second virial coefficients for fluoromethanes and their binary mixtures with helium and argon," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 38, no. 1, pp. 139–140, Jan. 1993.
- [26] C. A. S. R L Rusby and R P Hudson and M Durieux and J F Schooley and P P M Steur and, "Thermodynamic Basis of the ITS-90," *Metrologia*, vol. 28, no. 1, p. 9, 1991.

CAPÍTULO 7

Caracterización termodinámica de una mezcla sintética de gas metano en capa de carbón tipo CMM (*coal mine methane*)

7.1.	Introducción	189
7.2.	Preparación de la mezcla	191
7.3.	Procedimiento experimental.....	196
7.4.	Resultados experimentales	198
7.5.	Determinación de los coeficientes del virial	201
7.6.	Análisis de la incertidumbre de las medidas	201
7.7.	Discusión	204
7.8.	Tabla de resultados	213
7.9.	Referencias	216

7.1. INTRODUCCIÓN

El gas metano en capa de carbón, más conocido como gas grisú o CBM por sus siglas en inglés (*coalbed methane*) es el término genérico que hace referencia a todo el metano originado en las vetas de carbón mediante procesos geológicos o biológicos. Se trata por tanto de una fuente de producción de gas no-convencional que puede clasificarse a su vez en varios grupos, cada uno de ellos con unas características específicas en cuanto a tipo de yacimiento, composición y proceso de extracción. En orden de mayor a menor concentración de metano, se pueden identificar los siguientes tipos [1]:

- Si aún no se ha extraído carbón del yacimiento hablaríamos de metano en capa de carbón virgen o VCBM (*virgin coalbed methane*). Se extrae del avance de sondeos superficiales antes de la explotación subterránea del carbón.
- En los sondeos de yacimientos de carbón se puede estimular la recuperación de VCBM mediante la inyección de N₂ o CO₂, obteniendo metano en capa estimulada de carbón o ECBM (*enhanced coalbed methane*). Este método puede combinarse con el almacenamiento de CO₂.
- Extracción de metano de minas abandonadas o AMM (*abandoned mine methane*).
- El metano proveniente de minas activas o CMM (*coal mine methane*) se obtiene durante la fase de extracción de carbón.
- Durante la explotación del yacimiento también puede obtenerse gas metano a partir del aire de ventilación o VAM (*ventilation air methane*).

No obstante, la diferenciación de los tipos de metano de carbón no está definida de manera rigurosa, por lo que en la literatura a veces se confunden los términos. La clasificación descrita anteriormente puede verse más esquemáticamente en la Figura 6.1.

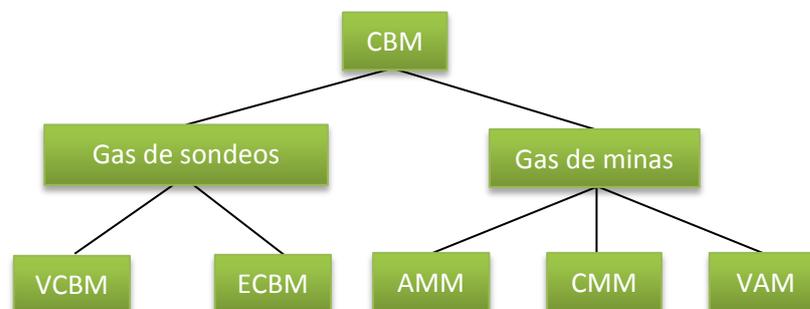


Figura 7.1. Clasificación de los tipos de gas metano en capa de carbón según su procedencia.

La Tabla 7.1 muestra la concentración de metano comúnmente obtenida por cada método y los rangos del flujo típico de gas en cada caso.

Tabla 7.1. Concentraciones típicas de CMB y flujos [1].

Fuente de CBM	Concentración de metano / %	Flujo de gas / $\times 10^3$ m ³ /día
VCBM	>95	1 - 18
AMM	35 - 90	11 - 86
CMM	35 - 75	6 - 195
VAM	0.05 - 0.08	4 - 140

El CMM se obtiene a partir de las minas de carbón, ya sea mediante los propios trabajos de minería sobre las vetas de carbón o a través de técnicas de drenaje. Aunque su composición varía significativamente, dependiendo de las características del yacimiento, en general consiste en una mezcla de metano (con una fracción molar del 35 % al 75 %) y alcanos pesados junto con nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y ocasionalmente vapor de agua [1].

Debido a la subida en los precios de los combustibles en los últimos años, justificada por la progresiva disminución de las reservas y un incremento de la demanda a nivel mundial, los combustibles no-convencionales están ganando importancia como una posible alternativa ante los combustibles fósiles tradicionales y un paso importante en la reducción de emisiones de CO₂ a la atmósfera. Entre los combustibles no-convencionales, el CMM surge como un recurso energético potencial en los países con una importante producción de carbón. Al ser un subproducto de la minería, el CMM se ha utilizado tradicionalmente a nivel local en la producción de energía a pequeña escala pero también puede contribuir al suministro de gas doméstico y comercial.

La presencia de CMM en la minería del carbón presenta un doble desafío, tanto para la seguridad laboral de los trabajadores como por razones de tipo ambiental. Por una parte, la acumulación de gas debida a la desorción producida por la explotación de las vetas de carbón puede afectar a la seguridad de la mina e incrementar el riesgo de explosión. Por otra parte, la emisión descontrolada de este gas a la atmósfera contribuye al calentamiento global, incluso en mayor proporción que el CO₂ ya que el potencial de calentamiento global (GWP) del metano es 25 veces superior al del dióxido de carbono [2]. Por ello, el uso controlado de CMM como subproducto reduce la emisión de gases de efecto invernadero y asegura una mayor seguridad en las explotaciones de carbón.

La diferencia más significativa entre el CMM y el gas natural reside en que el primero presenta un menor contenido de metano, y por lo tanto una mayor proporción de dióxido de carbono, nitrógeno y otros componentes. Esto pone de manifiesto la necesidad de identificar y cuantificar las desviaciones que las ecuaciones de estado desarrolladas para el gas natural generan al operar con el CMM, para lo que es necesario conocer datos experimentales de gran precisión de sus propiedades termofísicas.

En la bibliografía pueden encontrarse medidas de las propiedades termodinámicas de diferentes mezclas gaseosas multicomponentes que pretenden simular el comportamiento de diferentes tipos de gas natural, sin embargo no se han encontrado medidas precisas de densidad de mezclas sintéticas con composiciones similares a las de un gas no-convencional como el CMM.

Para este fin se han realizado una serie de precisas medidas experimentales de la densidad (p, ρ, T) de una mezcla sintética de CMM en el rango de temperaturas de (250 a 400) K y presiones hasta 15 MPa utilizando el densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética. La mezcla sintética de CMM se preparó por el método gravimétrico en el Instituto Federal para la Investigación de Materiales y Ensayos (*Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung*, BAM) en Berlín, Alemania. A partir de los resultados experimentales, se han calculado los coeficientes de la ecuación del virial de primer y segundo orden. Así mismo, se ha estimado la incertidumbre total de las medidas de densidad atendiendo a los dos métodos descritos en el capítulo 4.7. Posteriormente, los datos de densidad se han comparado con los datos calculados a partir de las ecuaciones de estado GERG-2008 [3] y AGA8-DC92 [4]. Por último, los resultados se han comparado con tres mezclas sintéticas de gas natural. Este estudio se llevó a cabo como parte del proyecto EMRP ENG01 - *European Metrology Research Program for the characterization of non-conventional energy gases* [5], dentro del cual también se han llevado a cabo comparaciones de métodos trazables para determinar el valor calorífico de combustibles no-convencionales [6].

7.2. PREPARACIÓN DE LA MEZCLA

La mezcla sintética de CMM se preparó por el método gravimétrico en el Instituto Federal para la Investigación de Materiales y Ensayos, *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung* (BAM) en Berlín, Alemania, siguiendo para ello las consideraciones detalladas en la

norma internacional ISO 6142 [7]. La mezcla fue suministrada a la UVA en un cilindro de aluminio de 5 dm³ y a una presión de 4.9 MPa.

Tabla 7.2. Composición de la mezcla sintética de coal mine methane (CMM) y pureza, proveedor, parámetros críticos y masa molecular de los componentes individuales.

Componente	Concentración (fracción molar)		Pureza	Proveedor	Parámetros críticos		M g·mol ⁻¹
	x_i	$U(x_i)$ %			T_c / K	P_c / MPa	
Metano	0.64207992	0.008	99.9995 mol-%	Linde ^f	190.56 ^g	4.60 ^g	16.043 ^g
Dióxido de carbono	0.17312271	0.010	99.9995 vol-%	Air Liquide ^d	304.13 ^h	7.38 ^h	44.010 ^h
Nitrógeno	0.17031942	0.011	99.9999 vol-%	Westfalen ^a	126.19 ⁱ	3.39 ⁱ	28.013 ⁱ
Etano	0.00846613	0.053	99.990 vol-%	Scott Specialty Gases	305.32 ^j	4.87 ^j	30.069 ^j
Propano	0.00078154	0.052	99.990 vol-%	Scott Specialty Gases ^b	369.89 ^k	4.25 ^k	44.096 ^k
i-Butano	0.00010716	0.052	99.95 vol-%	Messer ^c	407.81 ^l	3.63 ^l	58.122 ^l
n-Butano	0.00005710	0.053	99.98 vol-%	Scott Specialty Gases	425.13 ^l	3.80 ^l	58.122 ^l
i-Pentano	0.00001723	0.200	> 99.7 % (GC)	Sigma-Aldrich	460.35 ^m	3.38 ^m	72.149 ^m
n-Pentano	0.00000752	0.200	> 99.8 % (GC)	Sigma-Aldrich ^e	469.70 ⁿ	3.37 ⁿ	72.149 ⁿ
Oxígeno	0.00504128	0.026	99.9995 vol-%	Westfalen	154.58 ^o	5.04 ^o	31.999 ^o

^a Westfalen AG, Hörstel, Alemania

^b Scott Specialty Gases Nederlands BV, Breda, Países Bajos

^c Messer Group GmbH, Krefeld, Alemania

^d Air Liquide AG, Düsseldorf, Alemania

^e Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Alemania

^f Linde AG, Unterschleißheim, Alemania

^g Setzmann et al. [24]

^h Span et al. [25]

ⁱ Span et al. [26]

^j Buecker et al. [27]

^k Lemmon et al. [28]

^l Buecker et al. [29]

^m Lemmon et al. [30]

ⁿ Span et al. [31]

^o Schmidt et al. [32]

En la Tabla 7.2 puede verse la composición de la mezcla, así como la incertidumbre expandida de la composición para cada componente ($k = 2$), la pureza especificada para los componentes de partida en el certificado del suministrador, el proveedor, la masa

molecular y los parámetros críticos de cada componente obtenidos a partir de sus ecuaciones de estado de referencia mediante el programa REFPROP [8]. Todas las sustancias se utilizaron sin ningún tratamiento de purificación adicional.

Los parámetros críticos para la mezcla, así como su masa molecular, se estimaron a través de la ecuación de estado GERG-2008 [3] utilizando el software REFPROP [8]:

- $T_c = 207.1 \text{ K}$
- $p_c = 6.86 \text{ MPa}$
- $M = 23.153 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Para la preparación de la mezcla sintética de CMM se utilizó un método de varios pasos a partir de premezclas. En total se prepararon cuatro premezclas en cilindros de aluminio de 10 dm^3 con todos los componentes en las proporciones finales deseadas, excepto dióxido de carbono y metano, que se introdujeron directamente en el cilindro final (BAM no.: 7078-111005, volumen: 10 dm^3) hasta alcanzar la composición deseada. La premezcla A (BAM no.: 7039-110912) contenía n-pentano e isopentano en metano. Éstos componentes fueron introducidos en minicilindros de 25 cm^3 de volumen y dispuestos en una configuración en paralelo acorde a la norma ISO 6142 [7]. Posteriormente fueron transferidos al cilindro receptor mediante evaporación, seguido de una purga al sistema de transferencia con la cantidad calculada de metano. En el siguiente paso, la premezcla A fue diluida con metano, resultando la premezcla B (BAM no.: 7064-110920). La premezcla C (BAM no.: 7083-110926) contenía etano, propano, n-butano e isobutano. El propano, n-butano e isobutano se añadieron de la misma manera, a través de minicilindros, y el etano como gas de barrido (*purging gas*). En el siguiente paso la premezcla C fue completada con metano. La premezcla D (BAM no.: 7045-110823) consistió en una mezcla binaria de oxígeno y nitrógeno. La secuencia de llenado de la mezcla sintética final de CMM (BAM no.: 7078-111005) fue: dióxido de carbono, premezcla B, premezcla C, premezcla D y metano (*balance gas*). La Figura 7.2 reproduce el esquema de preparación de la mezcla sintética de CMM, indicando el orden de mezcla de los componentes y sus condiciones. El esquema ha sido facilitado por el BAM.

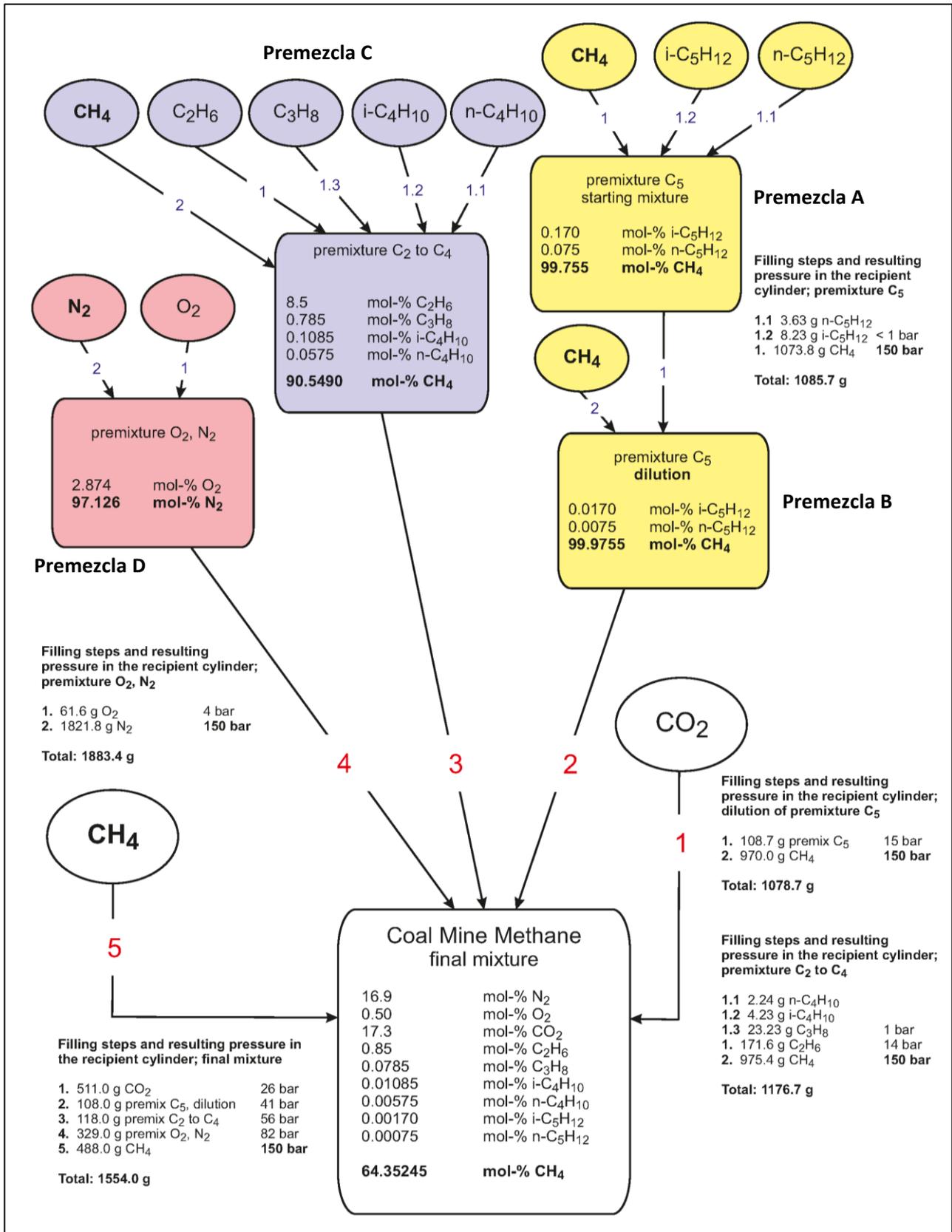


Figura 7.2. Esquema de preparación de la mezcla sintética de CMM. BAM, Berlín, Alemania.

Todas las transferencias de sustancias producidas durante el proceso de llenado se realizaron únicamente mediante el uso de diferencias de temperatura y presión (o presión de saturación), no existieron dispositivos mecánicos como, por ejemplo, compresores. La masa de las fracciones de gas añadidas directamente al cilindro receptor de 10 dm³ durante la fase de llenado fueron determinadas mediante una balanza de gas mecánica de alta precisión (Volland model HCE 25, Volland Corp., New Rochelle NY, USA), mientras que para la determinación de la masa de los componentes minoritarios en los minicilindros se empleó una balanza analítica electrónica (Sartorius CCE 2004, Sartorius AG, Göttingen, Alemania).

Después de que la última fracción de gas fuera añadida y pesada, el cilindro fue finalmente homogeneizado mediante un procedimiento de calentamiento y posterior volteo. La composición fijada para la mezcla sintética de CMM fue considerada suficientemente estable debido a la experiencia previa con mezclas de los mismos compuesto y composición similar. La muestra final de CMM fue decantada en el cilindro de aluminio de 5dm³ (BAM no.: 087) y validada por primera vez. El método analítico empleado fue el denominado *bracketing*, según el protocolo de medición descrito en la norma internacional ISO 12963 [9].

Tabla 7.3. Resultados del primer análisis por cromatografía de gases de la mezcla sintética de CMM.

Componente	Concentración (fracción molar)		Desviación relativa entre la preparación gravimétrica y el primer análisis GC
	x_i	$U(x_i)/\%$ ($k = 2$)	%
Metano	0.64258731	0.047	0.079
Dióxido de carbono	0.17352375	0.702	0.232
Nitrógeno	0.16981633	0.098	-0.295
Etano	0.00856491	0.738	1.167
Propano	0.00079081	0.862	1.187
i-Butano	0.00010760	2.503	0.412
n-Butano	0.00005800	1.729	1.579
i-Pentano	0.00001728	0.988	0.286
n-Pentano	0.00000757	1.639	0.620
Oxígeno	0.00503861	0.257	-0.053

La composición de la muestra fue aproximadamente $\pm 5\%$ de la composición deseada. En el proceso de validación se emplearon dos analizadores de cromatografía de gases (GC). El primero de ellos fue un cromatógrafo de gas de proceso (Siemens MAXUM II, Siemens AG, Karlsruhe, Germany) con un conjunto de columnas y TCDs diseñados para el análisis de muestras de gas natural. Todos los componentes de la muestra de CMM pudieron ser analizados. Las composiciones resultantes de este análisis para cada componente están detalladas en la Tabla 7.3, junto con su incertidumbre expandida ($k = 2$).

Debido al bajo contenido de compuestos de cuatro y cinco átomos de carbono (C4 y C5), se realizó un segundo análisis con mayor resolución en un cromatógrafo de gas de laboratorio (Perkin-Elmer AutoSystem XL, The Perkin-Elmer Corp., Norwalk CT, USA) equipado con una columna capilar CD-SIL-8-CB y un FID además de un TCD. No se identificaron variaciones significativas en la composición de la mezcla. Los resultados del segundo análisis se muestran en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4. Resultados del segundo análisis cromatografía de gases de la mezcla sintética de CMM.

Componente	Concentración (fracción molar)		Desviación relativa entre la preparación gravimétrica y el segundo análisis GC
	x_i	$U(x_i)/\%$ ($k = 2$)	%
Metano	0.64275301	0.410	0.105
Dióxido de carbono	0.17296253	0.461	-0.093
Nitrógeno	0.16974036	0.626	-0.340
Etano	0.00854686	0.955	0.954
Propano	0.00078875	1.167	0.923
i-Butano	0.00010862	1.328	1.363
n-Butano	0.00005807	1.057	1.690
i-Pentano	0.00001722	0.839	-0.043
n-Pentano	0.00000754	1.534	0.299
Oxígeno	0.00503083	0.491	-0.207

7.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las medidas de densidad se realizaron en el rango de temperaturas de (250 a 400) K y presiones hasta 15 MPa. En total se registraron siete isoterms a las temperaturas de (250,

275, 300, 325, 350, 375 y 400) K y presiones de (1 a 15 MPa) en intervalos de 1 MPa. En la Figura 7.3 están representados los puntos de medida estudiados para la mezcla de CMM, así como la curva de saturación, el rango de validez para la ecuación de estado GERG-2008 y el área de mayor interés para los procesos de almacenamiento, transporte y utilización en la industria del gas. La máxima presión alcanzada para cada una de las isothermas estuvo determinada por la presión inicial de la mezcla comprimida (4.9 MPa), por lo que a pesar de que el densímetro pueda registrar presiones hasta de 20 MPa, debido a que el proceso de presurización de la celda de medida es manual, la presión máxima que se pudo alcanzar fue de 15 MPa. La isoterma se registró disminuyendo la presión en pasos de 1 MPa desde este valor máximo hasta 1 MPa, midiendo posteriormente la masa del flotador en el vacío para dicha isoterma.

Con el fin de validar el proceso y asegurar el correcto funcionamiento del densímetro, antes y después de las medidas con CMM se realizaron medidas con nitrógeno en el rango completo de trabajo del aparato. Los resultados fueron comparados con la ecuación de estado de referencia para el nitrógeno, desarrollada por Span et al. [10]. Las desviaciones relativas entre los resultados experimentales y las densidades calculadas fueron menores al 0.02 % y la desviación media absoluta (AAD) de 0.011 %. Los resultados se muestran en el capítulo 3.

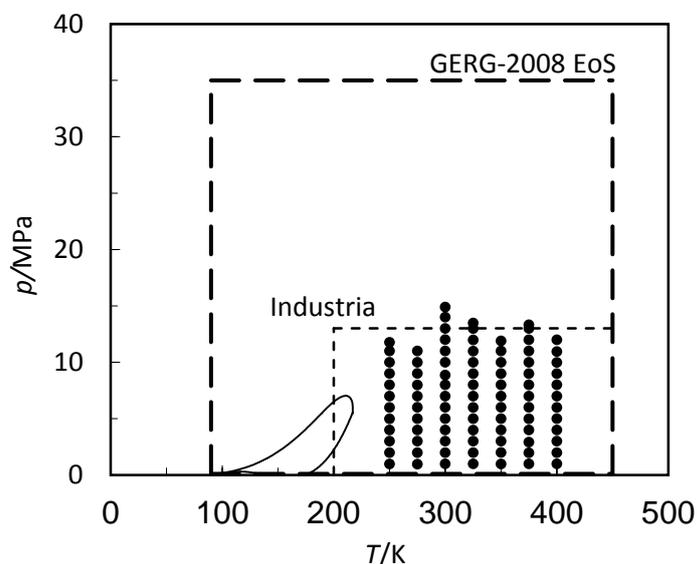


Figura 7.3. Diagrama de fase p - T con los puntos experimentales medidos en este trabajo (●), la curva de saturación de la mezcla sintética de CMM utilizada, el rango de temperatura y presión de validez de la ecuación de estado GERG-2008 (línea discontinua) y el área de mayor interés para los procesos de almacenamiento, transporte y utilización de combustibles gaseosos (línea fina discontinua).

Tanto en el caso de las medidas de CMM como de nitrógeno, al final del registro de cada isoterma, se midió la masa del flotador en el vacío para asegurar de esta manera una mayor precisión en los resultados, eliminando así el efecto de cualquier variación que pudiera aparecer puntualmente durante el registro de la isoterma (desalineamiento del sistema de acoplamiento magnético, error de transmisión de fuerza asociado al acoplamiento magnético). La máxima desviación registrada entre las medidas en el vacío realizadas al final de cada isoterma fue del 0.009 %. Esta buena repetibilidad de las medidas en el vacío confirma que no se produjo ningún desalineamiento en el acoplamiento magnético durante el proceso de medida.

7.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La Tabla 7.13 (apartado 7.8) recoge los resultados experimentales de las medidas (p , ρ , T) de la mezcla sintética de CMM junto con las desviaciones relativas de estos valores con las densidades estimadas a través de las ecuaciones de estado GERG-2008 [3] y AGA8-DC92 [4] y la incertidumbre expandida en densidad, así como la incertidumbre total expandida de las medidas experimentales ($k = 2$). Cada punto de las isothermas está calculado como la media aritmética de las diez últimas medidas de cada paso de presión.

El densímetro de flotador sencillo es uno de los métodos más precisos para la medida de la densidad en fluidos, sin embargo presenta algunos errores sistemáticos que afectan a la densidad final, por lo que deben ser evaluados. Los dos efectos principales son el llamado “error de transmisión de fuerza” (FTE) asociado al acoplamiento magnético y la posible adsorción de moléculas de gas en la superficie de la celda y el flotador.

Error de transmisión de fuerza

Este error consiste en dos efectos diferenciados: uno debido al aparato de medida y otro relacionado con el fluido cuya densidad se está midiendo. En el caso de las medidas registradas con el densímetro de flotador sencillo, el efecto debido a la influencia del aparato se ve reducido, hasta el punto de ser despreciable, debido a la medida del vacío al finalizar cada isoterma (ver capítulo 3.4).

En el caso del efecto específico producido por el fluido, su magnitud depende del comportamiento magnético del fluido, cuantificado a través de la susceptibilidad magnética del fluido, de la diferencia entre la densidad del flotador y la del fluido y de la

constante específica del aparato. La constante específica del aparato, tal y como se explica en detalle en el capítulo 3.6, se estima en 45.7 ppm, lo que corresponde a una corrección en densidad del 0.005 %. La susceptibilidad magnética se determina mediante la ley aditiva sugerida por Bitter [11], según la ecuación 6.1. Para la mezcla de CMM utilizada la susceptibilidad magnética es $\chi_{CMM} = -2.9182 \cdot 10^{-10}$. Este valor no refiere comportamiento paramagnético (la susceptibilidad magnética del oxígeno es de $\chi_{O_2} = 1.78 \cdot 10^{-6}$). Este dato, junto con el pequeño valor estimado para la constante específica del aparato, hace que el efecto específico del fluido sea despreciable en relación a la incertidumbre calculada, por lo que no ha sido considerado en las medidas.

Adsorción en el interior de la celda de medida

Respecto a la adsorción de moléculas de gas, este fenómeno puede tener lugar en las paredes interiores de la celda de medida así como en la superficie del flotador producir cambios en la composición de la mezcla por el diferente comportamiento de cada uno de los componentes [12]. En el caso de medidas realizadas con un densímetro de flotador sencillo, este efecto no puede ser compensado, como sí ocurre con el densímetro de dos flotadores, por lo que su estudio se hace, a priori, necesario. Klimeck et al. [13] y Lösch-Will [14], entre otros, realizaron estudios al respecto y concluyeron que este efecto sólo afecta a la precisión de las medidas en condiciones cercanas a la curva de saturación o a densidades de gas muy bajas. En el caso de la mezcla de CMM se realizó un test para comprobar la influencia de este efecto en las medidas de densidad. El análisis consistió en la medida de 300 réplicas del mismo punto (lo que corresponde a unas 12 horas de funcionamiento) en las siete isotermas registradas (250, 275, 300, 325, 350, 375 y 400 K) y a presiones entre (10 y 11 MPa). Para cancelar la influencia de la presión y la temperatura, se analizaron las desviaciones relativas de los resultados experimentales con las estimaciones obtenidas a través de la ecuación de estado GERG-2008. Los resultados mostraron que la desviación de la densidad experimental con la estimada a lo largo de la duración del test no experimentó cambios significativos. La máxima diferencia observada fue menor del 0.002 %, un valor inferior a la incertidumbre en densidad. Por lo tanto, para las medidas realizadas con CMM se consideraron despreciables los efectos de la adsorción del gas en el interior de la celda.

