



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES**

**Grado en Ingeniería Mecánica**

**Estudio de la envolvente de cambio de  
fase de nuevos gases energéticos  
renovables**

**Autor:**

**Viejo Hernández, Natalia**

**Tutor:**

**Segovia Puras, José Juan  
Departamento de Ingeniería  
Energética y Fluidomecánica**

**Valladolid, julio 2019.**



# Agradecimientos

Estoy enormemente agradecida a mi familia y amigos, en especial a mis padres, por todo el apoyo, ánimo y motivación a lo largo de esta etapa.

Me gustaría agradecer a mi tutor José Juan Segovia Puras la dirección y dedicación en este trabajo de fin de grado, además de brindarme la oportunidad de acercarme al trabajo de investigación y mostrarme el trabajo y la constancia que requiere. También, a Ángel Gómez Hernández por su ayuda durante el desarrollo de este trabajo y con la manipulación del equipo experimental.

Al departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica, tanto profesores como doctorandos, por haberme recibido con los brazos abiertos y el interés que han mostrado.

Por último, a todos los profesores y compañeros con los que he compartido estos años que me han permitido crecer tanto a nivel profesional como personal.

A todos, gracias por confiar en mí y haber estado a mi lado.



# Resumen

El TFG pretende contribuir a la revalorización de recursos renovables con la investigación en los sistemas futuros de energía y su integración en las redes existentes de cara al Horizonte 2020 de la UE. La producción de combustibles renovables como el biogás, producido a partir de las plantas de procesado de residuos domésticos e industriales, o los procesos de gasificación de la biomasa, plantean el reto de su integración a la red de gas natural. Es imprescindible para ello ampliar las bases de datos experimentales termofísicas. Este proyecto estudiará la envolvente de condensación de los nuevos gases energéticos que incorporan componentes renovables al gas natural.

**Palabras clave:** hidrógeno, gas natural, biogás, condensación, cavidad resonante.

# Abstract

The TFG intends to contribute to the revaluation of renewable resources with the investigation of future energy systems and their integration in the existing grids for the UE's Horizont 2020. The production of renewable fuels such as biogas, produced from domestic and industrial waste in processing plants, or the process of gasification of biomass, raise the challenge of their integration into the natural gas grid. For that purpose, it is essential to increase the experimental thermophysics databases. This project will investigate the phase envelope of the new energetic gases that incorporate renewable compounds to natural gas.

**Key words:** hydrogen, natural gas, biogas, condensation, resonant cavity.



# Índice

Agradecimientos.....	3
Resumen.....	5
Abstract.....	5
Índice de figuras.....	9
Índice de tablas.....	11
Glosarios términos y abreviaturas .....	13
<b>Capítulo 1 Introducción .....</b>	<b>17</b>
1.1    Introducción, objetivos.....	18
1.2    Estructura y formatos.....	19
<b>Capítulo 2 Estado del arte.....</b>	<b>23</b>
2.1    Propiedades de los gases energéticos .....	24
2.1.1    Problemática energética.....	24
2.1.2    Hidrógeno y el sistema energético .....	24
2.1.3    Gas natural con hidrógeno.....	26
2.1.4    Punto de rocío de hidrocarburo (HCDP) .....	27
2.1.5    Propiedades dieléctricas .....	33
2.2    Métodos de medición del punto de rocío de hidrocarburo (HCDP) ...	36
2.2.1    Manual chilled mirror instrument.....	37
2.2.2    Método de cálculo mediante ecuaciones de estado a partir del análisis con un cromatógrafo de gases.....	39
2.2.3    Método automático de condensador óptico. Automatic chilled mirror instrument .....	42
<b>Capítulo 3 Técnica experimental .....</b>	<b>47</b>
3.1    Introducción .....	48
3.2    Funcionamiento de la técnica experimental .....	48
3.3    Descripción del sistema experimental.....	55
3.4    Instrumentos para la medida de temperatura.....	68

3.4.1	Calibración del termómetro de precisión F100.....	69
3.5	Instrumentos para la medida de la presión.....	74
3.6	Software de control y adquisición de datos.....	74
<b>Capítulo 4</b>	<b>Desarrollo experimental.....</b>	<b>77</b>
4.1	Introducción .....	78
4.2	Procedimiento experimental medición con CO <sub>2</sub> .....	78
4.3	Medidas experimentales de CO <sub>2</sub> .....	80
4.4	Procedimiento experimental medición con mezcla de gas .....	85
4.5	Medidas experimentales de mezcla de gas.....	87
4.5.1	Influencia del hidrógeno en la mezcla de gas .....	91
<b>Capítulo 5</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>95</b>
5.1.	Conclusiones .....	96
<b>Bibliografía</b>	.....	<b>99</b>
<b>Anexos</b>	.....	<b>105</b>
Anexo 1.....	.....	106



# Índice de figuras

<i>Figura 1. Representación esquemática de las envolventes de fase del gas natural y de mezclas con hidrógeno. C: punto crítico; <math>T_1</math>: isoterma, [11].</i>	28
<i>Figura 2. Fenómeno de condensación retrógrada. Isoterma presión, <math>P</math>, y composición fase líquida, <math>x</math>, composición fase gaseosa <math>y</math>: descripción de una compresión isoterma desde el estado inicial (<math>V_1</math>) hasta el estado final (<math>V_2</math>) que experimenta una mezcla binaria de composición fija (<math>z_1</math>); punto crítico de la mezcla: <math>L=V</math>; <math>x_{1c}</math>: composición crítica; MCC: máxima composición de condensación; <math>x_{1max}</math>: composición del MCC, [14].</i>	29
<i>Figura 3. Imagen obtenida con el instrumento Condumax II a distintas temperaturas de enfriamiento de la superficie óptica de medida, [12].</i>	44
<i>Figura 4. Curva de punto de rocío de hidrocarburo de una mezcla real de gas natural calculada mediante tres ecuaciones de estado: RKS, LRS y PR, [24].</i>	45
<i>Figura 5. Espectro electromagnético y uso a distintas frecuencias, [27].</i>	49
<i>Figura 6. Modos formados en la cavidad cilíndrica resonante y sus frecuencias, [28].</i>	52
<i>Figura 7. Diagrama esquemático de la técnica experimental llevada a cabo.</i>	56
<i>Figura 8. Corte transversal de la celda de medida.</i>	57
<i>Figura 9. Vista trasera derecha del equipo experimental (izquierda) y vista frontal izquierda (derecha).</i>	58
<i>Figura 10. Celda de medida con los cables coaxiales, tubos de circulación de la muestra, tubos de vacío y recipiente con agua VLE (equilibrio vapor-líquido).</i>	60
<i>Figura 11. Cavidad cilíndrica de microondas sin uno de los platos de acero y sin los separadores.</i>	62
<i>Figura 12. Detalle del montaje de la cavidad cilíndrica resonante en microondas.</i>	64
<i>Figura 13. Cavidad cilíndrica resonante en microondas sin una de las tapas (izquierda) y la tapa (derecha).</i>	65