7.5. DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DEL VIRIAL

Para determinar los coeficientes del virial de segundo y tercer orden para la mezcla de CMM, los datos experimentales se ajustaron a la ecuación del virial (ecuación 2.5) utilizando una herramienta informática de regresión por ajuste de mínimos cuadrados [15]. El ajuste se realizó para cada isoterma medida. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 7.5 junto con los coeficientes del virial calculados con la ecuación de estado GERG-2008. Las incertidumbres de los parámetros fijados en el ajuste están calculados siguiendo las indicaciones de la GUM [16] a partir de los valores de desviación típica devueltos por el software de regresión.

Tabla 7.5. Resultado del ajuste de los datos experimentales de la mezcla de CMM a la ecuación del virial (M_{virial} , B , C), con sus correspondientes incertidumbres expandidas, y valores de los coeficientes del virial obtenidos con la ecuación de estado GERG-2008.

T/K	$M_{\text{virial}}/$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta M/$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$U(M)/$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$B/$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$U(B)/$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$B_{\text{GERG}}/$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$C/$ $\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	$U(C)/$ $\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	$C_{\text{GERG}}/$ $\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$
250.034	23.124	0.029	0.019	-68.25	0.25	-68.62	3115	24	2976
275.001	23.133	0.019	0.012	-54.49	0.04	-54.72	2757	5	2719
299.947	23.142	0.010	0.012	-43.53	0.08	-43.71	2487	12	2495
324.963	23.141	0.011	0.013	-34.57	0.15	-34.76	2275	25	2312
349.952	23.134	0.018	0.013	-27.20	0.19	-27.37	2118	35	2166
374.941	23.134	0.018	0.013	-20.93	0.23	-21.17	1975	49	2048
400.005	23.129	0.023	0.014	-15.80	0.30	-15.88	1900	67	1953

T es la temperatura media registrada en cada isoterma. ΔM es la diferencia entre el valor de la masa molecular de la mezcla según su composición gravimétrica M_{grav} ($23.153 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) y el valor obtenido en el ajuste M_{virial} .

Durante el ajuste por mínimos cuadrados se identificaron algunos valores experimentales que dificultaban el ajuste de los parámetros dentro de la tolerancia marcada, que fue de 0.02 %, aproximadamente la incertidumbre del densímetro.

Para validar los datos obtenidos en el ajuste se representaron los datos experimentales de presión con los obtenidos mediante la expansión virial. Los resultados se muestran en la Figura 7.4 en la que se observa como los datos a presiones mayores de 10 MPa presentan mayores desviaciones. Así mismo, se identificaron algunos “outliers” en la isoterma a 250 K que, aunque están dentro de la tolerancia establecida inicialmente, no fueron empleados en el ajuste.

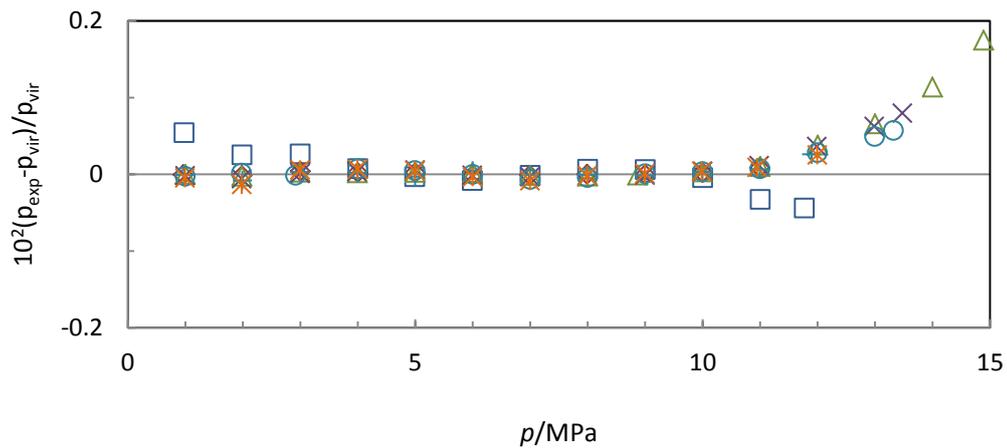


Figura 7.4. Desviaciones relativas de la presión experimental respecto de la calculada con la expansión virial (Ec. 4.16) a partir de los valores obtenidos en el ajuste. □ 250 K; ◇ 275 K; △ 300 K; × 325; + 350 K; ○ 375 K; * 400 K.

7.6. ANÁLISIS DE LA INCERTIDUMBRE DE LAS MEDIDAS

En el capítulo 4 se puede ver con detalle el análisis de la incertidumbre del densímetro que a continuación se resume.

La incertidumbre de la presión depende del transductor de presión utilizado. De esta forma, para las presiones registradas con el medidor de presión (2 - 20) MPa la incertidumbre expandida ($k = 2$) se calcula a través de la ecuación 4.9. Por otra parte, la incertidumbre expandida de las presiones registradas con el transductor entre (0 - 2) MPa se determinan a través de la ecuación 4.10. En el rango de operación del densímetro, la incertidumbre expandida en temperatura y presión fue menor de 4 mK y 0.005 MPa, respectivamente, lo que corresponde a unas contribuciones máximas a la incertidumbre relativa de la densidad de 0.0026 % y 0.070 % en temperatura y presión respectivamente.

Igualmente, la incertidumbre expandida ($k = 2$) en densidad puede ser expresada como función de la densidad a través de la ecuación 4.12. Su valor, según las densidades experimentales registradas estuvo comprendida entre (0.024 y 0.047) kg·m⁻³. Expresado en porcentaje entre (0.023 y 0.345) %.

Para calcular la incertidumbre total de las medidas de densidad $u_T(\rho)$ deben considerarse simultáneamente las incertidumbres combinadas en densidad, temperatura, presión y composición. Como se ha comentado en el capítulo 4.7, la incertidumbre total ha sido calculada siguiendo dos métodos diferenciados, atendiendo a la forma de considerar la contribución de la incertidumbre combinada de la composición de la mezcla.

El primer método considera únicamente la incertidumbre en la concentración de los componentes a partir de la preparación gravimétrica de la mezcla. La incertidumbre total estándar ($k = 1$) está dada por la ecuación 4.13.

El segundo método tiene en cuenta, además de las incertidumbres gravimétricas de los componentes, las impredecibles desviaciones de la composición que puedan tener lugar en el interior de la celda de medida, como fenómenos de adsorción o una incorrecta homogeneización de la mezcla durante la fase de llenado. En este caso, la incertidumbre en densidad debido a las incertidumbres en la composición se calcula a través de la incertidumbre de la masa molecular de la mezcla y la incertidumbre total estándar ($k = 1$) de las medidas de densidad se calcula mediante la ecuación 4.14.

Incertidumbre de la masa molecular de la mezcla

Los efectos impredecibles sobre la composición de la mezcla en el interior de la celda de medida pueden tenerse en cuenta en la incertidumbre total de la densidad estimando la masa molecular de la mezcla en el interior de la celda mediante el ajuste de los datos experimentales a la ecuación del virial M_{virial} . La incertidumbre combinada en la composición de la mezcla se calculó mediante la expresión 4.15.

Tabla 7.6. Masas moleculares de los componentes presentes en la mezcla de CMM y sus incertidumbres [17].

Sustancia	$M_i / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$u(M_i) / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$u(M_i) / M_i / \text{ppm}$
Metano	16.0428	0.00085	53
Nitrógeno	28.01348	0.00040	14
Oxígeno	31.9988	0.00060	19
Dióxido de carbono	44.0098	0.00100	23
Etano	30.06904	0.00165	55
Propano	44.09562	0.00246	56
Butano	58.1222	0.00328	56
Isobutano	58.1222	0.00328	56
Pentano	72.14878	0.00409	57
Isopentano	72.14878	0.00409	57

Para la estimación de la incertidumbre de la masa molecular de la mezcla debida a la incertidumbre del peso atómico de los átomos que forman los compuestos presentes en la

mezcla $u(M_{atomic})$ se utilizaron valores derivados del estudio de la IUPAC desarrollado por Wieser et al. en 2011 [17]. En la Tabla 7.6 se recogen las incertidumbres de la masa molecular de los compuestos presentes en la mezcla de CMM.

La incertidumbre de la masa molecular a partir de las incertidumbres de la composición gravimétrica de la mezcla $u(M_{grav})$ se calculó a través de la ecuación 4.16 [18]. Por último, la incertidumbre asociada al cambio en la masa molecular detectado en el interior de la celda de medida $u(M_{sorp})$ se calculó con la ecuación 4.17 a partir del valor de la masa molecular extraído del ajuste de los datos experimentales a la ecuación del virial. Los resultados se muestran en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7. Análisis de la incertidumbre de la composición asociada a la masa molecular de la mezcla sintética de CMM.

Fuente de incertidumbre	Unidades	Contribución
$u(M_{atomic})$ (Tabla 7.6) [17]	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.0008
$u(M_{grav})$ (Ec. 4.16) [18]	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.0128
$u(M_{sorp})$ (Ec. 4.17)	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.0194
Incertidumbre combinada estándar ($k = 1$) (Ec. 4.15)		0.023
Incertidumbre combinada expandida ($k = 2$)		0.047

Incertidumbre total de las medidas

El valor calculado de la incertidumbre total expandida ($k = 2$), así como las contribuciones estimadas para temperatura, presión, densidad y composición (según la preparación gravimétrica y considerando el ajuste virial de los datos experimentales), se detalla en la Tabla 7.8.

Tabla 7.8. Resumen de las contribuciones a la incertidumbre total expandida ($k = 2$) de la medida de la densidad para la mezcla sintética de CMM.

Fuente de incertidumbre	Unidades	Contribución ($k = 2$)	Estimación en densidad ($k = 2$)	
			$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	%
Temperatura	K	0.004	< 0.001	< 0.015
Presión	MPa	0.005	(0.005 - 0.048)	(0.005 - 0.140)
Densidad	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	(0.024 - 0.047)	(0.023 - 0.047)	(0.023 - 0.345)
Composición gravimétrica	$\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$	<0.003	< 0.074	(0.001 - 0.018)
Composición ajuste virial	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.0465	(0.007 - 0.206)	0.101
$U_{T1}(\rho)$ gravimétrica			(0.027 - 0.400)	(0.148 - 0.388)
$U_{T2}(\rho)$ virial			(0.028 - 0.425)	(0.028 - 0.425)

La incertidumbre expandida total $U_{T1}(\rho)$ ($k = 2$) de las medidas de densidad, calculada mediante la ecuación 4.13 está comprendida entre (0.027 y 0.400) $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; expresado en porcentaje se estima entre (0.148 y 0.388) %. La incertidumbre total expandida teniendo en consideración el ajuste virial y calculada mediante la ecuación 4.14 $U_{T2}(\rho)$ está entre (0.028 y 0.425) $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ o (0.205 y 0.540) %.

7.7. DISCUSIÓN

Ajuste de los datos experimentales a la ecuación del virial

Cuando la presión tiende a cero, todos los gases tienden a comportarse como un gas ideal, donde el factor de compresibilidad $Z = 1$. La desviación de los datos experimentales de densidad respecto de las ecuaciones de estado, representada gráficamente en las Figuras 7.6 y 7.7, debe tender a cero cuando la presión tiende a cero. El caso contrario indica que la composición en el interior de la celda de medida puede haber cambiado debido a efectos de adsorción o una defectuosa homogeneización de la mezcla.

En el caso de la mezcla de CMM los valores estimados de desviación de la densidad cuando la presión tiende a cero (intersección con la ordenada en el origen) están detallados en la Tabla 7.9.

Tabla 7.9. Estimación de la desviación de los datos experimentales de densidad respecto a los valores estimados con la ecuación de estado GERG-2008 cuando la presión es cero.

Isoterma	250 K	275 K	300 K	325 K	350 K	375 K	400 K
$10^2(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{EoS}})/\rho_{\text{EoS}}$	-0.206	-0.074	-0.034	-0.033	-0.067	-0.076	-0.080
R ²	0.996	0.999	0.996	0.982	0.940	0.927	0.771

La mayor desviación se produjo en la isoterma de 250 K, con un valor de -0.206 %, mientras que el resto de isothermas tienen una desviación inferior a -0.08 %. Esta desviación puede deberse a una falta de homogeneización puntual de la mezcla en el interior de la celda de medida producida en las fases de llenado o evacuación automática del gas durante la medida de dicha isoterma. En la Tabla 7.5 puede apreciarse también esta desviación en la diferencia entre la masa molecular estimada en el interior de la celda de medida mediante el ajuste de los datos experimentales a la ecuación del virial y la masa molecular calculada a partir de la composición resultante de la preparación de la mezcla por el método gravimétrico. A la temperatura de 250 K se observa la desviación máxima de 0.029 g·mol⁻¹. Así, el valor de la incertidumbre total de las medidas de densidad teniendo en cuenta el valor de la masa molecular estimado en el ajuste virial es ligeramente mayor que el valor de la incertidumbre total calculado a partir de la incertidumbre derivada de la preparación gravimétrica de la mezcla, especialmente a bajas presiones. Esta diferencia puede observarse también en el resto de isothermas, aunque de forma más discreta.

En cuanto a la estimación de los coeficientes del virial, como puede verse en la Tabla 7.5, las desviaciones de los valores obtenidos a partir de los datos experimentales y los calculados mediante la ecuación de estado GERG-2008 son muy pequeñas aunque sutilmente mayores que las incertidumbres estimadas para la mayoría de temperaturas. La Figura 7.5 muestra la variación de los coeficientes del virial con la temperatura.

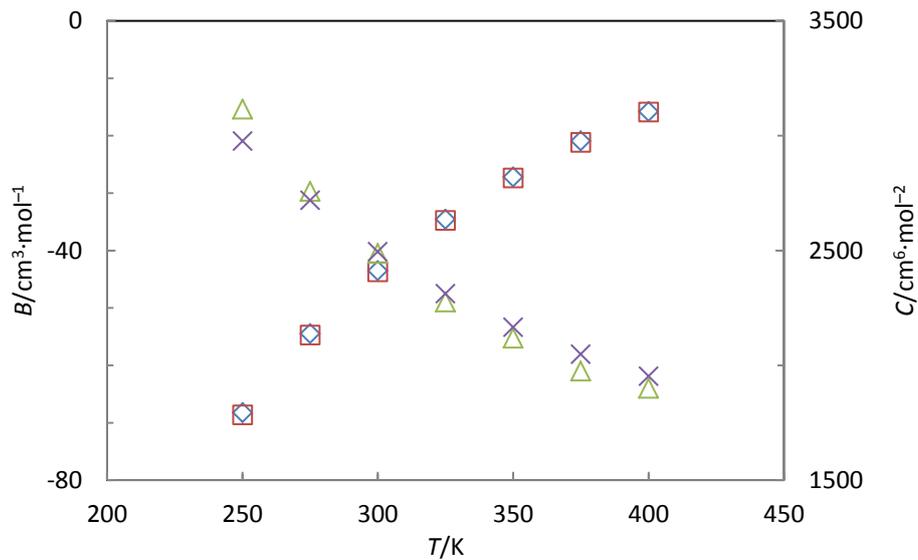


Figura 7.5. Variación de los coeficientes del virial con la temperatura. $\diamond B_{Virial}$, $\square B_{GERG}$, $\triangle C_{Virial}$ y $\times C_{GERG}$.

Desviación relativa de los datos experimentales respecto de las ecuaciones de estado de referencia

En la Figura 7.6 se muestran las desviaciones relativas de la densidad experimental respecto de la densidad calculada con la ecuación de estado GERG-2008 para cada una de las isotermas registradas, frente a la presión. De la misma forma, la Figura 7.7 muestra las desviaciones con experimentales con los estimados por la ecuación de estado AGA8-DC92.

Como se puede observar en la desviación respecto a la ecuación de estado GERG-2008, en las isotermas entre (300 y 400) K los resultados experimentales presentan una desviación relativa en densidad inferior al 0.2 %. El mismo comportamiento puede apreciarse en la isoterma de 275 K a presiones por debajo de los 10 MPa. En cambio, los datos experimentales obtenidos en la isoterma de 250 K y a 275 K para presiones superiores a 10 MPa muestran desviaciones negativas que se incrementan según aumenta la presión. En total, el 86 % de los datos están en el rango de ± 0.2 %, siendo la máxima desviación de la densidad de -0.545 %.

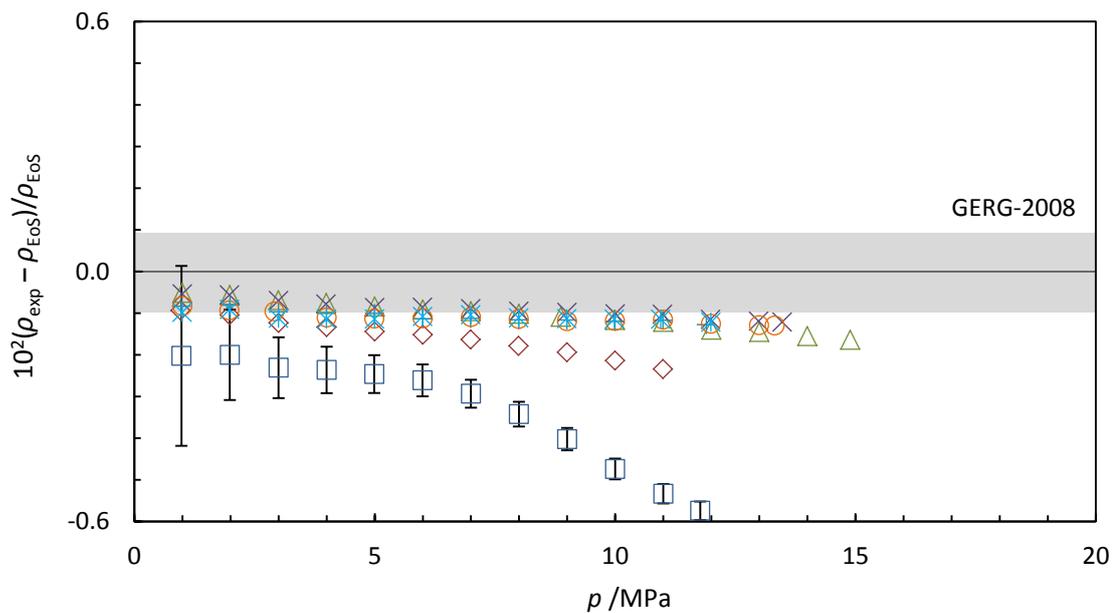


Figura 7.6. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla sintética de CMM ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado GERG-2008 ρ_{EoS} frente a la presión: \square 250 K; \diamond 275 K; \triangle 300 K; \times 325; $+$ 350 K; \circ 375 K; $*$ 400 K. Las barras de error en la isoterma de 250 K indican la incertidumbre expandida en densidad ($k = 2$) de los datos experimentales y la franja sombreada corresponde a la incertidumbre de la ecuación de estado GERG-2008 (0.1 %) [3].

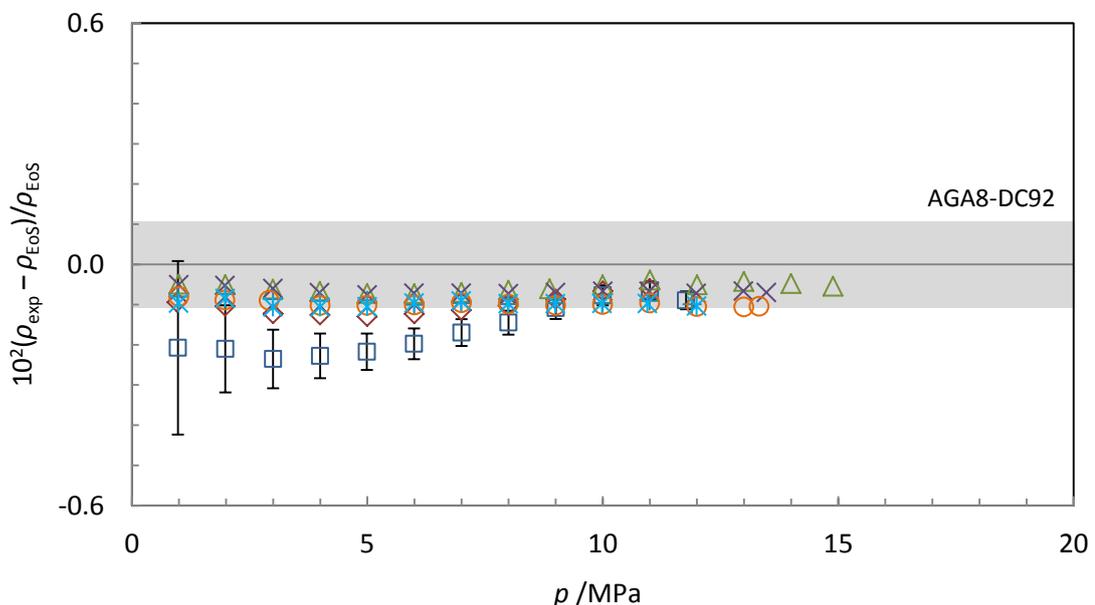


Figura 7.7. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla sintética de CMM ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado AGA8-DC92 ρ_{EoS} frente a la presión: \square 250 K; \diamond 275 K; \triangle 300 K; \times 325; $+$ 350 K; \circ 375 K; $*$ 400 K. Las barras de error en la isoterma de 250 K indican la incertidumbre expandida en densidad ($k = 2$) de los datos experimentales y la franja sombreada corresponde a la incertidumbre de la ecuación de estado AGA8-DC92 (0.1 %) [4].

Según Kunz y Wagner, la incertidumbre en densidad de la ecuación de estado GERG-2008 para mezclas en fase gaseosa en el rango de temperaturas de (250 a 450) K y presiones de hasta 35 MPa es de 0.1 % [3]. Esta incertidumbre está aceptada para varios tipos de gas natural, incluidos gases ricos en nitrógeno, dióxido de carbono o con cantidades considerables de hidrocarburos pesados, monóxido de carbono y oxígeno. No obstante, para mezclas gaseosas con un contenido de dióxido de carbono superior al 14 % se han identificado desviaciones sistemáticas superiores al 0.3 % [19]. Los resultados obtenidos muestran que apenas el 7 % de los datos presentan desviaciones superiores al 0.3 % y todos ellos fueron registrados en la isoterma a 250 K. Por tanto, los resultados obtenidos se ajustan a lo estimado según los análisis previos de la ecuación de estado GERG-2008.

Las desviaciones observadas respecto a la ecuación de estado AGA8-DC92 son muy similares a las obtenidas a través de la GERG-2008, incluso ligeramente menores, ya que el 94 % de las desviaciones están en el intervalo ± 0.2 % y el 69 % en el intervalo ± 0.1 %. Con ambas ecuaciones de estado, la isoterma de 250 K es la que mayores desviaciones presenta; sin embargo, en el caso de la AGA8-DC92, éstas son mucho menores a presiones superiores a 5 MPa, siendo la máxima desviación de -0.235 %.

La ecuación de estado AGA8-DC92 está diseñada para la estimación de propiedades termodinámicas de diferentes tipos de gas natural y la incertidumbre en densidad estimada a temperaturas superiores a 290 K y presiones inferiores a 12 MPa es de 0.1 %. No obstante, se advierte de mayores incertidumbres en gases con altas fracciones de nitrógeno, dióxido de carbono, etano o hidrocarburos, especialmente en rangos bajos de temperatura [3]. Los resultados las desviaciones registradas con la ecuación de estado AGA8-DC92, por tanto, son coherentes con los valores de incertidumbre estimados para dicha ecuación de estado.

Se realizó también un análisis estadístico de los datos de desviación de la densidad experimental respecto a la calculada con las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92. Para este análisis se calcularon la desviación media absoluta (*AAD*), la desviación media (*Bias*) y la media cuadrática (*RMS*) según las ecuaciones 3.22, 3.23 y 3.24, respectivamente. Por último se identificó la máxima desviación relativa (*MaxD*). Los resultados pueden encontrarse en la Tabla 7.10.

Tabla 7.10. Parámetros estadísticos de la desviación de los datos experimentales respecto a la ecuación de estado GERG-2008 y AGA8-DC92.

Parámetro estadístico	GERG-2008	AGA8-DC92
<i>AAD</i>	0.140	0.095
<i>Bias</i>	-0.140	-0.095
<i>RMS</i>	0.166	0.103
<i>MaxD / %</i>	-0.545	-0.235

Comparación con otros datos de la bibliografía

Como se ha comentado en el apartado 7.1, en las búsquedas bibliográficas realizadas no se encontraron datos de densidad (ρ , p , T) para mezclas de tipo CMM o muestras con contenidos y componentes similares a la estudiada para este trabajo, con la finalidad de comparar los resultados obtenidos. Sí existen, sin embargo, algunos trabajos con muestras sintéticas de gas natural. Por ello, se ha decidido comparar los resultados obtenidos para el CMM con tres muestras sintéticas de gas natural con componentes similares, aunque a diferentes concentraciones. Los trabajos fueron realizados en distintos laboratorios por Patil et al. [20], Atilhan et al. [21] y McLinden [22]. La técnica empleada en el proceso de medida de la densidad ha sido el densímetro de flotador sencillo en las experiencias de Patil y Atilhan, mientras que McLinden utilizó un densímetro de dos flotadores.

El rango de las medidas va de (270 a 340) K y presiones hasta 34.5 MPa en el caso de Patil y a las temperaturas de (250, 350, y 450) K y presiones de hasta de 37 MPa para la experiencias reportadas por Atilhan y McLinden. La composición de las muestras sintéticas de gas natural de estos trabajos y la de la mezcla sintética de CMM se recogen en la Tabla 7.11. La diferencia más importante, además de una sustancialmente mayor concentración de metano, es la ausencia de oxígeno en las muestras sintéticas de gas natural. Además, la muestra de CMM presenta una concentración de CO₂ diez veces superior la identificada en el gas natural, mientras que éste último posee una mayor concentración de alcanos.

Tabla 7.11. Composición de las muestras sintéticas de gas natural estudiadas por Patil, McLinden, Atilhan y la de la mezcla sintética de CMM de este trabajo.

Componente	CMM	Patil et al. [20]	Atilhan et al. [21]	McLinden [22]
	x_i	x_i	x_i	x_i
Metano	0.64208	0.90991	0.89982	0.89990
Dióxido de carbono	0.17312	0.00403	0.01701	0.01707
Nitrógeno	0.17032	0.02031	0.01697	0.01699
Etano	0.00847	0.02949	0.03009	0.03150
Propano	0.00078	0.01513	0.01506	0.01583
i-Butano	0.00011	0.00755	0.00752	0.00781
n-Butano	0.00006	0.00755	0.00753	0.00790
i-Pentano	0.00002	0.00299	0.00300	0.00150
n-Pentano	0.00001	0.00304	0.00300	0.00150
Oxígeno	0.00504	-	-	-

A pesar de que las medidas de densidad de las muestras sintéticas de gas natural se han realizado en un rango mayor de presiones, con el fin de comparar los datos obtenidos en estas experiencias con los resultados experimentales de la mezcla sintética de CMM, en la Figura 7.8 se han representado las desviaciones de las densidades experimentales respecto a la ecuación de estado GERG-2008 de los trabajos comentados en el rango de presiones registrado para el CMM (hasta 15 MPa).