Figura 14. Bomba A (izquierda) y bomba B (derecha), de tipo jeringa ISCO 260D.....	66
Figura 15. Baño termostático Fluke modelo 7037.....	67
Figura 16. Analizador vectorial de redes (VNA) PNL N5230C Agilent Technologies.....	68
Figura 17. Termómetro de precisión manual ASL F100.....	69
Figura 18. Puente termométrico de precisión F18 Systems Automatic Laboratories.....	71
Figura 19. Indicador multifuncional Druck DPI 145.....	74
Figura 20. Panel que muestra la adquisición de datos experimentales.....	75
Figura 21. Resultado de las medidas del CO <sub>2</sub> en el punto de rocío a T=300.281 K, (azul) frecuencia de resonancia, (naranja) presión, (verde) presión media. ....	81
Figura 22. Resultado de las medidas del CO <sub>2</sub> en el punto de burbuja a T=300.281 K, (azul) frecuencia de resonancia, (naranja) presión, (verde) presión media.....	82
Figura 23. Equilibrio líquido vapor CO <sub>2</sub> en el rango 260 K a 310 K, ( ■ ) puntos de rocío y ( ◆ ) puntos de burbuja de ese trabajo, ( - ) valores de referencia Span y Wagner y punto crítico ( ● ), [43]. ....	83
Figura 24. Equilibrio líquido-vapor de la mezcla de gas en el punto de rocío a T=242 K, (naranja) frecuencia de resonancia y (azul) factor de calidad, Q... 88	
Figura 25. Equilibrio líquido-vapor de la mezcla de gas en el punto de rocío a T=246 K, (naranja) frecuencia de resonancia y (azul) factor de calidad, Q... 88	
Figura 26. Curva de condensación retrógrada de la mezcla de gas, (azul) PR, (rojo) GERG 2008 simplificada, (verde) GERG 2008, (▲) medidas, (○) puntos cricondentherm, [46], [47]. ....	90
Figura 27. Comparativa de curvas de envolvente de fase en el rango de temperaturas 210 y 255 K, trazo continuo con H <sub>2</sub> y discontinuo sin H <sub>2</sub> : (azul) PR, (rojo) GERG 2008 simplificada, (verde) GERG 2008, puntos cricondentherm: ( ● ) PR, ( ■ ) GERG 2008 simplificada y ( ▲ ) GERG 2008, ( ○ ) PR sin H <sub>2</sub> , ( □ ) GERG 2008 sin H <sub>2</sub> y ( △ ) GERG puros sin H <sub>2</sub> , [46], [47]. 91	

# Índice de tablas

<i>Tabla 1. Valores de HCDP calculados mediante la ecuación de estado SRK a 2.76 MPa de una muestra rica de gas, [12].</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 2. Datos experimentales de CO<sub>2</sub> comparados con los valores de referencia de Span y Wagner, [43].</i>	<i>82</i>
<i>Tabla 3. Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la temperatura para el CO<sub>2</sub>, en la isoterma T=300.282 K en el ensayo del punto de rocío....</i>	<i>84</i>
<i>Tabla 4. Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la presión para el CO<sub>2</sub>, en la isoterma T=300.282 K en el ensayo del punto de rocío. ....</i>	<i>84</i>
<i>Tabla 5. Componentes de la mezcla de gas similar al gas natural utilizada en este trabajo. ....</i>	<i>86</i>
<i>Tabla 6. Componentes de las impurezas de la mezcla de gas natural utilizada en este trabajo. ....</i>	<i>86</i>
<i>Tabla 7. Datos experimentales de la mezcla de gas comparados con los valores de referencia de [46], [47].</i>	<i>89</i>
<i>Tabla 8. Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la presión para la mezcla de gas, en la isoterma T=242 K en el ensayo del punto de rocío...</i>	<i>90</i>
<i>Tabla 9. Valores de temperatura y presión de las ecuaciones PR, GERG 2008 simplificada y GERG 2008 de la mezcla de gas con hidrógeno, [46], [47]. ...</i>	<i>92</i>
<i>Tabla 10. Valores de la temperatura y presión de las ecuaciones PR, GERG 2008 simplificada y GERG 2008 de la mezcla de gas sin hidrógeno, [46], [47].</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 11. Valores de las constantes A<sub>0</sub>, A<sub>i</sub>, B<sub>0</sub>, B<sub>i</sub>, C<sub>0</sub>, C<sub>i</sub>, D<sub>0</sub>, D<sub>i</sub>, de las funciones de referencia, ecuaciones (19) y (20). Termómetro de resistencia de platino, [40].</i>	<i>106</i>