Como puede observarse, en las tres experiencias se reproduce cualitativamente el comportamiento detectado para el CMM, encontrándose menores desviaciones a altas temperaturas y bajas presiones. Por otra parte, a altas presiones se registraron desviaciones sustancialmente mayores, con valores máximos de 0.29 % en la experiencia de McLinden, y superiores al 0.40 % y 0.60 % en los casos de Atilhan y Patil, respectivamente. Además, al igual que para la muestra de CMM, en las experiencias de McLinden y especialmente en la de Patil predominaron las desviaciones negativas respecto a la densidad calculada con la ecuación de estado GERG-2008. En todo caso, la totalidad de los datos de desviación de la densidad obtenidos para la mezcla de CMM están en el mismo rango que los obtenidos para las muestras sintéticas de gas natural. Basándose en estas consideraciones podría concluirse que, a pesar de la diferencia en las composiciones de las mezclas de gas natural y CMM, no se han identificado desviaciones significativas en la estimación de la densidad con la ecuación de estado GERG-2008.

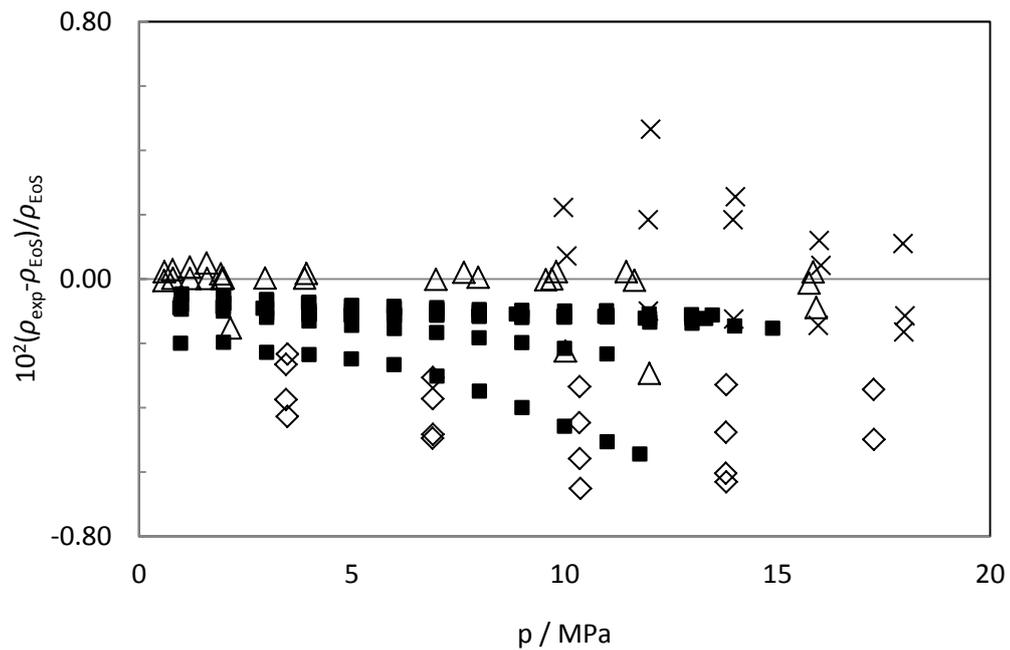


Figura 7.8. Comparación de las desviaciones respecto a la ecuación de estado GERG-2008 de las densidades experimentales obtenidas por: ■ CMM este trabajo, ◇ Patil et al. [20], × Atilhan et al. [21] y △ McLinden [22].

Por último, en la Tabla 7.12 se hace un análisis comparativo de las incertidumbres y datos estadísticos derivados de cada experiencia. Además del año de publicación del trabajo y del contenido en metano de la muestra, se detalla la incertidumbre expandida ($k = 2$) de la densidad experimental $U(\rho_{\text{exp}})$, el número de datos de densidad evaluados (n), la desviación media absoluta (AAD) y la media cuadrática (RMS) calculadas según las ecuaciones 3.22 y 3.24, respectivamente, y por último la máxima desviación relativa (MaxD).

Para esta comparación, los datos de las incertidumbres de la densidad para las muestras sintéticas de gas natural se han extraído de las publicaciones de cada experiencia; mientras que como incertidumbre para las medidas de CMM se ha tomado el mayor valor calculado mediante la ecuación 4.11, teniendo en cuenta la incertidumbre en la composición gravimétrica de la mezcla (ver apartado 6.4).

Tabla 7.12. Comparación de los resultados estadísticos de las medidas de densidad de las mezclas representadas en la Figura 7.7.

Trabajo	Año	x_{CH_4}	$U(\rho_{\text{exp}})$ ($k=2$)	n	AAD	RMS	MaxD / %
CMM	2013	0.64208	0.35%	90	0.1395	0.1664	-0.545
Patil et al. [20]	2007	0.90991	0.12%	18	0.4354	0.4519	-0.652
Atilhan et al. [21]	2011	0.89982	0.13%	17	0.1724	0.1959	0.465
McLinden [22]	2011	0.89990	0.02%	28	0.0379	0.0792	-0.294

A la vista de estos datos se puede concluir que los resultados más precisos se obtuvieron con el densímetro de dos flotadores empleado por McLinden en su experiencia, ya que tanto la incertidumbre de las medidas como la dispersión de los datos, es menor. No obstante, si comparamos los resultados obtenidos con los densímetros de flotador sencillo, se observa que para la mezcla de CMM presenta una incertidumbre relativamente mayor pero la dispersión de los datos es sustancialmente menor, incluso para un conjunto de datos mucho mayor. En cualquier caso, se puede concluir que los resultados de la densidad experimental registrados y sus desviaciones respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92 están dentro de lo previsto para un fluido con las características de la mezcla estudiada.

7.8. TABLA DE RESULTADOS

Tabla 7.13. Datos (p , ρ , T) experimentales para la mezcla sintética de CMM, incertidumbre expandida ($k = 2$) en densidad (absoluta y relativa) $U(\rho_{exp})$, incertidumbre total expandida ($k = 2$) de las medidas según la incertidumbre de la composición (preparación gravimétrica $U_{T1}(\rho_{exp})$ y ajuste virial $U_{T2}(\rho_{exp})$) y desviaciones relativas de los datos experimentales respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92. T es la temperatura (ITS-90 [23]), p la presión, ρ_{exp} la densidad experimental y ρ_{EoS} la densidad calculada con la ecuación de estado.

T/K	p/MPa	$\rho_{exp}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$U(\rho_{exp})/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$U(\rho_{exp})/\%$	$U_{T1}(\rho_{exp})/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$U_{T2}(\rho_{exp})/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$10^2(\rho_{exp}-\rho_{EoS})/\rho_{EoS}$	
							GERG-2008	AGA8-DC92
250.034	11.769	204.657	0.023	0.023	0.400	0.425	-0.545	-0.089
250.033	11.002	188.047	0.022	0.024	0.362	0.393	-0.506	-0.066
250.033	9.999	165.832	0.021	0.025	0.307	0.350	-0.458	-0.077
250.032	9.001	143.853	0.020	0.028	0.253	0.306	-0.401	-0.109
250.032	7.998	122.572	0.019	0.030	0.207	0.264	-0.349	-0.145
250.037	7.000	102.676	0.017	0.034	0.172	0.224	-0.302	-0.170
250.035	5.992	84.052	0.016	0.039	0.145	0.186	-0.267	-0.197
250.035	4.989	66.990	0.015	0.046	0.122	0.152	-0.249	-0.217
250.033	3.998	51.496	0.015	0.056	0.102	0.122	-0.236	-0.228
250.034	2.998	37.099	0.014	0.074	0.083	0.095	-0.229	-0.235
250.035	1.984	23.628	0.013	0.110	0.047	0.072	-0.198	-0.210
250.035	0.977	11.229	0.012	0.218	0.031	0.054	-0.200	-0.207
275.005	10.997	145.092	0.020	0.027	0.224	0.302	-0.233	-0.060
275.004	10.000	129.474	0.019	0.029	0.201	0.271	-0.216	-0.067
275.004	8.999	114.041	0.018	0.032	0.179	0.241	-0.199	-0.087
275.003	7.991	98.899	0.017	0.035	0.159	0.211	-0.183	-0.103
275.003	6.995	84.470	0.016	0.039	0.141	0.182	-0.167	-0.114
275.001	6.000	70.637	0.016	0.044	0.123	0.155	-0.155	-0.123
275.000	4.998	57.338	0.015	0.052	0.106	0.129	-0.145	-0.130
274.999	3.998	44.693	0.014	0.063	0.090	0.105	-0.131	-0.126
274.999	2.999	32.680	0.013	0.082	0.074	0.084	-0.120	-0.123
274.999	1.983	21.055	0.013	0.122	0.044	0.064	-0.101	-0.104
274.999	0.961	9.952	0.012	0.245	0.030	0.049	-0.089	-0.094
299.947	14.891	169.317	0.021	0.025	0.251	0.348	-0.154	-0.055

299.945	13.999	158.524	0.021	0.026	0.236	0.326	-0.147	-0.048
299.947	12.999	146.248	0.020	0.027	0.219	0.302	-0.138	-0.043
299.947	12.004	133.932	0.019	0.029	0.203	0.278	-0.135	-0.051
299.946	11.002	121.532	0.019	0.030	0.187	0.253	-0.119	-0.039
299.945	9.998	109.144	0.018	0.033	0.171	0.228	-0.116	-0.051
299.945	8.871	95.403	0.017	0.036	0.154	0.201	-0.110	-0.061
299.948	7.998	84.943	0.016	0.039	0.140	0.181	-0.103	-0.065
299.946	7.001	73.225	0.016	0.043	0.125	0.158	-0.097	-0.070
299.947	6.000	61.751	0.015	0.049	0.110	0.135	-0.091	-0.073
299.949	4.998	50.587	0.014	0.057	0.096	0.114	-0.083	-0.073
299.951	3.993	39.726	0.014	0.070	0.081	0.094	-0.073	-0.067
299.951	2.995	29.291	0.013	0.091	0.067	0.075	-0.065	-0.062
299.949	1.985	19.069	0.013	0.133	0.041	0.059	-0.051	-0.051
299.949	0.997	9.413	0.012	0.258	0.029	0.046	-0.047	-0.049
324.963	13.475	131.488	0.019	0.029	0.201	0.271	-0.113	-0.070
324.963	12.987	126.456	0.019	0.030	0.194	0.261	-0.111	-0.066
324.964	11.987	116.116	0.018	0.031	0.181	0.241	-0.109	-0.072
324.964	10.985	105.759	0.018	0.033	0.168	0.220	-0.099	-0.067
324.964	10.003	95.616	0.017	0.036	0.154	0.200	-0.100	-0.067
324.963	8.998	85.302	0.016	0.039	0.141	0.180	-0.098	-0.070
324.962	7.997	75.123	0.016	0.042	0.128	0.160	-0.096	-0.073
324.961	6.997	65.087	0.015	0.047	0.114	0.140	-0.090	-0.071
324.962	5.992	55.151	0.015	0.053	0.101	0.121	-0.086	-0.072
324.962	4.998	45.499	0.014	0.062	0.088	0.103	-0.085	-0.076
324.962	3.986	35.864	0.014	0.076	0.074	0.085	-0.076	-0.070
324.962	2.997	26.649	0.013	0.098	0.062	0.069	-0.065	-0.060
324.963	1.979	17.383	0.013	0.145	0.039	0.054	-0.051	-0.053
324.963	0.997	8.647	0.012	0.280	0.029	0.043	-0.050	-0.051
349.950	11.898	102.688	0.017	0.034	0.165	0.213	-0.123	-0.099
349.951	10.997	94.605	0.017	0.036	0.154	0.197	-0.114	-0.091
349.951	9.999	85.640	0.016	0.038	0.142	0.179	-0.119	-0.097
349.950	8.998	76.673	0.016	0.042	0.130	0.162	-0.117	-0.097
349.949	7.997	67.752	0.015	0.046	0.118	0.144	-0.117	-0.099
349.952	6.997	58.906	0.015	0.051	0.105	0.127	-0.114	-0.097

349.952	5.998	50.147	0.014	0.058	0.093	0.110	-0.114	-0.101
349.953	4.997	41.473	0.014	0.067	0.081	0.094	-0.100	-0.090
349.955	3.997	32.914	0.013	0.082	0.069	0.079	-0.098	-0.090
349.956	2.998	24.481	0.013	0.106	0.058	0.064	-0.093	-0.087
349.954	1.993	16.133	0.013	0.155	0.037	0.051	-0.076	-0.074
349.955	0.978	7.846	0.012	0.307	0.028	0.041	-0.079	-0.080
374.944	13.319	104.451	0.018	0.034	0.169	0.216	-0.123	-0.104
374.942	12.993	101.862	0.017	0.034	0.165	0.211	-0.124	-0.106
374.939	11.994	93.907	0.017	0.036	0.154	0.195	-0.123	-0.105
374.942	10.996	85.936	0.016	0.038	0.143	0.179	-0.115	-0.096
374.941	9.996	77.924	0.016	0.041	0.132	0.164	-0.120	-0.100
374.940	8.997	69.928	0.016	0.045	0.121	0.148	-0.121	-0.102
374.941	7.996	61.931	0.015	0.049	0.110	0.132	-0.116	-0.099
374.940	6.999	53.999	0.015	0.054	0.098	0.117	-0.111	-0.096
374.940	5.998	46.067	0.014	0.062	0.087	0.102	-0.113	-0.101
374.941	4.990	38.140	0.014	0.072	0.076	0.087	-0.112	-0.102
374.941	3.998	30.398	0.013	0.088	0.065	0.073	-0.107	-0.102
374.943	2.915	22.028	0.013	0.117	0.054	0.059	-0.092	-0.090
374.943	1.975	14.842	0.012	0.168	0.036	0.048	-0.088	-0.089
374.941	0.996	7.441	0.012	0.323	0.027	0.039	-0.079	-0.080
400.004	11.994	86.193	0.017	0.038	0.144	0.179	-0.123	-0.104
400.002	10.949	78.637	0.016	0.041	0.134	0.164	-0.117	-0.097
400.006	9.984	71.632	0.016	0.044	0.124	0.151	-0.117	-0.097
400.003	8.995	64.443	0.015	0.047	0.113	0.137	-0.116	-0.098
400.003	7.995	57.168	0.015	0.052	0.103	0.122	-0.114	-0.098
400.004	6.995	49.914	0.014	0.058	0.092	0.108	-0.106	-0.091
400.005	5.996	42.669	0.014	0.066	0.082	0.095	-0.108	-0.096
400.003	4.996	35.442	0.014	0.077	0.071	0.081	-0.113	-0.105
400.007	3.996	28.250	0.013	0.094	0.061	0.068	-0.112	-0.106
400.006	2.997	21.113	0.013	0.121	0.052	0.056	-0.108	-0.106
400.006	1.982	13.911	0.012	0.178	0.035	0.046	-0.086	-0.085
400.007	0.994	6.948	0.012	0.345	0.027	0.038	-0.095	-0.097

7.9. REFERENCIAS

- [1] D. Creedy and H. Tilley, "Coalbed methane extraction and utilization," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part A J. Power Energy*, vol. 217, no. 1, pp. 19–25, Jan. 2003.
- [2] O. Boucher, P. Friedlingstein, B. Collins, and K. P. Shine, "The indirect global warming potential and global temperature change potential due to methane oxidation," *Environ. Res. Lett.*, vol. 4, no. 4, 2009.
- [3] O. Kunz and W. Wagner, "The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004," *J. Chem. Eng. Data*, 2012.
- [4] K. E. Starling and J. L. Savidge, "Compressibility factors of natural gas and other related hydrocarbon gases - AGA Transmission Measurement Committee Report 8," 1992.
- [5] "Characterization of energy gases: EMRP ENG01 N 912/2009/EC (2010-2013)," European Metrology Research Programme.
- [6] F. Haloua, E. Foulon, E. El-Harti, S. M. Sarge, J. Rauch, M. Neagu, A. S. Brown, and D. Tuma, "Comparison of traceable methods for determining the calorific value of non-conventional fuel gases," *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 100, pp. 438–447, Feb. 2016.
- [7] "ISO 6142 - Preparation of calibration gas mixtures - Gravimetric method. International Organisation for Standardization, Geneva, 2001)." 2001.
- [8] "Lemmon, E.W., Huber, M.L., McLinden, M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2013." .
- [9] "ISO/CD 12963: gas analysis – measurement protocols and data evaluation techniques for general analytical applications. in: ISO (Ed.), Under development."
- [10] R. Span, E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, W. Wagner, and A. Yokozeki, "A reference equation of state for the thermodynamic properties of nitrogen for temperatures from 63.151 to 1000 K and pressures to 2200 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 29, no. 6, pp. 1361–1401, 2000.
- [11] F. Bitter, "The Magnetic Susceptibilities of Several Organic Gases," *Phys. Rev.*, vol. 33, no. 3, pp. 389–397, Mar. 1929.
- [12] M. Richter and R. Kleinrahm, "Influence of adsorption and desorption on accurate density measurements of gas mixtures," *J. Chem. Thermodyn.*, Mar. 2014.
- [13] J. Klimeck, R. Kleinrahm, and W. Wagner, "An accurate single-sinker densimeter and measurements of the (p, ρ , T) relation of argon and nitrogen in the temperature range from (235 to 520) K at pressures up to 30 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 30, no. 12, pp. 1571–1588, 1998.

- [14] M. O. McLinden and C. Lösch-Will, "Apparatus for wide-ranging, high-accuracy fluid (p , ρ , T) measurements based on a compact two-sinker densimeter," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 39, no. 4, pp. 507–530, 2007.
- [15] J. T. R. Watson and National Engineering Laboratory-FPT Division, "'A generalised fitting package for the least squares analysis of data'." East Kilbride, Glasgow G75 0QU, Scotland., 1991.
- [16] I. E. C. BIPM IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML, "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement," *Guid. to Expr. Uncertain. Meas.*, 1995.
- [17] M. E. Wieser, N. Holden, T. B. Coplen, J. K. Böhlke, M. Berglund, W. A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, R. D. Loss, J. Meija, T. Hirata, T. Prohaska, R. Schoenberg, G. O'Connor, T. Walczyk, S. Yoneda, and X.-K. Zhu, "Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, no. 5, pp. 1047–1078, Jan. 2013.
- [18] M. Richter and M. O. McLinden, "Vapor-Phase (p , ρ , T , x) Behavior and Virial Coefficients for the (Methane + Propane) System," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 12, pp. 4151–4164, Dec. 2014.
- [19] O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner, and M. Jaeschke, "The GERG-2004 Wide-Range Reference Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures," *GERG Tech. Monogr. Fortschritt-Berichte VDI*, 2007.
- [20] P. Patil, S. Ejaz, M. Atilhan, D. Cristancho, J. C. Holste, and K. R. Hall, "Accurate density measurements for a 91% methane natural gas-like mixture," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 39, no. 8, pp. 1157–1163, Aug. 2007.
- [21] M. Atilhan, S. Aparicio, S. Ejaz, D. Cristancho, I. Mantilla, and K. R. Hall, " p – ρ – T Behavior of Three Lean Synthetic Natural Gas Mixtures Using a Magnetic Suspension Densimeter and Isochoric Apparatus from (250 to 450) K with Pressures up to 150 MPa: Part II," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 10, pp. 3766–3774, Oct. 2011.
- [22] M. O. McLinden, " P – ρ – T behavior of four lean synthetic natural-gas-like mixtures from 250 K to 450 K with pressures to 37 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 3, pp. 606–613, 2011.
- [23] C. A. S. R L Rusby and R P Hudson and M Durieux and J F Schooley and P P M Steur and, "Thermodynamic Basis of the ITS-90," *Metrologia*, vol. 28, no. 1, p. 9, 1991.
- [24] 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 1000 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20(6):1061-1151, 1991.
- [25] 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," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25(6):1509-1596, 1996.

- [26] Span, R., Lemmon, E.W., Jacobsen, R.T, Wagner, W., and Yokozeki, A. "A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa," J. Phys. Chem. Ref. Data, 29(6):1361-1433, 2000.
- [27] Buecker, D. and Wagner, W. "A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures from the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa," J. Phys. Chem. Ref. Data, 35(1): 205-266, 2006.
- [28] Lemmon, E.W., McLinden, M.O., Wagner, W. "Thermodynamic Properties of Propane. III. A Reference Equation of State for Temperatures from the Melting Line to 650 K and Pressures up to 1000 MPa," J. Chem. Eng. Data, 54: 3141-3180, 2009.
- [29] Buecker, D. and Wagner, W., "Reference Equations of State for the Thermodynamic Properties of Fluid Phase n-Butane and Isobutane," J. Phys. Chem. Ref. Data, 35(2): 929-1019, 2006.
- [30] Lemmon, E.W. and Span, R., "Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids," J. Chem. Eng. Data, 51: 785-850, 2006.
- [31] Span, R. and Wagner, W. "Equations of State for Technical Applications. II. Results for Nonpolar Fluids," Int. J. Thermophys., 24(1): 41-109, 2003.
- [32] Schmidt, R. and Wagner, W., "A New Form of the Equation of State for Pure Substances and its Application to Oxygen," Fluid Phase Equilibria, 19:175-200, 1985.

CAPÍTULO 8

Caracterización termodinámica de una mezcla sintética de biogás con un 50 % de metano

8.1. Introducción.....	221
8.2. Preparación de la mezcla	222
8.3. Procedimiento experimental	224
8.4. Resultados experimentales.....	226
8.5. Determinación de los coeficientes del virial.....	228
8.6. Análisis de la incertidumbre de las medidas	229
8.7. Discusión	231
8.8. Tabla de resultados.....	240
8.9. Referencias	244

8.1. INTRODUCCIÓN

La Unión Europea ha establecido que el 20% de la energía consumida en Europa en el año 2020 proceda de fuentes renovables y que al menos un 10% de la energía destinada al transporte proceda de biocombustibles y combustibles alternativos, en sustitución de las actuales gasolinas [1]. Esta directiva describe además un marco para la promoción de las fuentes de energía renovable, reduciendo las emisiones de CO₂ y estableciendo la necesidad de integrar estas energías verdes en las redes de distribución actuales. A la vista de estas recomendaciones, y en el caso de los combustibles alternativos, incrementar significativamente la cantidad de biogás suministrado a las redes de distribución actuales de gas natural se convierte en un objetivo prioritario y una necesidad urgente para alcanzar el reto marcado.

Debido a la diversidad de fuentes de obtención de biogás y otros combustibles no convencionales, la composición puede variar significativamente. La diferencia más significativa entre el biogás y el gas natural reside en un menor contenido en metano del primero (entre el 50 y el 80 %) y el correspondiente incremento de dióxido de carbono (del 20 al 50 %); además presenta habitualmente pequeñas cantidades de hidrógeno, nitrógeno y hasta monóxido de carbono. Por tanto, al presentar el biogás un contenido de CO₂ sustancialmente mayor que el gas natural, el sector energético tiene actualmente el reto de analizar y validar la aplicabilidad de los enfoques y conocimientos técnicos utilizados actualmente con gas natural, para lo que debe partirse de un exhaustivo conocimiento de las propiedades termodinámicas del biogás, como la densidad y el poder calorífico.

Los modelos actuales para el estudio de las propiedades termofísicas de una mezcla gaseosa están principalmente basados en datos obtenidos a partir de mezclas binarias, mientras que los estudios de mezclas multicomponentes para este fin son relativamente escasos en la bibliografía. No obstante, para validar los métodos de estimación de densidad, capacidad calorífica y poder calorífico de biogás y biometano son necesarios una enorme cantidad de datos experimentales de muy alta precisión en un amplio rango de temperatura y presión. En la literatura pueden encontrarse datos experimentales de medida de la densidad de mezclas multicomponentes que simulan el comportamiento de un gas natural. Por citar algunos de ellos, en 2007 Patil et al. [2] publicó datos experimentales de densidad de un gas natural con un contenido en metano del 91 % y en el año 2011 McLinden [3] presentó datos experimentales de cuatro mezclas sintéticas de gas natural con similar contenido en metano (alrededor del 90 %) pero diferentes

concentraciones de nitrógeno, dióxido de carbono y alcanos. Sin embargo, apenas existen datos previos de medidas de la densidad en mezclas sintéticas de gas con un contenido de metano inferior al 60 %; y el monóxido de carbono no está presente en ninguna de las mezclas reportadas. Como se ha mencionado anteriormente, el biogás puede provenir de diversas fuentes o procesos de producción, siendo usual en algunos de ellos, como la gasificación de biomasa, la presencia de pequeñas cantidades de CO [4].

En este trabajo se ha estudiado, por tanto, el comportamiento termodinámico de una mezcla sintética de biogás compuesta por metano, dióxido de carbono, nitrógeno y monóxido de carbono través de la obtención de datos experimentales de densidad, presión y temperatura (p, ρ, T) en un rango de temperatura de (275 a 400) K y presiones hasta de 20 MPa con un densímetro de flotador sencillo con acoplamiento magnético. Los resultados obtenidos se han comparado con las correspondientes densidades calculadas con la ecuación de estado GERG-2008 [5], ecuación de referencia para el gas natural y otras mezclas relacionadas, según se expresa en la norma internacional ISO 20765-2 [6] para el cálculo de propiedades termodinámicas del gas natural. Para lograr la máxima precisión en la composición, la mezcla de gas fue preparada mediante el método gravimétrico acorde a la norma ISO 6143 [7] por el Centro Español de Metrología (CEM).

Por último, señalar que utilizando la misma técnica de medida, el grupo TERMOCAL ha publicado en trabajos anteriores medidas de la densidad de mezclas binarias de los cuatro componentes de la mezcla sintética de biogás analizada en este trabajo: CH₄ + CO₂ [8], CH₄ + N₂ [9], N₂ + CO₂ [10][11] and N₂ + CO [12]. Incluso para algunas de estas mezclas se han realizado medidas de la velocidad del sonido [13].

El trabajo forma parte del proyecto de investigación 'Metrology for Biogas', financiado por el *European Metrology Research Program* (EMRP) [14].

8.2. PREPARACIÓN DE LA MEZCLA

La mezcla sintética de biogás se preparó siguiendo el método gravimétrico en el Centro Español de Metrología (CEM) y fue suministrada en un cilindro de aleación de aluminio (CEM no.: 51858). El objetivo fue obtener una mezcla representativa de un biogás actual, de composición conocida y con la menor incertidumbre posible en la composición. La composición de la mezcla, preparada acorde a la norma internacional to ISO 6143 [7] está recogida en la Tabla 8.1, junto con la incertidumbre expandida de cada componente ($k =$

2), el certificado de pureza, el proveedor, la masa molecular y los parámetros críticos de cada uno de los componentes de la mezcla. Todas las sustancias se utilizaron sin realizar ninguna purificación adicional.

Tabla 8.1. Composición de la mezcla sintética de biogás y pureza, proveedor, parámetros críticos y masa molecular de los componentes individuales.