# Glosarios términos y abreviaturas

$A_{\varepsilon}^{at}$	Contribución atómica
$A_{\varepsilon}^{el}$	Contribución electrónica
$A_{\varepsilon}$	Primer coeficiente del virial eléctrico
$B_{\varepsilon}$	Segundo coeficiente del virial eléctrico
$C_{\varepsilon}$	Tercer coeficiente del virial eléctrico
$k_B$	Constante de Boltzmann
$\varepsilon$	Constante dieléctrica o permitividad
$\varepsilon'$	Parte real de la permitividad
$\varepsilon''$	Parte imaginaria de la permitividad
$\varepsilon_0$	Permitividad en el vacío
$\mu$	Momento dipolar
$\rho$	Densidad
$\sigma_d$	Conductividad dieléctrica
$\tan \delta$	Tangente de pérdidas dieléctricas
ACMI	<i>“Automatic chilled mirror instrument”</i>
AISI	<i>“American Iron and Steel Institute”</i>
ASTM	<i>“American Society for Testing and Materials”</i>
BAM	<i>“Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung”</i>
C	Condensador
$C_3H_8$	Propano
CEM	Centro Español de Metrología
$CH_4$	Metano
$C_nH_m$	Hidrocarburos
$CO_2$	Dióxido de carbono
DLN	<i>“Dry Low NOx”</i>
$E_0$	Intensidad eléctrica en el vacío
ECS	<i>“Extended corresponding states”</i>

EoS	<i>“Equation of state”</i>
$E_z$	Intensidad eléctrica en dirección z
GC	<i>“Gas chromatography”</i>
GERG	<i>“Groupe Européen de Recherches Gazières”</i>
$H_0$	Intensidad magnética en el vacío
$H_2$	Hidrógeno
HCDP	<i>“Hydrocarbon dew point”</i> (Punto de rocío de hidrocarburo)
$H_z$	Intensidad magnética en dirección z
IEEE	<i>“Institute of Electrical and Electronics Engineers”</i>
ISO	<i>“International Organization for Standardization”</i>
ITS-90	<i>“International Temperature Scale of 1990”</i>
L	Bobina
LRS	Ecuación de estado de London Research Station
MCFI	<i>“Manual chilled mirror instrument”</i>
n	Ratio de resistencia
$N_A$	Número de Avogadro
NIST	<i>“National Institute of Standards and Technology”</i>
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
NPL	<i>“National Physical Laboratory”</i>
P	Polarización eléctrica
p	Presión
$p_c$	Presión crítica
PC-SAFT	<i>“Perturbed-Chain” SAFT</i>
ppm	Partes por millón
PR	Ecuación de estado de Peng Robinson
PT100	Termorresistencia de platino 100 $\Omega$
Q	Factor de calidad
R	Resistencia eléctrica
R(273.16 K)	Valor de resistencia en el punto triple del agua de la resistencia termométrica

$R(T_{90})$	Resistencia del TRP a la temperatura $T_{90}$
RF	Radiofrecuencia
$R_s$	Resistencia de una resistencia estándar externa
$R_t$	Resistencia del termómetro de resistencia de platino medido
S	Parámetro de dispersión o <i>scattering</i>
S.I.	Sistema Internacional de Unidades
$S_{11}$	Parámetro de dispersión de reflexión de entrada
$S_{12}$	Parámetro de dispersión de transmisión inversa
$S_{21}$	Parámetro de dispersión de transmisión directa
$S_{22}$	Parámetro de dispersión de reflexión de salida
SAFT	<i>"The statistical associating fluid theory"</i>
SRK	Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong
SwRI	<i>"Southwest Research Institute"</i>
T	Temperatura
$t_{90}$	Temperatura Celsius Internacional definida por la ITS-90
$T_{90}$	Temperatura Kelvin Internacional definida por la ITS-90
$T_A, T_B$	Temperatura sondas A y B
$T_c$	Temperatura crítica
TDC	Detector de conductividad térmico
TE	Transversal eléctrico
TEM	Transversal electromagnético
TERMOCAL	Termodinámica y Calibración
TM	Transversal magnético
TRP	Termómetro de resistencia de platino
VLE	<i>"Vapor-liquid equilibrium"</i>
VNA	<i>"Vector Network Analyzer"</i> (Analizador vectorial de redes)
$W(T_{90})$	Valor de resistencia reducida de un TRP
$W_r(T_{90})$	Función de referencia dada por la ITS-90
$x_i, y_i, z_i$	Composiciones molares sustancia i





# Capítulo 1 Introducción

## 1.1 Introducción, objetivos

La necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y en especial modificar el consumo de energía en los sectores que presentan más dificultades ante este cambio supone la búsqueda de soluciones. El uso de biogás procedente de energías renovables, la adicción de hidrógeno en el gas natural y la tecnología *power-to-gas* pueden ayudar al cambio energético. Por tanto, es necesario conocer las propiedades de equilibrio de fases de estos fluidos. Existen diferentes métodos para la obtención de datos pero a alta presión el comportamiento de las fases resulta complicado de medir y predecir. El trabajo de fin de grado consiste en el estudio de la envolvente de cambio de fase a alta presión mediante una técnica experimental recientemente desarrollada.

La celda de medida de la técnica experimental se basa en una cavidad cilíndrica resonante que trabaja en el rango de las microondas, en cuyo interior se sitúa un tubo que contiene la muestra de fluido de estudio. El principio de funcionamiento para detectar el cambio de fase del fluido se basa en la discontinuidad en la constante dieléctrica que se produce con el cambio de fase y que supone una discontinuidad en la frecuencia de resonancia de la cavidad. El principal objetivo es la medición de la frecuencia de resonancia y el factor de calidad de la cavidad cilíndrica resonante. El procedimiento experimental se realiza en un modo de propagación en el que la distribución del campo electromagnético en el interior del tubo, que contiene la muestra de fluido objeto de estudio, produzca los mayores cambios en los parámetros de resonancia ante el cambio de fase del fluido. Los ensayos experimentales se realizan de forma isoterma comenzando con el fluido en una única fase homogénea e introduciendo rampas de presión hasta que aparece la nueva fase. Se han detectado puntos de rocío y de burbuja de una sustancia pura ( $\text{CO}_2$ ) y de una mezcla de gas.