Componente	Concentración (fracción molar)		Pureza específica	Proveedor	M g·mol ⁻¹	Parámetros críticos	
	x_i	$U(x_i)$ %				T_c / K	P_c / MPa
Metano	0.498141	0.014	> 99.9995 mol %	Praxair	16.043 ^d	16.043 ^d	4.60 ^d
Dióxido de carbono	0.352028	0.040	> 99.9999 mol %	Air Liquide ^a	44.010 ^e	44.010 ^e	7.38 ^e
Nitrógeno	0.099916	0.0062	> 99.995 mol %	Carburos Metálicos ^b	28.013 ^f	28.013 ^f	3.39 ^f
Monóxido de carbono	0.049915	0.10	> 99.998 mol %	Praxair ^c	28.010 ^g	30.069 ^g	3.49 ^g

^a AL Air Liquide España S.A., Madrid, España

^b Air Products Group, Barcelona, España

^c Praxair España S.L., Madrid, España

^d Setzmann et al. [26]

^e Span et al. [27]

^f Span et al. [28]

^g Lemmon et al. [29]

Los parámetros críticos de la mezcla, estimados con la ecuación de estado GERG-2008 [5] utilizando para ello el software REFPROP [15], fueron:

- $T_c = 224.8 \text{ K}$
- $p_c = 8.9352 \text{ MPa}$
- $M = 27.681 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Todos los componentes fueron introducidos directamente en el cilindro siguiendo el orden que a continuación se detalla: dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno y metano. La composición deseada de la mezcla sintética se consideró suficientemente estable debido a la experiencia previa en mezclas con los mismos componentes y composición similar. La masa introducida de cada gas se determinó mediante una balanza de precisión (Mettler Toledo PR10003, Mettler-Toledo GmbH, Greifensee, Switzerland).

Tras introducir la última carga de gas y pesar el cilindro, la mezcla fue finalmente homogeneizada mediante un procedimiento de volteo.

La composición de la mezcla se validó utilizando la calibración de múltiples puntos, acorde al procedimiento descrito en la norma ISO 6143 [7]. La composición de los tres materiales de referencia de la calibración estuvo en el rango de $\pm 5\%$ de la composición deseada. Para el procedimiento de validación se utilizó un analizador GC diseñado específicamente para el análisis de muestras de gas natural (Agilent 6890N, Agilent Technologies, Santa Clara CA, USA). En la Tabla 8.2 se detallan los resultados del análisis GC así como la incertidumbre expandida ($k = 2$) asociada a las medidas. Debido a que el método cromatográfico no está optimizado para el análisis de monóxido de carbono, se observa para este componente una incertidumbre relativa de un orden de magnitud mucho mayor que para el resto de sustancias.

Tabla 8.2. Resultados del análisis GC de la mezcla sintética de biogás.

Componente	Concentración (fracción molar)		Desviación relativa entre la preparación gravimétrica y el primer análisis GC
	x_i	$U(x_i)/\%$ ($k = 2$)	%
Metano	0.500220	2.9	0.417
Dióxido de carbono	0.352260	0.48	0.066
Nitrógeno	0.099905	1.7	-0.011
Monóxido de carbono	0.051236	5.2	2.646

8.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se registraron seis isothermas para este estudio a las temperaturas de (275, 300, 325, 350, 375 and 400) K. Cada isoterma fue medida desde una presión de 20 MPa hasta 1 MPa en pasos de 1 MPa. Al finalizar cada isoterma, se registró la masa del flotador en el vacío. Todos los puntos medidos de la mezcla de biogás están representados en la Figura 8.1 junto con la curva de saturación de la mezcla sintética de biogás (calculada mediante el software REFPROP), el rango de validez para la ecuación de estado GERG-2008 y el área de operación típico de los procesos de transporte y compresión de combustibles en la industria gasista.

El densímetro es capaz de medir hasta un límite inferior de 250 K, sin embargo no se han realizado medidas a esta temperatura porque los datos resultantes estarían en una región muy cercana a la curva de saturación de la mezcla estudiada, lo que podría hacer que la composición de ésta variara debido a la condensación de alguno de sus componentes en el densímetro. En cambio sí se pudo alcanzar en las isothermas la densidad a la máxima presión de operación del equipo, 20 MPa.

Antes y después de las medidas se llevaron a cabo medidas con nitrógeno, en todo el rango de operación del densímetro, para chequear el correcto funcionamiento y validar los resultados experimentales obtenidos con densidades calculadas a partir de la ecuación de estado de referencia para el nitrógeno desarrollada por Span et al. [16]. Las desviaciones relativas entre los datos de densidad experimentales y los estimados estuvieron en el rango de $\pm 0.02\%$, con una desviación media absoluta (AAD) de 0.011% para las medidas de nitrógeno realizadas antes del estudio del biogás y de 0.007% para las medidas realizadas después.

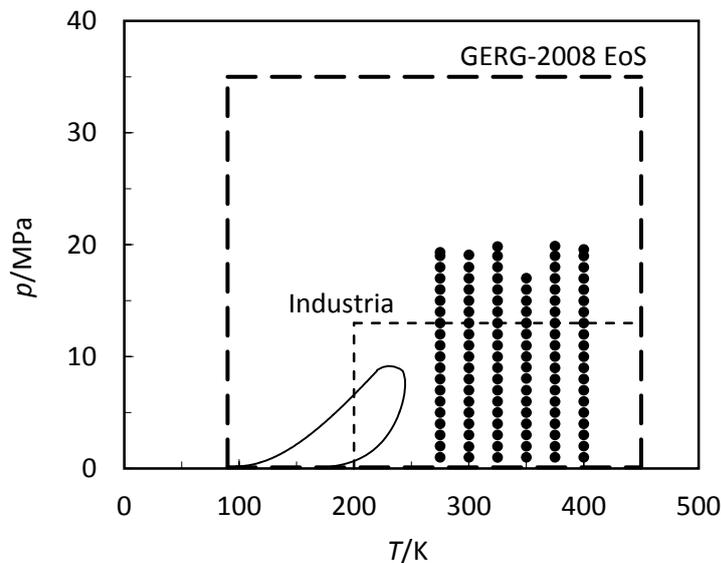


Figura 8.1. Diagrama de fase p - T con los puntos experimentales medidos para el trabajo (●), la curva de saturación de la mezcla sintética de biogás utilizada, el rango de temperatura y presión de validez de la ecuación de estado GERG-2008 (línea discontinua) y el área de interés para los procesos de almacenamiento, transporte y utilización de combustibles gaseosos (línea fina discontinua).

La medición de la masa del flotador en el vacío después de cada isoterma permite comprobar si el sistema de acoplamiento magnético de la balanza ha sufrido algún desalineamiento durante el proceso de medida. De los datos de vacío registrados, la

máxima diferencia entre dos medidas de la masa del flotador, a la misma temperatura, ha sido de 0.0065 %, correspondiente a una temperatura de 400 K. Este valor indica una buena repetibilidad y confirma que el sistema de acoplamiento magnético no ha sufrido ningún tipo de desalineamiento durante las medidas.

8.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se realizaron medidas de densidad a seis temperaturas diferentes (275, 300, 325, 350, 375 y 400) K, disminuyendo la presión en pasos de 1 MPa desde 20 MPa hasta 1 MPa. Los puntos representativos de cada isoterma fueron calculados como la media aritmética de los diez últimos valores medidos en cada paso de presión. En la Tabla 8.9 (apartado 8.8) se detallan los datos (p , ρ , T) obtenidos para la mezcla sintética de biogás, además de la desviación relativa de la densidad experimental y la densidad calculada con las ecuaciones de estado GERG-2008 [5] y AGA8-DC92 [16]. Las incertidumbres totales expandidas en densidad ($k = 2$) de los datos experimentales, calculadas a partir de las ecuaciones 4.11 y 4.15, están detalladas en valor absoluto y en valor relativo como porcentaje de la medida de densidad experimental.

La técnica utilizada es uno de los métodos más precisos para la medida de la densidad de fluidos, sin embargo presenta algunos errores sistemáticos que pueden afectar al resultado final y por ello, deben ser evaluados.

Error de transmisión de fuerza

Como ya se ha descrito con anterioridad en el capítulo 3.4, el FTE consta de dos términos: el efecto producido por el aparato de medida y el efecto producido por el fluido utilizado. Como ya se ha expresado con anterioridad, la medida del flotador con la celda evacuada al finalizar cada isoterma anula el efecto debido a la influencia del aparato.

En el caso del efecto específico producido por el fluido, su magnitud depende principalmente del comportamiento magnético del fluido y de la constante específica del aparato (estimada en 45.7 ppm; ver capítulo 3.4). La susceptibilidad magnética de la mezcla fue calculada mediante la ley aditiva de Bitter [17] a partir de las susceptibilidades magnéticas de los componentes puros y sus fracciones molares (ecuación 6.1). Así, la susceptibilidad magnética para la mezcla sintética de biogás fue $\chi_{\text{BIOGÁS}} = -9.52 \cdot 10^{-9}$. El valor determinado no revela un marcado carácter magnético, por lo que siguiendo los criterios

expuestos en los capítulos anteriores, la influencia magnética del fluido se consideró despreciable en relación a la incertidumbre estimada para el densímetro, por lo que no se realizaron correcciones en relación al error de transmisión de fuerza.

Adsorción en el interior de la celda de medida

La adsorción y desorción de moléculas de gas en las paredes de la celda de medida y en la superficie del flotador ha sido recientemente estudiada por Richter et al. [18]. Previamente, Wagner et al. [19] y Klimeck et al. [20], entre otros, reportaron que este efecto sólo afectaba a la precisión de las medidas en puntos cercanos a la curva de saturación o en gases con una densidad muy baja. Sin embargo, Richter afirma que debido a los efectos de adsorción la composición del gas puede llegar a variar en el interior de la celda de medida, provocando errores hasta del 0.1 % en la medida de la densidad. Así pues, para valorar el efecto de la adsorción en la densidad experimental de la muestra de biogás se llevó a cabo un análisis. Según el proceso experimental seguido, cada isoterma para la mezcla sintética de biogás se registró en aproximadamente 120 horas. Después de ese tiempo, la celda es evacuada para medir la masa del flotador en el vacío y a continuación se introduce una nueva carga de gas fresco, ajustando la temperatura para realizar las medidas en la siguiente isoterma prevista. Para estudiar si realmente se produce adsorción en la celda durante el proceso de medida de la densidad se llevó a cabo un test de adsorción, midiendo la densidad del mismo punto durante un periodo de tiempo similar al que llevó medir una isoterma completa de biogás. El análisis se llevó a cabo a la temperatura de 350 K y la presión de 1 MPa. Tras 120 horas, los resultados mostraron que la desviación relativa de los datos experimentales respecto a los datos de densidad estimados con la ecuación de estado GERG-2008 se mantenía prácticamente constante a lo largo de todo el test. La diferencia observada en la tendencia de la desviación relativa de la densidad entre la primera y la última medida fue de 0.0045 %, un valor mucho menor que la incertidumbre de la densidad a la presión de trabajo. Por lo tanto, el efecto de la adsorción se consideró despreciable para las medidas de la mezcla sintética de biogás.

8.5. DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DEL VIRIAL

El ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales a la ecuación del virial (ecuación 2.5) se realizó con un software de regresión [21] para cada isoterma medida. Al igual que en el caso de la mezcla de CMM, el ajuste solo se realizó con los datos experimentales a presiones inferiores a 10 MPa. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 8.6 junto con los coeficientes del virial calculados con la ecuación de estado GERG-2008. Las incertidumbres de los parámetros fijados en el ajuste están calculados siguiendo las indicaciones de la GUM [22] a partir de los valores de desviación típica devueltos por la herramienta de regresión.

Tabla 8.3. Resultado del ajuste de los datos experimentales de la mezcla sintética de biogás a la ecuación del virial (M_{virial} , B , C), con sus correspondientes incertidumbres expandidas, y valores de los coeficientes del virial obtenidos con la ecuación de estado GERG-2008.

T/K	$M_{virial}/$ $g \cdot mol^{-1}$	$\Delta M/$ $g \cdot mol^{-1}$	$U(M)/$ $g \cdot mol^{-1}$	$B/$ $cm^3 \cdot mol^{-1}$	$U(B)/$ $cm^3 \cdot mol^{-1}$	$B_{GERG}/$ $cm^3 \cdot mol^{-1}$	$C/$ $cm^6 \cdot mol^{-2}$	$U(C)/$ $cm^6 \cdot mol^{-2}$	$C_{GERG}/$ $cm^6 \cdot mol^{-2}$
275.006	27.692	-0.011	0.016	-68.29	0.12	-68.17	3146	14	3235
299.970	27.687	-0.006	0.014	-55.006	0.057	-55.18	2772	8	2987
324.982	27.644	0.037	0.014	-44.35	0.075	-44.70	2496	12	2752
349.970	27.680	0.001	0.014	-35.66	0.080	-36.10	2277	15	2549
374.956	27.678	0.003	0.015	-28.59	0.15	-28.92	2130	30	2379
400.017	27.692	-0.011	0.019	-22.39	0.41	-22.82	1997	90	2237

T es la temperatura media registrada en cada isoterma. ΔM es la diferencia entre el valor de la masa molecular de la mezcla según su composición gravimétrica M_{grav} ($27.681 g \cdot mol^{-1}$) y el valor obtenido en el ajuste M_{virial} .

En la Figura 8.2 se ha representado la desviación de los datos de presión obtenidos del ajuste de la expansión virial con la presión determinada experimentalmente. Como puede observarse, a presiones mayores de 10 MPa la desviación de la presión no permanece dentro de la tolerancia definida (0.02 %). Así mismo se observan dos “outliers” en la isoterma de 400 K, los cuales no fueron utilizados en el ajuste. Para poder reproducir el comportamiento experimental en todo el rango de presiones sería necesario recurrir al cuarto e incluso al quinto coeficiente del virial, para lo cual se requeriría previsiblemente de un mayor número de datos experimentales.

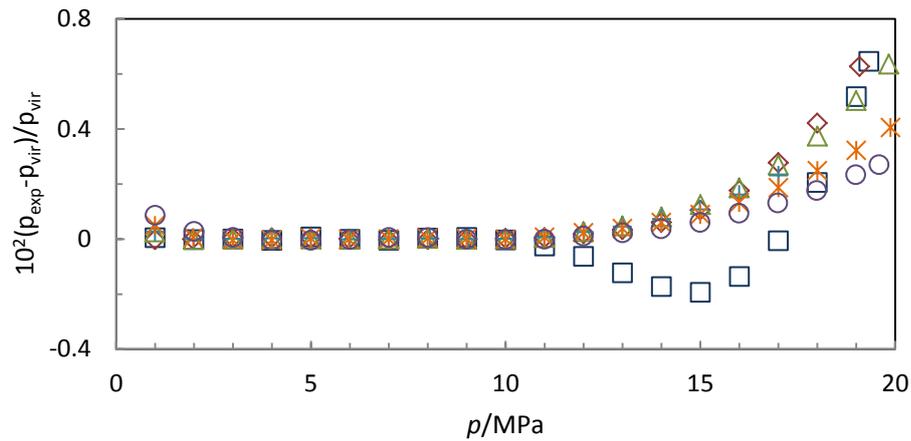


Figura 8.2. Desviaciones relativas de la presión experimental respecto de la calculada con la expansión virial (Ec. 4.16) a partir de los valores obtenidos en el ajuste. □ 275 K; ◇ 300 K; △ 325 K; + 350 K; * 375 K; ○ 400 K.

8.6. INCERTIDUMBRE DE LAS MEDIDAS

El análisis detallado de la incertidumbre del densímetro puede verse en el capítulo 4.

La incertidumbre de la temperatura se estima menor de 4 mK, lo que corresponde a una contribución máxima de 0.005 % en densidad, según el rango de densidades registrado para la mezcla sintética de biogás.

La incertidumbre expandida ($k = 2$) de la presión se estima con las expresiones 4.9 y 4.10, en función del transductor utilizado: (2 - 20) MPa o (0 - 2) MPa, respectivamente. La máxima desviación se estimó en 0.05 MPa, lo que corresponde a una corrección en términos de densidad entre (0.015 y 0.138) %.

En el caso de la densidad, la incertidumbre expandida ($k = 2$) como función de la densidad viene determinada por la ecuación 4.12. Su valor, según las densidades experimentales registradas estuvo comprendida entre (0.024 y 0.064) $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Expresado en porcentaje entre (0.018 y 0.289) %.

La incertidumbre estándar ($k = 1$) total de las medidas expresada en unidades de densidad $u_T(\rho)$ se calculó a partir de las incertidumbres de la densidad, temperatura, presión y composición. Como se detalla en el capítulo 4.7, la incertidumbre total ha sido calculada a través de dos razonamientos, atendiendo al método de cálculo de la incertidumbre combinada de la composición de la mezcla mediante las ecuaciones 4.13 y 4.14.

Incertidumbre de la masa molecular de la mezcla

La incertidumbre combinada en la composición de la mezcla se calculó mediante la expresión 4.15, considerando las contribuciones a la incertidumbre de la masa molecular detalladas en el capítulo 4.7. La incertidumbre de la masa molecular de la mezcla asociada a la incertidumbre del peso atómico de los átomos que forman los compuestos presentes en la mezcla $u(M_{atomic})$ se calculó a partir de los valores del estudio de la IUPAC desarrollado por Wieser et al. en 2011 [23]. La Tabla 8.4 recoge las incertidumbres de la masa molecular de los compuestos presentes en la mezcla sintética de biogás.

Tabla 8.4. Masas moleculares de los componentes presentes en la mezcla sintética de biogás [23].

Sustancia	M_i /g·mol ⁻¹	$u(M_i)$ /g·mol ⁻¹	$u(M_i)/M_i$ /ppm
Metano	16.0428	0.00085	53
Nitrógeno	28.01348	0.00040	14
Dióxido de carbono	44.0098	0.00100	23
Monóxido de carbono	28.0101	0.00010	4

Los valores de la incertidumbre de la masa molecular a partir de las incertidumbres de la composición gravimétrica de la mezcla $u(M_{grav})$ (ecuación 4.16 [24]) y de la incertidumbre asociada al cambio en la masa molecular detectado en el interior de la celda de medida $u(M_{sorp})$ a partir del valor de M_{virial} extraído del ajuste de los datos experimentales a la ecuación del virial (ecuación 4.17) se muestran en la Tabla 8.5.

Tabla 8.5. Análisis de la incertidumbre de la composición asociada a la masa molecular de la mezcla sintética de biogás.

Fuente de incertidumbre	Unidades	Contribución
$u(M_{atomic})$ (Tabla 8.4) [23]	g·mol ⁻¹	0.0008
$u(M_{grav})$ (Ec. 4.16) [24]	g·mol ⁻¹	0.0029
$u(M_{sorp})$ (Ec. 4.17)	g·mol ⁻¹	0.0165
Incertidumbre combinada estándar ($k = 1$) (Ec. 4.15)		0.017
Incertidumbre combinada expandida ($k = 2$)		0.034

Incertidumbre total de las medidas

La Tabla 8.6 muestra un resumen con las contribuciones a la incertidumbre total expandida ($k = 2$) de todas las magnitudes experimentales implicadas en el proceso. La contribución de la composición se detalla tanto para la incertidumbre derivada de la composición gravimétrica de la mezcla como para la obtenida mediante el ajuste de los datos experimentales a la ecuación del virial.

Tabla 8.6. Resumen de las contribuciones a la incertidumbre total expandida ($k = 2$) de la medida de la densidad para la mezcla sintética de biogás.

Fuente de incertidumbre	Unidades	Contribución ($k = 2$)	Estimación en densidad ($k = 2$)	
			$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	%
Temperatura	K	0.004	< 0.006	< 0.005
Presión	MPa	0.005	(0.001 - 0.053)	(0.015 - 0.138)
Densidad	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	(0.024 - 0.064)	(0.024 - 0.064)	(0.018 - 0.289)
Composición gravimétrica	$\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$	< 0.0004	< 0.029	< 0.009
Composición ajuste virial	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.034	(0.005 - 0.219)	0.122
		$U_{T_1}(\rho)$ gravimétrica	(0.025 - 0.259)	(0.043 - 0.465)
		$U_{T_2}(\rho)$ virial	(0.026 - 0.448)	(0.124 - 0.315)

La incertidumbre total expandida $U_{T_1}(\rho)$ ($k = 2$) de las medidas de densidad, calculada a partir la ecuación 4.13 está comprendida entre (0.025 y 0.259) $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; expresado en porcentaje se estima entre (0.043 y 0.465) %. La incertidumbre total expandida teniendo en consideración la expansión virial y calculada a partir de la ecuación 4.14 $U_{T_2}(\rho)$ está entre (0.026 y 0.448) $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ o (0.124 y 0.315) %.

8.7. DISCUSIÓN

Ajuste de los datos experimentales a la ecuación del virial

La desviación de los datos de densidad experimentales respecto de las ecuaciones de estado, representada gráficamente en las Figuras 8.4 y 8.5, debe tender a cero cuando la presión tiende a cero (comportamiento ideal). Los valores estimados de desviación de la

densidad experimental respecto a la ecuación de estado GERG-2008 cuando la presión tiende a cero fueron estimados calculando la intersección con la ordenada en el origen a través de un polinomio de grado tres. Los resultados están detallados en la Tabla 8.7.

Tabla 8.7. Estimación de la desviación de los datos experimentales de densidad respecto a los valores estimados con la ecuación de estado GERG-2008 cuando la presión es cero.

Isoterma	275 K	300 K	325 K	350 K	375 K	400 K
$10^2(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{EoS}})/\rho_{\text{EoS}}$	0.138	0.012	-0.154	-0.044	-0.074	-0.071
R ²	0.9806	0.9591	0.9202	0.8828	0.7534	0.7243

La mayor desviación se produjo en la isoterma de 325 K, con un valor de -0.1545 %, mientras que el resto de isothermas, salvo a 275 K, tienen una desviación inferior a 0.1 %. Esta desviación es también observable en la Tabla 8.3 en la diferencia de la masa molecular obtenida en el ajuste de los datos experimentales a la ecuación del virial respecto a la masa molecular derivada de la composición gravimétrica de la mezcla. El valor de ΔM a 325 K es de $0.037 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, un valor mayor que la incertidumbre estimada para la masa molecular obtenida mediante el ajuste virial. El resto de diferencias presentan valores menores que la incertidumbre estimada. Esta desviación es posiblemente consecuencia de una mala homogeneización de la mezcla en el interior de la celda de medida producida posiblemente durante la fase de llenado, ya que toda la isoterma de 325 K se encuentra “desplazada”.

El valor de la incertidumbre total de las medidas de densidad teniendo en cuenta el valor de la masa molecular estimado en el ajuste virial es ligeramente mayor que el valor de incertidumbre total calculado a partir de la incertidumbre derivada de la preparación gravimétrica de la mezcla, encontrándose en la isoterma de 325 K las mayores diferencias (entorno al 43 % en promedio). Por otra parte, como la contribución de la incertidumbre de la masa molecular a la incertidumbre total de las medidas es constante para todas las isothermas (ver Tabla 8.5), puede ocurrir que la incertidumbre total calculada a partir de la incertidumbre en la composición gravimétrica de la mezcla sea mayor que la obtenida teniendo en cuenta el ajuste virial. Así ocurre en las isothermas de (350 a 400) K a presiones inferiores a 2 MPa.

En cuanto a la estimación de los coeficientes del virial mostrados en la Tabla 8.3, las desviaciones de los valores obtenidos a partir de los datos experimentales y los calculados mediante la ecuación de estado GERG-2008 son muy pequeñas en el caso del segundo coeficiente del virial, aunque sutilmente mayores que las incertidumbres estimadas para la mayoría de temperaturas. Las diferencias con el tercer coeficiente del virial son en cambio sustancialmente mayores que las incertidumbres estimadas. La Figura 8.3 muestra la variación con la temperatura de los coeficientes del virial calculados mediante el ajuste de los datos experimentales a la ecuación del virial y estimados con la ecuación de estado GERG-2008.

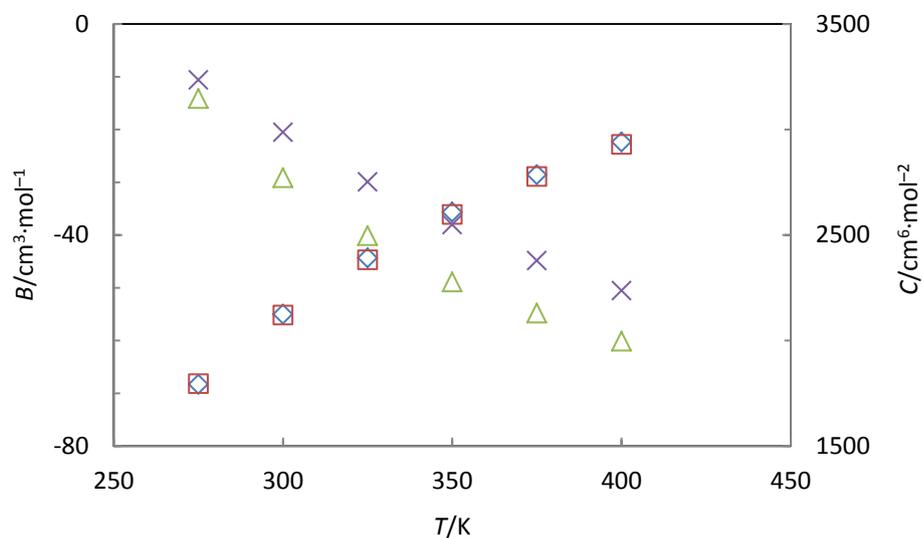


Figura 8.3. Variación con la temperatura de los coeficientes del virial de segundo y tercer orden calculados. $\diamond B_{Virial}$, $\square B_{GERG}$, $\triangle C_{Virial}$ y $\times C_{GERG}$.

Desviación relativa de los datos experimentales respecto de las ecuaciones de estado de referencia

La desviación relativa entre la densidad experimental y la densidad calculada a través de la ecuación de estado GERG-2008 para cada una de las isothermas se muestra en la Figura 8.4. Así mismo, se ha realizado también la comparación de los resultados de densidad experimentales con los estimados por la ecuación de estado AGA8-DC92 [16]. Las desviaciones se muestran en la Figura 8.5.

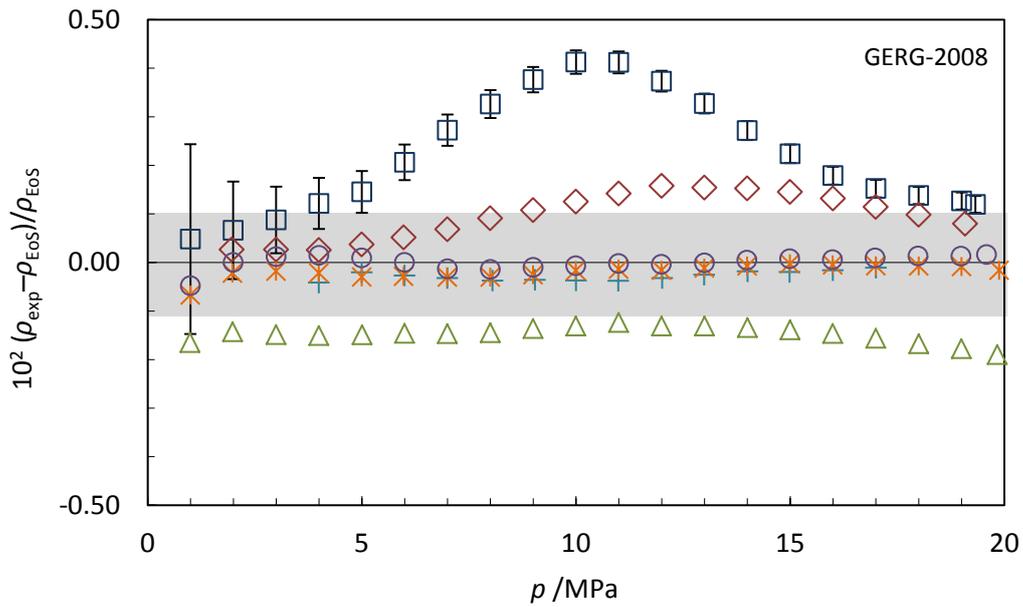


Figura 8.4. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla sintética de biogás ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado GERG-2008 ρ_{EoS} frente a la presión: \square 275 K; \diamond 300 K; \triangle 325 K; $+$ 350 K; $*$ 375 K; \circ 400 K. Las barras de error en la isoterma de 275 K indican la incertidumbre expandida ($k = 2$) de los datos experimentales y la franja sombreada corresponde a la incertidumbre de la ecuación de estado GERG-2008 (0.1 %) [5].

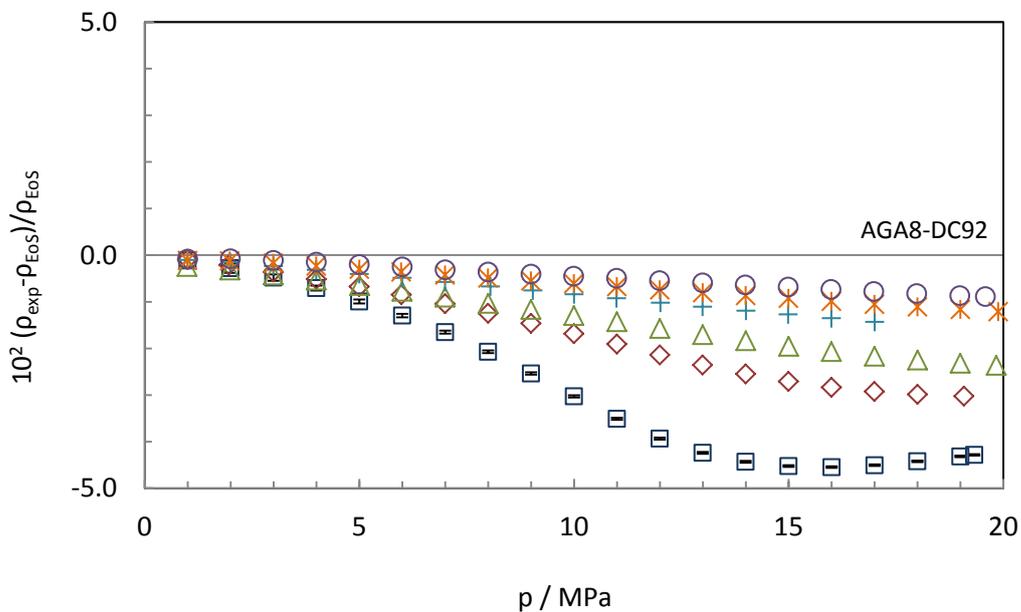


Figura 8.5. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla sintética de biogás ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado AGA8-DC92 ρ_{EoS} frente a la presión: \square 275 K; \diamond 300 K; \triangle 325 K; $+$ 350 K; $*$ 375 K; \circ 400 K.

Como puede observarse, la desviación relativa de los datos experimentales respecto a los calculados con la ecuación de estado GERG-2008 está dentro del rango ± 0.2 %. Únicamente el rango de presión de (6 a 15) MPa a la temperatura de 275 K está fuera de estos límites. La isoterma de 275 K muestra una cresta en la cual la mayor desviación entre la densidad experimental y la calculada con la ecuación GERG-2008 es de 0.41 %, y puede observarse a 10 MPa.

Los resultados también muestran que sólo las isotermas a (275 y 300) K tienen una desviación positiva respecto a la ecuación de estado GERG-2008. Los datos pertenecientes a las isotermas por encima de 300 K muestran desviaciones negativas. Sin embargo, éstas están muy cercanas al cero, independientemente de la presión. La isoterma de 325 K revela la mayor desviación negativa, aunque en ningún momento ésta es inferior a -0.2 %. La incertidumbre en densidad de la ecuación de estado GERG-2008 para mezclas en fase gaseosa es de 0.1 % en el rango de temperaturas de (250 a 450) K y presiones hasta de 35 MPa [5]. Esta incertidumbre estimada es válida para varios tipos de gas natural, incluidos gases ricos en nitrógeno, dióxido de carbono o con cantidades considerables de hidrocarburos pesados, monóxido de carbono y oxígeno. No obstante, para mezclas gaseosas con un contenido de dióxido de carbono superior al 0.14 en fracción molar se han identificado desviaciones sistemáticas superiores al 0.3 % en la estimación de la densidad con la ecuación de estado GERG-2008. El 60 % de los resultados obtenidos están dentro de la incertidumbre estimada para la GERG-2008 y solo presenta desviaciones mayores de 0.3 % a 275 K y presiones mayores de 10 MPa. Por lo tanto, el comportamiento registrado en las medidas está de acuerdo con la incertidumbre definida para la ecuación de estado GERG-2008.

En el caso de la ecuación de estado AGA8-DC92, la desviación de los datos de densidad experimental respecto a los estimados es mucho mayor que la obtenida al comparar los datos con la ecuación de estado GERG-2008, especialmente a altas presiones y bajas temperaturas. La máxima desviación registrada es de -4.5 % y fue registrada en la isoterma de 275 K a una presión de 16 MPa. La ecuación de estado AGA8-DC92 está diseñada para la estimación de propiedades termodinámicas de diferentes tipos de gas natural y mezclas con componentes similares. El rango de validez está limitado a mezclas en fase gaseosa a temperaturas entre (143 y 673) K y presiones hasta 280 MPa. No obstante, debido a los limitados datos experimentales utilizados para su desarrollo, la estimación de la incertidumbre para el cálculo de propiedades como la densidad sólo es factible a

temperaturas entre (250 y 350) K y presiones hasta 30 MPa. A temperaturas superiores a 290 K y presiones inferiores a 12 MPa la incertidumbre en densidad es del 0.1 %. Sin embargo, como se ha expuesto en el apartado 6.6, para gases con altas fracciones de nitrógeno, dióxido de carbono, etano o hidrocarburos pesados, se advierte de incertidumbres mayores [5]. La mezcla estudiada en este trabajo presenta un alto contenido en dióxido de carbono, por lo que, a la vista de las consideraciones anteriores sobre la ecuación de estado AGA8-DC92, las desviaciones a bajas temperaturas y altas presiones registradas están dentro de lo esperado, aunque quizá no de forma tan exagerada. Las desviaciones observadas para temperaturas mayores son considerablemente menores y todas ellas se reducen a presiones menores a 5 MPa, aunque en muy pocos puntos se han registrado desviaciones en torno al 0.1 %, la incertidumbre estimada para la ecuación a las condiciones de operación.

El análisis estadístico de los datos de desviación relativa obtenidos al comparar las densidades experimentales calculadas con las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA-DC92 está detallado en la Tabla 8.8; dónde *AAD* es la desviación media absoluta definida en la ecuación 3.22, *Bias* es la desviación media obtenida con la ecuación 3.23, *RMS* hace referencia a la media cuadrática definida en la ecuación 3.24 y *MaxD* representa la máxima desviación relativa de los datos registrados.

Tabla 8.8 Parámetros estadísticos de la desviación de los datos experimentales respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA-DC92.

Parámetro estadístico	GERG-2008	AGA-DC92
<i>AAD</i>	0.088	1.290
<i>Bias</i>	0.021	-1.290
<i>RMS</i>	0.129	1.761
<i>MaxD</i> /%	0.413	-4.546

Comparación con otros datos de la bibliografía

Respecto a los resultados de la desviación de los datos experimentales respecto a la ecuación de estado GERG-2008, un comportamiento cualitativamente similar puede observarse en los resultados obtenidos para las mezclas binarias $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ [8] y $\text{CH}_4 + \text{N}_2$

[9], medidas en trabajos anteriores del grupo de investigación con el mismo densímetro de flotador sencillo.

Los resultados de la mezcla binaria de metano y dióxido de carbono se representan en las Figuras 8.6 y 8.7 para una concentración de 20 y 40 mol-% de CO₂, respectivamente.

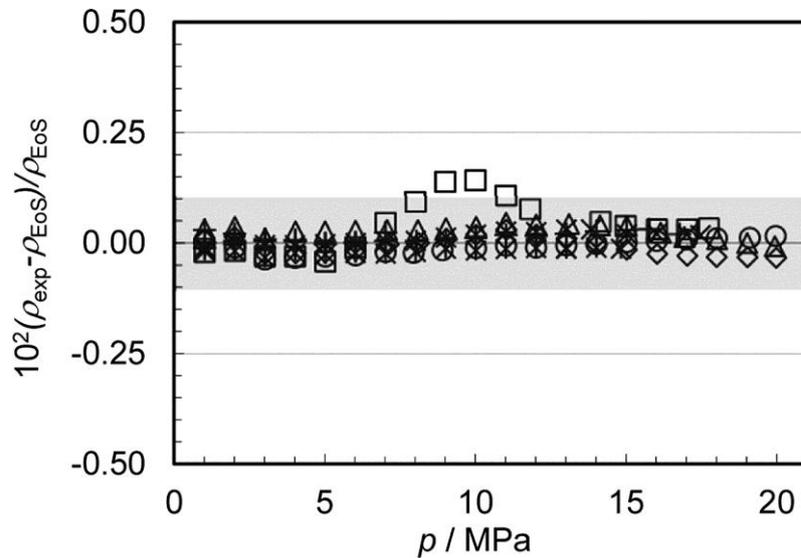


Figura 8.6. Porcentaje de la desviación entre la densidad experimental y la densidad calculada a través de la ecuación de estado GERG-2008 para la mezcla binaria (0.20 CO₂ + 0.80 CH₄) frente a la presión: □ 250 K; ◇ 275 K; △ 300 K; × 325; + 350 K; ○ 375 K; * 400 K [8].

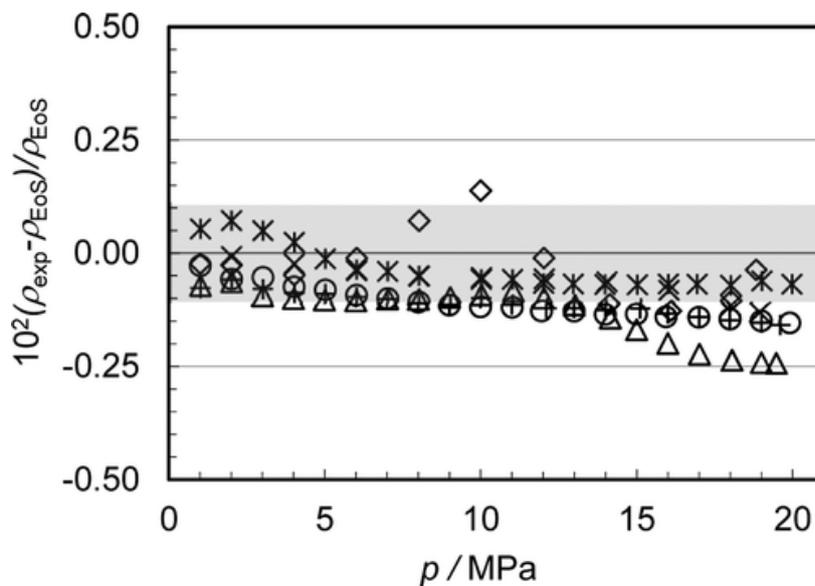


Figura 8.7. Porcentaje de la desviación entre la densidad experimental y la densidad calculada a través de la ecuación de estado GERG-2008 para la mezcla binaria (0.40 CO₂ + 0.60 CH₄) frente a la presión: ◇ 275 K; △ 300 K; × 325; + 350 K; ○ 375 K; * 400 K [8].

Como puede observarse, a las temperaturas más bajas registradas (250 K y 275 K, respectivamente) y en torno a 10 MPa la desviación relativa entre la densidad experimental y la calculada se incrementa notablemente, al igual que ocurre en el caso de la mezcla de biogás (35 mol-% CO₂).

Para la mezcla binaria de metano y nitrógeno (Figuras 8.8 y 8.9) el comportamiento es idéntico. En este caso las concentraciones de N₂ son de (10 y 20) mol-%. En las isotermas de temperatura más baja, 240 K y 250 K, se registra a 10 MPa la máxima desviación entre la densidad experimental y la calculada, en este caso con la ecuación de estado AGA8-DC92. Es el mismo comportamiento que el mostrado por la mezcla sintética de biogás (10 mol-% de N₂), salvo que respecto a la ecuación de estado GERG-2008.

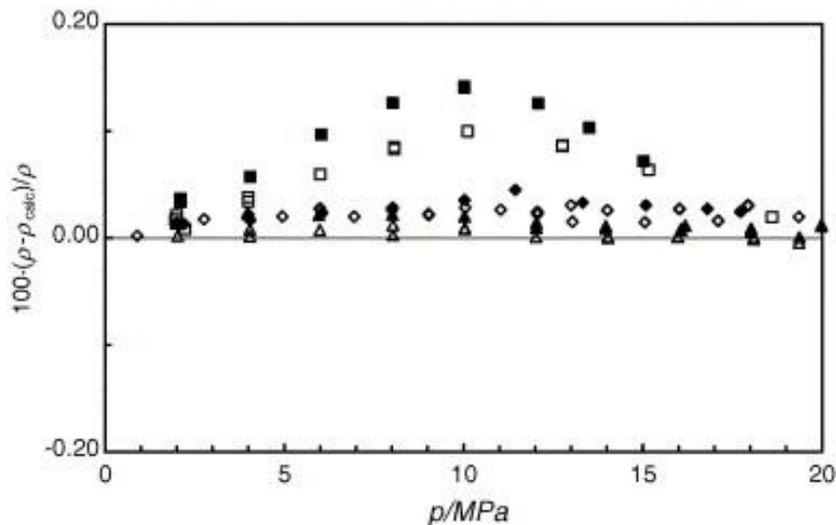


Figura 8.8. Desviación relativa entre la densidad experimental y la calculada con la ecuación de estado AGA8-DC92 para una mezcla gaseosa de (0.89984 CH₄ + 0.10016 N₂) en función de la presión a diversas temperaturas: ■ 240 K; □ 250 K; ◆ 275 K; ◇ 300 K; ▲ 350 K; and △ 400 K [9].

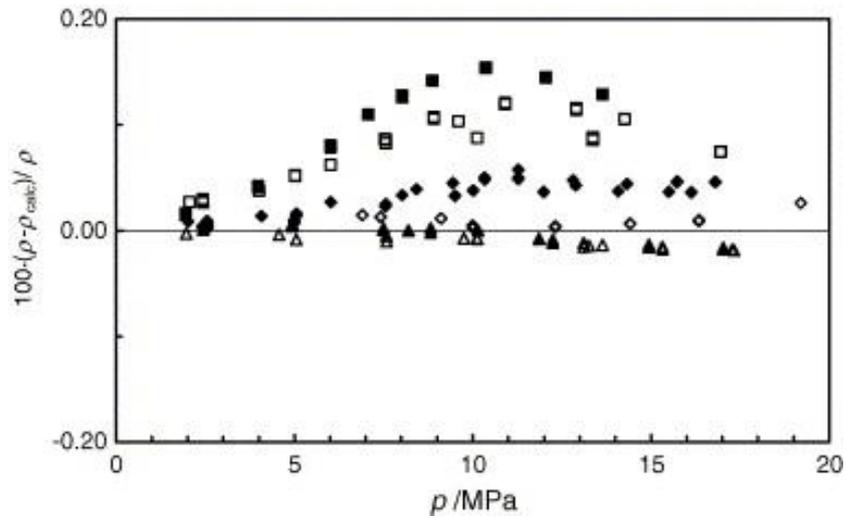


Figura 8.9. Desviación relativa entre la densidad experimental y la calculada con la ecuación de estado AGA8-DC92 para una mezcla gaseosa de $(0.79998 \text{ CH}_4 + 0.20002 \text{ N}_2)$ en función de la presión a diversas temperaturas: ■ 240 K; □ 250 K; ◆ 275 K; ◇ 300 K; ▲ 350 K; and △ 400 K [9].

8.8. TABLA DE RESULTADOS

Tabla 8.9. Datos (p , ρ , T) experimentales para la mezcla sintética de biogás, incertidumbre expandida ($k = 2$) en densidad (absoluta y relativa) $U(\rho_{exp})$, incertidumbre total expandida ($k = 2$) de las medidas según la incertidumbre de la composición (preparación gravimétrica $U_{T1}(\rho_{exp})$ y ajuste virial $U_{T2}(\rho_{exp})$) y desviaciones relativas de los datos experimentales respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92. T es la temperatura (ITS-90 [25]), p la presión, ρ_{exp} la densidad experimental y ρ_{EoS} la densidad calculada con la ecuación de estado.

T/K	p/MPa	$\rho_{exp}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$U(\rho_{exp})/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$U(\rho_{exp})/\%$	$U_{T1}(\rho_{exp})/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$U_{T2}(\rho_{exp})/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$10^2(\rho_{exp}-\rho_{EoS})/\rho_{EoS}$	
							GERG-2008	AGA8-DC92
275.007	19.324	360.865	0.032	0.009	0.258	0.448	0.115	-4.284
275.002	19.002	356.476	0.032	0.009	0.259	0.443	0.122	-4.317
275.000	17.998	341.807	0.031	0.009	0.259	0.427	0.131	-4.422
275.002	17.001	325.781	0.030	0.009	0.258	0.409	0.145	-4.506
275.001	16.000	308.168	0.029	0.009	0.255	0.389	0.168	-4.546
274.999	14.998	288.893	0.028	0.010	0.249	0.368	0.209	-4.524
275.007	13.998	267.942	0.027	0.010	0.239	0.345	0.251	-4.433
275.008	12.997	245.547	0.026	0.010	0.224	0.320	0.305	-4.241
275.009	11.997	222.071	0.024	0.011	0.205	0.294	0.353	-3.934
275.012	10.998	198.123	0.023	0.012	0.182	0.266	0.397	-3.510
275.012	9.999	174.283	0.022	0.012	0.159	0.238	0.405	-3.027
275.009	8.999	151.158	0.020	0.013	0.137	0.211	0.377	-2.539
275.008	7.999	129.186	0.019	0.015	0.117	0.184	0.331	-2.072
275.006	6.999	108.589	0.018	0.016	0.101	0.158	0.276	-1.650
275.004	5.998	89.433	0.017	0.019	0.088	0.135	0.212	-1.295
275.001	4.998	71.694	0.016	0.022	0.078	0.114	0.148	-0.993
275.004	3.996	55.230	0.015	0.027	0.069	0.095	0.121	-0.707
275.007	2.998	39.984	0.014	0.035	0.063	0.079	0.083	-0.480
275.008	1.995	25.730	0.013	0.051	0.027	0.041	0.062	-0.281
275.014	0.999	12.470	0.012	0.099	0.025	0.029	0.040	-0.113
299.976	19.086	289.280	0.028	0.010	0.194	0.363	0.052	-3.024
299.973	18.000	273.672	0.027	0.010	0.188	0.345	0.067	-2.988
299.972	16.998	258.475	0.026	0.010	0.180	0.327	0.083	-2.926
299.969	15.998	242.593	0.025	0.010	0.172	0.309	0.100	-2.836
299.969	14.998	226.084	0.024	0.011	0.162	0.290	0.117	-2.708
299.968	13.998	209.120	0.024	0.011	0.151	0.270	0.134	-2.546
299.969	12.997	191.822	0.023	0.012	0.139	0.250	0.142	-2.355
299.971	11.998	174.424	0.022	0.012	0.127	0.230	0.152	-2.142

299.971	10.998	157.097	0.021	0.013	0.116	0.209	0.157	-1.908
299.970	9.998	140.008	0.020	0.014	0.105	0.189	0.149	-1.685
299.968	8.998	123.323	0.019	0.015	0.095	0.169	0.132	-1.463
299.971	7.997	107.139	0.018	0.017	0.086	0.150	0.111	-1.247
299.969	6.998	91.571	0.017	0.018	0.078	0.132	0.096	-1.042
299.971	5.977	76.312	0.016	0.021	0.071	0.114	0.072	-0.850
299.969	4.997	62.315	0.015	0.024	0.065	0.098	0.051	-0.676
299.969	3.997	48.660	0.014	0.030	0.060	0.083	0.035	-0.513
299.968	2.997	35.626	0.014	0.038	0.056	0.070	0.022	-0.360
299.971	1.963	22.782	0.013	0.057	0.027	0.038	0.022	-0.211
299.967	0.997	11.312	0.012	0.108	0.025	0.028	0.027	-0.087
324.982	19.836	251.082	0.026	0.010	0.149	0.315	-0.202	-2.364
324.984	18.999	240.804	0.025	0.011	0.144	0.303	-0.189	-2.317
324.982	18.004	228.234	0.025	0.011	0.138	0.289	-0.182	-2.250
324.981	17.000	215.189	0.024	0.011	0.131	0.273	-0.167	-2.167
324.980	15.996	201.844	0.023	0.011	0.124	0.258	-0.161	-2.067
324.983	14.999	188.339	0.022	0.012	0.117	0.242	-0.149	-1.956
324.981	14.003	174.683	0.022	0.012	0.110	0.226	-0.141	-1.836
324.980	13.000	160.847	0.021	0.013	0.103	0.209	-0.138	-1.706
324.980	11.999	147.023	0.020	0.014	0.096	0.193	-0.134	-1.572
324.980	10.997	133.261	0.019	0.014	0.089	0.177	-0.127	-1.427
324.981	9.997	119.644	0.018	0.015	0.082	0.161	-0.130	-1.295
324.982	8.999	106.264	0.018	0.017	0.076	0.145	-0.128	-1.162
324.980	8.000	93.115	0.017	0.018	0.071	0.130	-0.139	-1.034
324.980	6.998	80.238	0.016	0.020	0.066	0.115	-0.142	-0.902
324.983	5.997	67.692	0.015	0.023	0.062	0.101	-0.143	-0.772
324.985	5.007	55.631	0.015	0.027	0.058	0.087	-0.147	-0.651
324.986	3.998	43.686	0.014	0.032	0.054	0.075	-0.153	-0.536
324.986	2.997	32.221	0.013	0.042	0.051	0.064	-0.152	-0.424
324.987	1.983	20.959	0.013	0.061	0.026	0.036	-0.148	-0.317
324.986	0.989	10.281	0.012	0.119	0.025	0.028	-0.165	-0.246
349.970	17.004	187.005	0.022	0.012	0.104	0.238	-0.024	-1.431
349.970	15.997	175.555	0.022	0.012	0.099	0.224	-0.020	-1.352
349.968	14.988	163.964	0.021	0.013	0.094	0.211	-0.016	-1.270
349.970	14.007	152.587	0.020	0.013	0.089	0.197	-0.015	-1.191
349.969	12.996	140.818	0.020	0.014	0.084	0.183	-0.023	-1.107
349.969	12.014	129.390	0.019	0.015	0.079	0.170	-0.023	-1.020
349.969	10.991	117.515	0.018	0.016	0.074	0.156	-0.013	-0.924

349.971	10.002	106.099	0.018	0.017	0.070	0.142	-0.020	-0.839
349.970	9.044	95.137	0.017	0.018	0.066	0.130	-0.027	-0.757
349.969	8.054	83.936	0.016	0.020	0.062	0.117	-0.033	-0.671
349.969	6.997	72.151	0.016	0.022	0.059	0.103	-0.033	-0.575
349.969	5.997	61.194	0.015	0.025	0.055	0.091	-0.034	-0.486
349.969	4.999	50.445	0.014	0.029	0.052	0.080	-0.038	-0.402
349.970	3.998	39.894	0.014	0.035	0.050	0.069	-0.035	-0.315
349.970	2.998	29.569	0.013	0.045	0.047	0.059	-0.034	-0.232
349.969	1.992	19.417	0.013	0.065	0.045	0.035	-0.031	-0.153
349.972	0.997	9.601	0.012	0.127	0.043	0.027	-0.042	-0.100
374.957	19.882	194.414	0.023	0.012	0.099	0.245	-0.034	-1.214
374.954	19.001	185.997	0.022	0.012	0.083	0.235	-0.023	-1.163
374.957	18.002	176.300	0.022	0.012	0.079	0.224	-0.023	-1.110
374.956	17.002	166.458	0.021	0.013	0.088	0.212	-0.019	-1.053
374.955	15.996	156.468	0.021	0.013	0.084	0.200	-0.014	-0.991
374.956	14.997	146.445	0.020	0.014	0.080	0.188	-0.010	-0.926
374.956	13.998	136.360	0.019	0.014	0.076	0.176	-0.015	-0.866
374.958	12.998	126.219	0.019	0.015	0.072	0.164	-0.017	-0.805
374.956	11.998	116.060	0.018	0.016	0.069	0.152	-0.017	-0.742
374.953	10.998	105.923	0.018	0.017	0.065	0.141	-0.007	-0.673
374.956	9.998	95.796	0.017	0.018	0.062	0.129	-0.011	-0.609
374.957	8.999	85.730	0.016	0.019	0.059	0.117	-0.020	-0.552
374.957	7.998	75.725	0.016	0.021	0.056	0.106	-0.025	-0.490
374.957	6.998	65.812	0.015	0.023	0.054	0.095	-0.026	-0.426
374.956	5.976	55.783	0.015	0.026	0.051	0.083	-0.027	-0.360
374.957	5.000	46.329	0.014	0.031	0.049	0.073	-0.030	-0.302
374.957	3.998	36.750	0.014	0.037	0.046	0.064	-0.024	-0.234
374.956	2.998	27.330	0.013	0.048	0.044	0.055	-0.026	-0.173
374.956	1.981	17.903	0.013	0.070	0.042	0.033	-0.028	-0.123
374.957	0.997	8.929	0.012	0.136	0.041	0.027	-0.072	-0.116
400.017	19.583	173.337	0.021	0.012	0.085	0.219	-0.002	-0.888
400.015	18.986	168.193	0.021	0.013	0.072	0.213	-0.004	-0.866
400.015	17.983	159.462	0.021	0.013	0.068	0.203	0.001	-0.821
400.016	16.984	150.669	0.020	0.013	0.077	0.192	-0.001	-0.778
400.015	15.987	141.817	0.020	0.014	0.074	0.182	-0.002	-0.734
400.017	14.989	132.885	0.019	0.014	0.071	0.171	0.004	-0.683
400.017	13.988	123.875	0.019	0.015	0.068	0.161	0.004	-0.636
400.018	12.996	114.906	0.018	0.016	0.065	0.150	-0.003	-0.592

400.017	11.991	105.789	0.018	0.017	0.062	0.139	-0.001	-0.544
400.017	10.992	96.729	0.017	0.018	0.059	0.129	0.004	-0.492
400.017	9.992	87.655	0.017	0.019	0.057	0.118	0.000	-0.448
400.017	8.998	78.654	0.016	0.020	0.054	0.108	-0.004	-0.403
400.018	7.999	69.635	0.016	0.022	0.052	0.098	-0.009	-0.359
400.018	6.997	60.644	0.015	0.025	0.050	0.087	-0.010	-0.310
400.018	5.997	51.732	0.015	0.028	0.048	0.078	0.002	-0.251
400.018	4.997	42.892	0.014	0.033	0.046	0.068	0.007	-0.197
400.018	3.997	34.120	0.014	0.040	0.044	0.060	0.012	-0.148
400.017	2.997	25.434	0.013	0.051	0.042	0.052	0.004	-0.108
400.019	1.997	16.842	0.013	0.075	0.040	0.033	-0.006	-0.079
400.019	0.997	8.351	0.012	0.145	0.039	0.026	-0.056	-0.089

8.8. REFERENCIAS

- [1] "DIRECTIVE 2009/28/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC." [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32009L0028>. [Accessed: 04-Mar-2015].
- [2] P. Patil, S. Ejaz, M. Atilhan, D. Cristancho, J. C. Holste, and K. R. Hall, "Accurate density measurements for a 91% methane natural gas-like mixture," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 39, no. 8, pp. 1157–1163, Aug. 2007.
- [3] M. O. McLinden, "P- ρ - T behavior of four lean synthetic natural-gas-like mixtures from 250 K to 450 K with pressures to 37 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 3, pp. 606–613, 2011.
- [4] N. Itoh, H. Nomura, M. Sato, and T. Sato, "Efficient hydrogen production process from biogas using a palladium membrane reactor," in *ACS National Meeting Book of Abstracts*, 2011.
- [5] O. Kunz and W. Wagner, "The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004," *J. Chem. Eng. Data*, 2012.
- [6] "ISO/DIS 20765-2 - Natural gas -- Calculation of thermodynamic properties -- Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense fluid) for extended ranges of application." [Online]. Available: http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=59222&commid=54448. [Accessed: 03-Mar-2014].
- [7] "ISO 6143 - Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures. International Organisation for Standardization, Geneva." 2001.
- [8] M. E. Mondéjar, T. E. Fernández-Vicente, F. Haloua, and C. R. Chamorro, "Experimental Determination of (p , ρ , T) Data for Three Mixtures of Carbon Dioxide with Methane for the Thermodynamic Characterization of Nonconventional Energy Gases," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 9, pp. 2581–2588, Sep. 2012.
- [9] C. R. Chamorro, J. J. Segovia, M. C. Martín, M. A. Villamañán, J. F. Estela-Uribe, and J. P. M. Trusler, "Measurement of the (pressure, density, temperature) relation of two (methane+nitrogen) gas mixtures at temperatures between 240 and 400K and pressures up to 20MPa using an accurate single-sinker densimeter," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, no. 7, pp. 916–922, Jul. 2006.
- [10] M. E. Mondéjar, M. C. Martín, R. Span, and C. R. Chamorro, "New (p , ρ , T) data for carbon dioxide – Nitrogen mixtures from (250 to 400) K at pressures up to 20 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, no. 12, pp. 1950–1953, 2011.
- [11] M. E. Mondéjar, R. M. Villamañán, R. Span, and C. R. Chamorro, "Accurate (p , ρ , T) data for two new (carbon dioxide nitrogen) mixtures from (250 to 400) K at pressures up to 20MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 48, pp. 254–269, 2012.