La obtención de estos datos experimentales se lleva a cabo de forma automatizada y de forma precisa mediante esta técnica, además permite el

desarrollo de ecuaciones de estado para mezclas de gas que predicen el comportamiento del equilibrio de fases.

Los objetivos concretos de este trabajo se describen a continuación:

- Estudiar la problemática energética debido a la emisión de gases de efecto invernadero y su reducción mediante el empleo de gases energéticos de origen renovable, gas natural con biogás o hidrógeno, su uso depende de las propiedades termodinámicas de estos nuevos gases, entre ellas el punto de rocío de hidrocarburo (HCDP).
- Revisión de las técnicas de medida para la caracterización de las curvas de rocío de gases condensables y su aplicabilidad a la medida de puntos de rocío de gases energéticos, gas natural, biogás e hidrógeno.
- Calibración de la instrumentación de medida y puesta a punto de un resonador cilíndrico con tubo de zafiro, para la determinación de la envolvente de fase de gases energéticos.
- Realización de la curva de vaporización de un gas puro, CO<sub>2</sub>, para la validación de la técnica de medida.
- Caracterización de una mezcla de gas sintético, con una composición similar al gas natural para obtener la envolvente de fase.

## 1.2 Estructura y formatos

El presente trabajo se divide en 5 capítulos. Consta de un índice numerado con el contenido, un índice de figuras y un índice de tablas. A continuación, se muestra de forma resumida el contenido de este trabajo de fin de grado.

### Capítulo 1 Introducción

En este capítulo se presenta este trabajo, los objetivos que se pretenden alcanzar, la distribución del contenido y, por último, los formatos utilizados.

## Capítulo 1

### Capítulo 2 Estado del arte

Se desarrolla el uso del hidrógeno como una posible solución para la problemática energética debido a las emisiones de gases de efecto invernadero, ya que se puede emplear en la red de gas. A continuación, se detallan las propiedades de los gases energéticos. Una de estas propiedades es el punto de rocío de hidrocarburo (HCDP). Se muestra una clasificación de métodos de medida del HCDP junto con las ventajas de cada método.

### Capítulo 3 Técnica experimental

Se explica el funcionamiento de la técnica experimental en el que está basado este trabajo para determinar la envolvente de fase de gases. Posteriormente, se describe el equipo experimental utilizado y el uso que tiene cada equipo.

### Capítulo 4 Desarrollo experimental

Se realizan las medidas experimentales con el equipo descrito en el Capítulo 3. Primero las medidas con el dióxido de carbono y después con una mezcla de gas. Para cada uno de estos fluidos se describe el procedimiento empleado para la toma de medidas, los datos obtenidos con su correspondiente incertidumbre de medida y los resultados.

### Capítulo 5 Conclusiones

Para finalizar con el desarrollo de este trabajo se presentan las principales conclusiones de su realización.

### Anexos

Se adjunta la información relacionada con este trabajo.

### Bibliografía

Toda la documentación que ha sido consultada y las referencias bibliográficas han sido redactadas de acuerdo a la norma UNE-ISO 690:2013 [1] con el estilo IEEE, creado por el “*Institute of Electrical and Electronics Engineers*” (IEEE). Cada referencia bibliográfica presenta una numeración en orden de aparición

en este trabajo. En el apartado Bibliografía, que se encuentra en la parte final, aparecen ordenadas numéricamente.

En este trabajo se emplea el Sistema Internacional de Unidades [2] para todos los datos teóricos y experimentales. En algunos de los casos donde aparecen unidades pertenecientes a otros sistemas de unidades se ha escrito su equivalente al S.I.

En cuanto a los valores numéricos, se emplea el punto como separador decimal y el espacio para repartirlos en grupos de tres cifras.

Las figuras están numeradas a lo largo del documento en su parte inferior con el formato “Figura \_ . \_”. A continuación de la numeración se encuentra una pequeña descripción.

Cada tabla está numerada en la parte superior, en orden de aparición en el documento, junto con una pequeña descripción con el formato “Tabla \_ . \_”. También se añade en la descripción la leyenda en caso de ser necesario.

Las ecuaciones están ordenadas numéricamente a la derecha con el formato “( )”.

Los formatos de la numeración de las figuras y de las tablas, las ecuaciones empleadas y los términos que no pertenecen al castellano están escritos en cursiva.



## Capítulo 2 Estado del arte

## 2.1 Propiedades de los gases energéticos

A continuación, se presentan brevemente los retos energéticos para afrontar el problema del cambio climático. Los gases energéticos reducen las emisiones de gases de efecto invernadero, por ese motivo, se están llevando a cabo investigaciones en este campo.

### 2.1.1 Problemática energética

Para hacer frente al inminente cambio climático se han tomado una serie de medidas. En diciembre de 2015 se celebró la Conferencia de París sobre el clima (COP21). Los países que firmaron este acuerdo aceptaron una serie de medidas para reducir las emisiones, [3]. Para fomentar la investigación e innovación, la Unión Europea ha creado el Horizonte 2020, [4], uno de sus siete aspectos prioritarios es la energía limpia, segura y eficiente.

Además, se ha desarrollado una estrategia a largo plazo en consonancia con el Acuerdo de París, en el que la Unión Europea pueda realizar el cambio energético. Se conoce como Horizonte 2050 UE y fue presentado en diciembre de 2018, [5].