- [12] M. E. Mondéjar, M. A. Villamañán, R. Span, and C. R. Chamorro, “(p, ρ , T) behavior of two mixtures of carbon monoxide with nitrogen in the temperature range from (250 to 400) K and pressures up to 20 MPa,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 10, pp. 3933–3939, 2011.
- [13] J. F. Estela-Urbe, J. P. M. Trusler, C. R. Chamorro, J. J. Segovia, M. C. Martín, and M. A. Villamañán, “Speeds of sound in $\{(1-x)\text{CH}_4+x\text{N}_2\}$ with $x=(0.10001, 0.19999, \text{ and } 0.5422)$ at temperatures between 170K and 400K and pressures up to 30MPa,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, no. 7, pp. 929–937, Jul. 2006.
- [14] “JRP Summary Report for ENG54 Biogas ‘Metrology for biogas.’” [Online]. Available: http://www.euramet.org/fileadmin/docs/EMRP/JRP/JRP_Summaries_2013/Energy_JRPs/ENG54_Publishable_JRP_Summary.pdf. [Accessed: 05-May-2014].
- [15] “Lemmon, E.W., Huber, M.L., McLinden, M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2013.” .
- [16] K. E. Starling and J. L. Savidge, “Compressibility factors of natural gas and other related hydrocarbon gases - AGA Transmission Measurement Committee Report 8,” 1992.
- [17] F. Bitter, “The Magnetic Susceptibilities of Several Organic Gases,” *Phys. Rev.*, vol. 33, no. 3, pp. 389–397, Mar. 1929.
- [18] M. Richter and R. Kleinrahm, “Influence of adsorption and desorption on accurate density measurements of gas mixtures,” *J. Chem. Thermodyn.*, Mar. 2014.
- [19] W. Wagner, K. Brachthäuser, R. Kleinrahm, and H. W. Lösch, “A new, accurate single-sinker densitometer for temperatures from 233 to 523 K at pressures up to 30 MPa,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 16, no. 2, pp. 399–411, 1995.
- [20] J. Klimeck, R. Kleinrahm, and W. Wagner, “Measurements of the (p, ρ , T) relation of methane and carbon dioxide in the temperature range 240 K to 520 K at pressures up to 30 MPa using a new accurate single-sinker densimeter,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 33, no. 3, pp. 251–267, 2001.
- [21] J. T. R. Watson and National Engineering Laboratory-FPT Division, “‘A generalised fitting package for the least squares analysis of data’.” East Kilbride, Glasgow G75 0QU, Scotland., 1991.
- [22] I. E. C. BIPM IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML, “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement,” *Guid. to Expr. Uncertain. Meas.*, 1995.
- [23] M. E. Wieser, N. Holden, T. B. Coplen, J. K. Böhlke, M. Berglund, W. A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, R. D. Loss, J. Meija, T. Hirata, T. Prohaska, R. Schoenberg, G. O’Connor, T. Walczyk, S. Yoneda, and X.-K. Zhu, “Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, no. 5, pp. 1047–1078, Jan. 2013.

- [24] M. Richter and M. O. McLinden, "Vapor-Phase (p , ρ , T , x) Behavior and Virial Coefficients for the (Methane + Propane) System," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 12, pp. 4151–4164, Dec. 2014.
- [25] C. A. S. R L Rusby and R P Hudson and M Durieux and J F Schooley and P P M Steur and, "Thermodynamic Basis of the ITS-90," *Metrologia*, vol. 28, no. 1, p. 9, 1991.
- [26] 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 1000 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20(6):1061-1151, 1991.
- [27] 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," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25(6):1509-1596, 1996.
- [28] Span, R., Lemmon, E.W., Jacobsen, R.T, Wagner, W., and Yokozeki, A. "A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 29(6):1361-1433, 2000.
- [29] Lemmon, E.W. and Span, R., "Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids," *J. Chem. Eng. Data*, 51:785-850, 2006.

CAPÍTULO 9

Conclusiones y líneas de investigación futuras

9.1. Contribución científica de la tesis.....	249
9.2. Líneas de investigación futuras.....	253

9.1. CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA DE LA TESIS

Los resultados obtenidos en esta tesis doctoral a partir de la caracterización termodinámica de mezclas gaseosas relacionadas con combustibles gaseosos alternativos, como el biogás o gases no-convencionales, contribuyen al conocimiento de las propiedades termodinámicas de este tipo de fluidos y a su futura y completa introducción en el mix energético global. El trabajo ha contado con el apoyo de dos proyectos de investigación de ámbito nacional y dos proyectos internacionales.

- *Gases energéticos: biogás y gas natural enriquecido con hidrógeno* (ENE2013-47812-R). Financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España.
- *Biogás renovable y procesos de captura del CO₂ de combustión asociados como base a la sostenibilidad energética ambiental: Investigación termodinámica experimental* (VA391A12-1). Financiado por la Consejería de Educación de la Junta de Castilla y León.
- *Characterization of non-conventional energy gases* (EMRP ENG01). Financiado por la Asociación Europea de Institutos Nacionales de Metrología (EURAMET) y la UE.
- *Metrology for Biogas* (JRP ENG54). Financiado por la Asociación Europea de Institutos Nacionales de Metrología (EURAMET) y la UE.

A continuación se detallan las principales contribuciones científicas de este trabajo.

Análisis de alternativas a los combustibles fósiles tradicionales

Tras presentar la situación actual de producción y consumo de gas natural y las alternativas existentes para disminuir la actual dependencia energética de los combustibles fósiles tradicionales, se han analizado las necesidades técnicas para la introducción de combustibles gaseosos alternativos y el papel de la termodinámica en este reto.

La generación y aprovechamiento de biometano es una de las alternativas más prometedoras, sin embargo, para su completa introducción es necesario superar ciertas barreras políticas y técnicas. En este último ámbito, se hace necesaria la adaptación de ciertas tecnologías y modelos matemáticos desarrollados inicialmente para el gas natural, como las ecuaciones de estado.

Revisión de las tecnologías existentes para la determinación experimental de la densidad de gases en amplios rangos de presión y temperatura

La densidad es una de las propiedades más importantes para el desarrollo de ecuaciones de estado de referencia. Por ello, se han revisado brevemente las tecnologías existentes para su determinación, identificando las más adecuadas para la obtención de datos termodinámicos de alta precisión en amplios rangos de presión y temperatura con una incertidumbre total en densidad aceptable para el desarrollo de nuevas ecuaciones de estado, así como para la evaluación de las ya existentes.

El densímetro de flotador con sistema acoplamiento magnético, de uno o dos flotadores, continúa siendo la técnica que proporciona los resultados de mayor precisión en amplios rangos de presión y temperatura.

Puesta a punto y mejora del densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento de suspensión magnética

Utilizando nitrógeno como fluido de referencia, se ha realizado la puesta a punto y se ha validado el funcionamiento del densímetro de flotador sencillo con sistema de acoplamiento magnético del laboratorio del grupo TERMOCAL de la UVA. Además, se han identificado y ejecutado mejoras en el equipo relacionadas con la estabilidad de la temperatura y la presión en el interior de la celda de medida. Así, se ha instalado en el laboratorio un nuevo sistema de climatización, el cual mejora la estabilidad de los transductores de presión, y un nuevo baño termostático que permite realizar medidas de densidad en un rango más amplio de temperaturas con mayor estabilidad. Por último, se han realizado mejoras en las plantillas de Microsoft Excel[®] empleadas en el tratamiento de los datos experimentales, pudiéndose obtener de forma automática y sencilla los valores de desviación relativa de la densidad respecto a las ecuaciones de estado de referencia, la incertidumbre asociada a las medidas, representaciones gráficas de los datos, coeficientes del virial, etc. Todo ello en un formato adecuado para su presentación.

Estimación de la incertidumbre de las medidas de densidad

Se ha realizado un exhaustivo análisis de las incertidumbres de las magnitudes asociadas a la determinación de la densidad: temperatura, presión, densidad y composición de la

mezcla. Posteriormente, se ha estimado la incertidumbre total expandida de las medidas a través de dos métodos diferenciados. El primero de ellos tiene en cuenta únicamente la incertidumbre de la composición derivada de la preparación de la mezcla por el método gravimétrico. El segundo método pretende incluir además la posible variación de la composición en el interior de la celda de medida debido a efectos impredecibles. Esta variación en la composición se relaciona con el valor de la masa molecular de la mezcla en el interior de la celda de medida estimado mediante el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de estado del virial. El cálculo de la incertidumbre total teniendo en cuenta la variación de la composición en el interior de la celda es apropiado si se tienen dudas sobre la estratificación u homogeneización de la mezcla o se sospecha que pueda producirse la adsorción de alguno de los componentes de la mezcla en el interior de la celda de medida.

Los resultados obtenidos muestran unos valores de incertidumbre total calculados con ambos métodos muy similares, con lo que se puede concluir que la variación de la composición de la mezcla en el interior de la celda de medida puede ser despreciada. Además, los resultados obtenidos en la masa molecular de la mezcla mediante el ajuste de la ecuación del virial son compatibles con los valores calculados a partir de la composición gravimétrica.

Caracterización termodinámica de mezclas binarias de metano (CH₄) y helio (He) de distinta composición

Dentro de las consideraciones para mejorar la ecuación de estado GERG-2008 está el desarrollo de funciones residuales generalizadas para diferentes mezclas binarias, entre las que se incluyen mezclas binarias que contengan helio. Considerando el continuo incremento en la demanda de helio y la falta de datos experimentales de mezclas que contengan helio se ha abordado la caracterización termodinámica de mezclas binarias de metano y helio de distinta composición. La tesis aporta 522 datos (p , ρ , T) experimentales de alta precisión de tres mezclas binarias de (CH₄ + He) con (5, 10 y 50 mol-% He), a nueve temperaturas distintas entre (240 y 400) K y hasta 20 MPa de presión, así como una estimación de los coeficientes de interacción viriales de segundo B_{12} y tercer orden C_{112} y C_{122} . Estos resultados son útiles para la mejora en el futuro de la ecuación de estado GERG-2008.

Caracterización termodinámica de una mezcla sintética de CMM (*coal mine methane*)

En el marco de los objetivos del proyecto europeo “*Characterization of non-conventional energy gases*” se ha llevado a cabo la caracterización termodinámica de una mezcla sintética multicomponente de un gas no-convencional tipo CMM (*coal mine methane*) con diez componentes y una concentración de metano del 64 mol-%. La mezcla fue preparada en el Instituto Federal para la Investigación de Materiales y Ensayos (BAM) en Berlín, Alemania. En esta tesis se presentan 90 datos de densidad determinados experimentalmente para la mezcla de CMM en un rango de temperatura de (250 a 400) K y presiones hasta 15 MPa, junto con una estimación de los coeficientes viriales de la mezcla de segundo y tercer orden.

Caracterización termodinámica de una mezcla sintética de biogás

Dentro de los objetivos de la primera fase del proyecto europeo “*Metrology for Biogas*” se ha realizado la caracterización termodinámica de una mezcla sintética de cuatro componentes simulando un tipo de biogás con una concentración de 50 mol-% de metano. La mezcla fue elaborada por el Centro Español de Metrología (CEM) en Madrid. En la tesis se recopilan 116 datos (p , ρ , T) en el rango de temperatura de (275 a 400) K y presiones hasta 20 MPa, junto con la estimación de los coeficientes viriales de la mezcla de segundo y tercer orden.

Evaluación de las ecuaciones de estado de referencia del gas natural para representar el comportamiento experimental registrado en las mezclas estudiadas

Las ecuaciones de estado de referencia para el gas natural son la GERG-2008 y, previamente, la AGA8-DC92. Los datos experimentales de densidad obtenidos en las mezclas estudiadas han sido comparados con los valores estimados a través de ambas ecuaciones de estado en las mismas condiciones de presión y temperatura.

Respecto a las mezclas de ($\text{CH}_4 + \text{He}$), las desviaciones relativas de los datos experimentales respecto a los valores calculados mediante la ecuación GERG-2008 son elevadas, especialmente a bajas temperaturas (240, 250 y 260 K) y presiones por encima de 10 MPa.

Estas desviaciones pueden llegar a ser superiores al 6 % para la mezcla con 50 mol-% He a presiones superiores a 16 MPa para 240 K, 18 MPa para 250 K y 19 MPa para 260 K. Esto puede deberse a que los componentes de la mezcla presentan una gran diferencia en el valor de sus temperaturas críticas. Por otra parte, las composiciones de las mezclas estudiadas están considerablemente alejadas de la proporción en que estos elementos se encuentran en el gas natural de cualquier procedencia, lo cual queda fuera del rango de aplicación para el cual está diseñada la ecuación de estado GERG-2008.

En las mezclas sintéticas de CMM y biogás, las desviaciones respecto de la GERG-2008 fueron menores del 0.2 % para temperaturas mayores a 275 K. En los datos registrados a menores temperaturas y presiones por encima de 10 MPa se observan mayores desviaciones (hasta del 0.55 % para el CMM y 0.41 % para el biogás), debidas probablemente al alto contenido en dióxido de carbono de las mezclas.

La identificación y cuantificación de estas desviaciones contribuirá al desarrollo de versiones mejoradas de las ecuaciones de estado orientadas a la estimación de las propiedades termodinámicas de los combustibles alternativos y mezclas de éstos con gas natural.

9.2. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS

Como continuación a este trabajo se proponen algunas líneas de investigación futuras dirigidas a incrementar el conocimiento termodinámico de los combustibles gaseosos alternativos y favorecer así su introducción en las redes de distribución existentes. Así mismo, se proponen algunas mejoras para el equipo utilizado orientadas a incrementar la precisión y fiabilidad de los datos de densidad obtenidos.

Caracterización termodinámica de nuevas mezclas binarias para el desarrollo de ecuaciones de estado

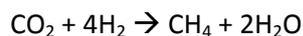
Tal y como se ha descrito en el capítulo 2.4, el modelo de mezcla de la ecuación de estado GERG-2008 se basa en el desarrollo de correlaciones que simulan el comportamiento residual de combinaciones binarias de los 21 componentes considerados en la ecuación. Debido a la falta de datos termodinámicos de alta precisión, la mayoría de los sistemas binarios fueron modelizados mediante funciones de ajuste reducidas para la densidad y la

temperatura. Sólo 15 de las 210 mezclas consideradas disponen de funciones residuales específicas o generalizadas. Así pues, existen determinadas mezclas, identificadas en el propio trabajo en el que se presenta la ecuación, cuya caracterización termodinámica resulta de especial interés para la mejora de la ecuación GERG-2008 a través del desarrollo de nuevas funciones residuales específicas o generalizadas.

- Mezclas binarias de los componentes del aire: $N_2 + O_2$, $N_2 + Ar$, $O_2 + Ar$...
- Mezclas binarias de dióxido de carbono con otros hidrocarburos.
- Mezclas binarias de hidrocarburos pesados (de *n*-pentano a *n*-decano).
- Mezclas binarias con hidrógeno.
- Mezclas binarias de agua con nitrógeno, argón y dióxido de carbono.
- Otras mezclas binarias que contengan helio: $N_2 + He$, $CO_2 + He$, $Ar + He$...

Caracterización termodinámica de mezclas presentes en la producción de biometano a partir de gas de síntesis (bioSNG)

El biogás sintético (bioSNG) es esencialmente metano (95 mol-%) generado a través de la reacción de metanación a partir de gas de síntesis del proceso de gasificación de biomasa. Es una forma de generación de biometano aún en fase de desarrollo, pero es sin lugar a dudas una alternativa sostenible a los combustibles fósiles tradicionales. La producción de metano se produce principalmente mediante dos reacciones:



La caracterización termodinámica de las mezclas binarias involucradas en el proceso de generación de bioSNG ($CO + H_2$; $CO_2 + H_2$ y $CH_4 + H_2O$) proporcionará datos de interés para favorecer el escalado y la implantación futura de esta tecnología a través de una mejor estimación de las propiedades termodinámicas de las mezclas presentes. Además, el estudio de estas mezclas binarias coincide con algunas de las reclamadas por la ecuación de estado GERG-2008.

Obtención de datos termodinámicos cercanos a las curvas de saturación

Con el nuevo utractermostato de circulación instalado en el laboratorio se ha incrementado el rango de operación del densímetro a bajas temperaturas, pudiéndose actualmente obtener datos (p, ρ, T) experimentales en un rango de temperaturas de (240 a 400) K. Esta modificación tiene gran aplicación, puesto que en algunas mezclas permitirá realizar medidas de la densidad en puntos más cercanos a la curva de saturación, lo cual es interesante para el desarrollo de las ecuaciones de estado. Además, como se ha comentado en los capítulos 6, 7 y 8, los fenómenos de adsorción en las paredes de la celda de medida y el flotador son más intensos en las proximidades a la curva de saturación. Podría ser de interés, por tanto, la realización de estudios de adsorción en esta región.

Así mismo, debe tenerse en cuenta que al disminuir la temperatura de operación se incrementa la posibilidad de que alguno de los componentes de las mezclas estudiadas pueda condensar, por lo que habría que tomar ciertas precauciones para evitarlo.

Mejoras en el aislamiento térmico de los componentes del densímetro

Los cambios en la temperatura ambiental del laboratorio influyen directamente en la lectura de los transductores de presión utilizados y en el rendimiento del baño termostático. En el periodo de ejecución de esta tesis se ha instalado un nuevo sistema de climatización que permite controlar permanentemente la temperatura del laboratorio con una estabilidad adecuada, sin embargo aún pueden abordarse mejoras en este aspecto.

En el caso de la lectura de la presión, la solución ideal sería el aislamiento térmico e incluso la termostatización de los dos transductores de presión empleados, para el rango de (2 - 20) MPa y (0 - 2) MPa, de forma que la temperatura del laboratorio no interfiera en la lectura de la presión en el interior de la celda. Así mismo, también podría abordarse el aislamiento de las conducciones del fluido de medida e incluso una mejora del aislamiento existente en las conducciones del fluido termostático. Todo ello conllevaría previsiblemente una reorganización espacial de los equipos y las conducciones.

Estimación y corrección del error de transmisión de fuerza (FTE) inducido por el fluido

El FTE inducido por el comportamiento magnético del fluido depende de: la susceptibilidad magnética del fluido χ_f , la diferencia de densidad entre el flotador y el fluido ($\rho_s - \rho_f$) y la constante específica del aparato \mathcal{E}_ρ . En principio, solo los fluidos con un marcado comportamiento diamagnético o paramagnético, como el agua y el oxígeno, respectivamente, contribuyen significativamente a la desviación del registro del peso del flotador en la balanza a través del sistema de acoplamiento magnético, sin embargo sería positivo realizar estudios relacionados con este efecto, al menos para los componentes típicamente presentes en los combustibles alternativos (hidrocarburos ligeros, dióxido de carbono, oxígeno o agua).

Preparación de mezclas gaseosas en el propio laboratorio

La implantación de los equipos necesarios para abordar la preparación de mezclas por el método gravimétrico en el propio laboratorio de TERMOCAL, así como la formación necesaria para el personal implicado, supondría una considerable inversión inicial. Sin embargo, dotaría al laboratorio de una mayor capacidad en la elección de las mezclas a estudiar, disminuyendo la dependencia de laboratorios externos. Además, se cuenta con otros equipos de medición, como el resonador esférico, que también podrían beneficiarse de este servicio.

Actualización del programa de adquisición de datos

El actual sistema de adquisición de datos descrito en el capítulo 3.5 permite prácticamente la completa automatización del proceso. Sin embargo, con relativa frecuencia se producen fallos aleatorios no identificados que dificultan la exportación de los datos experimentales y en ocasiones requieren incluso el reinicio manual del proceso. La identificación y reparación de estos fallos supondría una innegable mejora e incluso podría permitir la creación e implementación de una nueva herramienta informática que integrara el proceso de adquisición de datos con el tratamiento de los mismos, de forma que la información más relevante derivada de los datos experimentales pudiera obtenerse de forma automática tras la finalización de las medidas.

APÉNDICE

A.1. Lista de tablas	259
A.2. Lista de figuras	265
A.3. Publicaciones relacionadas con la tesis	271

A.1. LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Demanda de gas natural por región (10^{12} m^3) [1]..... 3

Tabla 2.1. Porcentaje de importaciones por combustible en la UE-28 en el periodo (1995 – 2012) [2]..... 17

Tabla 2.2. Estimación de las reservas técnicamente recuperables de gases convencionales y no-convencionales (10^{12} m^3) [3]..... 20

Tabla 2.3. Concentraciones típicas de CBM y flujos [4]..... 21

Tabla 2.4. Componentes y rangos de composición típicos del biogás [5] 25

Tabla 2.5. Lista de los 21 componentes principales y secundarios del gas natural y sus ecuaciones de estado utilizadas para la ecuación de estado GERG-2008 [6] 36

Tabla 2.6. Lista de las mezclas binarias para las que se desarrollaron funciones residuales específicas o generalizadas [6]..... 38

Tabla 3.1. Relación de densímetros de flotador sencillo empleados en investigación..... 59

Tabla 3.2. Especificaciones técnicas de la microbalanza Mettler Toledo AT261 DeltaRange 63

Tabla 3.3. Especificaciones técnicas de la microbalanza Mettler Toledo AT261 DeltaRange 65

Tabla 3.4. Datos de la calibración del flotador de silicio 85

Tabla 3.5. Parámetros de la ecuación 3.17..... 86

Tabla 3.6. Valores medios de las constantes elásticas de segundo orden para el silicio 87

Tabla 3.7. Parámetros estadísticos de la desviación de los datos experimentales de las medidas con nitrógeno respecto a la ecuación de estado de referencia del nitrógeno [7] 94

Tabla 3.8. Desviación típica de la temperatura media en el interior de la celda de medida. 96

Tabla 4.1. Incertidumbre de calibración y su deriva para las sondas PRT-25 Minco 108

Tabla 4.2. Análisis de la incertidumbre de medida de la temperatura 108

Tabla 4.3. Análisis de la incertidumbre de medida de la presión del transductor de (2 - 20) MPa 109

Tabla 4.4. Análisis de la incertidumbre de medida de la presión del transductor de (0 - 2) MPa	110
Tabla 4.5. Análisis de la incertidumbre de medida de la balanza para la celda de medida llena de gas.....	111
Tabla 4.6. Análisis de la incertidumbre de medida de la balanza para la celda de medida evacuada	111
Tabla 4.7. Análisis de la incertidumbre de la densidad del fluido	113
Tabla 5.1. Relación de mezclas estudiadas preparadas por el método gravimétrico	129
Tabla 6.1. Composición de las mezclas de (CH ₄ + He) estudiadas	140
Tabla 6.2. Pureza, proveedor, masa molecular y parámetros críticos de los componentes individuales de las mezclas de (CH ₄ + He) estudiadas.....	140
Tabla 6.3. Parámetros críticos y masa molecular de las mezclas binarias de (CH ₄ + He) estudiadas	141
Tabla 6.4. Resultados del análisis GC de las mezclas binarias de (CH ₄ + He) y composición gravimétrica de la mezcla de validación	142
Tabla 6.5. Resultado del ajuste de los datos experimentales de la mezcla (0.95 CH ₄ + 0.05 He) a la ecuación del virial (M_{virial} , B, C), con sus correspondientes incertidumbres expandidas, y valores de los coeficientes del virial obtenidos con la ecuación de estado GERG-2008	146
Tabla 6.6. Resultado del ajuste de los datos experimentales de la mezcla (0.90 CH ₄ + 0.10 He) a la ecuación del virial (M_{virial} , B, C), con sus correspondientes incertidumbres expandidas, y valores de los coeficientes del virial obtenidos con la ecuación de estado GERG-2008	147
Tabla 6.7. Resultado del ajuste de los datos experimentales de la mezcla (0.50 CH ₄ + 0.50 He) a la ecuación del virial (M_{virial} , B, C), con sus correspondientes incertidumbres expandidas, y valores de los coeficientes del virial obtenidos con la ecuación de estado GERG-2008	147
Tabla 6.8. Composición estimada a partir del ajuste virial de los datos experimentales para las tres mezclas binarias de (CH ₄ + He) estudiadas	150
Tabla 6.9. Coeficientes de interacción viriales de segundo orden estimados para las mezcla binarias de (CH ₄ + He) e incertidumbres expandidas ($k = 2$)	151
Tabla 6.10. Coeficientes de interacción viriales de tercer orden estimados para las mezclas binarias de (CH ₄ + He)	152

Tabla 6.11. Masas moleculares e incertidumbres de metano y helio [8]..... 154

Tabla 6.12. Análisis de la incertidumbre de la composición asociada a la masa molecular de las mezclas binarias de (CH₄ + He) 155

Tabla 6.13. Resumen de las contribuciones a la incertidumbre total expandida ($k = 2$) de la medida de la densidad para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He)..... 156

Tabla 6.14. Resumen de las contribuciones a la incertidumbre total expandida ($k = 2$) de la medida de la densidad para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He)..... 156

Tabla 6.15. Resumen de las contribuciones a la incertidumbre total expandida ($k = 2$) de la medida de la densidad para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He)..... 156

Tabla 6.16. Parámetros estadísticos de la desviación de los datos experimentales respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA-DC92 para las mezclas (0.95 CH₄ + 0.05 He), (0.90 CH₄ + 0.10 He) y (0.50 CH₄ + 0.50 He)..... 161

Tabla 6.17. Estimación de la desviación de los datos experimentales de densidad respecto a los valores estimados con la ecuación de estado GERG-2008 cuando la presión es cero 163

Tabla 6.18. Temperaturas medias de las isothermas registradas y desviación típica de los valores de B_{12} estimados..... 167

Tabla 6.19. Datos (p , ρ , T) experimentales para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He), incertidumbre expandida ($k = 2$) en densidad (absoluta y relativa) $U(\rho_{exp})$, incertidumbre total expandida ($k = 2$) de las medidas según la incertidumbre de la composición (preparación gravimétrica $U_{T1}(\rho_{exp})$ y ajuste virial $U_{T2}(\rho_{exp})$) y desviaciones relativas de los datos experimentales respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92. T es la temperatura (ITS-90 [9]), p la presión, ρ_{exp} la densidad experimental y ρ_{EoS} la densidad calculada con la ecuación de estado..... 170

Tabla 6.20. Datos (p , ρ , T) experimentales para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He), incertidumbre expandida ($k = 2$) en densidad (absoluta y relativa) $U(\rho_{exp})$, incertidumbre total expandida ($k = 2$) de las medidas según la incertidumbre de la composición (preparación gravimétrica $U_{T1}(\rho_{exp})$ y ajuste virial $U_{T2}(\rho_{exp})$) y desviaciones relativas de los datos experimentales respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92. T es la temperatura (ITS-90 [9]), p la presión, ρ_{exp} la densidad experimental y ρ_{EoS} la densidad calculada con la ecuación de estado..... 175

Tabla 6.21. Datos (p , ρ , T) experimentales para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He), incertidumbre expandida ($k = 2$) en densidad (absoluta y relativa) $U(\rho_{exp})$, incertidumbre total expandida ($k = 2$) de las medidas según la incertidumbre de la composición (preparación gravimétrica $U_{T1}(\rho_{exp})$ y ajuste virial $U_{T2}(\rho_{exp})$) y desviaciones relativas de los datos experimentales respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92. T es la

temperatura (ITS-90 [9]), p la presión, ρ_{exp} la densidad experimental y ρ_{EoS} la densidad calculada con la ecuación de estado	180
Tabla 7.1. Concentraciones típicas de CMB y flujos [4]	190
Tabla 7.2. Composición de la mezcla sintética de <i>coal mine methane</i> (CMM) y pureza, proveedor, parámetros críticos y masa molecular de los componentes individuales.....	192
Tabla 7.3. Resultados del primer análisis por cromatografía de gases de la mezcla sintética de CMM.....	195
Tabla 7.4. Resultados del segundo análisis cromatografía de gases de la mezcla sintética de CMM.....	196
Tabla 7.5. Resultado del ajuste de los datos experimentales de la mezcla de CMM a la ecuación del virial (M_{virial} , B , C), con sus correspondientes incertidumbres expandidas, y valores de los coeficientes del virial obtenidos con la ecuación de estado GERG-2008	200
Tabla 7.6. Masas moleculares de los componentes presentes en las mezcla de CMM y sus incertidumbres [8]	202
Tabla 7.7. Análisis de la incertidumbre de la composición asociada a la masa molecular de la mezcla sintética de CMM	203
Tabla 7.8. Resumen de las contribuciones a la incertidumbre total expandida ($k = 2$) de la medida de la densidad para la mezcla sintética de CMM.....	204
Tabla 7.9. Estimación de la desviación de los datos experimentales de densidad respecto a los valores estimados con la ecuación de estado GERG-2008 cuando la presión es cero..	205
Tabla 7.10. Parámetros estadísticos de la desviación de los datos experimentales respecto a la ecuación de estado GERG-2008 y AGA8-DC92	209
Tabla 7.11. Composición de las muestras sintéticas de gas natural estudiadas por Patil, McLinden, Atilhan y la de la mezcla sintética de CMM de este trabajo	210
Tabla 7.12. Comparación de los resultados estadísticos de las medidas de densidad de las mezclas representadas en la Figura 7.7	212
Tabla 7.13. Datos (p , ρ , T) experimentales para la mezcla sintética de CMM, incertidumbre expandida ($k = 2$) en densidad (absoluta y relativa) $U(\rho_{exp})$, incertidumbre total expandida ($k = 2$) de las medidas según la incertidumbre de la composición (preparación gravimétrica $U_{T1}(\rho_{exp})$ y ajuste virial $U_{T2}(\rho_{exp})$) y desviaciones relativas de los datos experimentales respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92. T es la temperatura (ITS-90 [9]), p la presión, ρ_{exp} la densidad experimental y ρ_{EoS} la densidad calculada con la ecuación de estado.....	213

Tabla 8.1. Composición de la mezcla sintética de biogás y pureza, proveedor, parámetros críticos y masa molecular de los componentes individuales	223
Tabla 8.2. Resultados del análisis GC de la mezcla sintética de biogás	224
Tabla 8.3. Resultado del ajuste de los datos experimentales de la mezcla sintética de biogás a la ecuación del virial (M_{virial} , B , C), con sus correspondientes incertidumbres expandidas, y valores de los coeficientes del virial obtenidos con la ecuación de estado GERG-2008	228
Tabla 8.4. Masas moleculares de los componentes presentes en las mezcla sintética de biogás [8]	230
Tabla 8.5. Análisis de la incertidumbre de la composición asociada a la masa molecular de la mezcla sintética de biogás.....	230
Tabla 8.6. Resumen de las contribuciones a la incertidumbre total expandida ($k = 2$) de la medida de la densidad para la mezcla sintética de biogás	231
Tabla 8.7. Estimación de la desviación de los datos experimentales de densidad respecto a los valores estimados con la ecuación de estado GERG-2008 cuando la presión es cero..	234
Tabla 8.8 Parámetros estadísticos de la desviación de los datos experimentales respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA-DC92	226
Tabla 8.9. Datos (p , ρ , T) experimentales para la mezcla sintética de biogás, incertidumbre expandida ($k = 2$) en densidad (absoluta y relativa) $U(\rho_{exp})$, incertidumbre total expandida ($k = 2$) de las medidas según la incertidumbre de la composición (preparación gravimétrica $U_{T1}(\rho_{exp})$ y ajuste virial $U_{T2}(\rho_{exp})$) y desviaciones relativas de los datos experimentales respecto a las ecuaciones de estado GERG-2008 y AGA8-DC92. T es la temperatura (ITS-90 [9]), p la presión, ρ_{exp} la densidad experimental y ρ_{EoS} la densidad calculada con la ecuación de estado.....	240

A.2. LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Consumo de energía primaria: a) en el mundo; b) en la UE-28 [2] 17

Figura 2.2. Mapa de las cuencas con probadas reservas de gas de esquisto en mayo de 2013. Las cuencas coloreadas en rojo han sido cuantificadas de forma estimada. Fuente EIA [10] 23

Figura 2.3. Aprovechamiento del biogás en función del grado de depuración [5] 27

Figura 2.4. Plantas de biogás instaladas por país en el ámbito de la UE [11]..... 29

Figura 2.5. Producción de biogás en la UE en 2013 (ktoe) según el origen del sustrato orgánico. Fuente Euroserv'ER 2014 [12]..... 30

Figura 2.6. Plantas de biometano instaladas en la UE-28 [11] 31

Figura 2.7. Descripción general de las 210 combinaciones binarias que resultan de los 21 componentes del gas natural considerados para el desarrollo de la ecuación de estado GERG-2008. El diagrama ilustra los diferentes tipos de funciones que se utilizaron para la descripción de las mezclas binarias [6] 39

Figura 3.1. Esquema de métodos para determinación de la densidad en fluidos 53

Figura 3.2. Diseño básico de un densímetro de dos flotadores [13] 56

Figura 3.3. Esquema del densímetro de flotador sencillo 62

Figura 3.4. Microbalanza Mettler Toledo AT261 DeltaRange en el interior de la campana de aislamiento y soporte regulable que la sostiene sobre la celda de medida 63

Figura 3.5. Controlador del dispositivo de intercambio de masas 65

Figura 3.6. Efecto de no-linealidad en una balanza entre dos puntos calibrados (A y B). W_{load} se refiere al peso cargado y $W_{indication}$ indica la lectura de la balanza 66

Figura 3.7. Dispositivo de intercambio de masas calibradas..... 67

Figura 3.8. Controlador del sistema de acoplamiento de suspensión magnética..... 68

Figura 3.9. Posiciones del sistema de acoplamiento de suspensión magnética 69

Figura 3.10. Cilindro de acero inoxidable de doble pared y criotermostato de circulación Julabo FP50-HE..... 70

Figura 3.11. Esquema del sistema termostático interior con la localización de las sondas de medida de la temperatura en la celda de medida y la resistencia eléctrica. Controlador Julabo MC-E..... 71

Figura 3.12. Localización de las sondas de medida PRT-25 de la temperatura en la celda de medida.....	72
Figura 3.13. Transductores de presión para medida de la presión en el rango (2 - 20) MPa (arriba) y (0 - 2) MPa (abajo)	73
Figura 3.14. Diagrama del sistema de llenado y vaciado de la celda de medida del densímetro. V1-V8: válvulas de alta presión (20 MPa). EV: electroválvula. PV: válvula de pistón accionada con aire. C1-C3: conexiones cruzadas de alta presión. T1-T6: conexiones en "T" de alta presión. VP: bomba de vacío. M: manómetro. VV1-VV2: válvulas de la línea de vacío. ZT: trampa de zeolitas. CT: trampa criogénica. PP1-PP2: sondas de vacío. AV: manorreductor. F: filtro. RD: disco de ruptura. CV: dispositivo anti-retorno	74
Figura 3.15. Elementos del sistema de generación de vacío: trampa de zeolitas, trampa criogénica, vacuómetro y bomba de vacío	75
Figura 3.16. Detalle del panel de válvulas	77
Figura 3.17. Válvula de pistón accionada por aire comprimido	78
Figura 3.18. Flotador de silicio utilizado en las medidas montado en el soporte del flotador	84
Figura 3.19. Variación del volumen del flotador con la temperatura y la presión	88
Figura 3.20. Captura de pantalla del programa de control y adquisición de datos durante el proceso de medida.....	89
Figura 3.21. Diagrama de flujo del funcionamiento del programa de control y adquisición de datos.....	92
Figura 3.22. Captura de pantalla del archivo Excel con los datos de una isoterma	93
Figura 3.23. Temperatura ambiente de la sala durante una medida completa de la densidad con el sistema de climatización antiguo (azul) y nuevo (rojo). La temperatura fue registrada con el termómetro interior del transductor de presión (0 - 2) MPa	95
Figura 5.1. Esquema del proceso de preparación de una mezcla gaseosa por el método gravimétrico	128
Figura 6.1. Esquema de preparación de las mezclas de (CH ₄ + He) estudiadas.....	141
Figura 6.2. Desviaciones relativas de la presión experimental respecto de la calculada con la expansión virial p_{vir} (Ec. 4.16) a partir de los valores obtenidos en el ajuste para la mezcla (0.95 CH ₄ + 0.05 He). □ 240 K; ◇ 250 K; △ 260 K; × 275 K; + 300 K; ○ 325 K; * 350 K; - 375 K; - 400 K.....	148

Figura 6.3. Desviaciones relativas de la presión experimental respecto de la calculada con la expansión virial p_{vir} (Ec. 4.16) a partir de los valores obtenidos en el ajuste para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He). □ 240 K; ◇ 250 K; △ 260 K; × 275 K; + 300 K; ○ 325 K; * 350 K; - 375 K; - 400 K 148

Figura 6.4. Desviaciones relativas de la presión experimental respecto de la calculada con la expansión virial p_{vir} (Ec. 4.16) a partir de los valores obtenidos en el ajuste para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He). □ 240 K; ◇ 250 K; △ 260 K; × 275 K; + 300 K; ○ 325 K; * 350 K; - 375 K; - 400 K 149

Figura 6.5. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado GERG-2008 ρ_{GERG} frente a la presión: □ 240 K; ◇ 250 K; △ 260 K; × 275 K; + 300 K; ○ 325 K; * 350 K; - 375 K; - 400 K. Las barras de error en la isoterma de 240 K indican la incertidumbre expandida ($k = 2$) de los datos experimentales 157

Figura 6.6. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado AGA8-DC92 ρ_{AGA} frente a la presión: □ 240 K; ◇ 250 K; △ 260 K; × 275 K; + 300 K; ○ 325 K; * 350 K; - 375 K; - 400 K. Las barras de error en la isoterma de 240 K indican la incertidumbre expandida ($k = 2$) de los datos experimentales 158

Figura 6.7. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He) ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado GERG-2008 ρ_{GERG} frente a la presión: □ 240 K; ◇ 250 K; △ 260 K; × 275 K; + 300 K; ○ 325 K; * 350 K; - 375 K; - 400 K. Las barras de error en la isoterma de 240 K indican la incertidumbre expandida ($k = 2$) de los datos experimentales 158

Figura 6.8. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He) ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado AGA8-DC92 ρ_{AGA} frente a la presión: □ 240 K; ◇ 250 K; △ 260 K; × 275 K; + 300 K; ○ 325 K; * 350 K; - 375 K; - 400 K. Las barras de error en la isoterma de 240 K indican la incertidumbre expandida ($k = 2$) de los datos experimentales 159

Figura 6.9. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He) ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado GERG-2008 ρ_{GERG} frente a la presión: □ 240 K; ◇ 250 K; △ 260 K; × 275 K; + 300 K; ○ 325 K; * 350 K; - 375 K; - 400 K. Las barras de error en la isoterma de 240 K indican la incertidumbre expandida ($k = 2$) de los datos experimentales 159

Figura 6.10. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He) ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado AGA8-DC92 ρ_{AGA} frente a la presión: □ 240 K; ◇ 250 K; △ 260 K; × 275 K; + 300 K; ○ 325 K; * 350 K; - 375 K; - 400 K. Las barras de error en la isoterma de 240 K indican la incertidumbre expandida ($k = 2$) de los datos experimentales 160

Figura 6.11. Variación con la temperatura de los coeficientes del virial estimados para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He). □ B_{grav}; ◇ B_{virial}; △ B_{GERG}; × C_{grav}; + C_{virial}; ○ C_{GERG} 165

Figura 6.12 Variación con la temperatura de los coeficientes del virial estimados para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He). □ B_{grav}; ◇ B_{virial}; △ B_{GERG}; × C_{grav}; + C_{virial}; ○ C_{GERG} 165

Figura 6.13. Variación con la temperatura de los coeficientes del virial estimados para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He). □ B_{grav}; ◇ B_{virial}; △ B_{GERG}; × C_{grav}; + C_{virial}; ○ C_{GERG} 165

Figura 6.14. Segundo coeficiente de interacción virial de la mezcla (CH₄ + He) obtenido del ajuste virial de los datos experimentales. □ 240 K; ◇ 250 K; △ 260 K; × 275 K; + 300 K; ○ 325 K; * 350 K; - 375 K; - 400 K. Las líneas de puntos indican la estimación de B₁₂ mediante la ecuación de estado GERG-2008 a las temperaturas indicadas..... 166

Figura 6.15. Variación del segundo coeficiente de interacción virial de la mezcla (CH₄ + He) con la temperatura. □ (0.95 CH₄ + 0.05 He); ◇ (0.90 CH₄ + 0.10He); △ (0.50 CH₄ + 0.50 He). La línea continua representa el polinomio de segundo grado ajustado a los datos experimentales. $B_{12}(T)/cm^3 \cdot mol^{-1} = -3 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0.1847 \cdot T - 5.0431$. ■ Bignell et al [14]. 168

Figura 6.16. Variación con la temperatura de los coeficientes de interacción virial de tercer orden de la mezcla (CH₄ + He). □ C₁₁₂; ◇ C₁₂₂ 168

Figura 7.1. Clasificación de los tipos de gas metano en capa de carbón según su procedencia..... 189

Figura 7.2. Esquema de preparación de la mezcla sintética de CMM. BAM, Berlín, Alemania 194

Figura 7.3. Diagrama de fase p-T con los puntos experimentales medidos en este trabajo (●), la curva de saturación de la mezcla sintética de CMM utilizada, el rango de temperatura y presión de validez de la ecuación de estado GERG-2008 (línea discontinua) y el área de mayor interés para los procesos de almacenamiento, transporte y utilización de combustibles gaseosos (línea fina discontinua)..... 197

Figura 7.4. Desviaciones relativas de la presión experimental respecto de la calculada con la expansión virial (Ec. 4.16) a partir de los valores obtenidos en el ajuste. □ 250 K; ◇ 275 K; △ 300 K; × 325; + 350 K; ○ 375 K; * 400 K..... 201

Figura 7.5. Variación de los coeficientes del virial con la temperatura. ◇ B_{virial}, □ B_{GERG}, △ C_{virial} y × C_{GERG} 206

Figura 7.6. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (p, ρ, T) de la mezcla sintética de CMM ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado GERG-2008 ρ_{EoS} frente a la presión: □ 250 K; ◇ 275 K; △ 300 K; × 325; + 350 K; ○ 375 K; * 400 K. Las barras de error en la isoterma de 250 K indican la incertidumbre

expandida en densidad ($k = 2$) de los datos experimentales y la franja sombreada corresponde a la incertidumbre de la ecuación de estado GERG-2008 (0.1 %) [6]..... 207

Figura 7.7. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (ρ , ρ , T) de la mezcla sintética de CMM ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado AGA8-DC92 ρ_{EoS} frente a la presión: \square 250 K; \diamond 275 K; \triangle 300 K; \times 325; $+$ 350 K; \circ 375 K; $*$ 400 K. Las barras de error en la isoterma de 250 K indican la incertidumbre expandida en densidad ($k = 2$) de los datos experimentales y la franja sombreada corresponde a la incertidumbre de la ecuación de estado AGA8-DC92 (0.1 %) [15] 207

Figura 7.8. Comparación de las desviaciones respecto a la ecuación de estado GERG-2008 de las densidades experimentales obtenidas por: \blacksquare CMM este trabajo, \diamond Patil et al. [16], \times Atilhan et al. [17] y \triangle McLinden [18] 211

Figura 8.1. Diagrama de fase p - T con los puntos experimentales medidos para el trabajo (\bullet), la curva de saturación de la mezcla sintética de biogás utilizada, el rango de temperatura y presión de validez de la ecuación de estado GERG-2008 (línea discontinua) y el área de interés para los procesos de almacenamiento, transporte y utilización de combustibles gaseosos (línea fina discontinua)..... 225

Figura 8.2. Desviaciones relativas de la presión experimental respecto de la calculada con la expansión virial (Ec. 4.16) a partir de los valores obtenidos en el ajuste. \square 275 K; \diamond 300 K; \triangle 325 K; $+$ 350 K; $*$ 375 K; \circ 400 K 229

Figura 8.3. Variación con la temperatura de los coeficientes del virial de segundo y tercer orden calculados. \diamond B_{Virial} , \square B_{GERG} , \triangle C_{Virial} y \times C_{GERG} 233

Figura 8.4. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (ρ , ρ , T) de la mezcla sintética de biogás ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado GERG-2008 ρ_{EoS} frente a la presión: \square 275 K; \diamond 300 K; \triangle 325 K; $+$ 350 K; $*$ 375 K; \circ 400 K. Las barras de error en la isoterma de 275 K indican la incertidumbre expandida ($k = 2$) de los datos experimentales y la franja sombreada corresponde a la incertidumbre de la ecuación de estado GERG-2008 (0.1 %) [6]..... 234

Figura 8.5. Desviaciones relativas en densidad entre los datos experimentales (ρ , ρ , T) de la mezcla sintética de biogás ρ_{exp} y los valores de densidad calculados a partir de la ecuación de estado AGA8-DC92 ρ_{EoS} frente a la presión: \square 275 K; \diamond 300 K; \triangle 325 K; $+$ 350 K; $*$ 375 K; \circ 400 K..... 234

Figura 8.6. Porcentaje de la desviación entre la densidad experimental y la densidad calculada a través de la ecuación de estado GERG-2008 para la mezcla binaria (0.20 CO_2 + 0.80 CH_4) frente a la presión: \square 250 K; \diamond 275 K; \triangle 300 K; \times 325; $+$ 350 K; \circ 375 K; $*$ 400 K [19] 237

Figura 8.7. Porcentaje de la desviación entre la densidad experimental y la densidad calculada a través de la ecuación de estado GERG-2008 para la mezcla binaria (0.40 CO_2 +

0.60 CH₄) frente a la presión: ◇ 275 K; △ 300 K; × 325; + 350 K; ○ 375 K; * 400 K [19].
 237

Figura 8.8. Desviación relativa entre la densidad experimental y la calculada con la ecuación de estado AGA8-DC92 para una mezcla gaseosa de (0.89984 CH₄ + 0.10016 N₂) en función de la presión a diversas temperaturas: ■ 240 K; □ 250 K; ◆ 275 K; ◇ 300 K; ▲ 350 K; and △ 400 K [20] 238

Figura 8.9. Desviación relativa entre la densidad experimental y la calculada con la ecuación de estado AGA8-DC92 para una mezcla gaseosa de (0.79998 CH₄ + 0.20002 N₂) en función de la presión a diversas temperaturas: ■ 240 K; □ 250 K; ◆ 275 K; ◇ 300 K; ▲ 350 K; and △ 400 K [20] 239

A.3. PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS

Los resultados más relevantes obtenidos en esta tesis han proporcionado tres publicaciones, todas ellas en la revista internacional *Journal of Chemical Thermodynamics* (índice de impacto: 2.679, cuartil: Q1).

1. **Accurate thermodynamic characterization of a synthetic coal mine methane mixture.** R. Hernández-Gómez, D. Tuma, M. a. Villamañán, M. E. Mondéjar, and C. R. Chamorro. *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 68, pp. 253–259, Jan. 2014. DOI: 10.1016/j.jct.2013.09.023.
2. **Integration of biogas in the natural gas grid: thermodynamic characterization of a biogas-like mixture.** R. Hernández-Gómez, T. E. Fernández-Vicente, M. C. Martín González, M. E. Mondéjar, and C. R. Chamorro. *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 84, pp. 60–66, May 2015. DOI: 10.1016/j.jct.2014.12.028.
3. **Experimental determination of (p, ρ, T) data for binary mixtures of methane and helium.** R. Hernández-Gómez, D. Tuma, J. J. Segovia, and C. R. Chamorro. *Journal of Chemical Thermodynamics*. DOI: 10.1016/j.jct.2015.12.006.

Además, en los próximos meses se espera publicar los resultados obtenidos para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 He) así como los coeficientes de interacción viriales de las mezclas binarias de metano y helio.

Por otra parte, algunos resultados de esta tesis han sido presentados también en cinco congresos internacionales:

1. **Challenges in the European Area: Young Scientist's 1st International Baku Forum.** Baku, Azerbaiyán. 20-25/05/2013.
Abstract: Integration of non-conventional gases in the natural gas grid: thermodynamic characterization of synthetic coal mine methane (CMM) mixture. Roberto Hernández Gómez.
2. **EGATEC. European Gas Technology Conference.** París, Francia. 30-31/05/2013.
Póster: Integration of bio-methane in the natural gas grid: thermodynamic characterization of non-conventional energy gases. Roberto Hernández Gómez, César R. Chamorro Camazón, María E. Mondéjar.
3. **II Congreso Latinoamericano de Ingeniería Petrolera, Gas, Minas y Afines.** Quito, Ecuador. 21-22/11/2013.

Póster: Integración de biometano en la red de gas natural; caracterización termodinámica de combustibles no-convencionales. Roberto Hernández Gómez, César R. Chamorro Camazón.

4. **ECTP 2014. 20th European Conference on Thermophysical Properties.** Oporto, Portugal. 31/08 - 04/09/2014.

Póster: Integration of biogas in the natural gas grid: thermodynamic characterization of a biogas- like mixture. Roberto Hernández-Gómez, José J. Segovia, María C. Martín, Miguel A. Villamañán, Teresa E. Fernández-Vicente, Dolores del Campo, César R. Chamorro.

5. **19th Symposium on Thermophysical Properties.** Boulder, Colorado, Estados Unidos. 21-26/06/2015.

Póster: Experimental determination of (p, ρ, T) data for binary mixtures of methane and helium. R. Hernández-Gómez, D. Tuma, H. Kipphardt, M. A. Villamañán J. J. Segovia, M. C. Martín, C. R. Chamorro.



Contents lists available at ScienceDirect

J. Chem. Thermodynamics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jct

Accurate thermodynamic characterization of a synthetic coal mine methane mixture

R. Hernández-Gómez^a, D. Tuma^b, M.A. Villamañán^a, M.E. Mondéjar^a, C.R. Chamorro^{a,*}^a Grupo de Termodinámica y Calibración (TERMOCAL), Dpto. Ingeniería Energética y Fluidomecánica, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid, Paseo del Cauce, 59, E-47011-Valladolid, Spain^b BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, D-12200 Berlin, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 April 2013

Received in revised form 16 September 2013

Accepted 17 September 2013

Available online 27 September 2013

Keywords:

Coal mine methane

Density measurements

Single sinker densimeter

GERG-2008 equation of state

ABSTRACT

In the last few years, coal mine methane (CMM) has gained significance as a potential non-conventional gas fuel. The progressive depletion of common fossil fuels reserves and, on the other hand, the positive estimates of CMM resources as a by-product of mining promote this fuel gas as a promising alternative fuel. The increasing importance of its exploitation makes it necessary to check the capability of the present-day models and equations of state for natural gas to predict the thermophysical properties of gases with a considerably different composition, like CMM. In this work, accurate density measurements of a synthetic CMM mixture are reported in the temperature range from (250 to 400) K and pressures up to 15 MPa, as part of the research project EMRP ENG01 of the European Metrology Research Program for the characterization of non-conventional energy gases. Experimental data were compared with the densities calculated with the GERG-2008 equation of state. Relative deviations between experimental and estimated densities were within a 0.2% band at temperatures above 275 K, while data at 250 K as well as at 275 K and pressures above 10 MPa showed higher deviations.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Coalbed methane (CBM) refers to all methane originated in coal seams by geological or biological processes. Depending on the production source of this fuel gas, it can be classified in several groups, each of them with specific reservoir characteristics, composition and extraction process. Thus, in order from highest to lowest methane concentration, we can identify virgin coalbed methane (VCBM), abandoned mine methane (AMM), coal mine methane (CMM) and ventilation air methane (VAM). CMM is obtained from working coal mines, either in advance of mining or from worked seams, by using drainage techniques. Although its composition depends significantly on the reservoir characteristics, it generally consists of a mixture of methane as the main compound (35% to 75% molar fraction) and higher alkanes, together with nitrogen, oxygen, carbon dioxide and, occasionally, water vapor [1].

Due to the rise of fuel prices in the last years caused by the advancing depletion of their reserves and increasing demand by the global economy, non-conventional and renewable fuels are gaining importance as an alternative to fossil fuels and also as a step to reduce the CO₂ emissions to the atmosphere. Among non-conventional fuels, coalbed methane arises as a potential energy

resource in countries with an important coal production. As a by-product of mining, coalbed methane was traditionally used in local small-scale power production, but it can also contribute to the domestic and commercial gas supply.

The presence of CMM in coal mining is a challenge for working safety and from environmental reasons. On the one hand, the accumulation of the gas due to desorption from the distressed coal seam can affect the safety of the mine with an increase of the explosion risk. On the other hand, the uncontrolled release of this gas to the atmosphere can be even more harmful to the environment than CO₂ emissions, since the global warming potential (GWP) of methane is 25 times that of carbon dioxide [2]. Therefore, apart from the exploitation of a coal mining by-product, the controlled use of CMM reduces the overall greenhouse gases emissions and ensures safety in coal mines.

The significant difference in composition between CMM and natural gas, which manifests in a lower methane content and a corresponding higher content of carbon dioxide, nitrogen and other components of the first, makes it necessary to validate the performance of the existing equations of state for natural gases for gases with deviating compositions employing accurate experimental data of their thermophysical properties.

Experimental density data of different multi-component gas mixtures with common natural gas compositions have been previously measured by other authors. In 2007, Patil et al. [3] published experimental density data of a natural-gas-like mixture with a

* Corresponding author. Tel.: +34 983423756; fax: +34 983423363.

E-mail addresses: cescha@eis.uva.es, cescha@eii.uva.es (C.R. Chamorro).