### 2.1.2 Hidrógeno y el sistema energético

Actualmente se están tomando medidas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en diversos sectores. El hidrógeno puede ser un elemento clave en el sistema energético para reducir las emisiones en sectores en los que resultaría más complicado realizar un cambio energético. La electricidad producida mediante fuentes de energía renovable, como la energía solar o eólica, se puede emplear en la producción de hidrógeno. Este hidrógeno puede ser introducido en la red de gas natural, hasta una cierta cantidad, y de este modo reducir la cantidad consumida de gas natural y las emisiones en los sectores de uso final, por ejemplo, la demanda de calor en edificios, turbinas



en el sector eléctrico. También, el hidrógeno puede combinarse con dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) procedente de procesos industriales de alta emisión para alimentar por completo la red de gas con gas de síntesis. Los principales componentes del gas de síntesis son hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Las energías solar y eólica se caracterizan porque la producción de energía sufre fluctuaciones impredecibles a la largo del día. El hidrógeno producido a partir de electricidad procedente de energías renovables puede facilitar la integración de esta variación de producción de energía renovable en el sistema energético. Esto es posible ya que los electrolizadores producen hidrógeno y oxígeno a partir de la electrólisis del agua, separándola mediante el paso de corriente eléctrica. El consumo eléctrico de los electrolizadores puede ajustarse a las fluctuaciones de la producción de energía solar y eólica, donde el hidrógeno se convierte en una fuente de almacenamiento para la electricidad procedente de fuentes de energías renovables (complementario a la electricidad), proporcionando un servicio de balance de la red. Además, permite satisfacer la demanda de hidrógeno de la industria y del sector del transporte, o para la inyección en la red de gas.

En el futuro, el hidrógeno puede ser una nueva forma de transportar y distribuir energía renovable a grandes distancias. Un ejemplo sería la energía eólica marina, el hidrógeno podría producirse en alta mar y después transportarlo a la costa mediante tuberías de gas natural, cuyo coste sería inferior al tendido de cables submarinos, [6].

Además, el hidrógeno se puede emplear como combustible para motores de combustión interna, mezclando metano e hidrógeno como combustible se reducen de forma notable las emisiones de  $\text{CO}_2$  a un precio asequible, [7].

### 2.1.3 Gas natural con hidrógeno

Dentro de la red de gas natural, cada elemento de la infraestructura tiene un valor máximo de porcentaje de volumen de hidrógeno admitido. El compresor es el elemento crítico en la red ya que solo admite añadir un 10 % de concentración de hidrógeno. En cambio, las turbinas de gas admiten un 20 %, los elementos de almacenamiento permiten un 50 % de concentración de hidrógeno, y los aparatos de uso final entre un 20 y 50 %. Entre estos últimos están los vehículos, quemadores y calderas que admiten un 20 % de concentración de hidrógeno, o las cocinas de gas y plantas de cogeneración que pueden soportar mezclas de hasta un 50 % de hidrógeno.

Sin embargo, debido a las propiedades del hidrógeno, la concentración de hidrógeno a partir del 10 % en la mezcla de gas supone una disminución de su poder calorífico.

La tecnología conocida como “*power-to-gas*” ofrece la posibilidad de almacenar el excedente de electricidad generada mediante energías renovables. Los sistemas “*power-to-gas*” emplean fuentes de energía renovables (principalmente de energía solar) para alimentar los electrolizadores. Una vez que mediante la electrólisis del agua se obtiene el hidrógeno, éste se sintetiza para formar metano o gas natural sintético. Este dispositivo permite conectar los sistemas eléctrico y de gas, almacenando el excedente de electricidad renovable en forma de hidrógeno o de gas natural sintético.

El hidrógeno puro puede inyectarse directamente en la infraestructura de gas natural. Sin embargo, al estar limitada la cantidad de hidrógeno debido a sus propiedades físicas y químicas existen algunas dificultades con la mezcla de hidrógeno en la infraestructura de gas que son: el transporte con la durabilidad del material de las líneas, fugas de gas, la seguridad, las turbinas de gas, los sistemas de compresión de gas, el almacenamiento de gas y la distribución de gas.

En sectores con gran consumo energético como el industrial, transporte o doméstico se está comenzando a aplicar esta tecnología al igual que se siguen investigando sus posibilidades, [8].

## 2.1.4 Punto de rocío de hidrocarburo (HCDP)

La predicción exacta del punto de rocío de hidrocarburo del gas natural es clave en la industria, tanto para las operaciones como para la gestión de suministros de gas natural.

El punto de rocío de hidrocarburo (HCDP) es la temperatura y presión a las cuales los componentes pesados de la corriente de gas natural condensan y comienza a formarse líquido, [9].

Los componentes del gas natural como el etano, propano, y gases más pesados, es decir, con más átomos de carbono que el metano, condensan en la fase vapor a determinadas presiones y temperaturas. A mayor número de carbonos mayor es la predisposición a que ocurra este efecto. El punto de rocío de hidrocarburo depende de la presión, y la temperatura de este punto queda definida por los componentes más pesados que son los que primero condensan, [10].

La inyección de hidrógeno en el gas natural aumenta la complejidad del cálculo del HCDP debido a las interacciones asimétricas entre los hidrocarburos y el hidrógeno.

Las fracciones molares de los componentes disminuyen en relación con la fracción molar del hidrógeno, sin embargo, reemplaza mayoritariamente al metano. Aunque el hidrógeno es poco soluble en el líquido, la adición de un 16.7 % hidrógeno en el gas natural cambia considerablemente la fase líquida. La cantidad de nitrógeno, dióxido de carbono y de hidrocarburos poco pesados se reduce más de un 17 %, en algunos casos incluso el doble, mientras que la disminución de los hidrocarburos pesados es menor. Por tanto, en una mezcla con hidrógeno los hidrocarburos pesados tienen un papel muy importante en la condensación del gas natural.

## Capítulo 2

La cantidad de condensados en una mezcla de gas natural con hidrógeno es muy inferior a una mezcla sin hidrógeno excepto a altas presiones, a partir de 4 MPa, [11].

En relación con la importancia del punto de rocío de hidrocarburo, se han realizado estudios como el de la Universidad de Ámsterdam [11] sobre cómo afecta el hidrógeno en las propiedades de transporte del gas natural. La ecuación de estado de Peng-Robinson predice bien la condensación. Además, una de las principales conclusiones es que los problemas de condensación en la red de transporte de gas natural son menores en una mezcla de gas natural con hidrógeno que sin hidrógeno. Esto se debe a que el HCDP disminuye al añadir hidrógeno como se muestra en la representación esquemática de la figura 1.

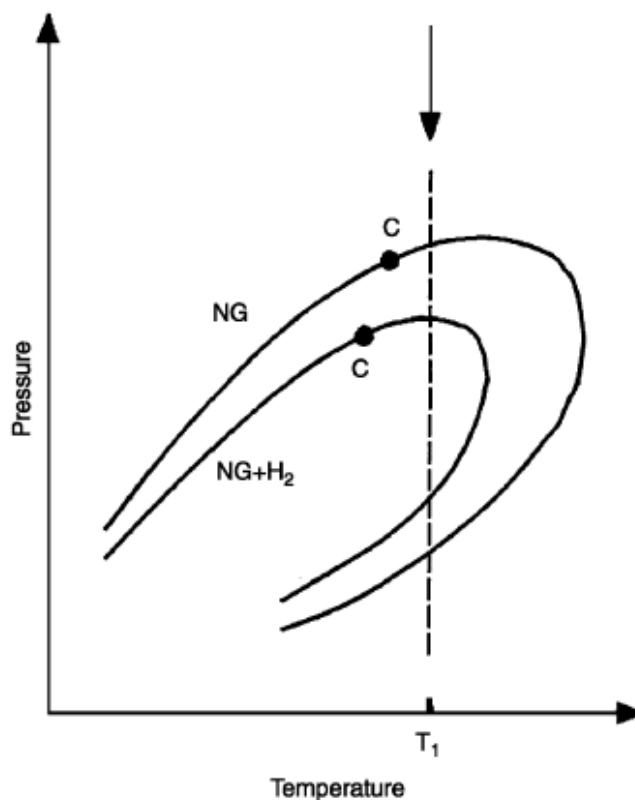


Figura 1. Representación esquemática de las envolventes de fase del gas natural y de mezclas con hidrógeno. C: punto crítico; T<sub>1</sub>: isoterma, [11].

También, se han escrito normas para asegurar una buena obtención de datos. Por ejemplo, la norma ISO 23874:2006 "Natural Gas – Gas Chromatographic

requirements for hydrocarbon dewpoint calculation” [12]. Esta norma ha sido revisada y confirmada en 2016 por *International Organization for Standardization* (ISO), [13], y establece una serie de requisitos para el análisis de los hidrocarburos pesados.

El punto crítico se define como el punto final de la curva de vaporización en el plano p-T. En este punto todas las propiedades intensivas (densidad, entalpía molar...) de las fases coexistentes de líquido y de vapor se vuelven estrictamente idénticas, [14]. En el punto crítico las densidades del líquido y del vapor se igualan y la tensión superficial del líquido se aproxima a cero de forma que la interfase entre el líquido y el vapor desaparece, [15].

En el estudio de los gases naturales se produce el fenómeno de condensación retrógrada. Esto ocurre debido a la presencia de un máximo en la composición en la curva de rocío para una determinada presión en una isoterma,  $x_{1,max}$  como se puede ver en la figura 2. Considerando una mezcla gaseosa binaria, cuando se comprime de forma isoterma hasta que se alcanza presión suficiente, la mezcla alcanza el estado de una única fase líquida a determinada presión y temperatura.

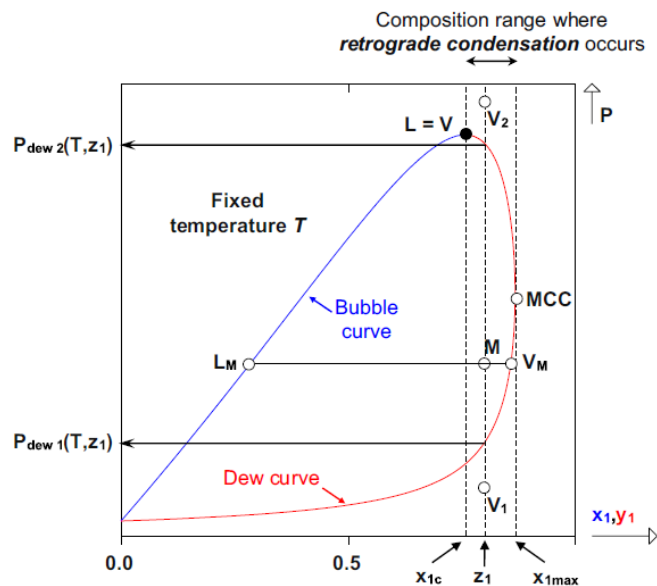


Figura 2. Fenómeno de condensación retrógrada. Isoterma presión,  $P$ , y composición fase líquida,  $x$ , composición fase gaseosa  $y$ ; descripción de una compresión isoterma desde el estado inicial ( $V_1$ ) hasta el estado final ( $V_2$ ) que experimenta una mezcla binaria de composición fija ( $z_1$ ); punto crítico de la mezcla:  $L=V$ ;  $x_{1c}$ : composición crítica;  $MCC$ : máxima composición de condensación;  $x_{1max}$ : composición del  $MCC$ , [14].

La transición de fase siguiendo una compresión isoterma como se observa en la figura 2 presenta dos puntos de rocío y no aparece punto de burbuja. La recta vertical de la composición  $z_1$  intersecta dos veces a la curva de punto de rocío. Esto implica que partiendo del punto  $V_1$  y realizando la compresión isoterma, la mezcla alcanza el primer punto de rocío a la presión  $P_{dew\ 1}$ . En ese momento la proporción de fase gaseosa es del 100 % y aparece una gota de líquido. Según se aumenta la presión va aumentando la proporción de fase líquida, por ejemplo en el punto M, y la proporción de fase gaseosa va disminuyendo. Como existe un máximo de composición de condensado en la curva de rocío también habrá un máximo en la composición molar de la fase líquida. Una vez que se ha sobrepasado este punto durante la compresión isoterma la proporción molar de la fase líquida va disminuyendo hasta que desaparece al alcanzar el punto de corte con la curva de rocío a la presión  $P_{dew\ 2}$ . Este descenso en la proporción molar de la fase líquida a través de una compresión isoterma se conoce como condensación retrógrada, [14].