Contents lists available at ScienceDirect

J. Chem. Thermodynamics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jct

Integration of biogas in the natural gas grid: Thermodynamic characterization of a biogas-like mixture



R. Hernández-Gómez^a, Teresa E. Fernández-Vicente^b, M.C. Martín González^a, M.E. Mondéjar^a, C.R. Chamorro^{a,*}

^aGrupo de Termodinámica y Calibración (TERMOCAL), Dpto. Ingeniería Energética y Fluidomecánica, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid, Paseo del Cauce, 59, E-47011 Valladolid, Spain

^bCentro Español de Metrología (CEM), C/Alfar, 2, E-28760 Tres Cantos, Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 November 2014

Accepted 29 December 2014

Available online 6 January 2015

Keywords:

Biogas

Thermodynamic characterization

Density

Single sinker densimeter

GERG-2008

ABSTRACT

The composition of biogas may vary significantly due to the diversity of production sources, making it essential to have a detailed knowledge of their thermophysical properties in order to develop and validate methods for the estimation of density, heat capacity and calorific value of biogas and biomethane. In this work the thermodynamic behavior of a synthetic biogas-like mixture, composed of methane (50%), carbon dioxide (35%), nitrogen (10%) and carbon monoxide (5%), is studied through accurate (p, ρ, T) experimental data obtained by using a single sinker densimeter with magnetic suspension coupling. The mixture was prepared by the gravimetric method at the Spanish National Metrology Institute (Centro Español de Metrología, CEM) and the accurate density measurements have been performed in the temperature range from (275 to 400) K and pressures up to 20 MPa. This work is part of the research project 'Metrology for Biogas' supported by the European Metrology Research Program. Experimental data are compared with the densities calculated with the GERG-2008 equation of state. The deviation between experimental and estimated densities is within a $\pm 0.2\%$ band at all temperatures, except at the lower temperature, 275 K, and pressures from (6 to 15) MPa, which shows a higher deviation.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The European Union has established that 20% of energy consumption should come from renewable sources by 2020, and that biofuels should provide at least 10% of transport petrol and diesel consumption by the same year [1]. This directive describes a framework for the promotion of energy from renewable sources, reducing CO₂ emissions and establishes the need of integrating renewable energy in the existing transmission and distribution grids. A significant increase of the amount of biogas injected into natural gas networks is an urgent need to achieve this goal.

Due to the diversity of sources of biogas and other non-conventional energy gases, their composition may vary significantly. The significant difference in composition between biogas and natural gas manifests in a lower methane content (50 to 80%) and a corresponding higher content of carbon dioxide (20 to 50%), with small amounts of other components as nitrogen, carbon monoxide and hydrogen. The biogas matrix presents serious challenges concern-

ing the applicability of the approaches used in the natural gas industry for measuring the moisture content and calculating gas properties, such as the density and calorific value. These problems are linked to the substantially higher carbon dioxide content of biogas.

Therefore it is essential to have a detailed knowledge of the thermophysical properties of biogas in order to solve technical and design problems during the transport and exploitation stages. The current models are based on binary mixture data and accurate experimental data on multicomponent mixtures are relatively scarce yet. A large number of very high accuracy experimental data over wide temperature and pressure ranges are needed to develop and validate methods for the estimation of density, heat capacity and calorific value of biogas and biomethane. Experimental density data of multicomponent natural-gas-like mixtures have been previously measured by other authors. In 2007, Patil *et al.* [2] published experimental density data of a natural-gas-like mixture with a methane mole fraction of 91%. In 2011, McLinden [3] presented density data of four natural-gas-like mixtures with similar compositions, which contained approximately 0.90 mol fraction methane and differed mainly in the content of nitrogen, carbon dioxide and high alkanes. In 2014, Hernández-Gómez *et al.* [4]

* Corresponding author. Tel.: +34 983423756; fax: +34 983423363.

E-mail address: cescha@eii.uva.es (C.R. Chamorro).

INTEGRATION OF BIO-METHANE IN THE NATURAL GAS GRID: THERMODYNAMIC CHARACTERIZATION OF NON-CONVENTIONAL ENERGY GASES



Roberto Hernández-Gómez.
Supervisors: C.R. Chamorro and M.E. Mondéjar.

INTRODUCTION

The European Union has set as priorities for 2020 a 20% contribution from renewable resources to the total energy consumed and a 20% reduction of greenhouse gases emissions.

The use of alternative energy gases as bio-methane and their blends with natural gas will allow a meaningful introduction of renewable and non-conventional fuels into the existing energy infrastructure and the reduction of carbon dioxide emissions.

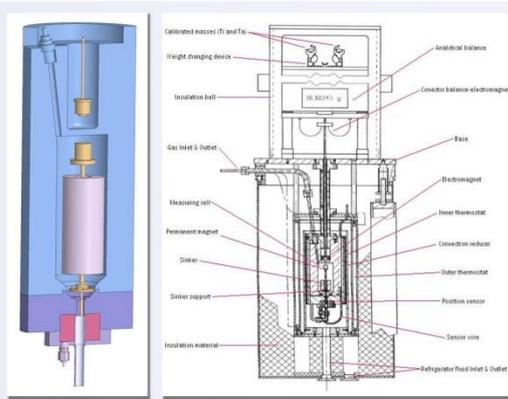
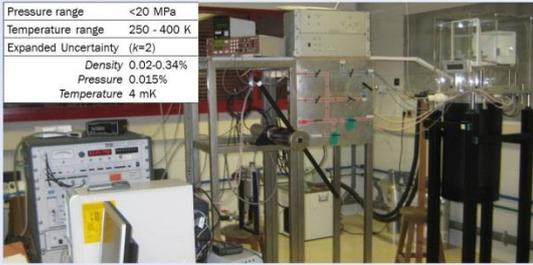
Due to the diversity of sources of non-conventional energy gases, it is essential to have a detailed knowledge of their thermophysical properties.

This PhD project is intended to study the thermodynamic behavior of multicomponent mixtures through accurate (p, ρ, T) experimental data obtained by using a single sinker densimeter with magnetic suspension coupling.

SINGLE SINKER DENSIMETER WITH MAGNETIC COUPLING

This densimeter is based on the Archimedes' principle, by which the buoyancy force acting on a sinker immersed in a fluid is proportional to the density of that fluid. Thanks to the magnetic coupling, the sinker mass can be measured with an accurate balance avoiding any contact between the balance and the gas, allowing wide pressure and temperature working ranges.

Pressure range	<20 MPa
Temperature range	250 - 400 K
Expanded Uncertainty (k=2)	
Density	0.02-0.34%
Pressure	0.015%
Temperature	4 mK



FIRST RESULTS - Coal Mine Methane

Materials

A synthetic coal mine methane (CMM) mixture of 10 components was prepared gravimetrically according to ISO 6142 at the Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

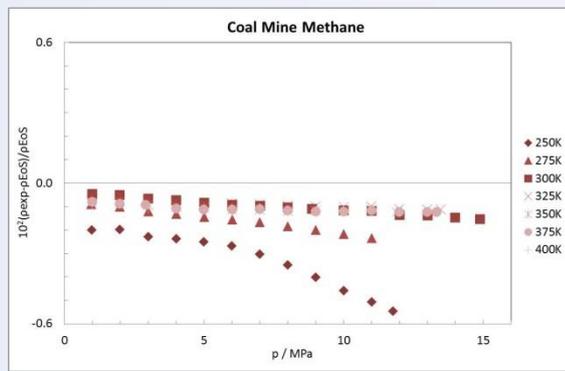
Component	Concentration (Mole fraction)
Oxygen	0.00503861
Nitrogen	0.16981633
Methane	0.64258731
Carbon dioxide	0.17352375
Ethane	0.00856491
Propane	0.00079081
i-butane	0.00010760
n-butane	0.00005800
i-pentane	0.00001728
n-pentane	0.00000757

Experimental procedure

Seven isotherms were measured at (250, 275, 300, 325, 350, 375 and 400) K and decreasing pressure steps of 1 MPa between 1 and 15 MPa.

Results

Experimental densities were compared with the densities calculated from the GERG-2008 equation of state. Relative deviations between experimental data and estimates were within a 0.2% band for temperatures above 275 K. However, data at 250 K and at 275 K and pressures above 10 MPa showed larger deviations which increased with pressure.



FUTURE WORK

Thanks to the collaboration with the Centro Español de Metrología (CEM) and the Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), it is also planned to study other other energy gases mixtures such as biogas, bio-methane and even mixtures relates to carbon capture and sequestration processes.

ACKNOWLEDGMENTS

Support for this work came from the project ENE2009-14644-C02-01 of the Spanish Ministry of Science and Innovation, from the Junta de Castilla y León references GR 152 and Project VA391A12-1, and from the research project EMRP ENG01 of the European Metrology Research Program.



5th GERG Academic Network Event



INTEGRACIÓN DE BIOMETANO EN LA RED DE GAS NATURAL: CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DE COMBUSTIBLES NO-CONVENCIONALES



termocal
Universidad de Valladolid



Grupo de Termodinámica y Calibración TERMOCAL
Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid
Paseo del Cauce 59, 47011 Valladolid, Spain

Roberto Hernández-Gómez.
Supervisores: C.R. Chamorro and M.E. Mondéjar.

INTRODUCCIÓN

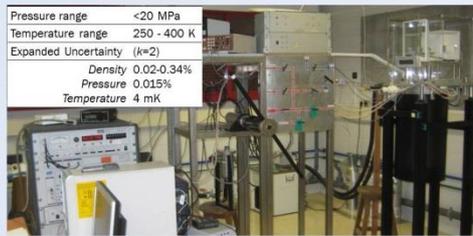
La Unión Europea ha fijado como prioridad para el año 2020 que el 20% del total de la energía consumida proceda de fuentes renovables y, a su vez, reducir en un 20% las emisiones de gases de efecto invernadero.

El empleo de combustibles alternativos como el biometano y sus mezclas con gas natural permitirá una significativa introducción de combustibles no convencionales en las infraestructuras existentes actualmente, así como la reducción de las emisiones de CO₂.

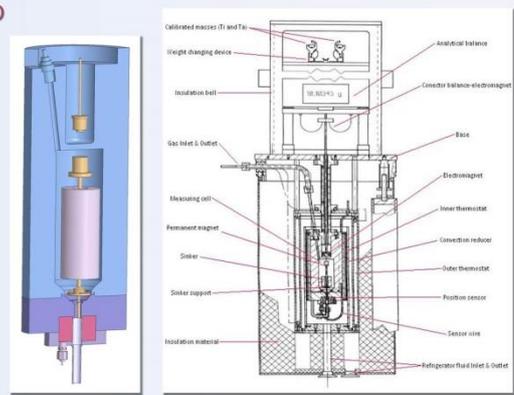
Debido a la diversidad de las fuentes de combustibles no-convencionales, es necesario tener un conocimiento detallado de sus propiedades termodinámicas. Este proyecto de tesis profundiza en el estudio del comportamiento termodinámico de mezclas multicomponentes a través de precisos datos experimentales (p, ρ, T) obtenidos mediante un densímetro de flotador sencillo con acoplamiento magnético.

DENSÍMETRO DE FLOTADOR CON ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO

El principio de medida de este densímetro se basa en el principio de Arquímedes, el cual indica que el empuje que actúa sobre un flotador inmerso en un fluido es proporcional a la densidad del fluido. Gracias al acoplamiento magnético, es posible medir la masa del flotador con una balanza de precisión sin que exista contacto entre la balanza y el gas. Esto permite realizar medidas en un amplio rango de presión y temperatura.



Pressure range	<20 MPa
Temperature range	250 - 400 K
Expanded Uncertainty (k=2)	
Density	0.02-0.34%
Pressure	0.015%
Temperature	4 mK



PRIMEROS RESULTADOS – Coal Mine Methane

Materiales

Mezcla sintética de *coal mine methane* (CMM) de 10 componentes preparada mediante métodos gravimétricos acordes a la norma ISO 6142 en el Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

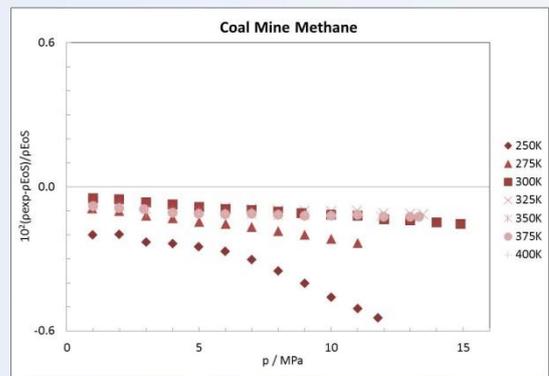
Procedimiento experimental

Se midieron 7 isoterma a (250, 275, 300, 325, 350, 375 and 400) K, disminuyendo la presión de 15 a 1 MPa en intervalos de 1 MPa.

Resultados

Los valores de densidad obtenidos experimentalmente fueron comparados con otros calculados con la ecuación de estado GERG-2008. Las desviaciones observadas entre los datos experimentales y los estimados fueron menores del 0.2% para temperaturas por encima de 275 K. Sin embargo, los datos obtenidos a 250 K y a 275 K para presiones superiores a 10 MPa muestran grandes desviaciones que aumentan con la presión.

Componente	Concentración (fracción molar)
Oxígeno	0.00503861
Nitrógeno	0.16981633
Metano	0.64258731
Dióxido de carbono	0.17352375
Etano	0.00856491
Propano	0.00079081
i-butano	0.00010760
n-butano	0.00005800
i-pentano	0.00001728
n-pentano	0.00000757



TRABAJO FUTURO

Gracias a la colaboración con el Centro Español de Metrología (CEM) y el Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), está previsto estudiar otras mezclas combustibles como diferentes tipos de biogás, biometano e incluso mezclas relacionadas con los procesos de captura de CO₂.

AGRADECIMIENTOS

El apoyo para este trabajo proviene del proyecto ENE2009-14644-C02-01 del Ministerio de Ciencia e Innovación español, de la Junta de Castilla y León referencias GR 152 y VA391A12-1, y del proyecto de investigación EMRP ENG01 del Programa de Investigación en Metrología de la Unión Europea.

INTEGRATION OF BIOGAS IN THE NATURAL GAS GRID

THERMODYNAMIC CHARACTERIZATION OF A BIOGAS LIKE MIXTURE



Roberto Hernández-Gómez¹, José J. Segovia¹, María C. Martín¹, Miguel A. Villamañán¹,
Teresa E. Fernández-Vicente², Dolores del Campo², César R. Chamorro¹
¹ Grupo de Termodinámica y Calibración TERMOCAL, Universidad de Valladolid, Spain
² Centro Español de Metrología, CEM. Tres Cantos, Madrid, Spain



INTRODUCTION

The European Union has established that 20% of energy consumption should come from renewable sources by 2020 [1]. A significant increase of the amount of **biogas injected into natural gas networks** is an urgent need to achieve this goal. Due to the diversity of sources of biogas and other non-conventional energy gases their composition may vary significantly, making that biogas matrix presents serious challenges concerning the applicability of approaches used in the natural gas industry. Therefore, it is essential to have a detailed **knowledge of the thermophysical properties of different biogas like mixtures** in order to solve technical and design problems during the transport and exploitation stages. This work studies the thermodynamic behavior of a gravimetrically prepared biogas like mixture through accurate (p,ρ,T) experimental data obtained by using a single sinker densimeter with magnetic suspension coupling.

ACKNOWLEDGMENTS

- Support for this work came from:
- Project ENE2013-47812-R of the Spanish Government.
 - Project VA391A12-1 of the Junta de Castilla y León regional government.
 - Project EMRP ENG54 of the European Metrology Research Program.



MIXTURE PREPARATION

Gas mixtures are prepared **gravimetrically** according to ISO 6142 [5] at the Spanish National Metrology Institute (CEM). Mixtures are prepared in 5 L aluminum alloy cylinders. The vacuum system with TM pump and heaters can reach vacuum down to 10⁻⁷ hPa. A mass comparator with 1 mg resolution and E2 class mass set is used. **Analytical Validation** of gas mixtures is performed with an Agilent 6890 GC-TCD-FID gas chromatograph.



SINGLE SINKER DENSIMETER

This densimeter is based on the **Archimedes' principle**, by which the buoyancy force acting on a sinker immersed in a fluid is proportional to the density of that fluid. Thanks to the **magnetic coupling**, the sinker mass can be measured with an accurate balance avoiding any contact between the balance and the gas, allowing wide pressure and temperature working ranges [2, 3, 4].



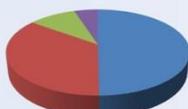
Pressure range	<20 MPa
Temperature range	250 - 400 K
Expanded Uncertainty (k=2)	Density 0.02-0.34%
	Pressure 0.015%
	Temperature 4 mK

RESULTS

Gas mixture

A **synthetic biogas like mixture**, composed by methane, carbon dioxide, nitrogen and carbon monoxide, was prepared gravimetrically according to ISO 6142 at the Spanish National Metrology Institute (CEM)

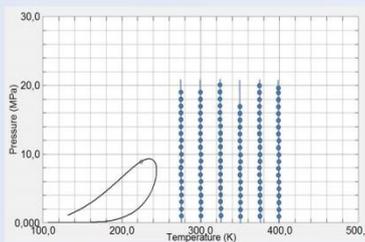
Component	Concentration	Uncertainty
	10 ⁻² mol/mol	10 ⁻² mol/mol (k=2)
Methane	49.8141	0.0069
Carbon dioxide	35.2028	0.0022
Nitrogen	9.9916	0.0040
Carbon monoxide	4.9915	0.0050



Composition of the synthetic biogas like mixture

Experimental procedure

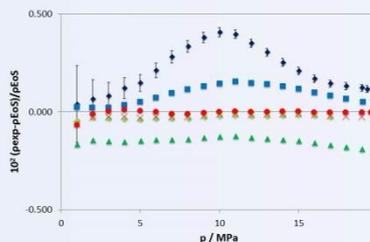
Six **isotherms** were measured at (275, 300, 325, 350, 375 and 400) K and decreasing pressure steps of 1 MPa between 1 and 20 MPa.



pT phase diagram showing the experimental points measured in this work and the calculated saturation curve for the biogas like mixture.

Density results

Experimental densities were compared with the densities calculated from the **GERG-2008 equation of state** [6]. Deviation between experimental and estimated densities is within a 0.2% band at all temperatures, except at 275 K and pressures from (5 to 15) MPa, which shows a higher deviation.



Relative deviations in density of experimental (p, ρ, T) data of the synthetic biogas, ρ_{exp}, from density values calculated from the GERG-2008 equation of state, ρ_{GERG}, versus pressure. Error bars on the 275 K isotherm indicate the expanded uncertainty (k = 2) of the experimental data.

References

- [1] COM (2010) 639, Energy 2020, a strategy for competitive, sustainable and secure energy.
- [2] Klimeck J., Kleinrahm R., Wagner W., *J. Chemical Thermodynamics* 1998, 30, 1571-1588.
- [3] W. Wagner, R. Kleinrahm, *Metrologia* 2004, 41, S24-S39.
- [4] Mondéjar M.E., Segovia J.J., Chamorro C.R., *Measurement* 2011, 44, 1768-1780.
- [5] ISO 6142: Preparation of calibration gas mixtures - Gravimetric method. *International Organisation for Standardization*, Geneva, 2012.
- [6] Kunz O., Wagner W., *Journal of Chemical & Engineering Data* 2012, 57, 3032-3091.



ECTP 2014 20th EUROPEAN CONFERENCE ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES
PORTO, PORTUGAL, August 31st - September 4th 2014

Experimental determination of (p, ρ, T) data for binary mixtures of methane and helium



R. Hernández-Gómez¹, D. Tuma², H. Kipphardt², J.J. Segovia¹,
M.A. Villamañán¹, M.C. Martín¹ and C.R. Chamorro¹

¹ Grupo de Termodinámica y Calibración TERMOCAL, Universidad de Valladolid, Spain
² BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, Germany

INTRODUCTION

The GERG-2008 and AGA8-DC92 equations of state enable the calculation of thermal and calorific properties for natural gases and other related mixtures consisting of up to 21 pure components [1, 2]. Experimental characterization of the thermodynamic behavior of gas binary mixtures is of great importance because most of the binary systems were taken into account by using adjusted reducing functions for density and temperature. Only for those binary mixtures for which sufficient accurate experimental data were available, specific departure functions were developed. For the binary mixture methane-helium no departure function was developed so far.

This work studied the thermodynamic behavior of two gravimetrically prepared methane-helium binary mixtures through accurate (p, ρ, T) experimental data obtained by using a single-sinker densimeter with magnetic suspension coupling.

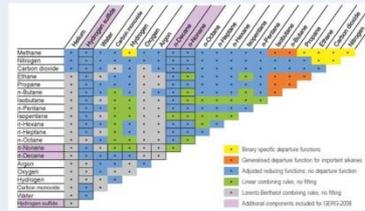


Figure 1. Overview of the 210 binary combinations that result from the 21 natural gas components considered for the development of the GERG-2008 equation of state. The diagram illustrates the different types of functions used for the description of the binary mixtures. The fields marked in yellow and orange show which of the two types of departure functions were used to fit the function to experimental data. In these cases, the parameters of the reducing functions were also fitted. The blue fields refer to binary mixtures where only the parameters of the reducing functions were fitted to experimental data. The green and grey fields indicate which combining rule the reducing functions (without any fitting) were used with. [1]

MIXTURES PREPARATION

Two methane-helium binary mixtures were prepared gravimetrically according to ISO 6142 [3] at the Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM) in two stages. First, a methane-helium 50 % mixture was prepared by a consecutive introduction of helium (6.0, purity ≥ 99.9999 mol-%) and methane (5.5, purity ≥ 99.9995 mol-%) being determined using a Voland HCE 25 mechanical gas balance. Then, the intended mixtures were prepared in a similar way. A portion of the CH₄-He 50 % parent mixture introduced into the recipient cylinder was diluted by a properly measured amount of methane. Each mixture was finally homogenized and validated by gas chromatography against samples of similar composition.

Component	(0.95 CH ₄ + 0.05 He)		(0.90 CH ₄ + 0.10 He)	
	x ₁ Concentration	U (k) Uncertainty	x ₁ Concentration	U (k) Uncertainty
	10 ⁻² mol/mol	10 ⁻² mol/mol (k=2)	10 ⁻² mol/mol	10 ⁻² mol/mol (k=2)
Methane	95.001470	0.009236	89.993256	0.008336
Helium	4.998530	0.001365	10.006744	0.001702

Table 1. Composition of the CH₄/He binary mixtures.

SINGLE-SINKER DENSIMETER



Figure 2. Schematic view of the measuring cell.

The single-sinker densimeter with magnetic suspension coupling is based on the Archimedes' principle, by which the buoyancy force acting on a sinker immersed in a fluid is proportional to the density of that fluid. The magnetic coupling allows to measure the sinker mass with an accurate balance avoiding any contact between the balance and the gas. It is one of the state-of-the-art methodologies for the measurement of the density of fluids over wide temperature and pressure ranges [4, 5, 6].

Pressure range	<20 MPa
Temperature range	250–400 K
Expanded uncertainty (k=2)	
Density/kg·m ⁻³	2.31·10 ⁻² + 1.14·10 ⁻⁴ ·p
Pressure/MPa	75·10 ⁻⁴ ·p + 3.52·10 ⁻³
Temperature/mK	4

Table 2. Operation range and estimated uncertainties of the single-sinker densimeter.

RESULTS

Experimental procedure

Seven isotherms were measured at (250, 275, 300, 325, 350, 375 and 400) K and decreasing pressure steps of 1 MPa between (1 and 20) MPa.

Density results

Experimental densities were compared with densities calculated from GERG-2008 [1] and AGA8-DC92 [2] equations of state. The uncertainty in density for typical natural gas compositions is 0.1 % for both equations. Deviations between experimental and estimated densities are clearly higher from GERG-2008 than from AGA-DC92. Values calculated from AGA8-DC92 deviate from experimental data by more than 0.1 % at high pressures and even exceed the 0.2 % limit at temperatures of 300 K and above for the (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture. Deviations from GERG-2008 are within a 2 % band for the (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture and exceed the 3 % limit for the (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture. Deviations are higher at lower temperatures. Thus, the highest deviations are at 250 K and pressures between 17 and 19 MPa.

Mixture	(0.95 CH ₄ + 0.05 He)		(0.90 CH ₄ + 0.10 He)	
	GERG-2008	AGA8-DC92	GERG-2008	AGA8-DC92
AAD	0.555	0.105	1.014	0.172
RMS	0.707	0.115	1.262	0.191
MaxD	-1.806	-0.168	-3.195	-0.296
U(p) (k=2)/kg·m ⁻³	(0.024-0.046)		(0.023-0.043)	

Table 3. Statistical parameters of the deviations between experimental and estimated densities.

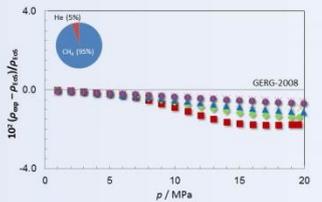


Figure 3. Relative deviations in density of experimental (p, ρ, T) data of the (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture ρ_{ρ} from density values calculated from the GERG-2008 ρ_{ρ} versus pressure.

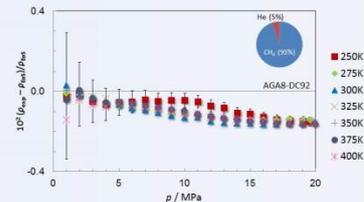


Figure 4. Relative deviations in density of experimental (p, ρ, T) data of the (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture ρ_{ρ} from density values calculated from the AGA8-DC92 ρ_{ρ} versus pressure.

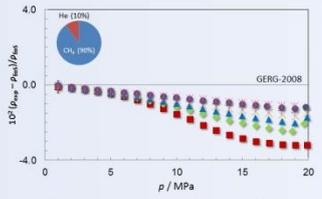


Figure 5. Relative deviations in density of experimental (p, ρ, T) data of the (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture ρ_{ρ} from density values calculated from the GERG-2008 ρ_{ρ} versus pressure.

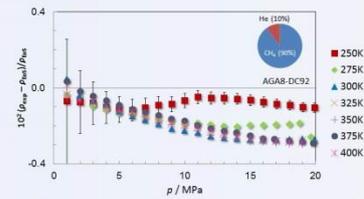


Figure 6. Relative deviations in density of experimental (p, ρ, T) data of the (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture ρ_{ρ} from density values calculated from the AGA8-DC92 ρ_{ρ} versus pressure.

ACKNOWLEDGMENTS

- Support for this work came from:
- Gases energéticos: biogás y gas natural enriquecido con hidrógeno (ENE2013-47812-R) of the Spanish Government.
 - Biogás renovable y procesos de captura del CO₂ de combustión asociados como base a la sostenibilidad energética ambiental: Investigación termodinámica experimental (VA391A12-1) of the Junta de Castilla y León Regional Government.
 - Metrology for biogas (ENG54). European Metrology Research Program.



REFERENCES

- [1] Kunz O., Wagner W., *J. Chem. Eng. Data* 2012, 57, 3032–3091.
- [2] Starling K.E., Savidge J.L., *American Gas Association (AGA) Transmission Measurement Committee Report 8*, 2nd Ed., 1992.
- [3] ISO 6142: Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method. *International Organization for Standardization*, Geneva, 2012.
- [4] Klimeck J., Kleinrahm R., Wagner W., *J. Chem. Thermodynamics* 1998, 30, 1571–1588.
- [5] Wagner W., Kleinrahm R., *Metrologia* 2004, 41, 524–539.
- [6] Mondéjar M.E., Segovia J.J., Chamorro C.R., *Measurement* 2011, 44, 1768–1780.