Se denomina “*cricondentherm*” y “*cricondenbar*” a la máxima temperatura y presión, respectivamente, en la que las fases vapor y líquida están en equilibrio.

La formación de líquido en el interior del gaseoducto supone un problema. El poder calorífico del gas natural se ve afectado y los líquidos en sí mismos pueden representar problemas operacionales en el transporte del gas natural.

En algunas partes de Estados Unidos sucede que a temperatura ambiente se enfría la corriente de gas natural por debajo del punto de rocío de hidrocarburos provocando la condensación dentro del gaseoducto. Por ello es tan importante conocer el valor del HCDP y se han realizado diversas investigaciones para mejorar la predicción del punto de rocío de hidrocarburo y de sus herramientas para obtenerlo, [9].

La forma más destacable del uso del gas natural en la industria es la generación de energía mediante turbinas de gas. Para evitar daños de la turbina y otra serie de posibles problemas, los fabricantes de turbinas facilitan las especificaciones que definen la calidad del gas natural con el que opera la

turbina. Estas especificaciones incluyen varios parámetros que definen los criterios de operación tales como presión, caudal, temperatura del gas, valores límite de contaminantes o sobrecalentamiento.

Los fabricantes para cerciorarse de que las turbinas de gas operan con combustible totalmente gaseoso indican en sus garantías que el gas se debe calentar en los reguladores de presión que están ubicados delante de la cámara de combustión. El gas se calienta, “*superheat*”, un mínimo de 50 °F por encima del punto de rocío más alto del gas, [12].

El “*superheat*” se define como la temperatura 50 °F (28 °C) por encima de la temperatura del punto de rocío de hidrocarburo (HCDP) del gas combustible, [16].

El término “*superheat*” es una variable operativa que previene el daño de las turbinas que trabajan con la tecnología “*Dry Low NOx*” (DLN).

Para reducir las emisiones, los fabricantes de turbinas emplean la tecnología “*lean pre-mixed*” (combustión premezclada pobre) en sistemas de combustión DLN. Mediante este sistema se produce la combustión a una temperatura inferior a las temperaturas de alta producción de NOx, [17].

Previamente a la combustión, la presión del gas es más elevada que en la turbina, ya que el gas circula a la presión de la red. Por lo tanto, a medida que el gas se expande para ser utilizado, también disminuye la temperatura debido al efecto Joule-Thomson. El efecto Joule-Thomson es el cambio de temperatura que se produce en el gas real cuando se estrangula a través de un orificio de forma adiabática. Este efecto puede describirse mediante el coeficiente Joule-Thomson, que expresa el efecto en la temperatura del gas real frente a un pequeño cambio (diferencial) en la presión a entalpía específica constante, como queda reflejado en la ecuación (1).

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad (1)$$

Si el coeficiente de Joule-Thomson es positivo la temperatura disminuye en una compresión isoentálpica. Si es negativo la temperatura aumenta. En los gases ideales la entalpía es únicamente función de la temperatura por tanto el coeficiente de Joule-Thomson es cero. El metano tiene un coeficiente de Joule-Thomson positivo a alta presión, por lo que hay una gran disminución de temperatura cuando se expande de forma isoentálpica. Sin embargo, el hidrógeno en las mismas condiciones de alta presión tiene un coeficiente de Joule-Thomson negativo. El efecto causado por el aumento de temperatura debido al hidrógeno es bajo (3 °C) frente al gran descenso de temperatura (-33 °C) debido al metano, [7].

La temperatura es un parámetro crítico para el funcionamiento de la turbina porque si es inferior al HCDP se producirá condensación en el interior de los tubos de quemado de la turbina y en las cámaras de combustión y se acumulará en las toberas reduciendo significativamente su eficiencia, lo que provocará un incremento de las emisiones de NOx. La prolongación de este fenómeno durante un corto periodo de tiempo implica grandes pérdidas de ingresos por parada inesperada de la planta y una costosa reparación, lo que repercutirá en la rentabilidad de la planta.

Otro problema que se produce en la combustión del gas natural en las turbinas de gas es el llamado “*flashback*”, es decir, la condensación de los hidrocarburos. Esto provoca que la llama para que se inicie la combustión se encuentre en la zona de recirculación, corriente abajo de los quemadores. Como esta zona no está preparada para soportar tan altas temperaturas, se producirían grandes daños físicos.

Todos estos problemas se evitan mediante “*superheat*” ya que así se asegura que el gas no alcance el HCDP. Por ello, es muy importante tener conocimiento de cuál es el valor del HCDP ya que la condensación en la turbina durante el proceso de expansión la dañaría gravemente. Aunque si se calienta de más, debido a que el HCDP es inferior al estimado, se sobrecalienta el gas aumentando la temperatura para que no se produzcan los condensados y esto ocasionaría un coste innecesario, [16].



## 2.1.5 Propiedades dieléctricas

En este apartado se tratarán las propiedades de los fluidos en relación con los campos electromagnéticos ya que en ello se basa la técnica experimental de este trabajo.

Las ecuaciones de Maxwell permiten comprender de qué forma varían los campos electromagnéticos en el espacio y tiempo. Para caracterizar macroscópicamente un medio es necesaria una magnitud compleja para la parte eléctrica y otra para la parte magnética. Esto se debe a que existen distintos mecanismos microscópicos y en función de estos los materiales se pueden clasificar, [18], en:

- **Dieléctricos:** materiales cuya conductividad es muy pequeña y cuya respuesta magnética es muy débil.
- **Conductores:** materiales con conductividad muy grande, la respuesta dieléctrica es inapreciable y la magnética muy débil.
- **Magnéticos:** materiales cuya respuesta magnética es importante.

Los fluidos de estudio se van a considerar materiales dieléctricos, con permeabilidad magnética similar a la del vacío.

Los materiales dieléctricos se clasifican en dos tipos:

- ❖ **No polares:** las moléculas no presentan características polares en ausencia de campo, es decir, los centros de cargas positivas y negativas coinciden.
- ❖ **Polares:** las moléculas presentan momento dipolar permanente. En ausencia de campo, los momentos dipolares se suelen anular y no existe momento dipolar total.

Cuando se aplica un campo eléctrico externo los centros de carga positiva y negativa en cada molécula tienden a separarse, produciéndose un aumento del momento dipolar de las moléculas. Las moléculas tienden a orientar sus momentos dipolares en dirección del campo aplicado, apareciendo un momento dipolar total no nulo. [19]

## Capítulo 2

La estructura interna del material dieléctrico presenta una fuerte interacción entre las partículas atómicas y moleculares. Por tanto, la aplicación de un campo eléctrico externo prácticamente no modifica la distribución de cargas. Únicamente se produce una reordenación, aparecen dipolos eléctricos. A este fenómeno se le denomina polarización y puede incluir varios mecanismos, [18].

La permitividad (o constante dieléctrica) compleja caracteriza a un material dieléctrico e incluye todos los efectos producidos, ecuación (2), es decir:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (2)$$

La parte real de la permitividad,  $\varepsilon'$ , representa el mecanismo de polarización junto con el posible almacenamiento de energía en el movimiento traslacional de las cargas móviles. La parte imaginaria de la permitividad,  $\varepsilon''$ , incluye todos los procesos de pérdidas existentes. En función de la frecuencia se obtiene una determinada respuesta en frecuencia.

También es común el uso de la permitividad relativa, ecuación (3).

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} - j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad (3)$$

Con  $\varepsilon_0$  la permitividad en el vacío.

La tangente de pérdidas dieléctricas, ecuación (4), y la conductividad dieléctrica, ecuación (5), son parámetros alternativos a la parte imaginaria de la permitividad compleja, [18].

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4)$$

$$\sigma_d = \omega\varepsilon'' \quad (5)$$

Cuando se produce el cambio de fase de un fluido, las propiedades volumétricas sufren una discontinuidad, al igual que con la constante dieléctrica, [20]. La dependencia de la constante dieléctrica relativa,  $\varepsilon_r$ , de las propiedades del fluido, se aproxima para fluidos no polares mediante la ecuación (6) de Clausius-Mossotti, [21].

$$P_{CM} = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \quad (6)$$

Siendo P la polarización eléctrica. El vector polarización eléctrica se define como el momento dipolar total por unidad de volumen, [19].

Se puede relacionar la constante dieléctrica relativa con la densidad del fluido  $\rho$ , a través de la ecuación del virial dieléctrico, ecuación (7), [22].

$$P/\rho = A_\varepsilon + B_\varepsilon\rho + C_\varepsilon\rho^2 + \dots \quad (7)$$

En el caso de un fluido polar, la dependencia de la temperatura con el primer coeficiente del virial eléctrico  $A_\varepsilon$  debe de incluirse. Por ello, se emplea la ecuación (8) de Debye.

$$A_\varepsilon = A_\varepsilon^{at} + A_\varepsilon^{el} + \frac{N_A\mu^2}{9\varepsilon_0k_B T} \quad (8)$$

Donde  $A_\varepsilon^{at}$  y  $A_\varepsilon^{el}$  son las contribuciones atómicas y electrónicas, respectivamente,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $\mu$  el momento dipolar (que depende de la temperatura), [21].

## 2.2 Métodos de medición del punto de rocío de hidrocarburo (HCDP)

Los métodos para medir el punto de rocío del gas natural se pueden clasificar en métodos directos y métodos indirectos. De todos los métodos de medida a continuación se desarrollan los más utilizados:

### Métodos directos:

- “*Manual chilled mirror instrument*” (MCMI)
- Método automático de condensador óptico, “*Automatic chilled mirror instrument*” (ACMI)

Detectan la formación de una película de líquido condensado en la superficie de espejo que es enfriado. En el método MCMI la medida tiene gran dependencia del operario que trabaja con el dispositivo de medida ya que proporciona una observación directa de la formación de la película en el espejo. En el método ACMI la medida depende de la sensibilidad del instrumento automático.

Existe una norma europea UNE-EN ISO 6327:2008 [23]. Describe los higrómetros que detectan el punto de rocío del gas natural mediante el método de la detección de la condensación en una superficie refrigerada. Es aplicable tanto para equipos automáticos como manuales e incluye las posibles fuentes de error que afecten al funcionamiento del aparato de medida.

### Métodos indirectos:

- Análisis con cromatógrafo de gases, “*Gas chromatography*” (GC) y EoS

Se determina la composición de la mezcla de gas y posteriormente mediante una ecuación termodinámica de estado (EoS) se calcula el punto de rocío del gas natural. Sin embargo, este método depende mucho de la validez de las ecuaciones de estado empleadas y depende del límite de detección de los hidrocarburos pesados. Los métodos indirectos permiten determinar el punto

de rocío de hidrocarburo a cualquier presión ya que proporcionan la curva envolvente de fase completa, [24].

Los componentes del gas los separa físicamente realizando un rastreo mediante un detector de conductividad térmico (TDC), o mediante una combinación de un TDC con un detector de llama ionizante. Es preferible realizar un análisis de hidrocarburos pesados al menos hasta C<sub>20</sub> (n-eicosano), y como mínimo hasta C<sub>8</sub> (octano). Con una determinación insuficiente de estos componentes se pueden cometer errores, por ejemplo, agrupando los hidrocarburos C<sub>6+</sub> se puede añadir como mínimo de 1.7 a 2.7 °C, dependiendo de la distribución de los hidrocarburos, a la temperatura más alta observada en la curva envolvente de fase calculada, [10].

Los tres métodos de medida del punto de rocío de hidrocarburo más utilizados en Norte América son los mencionados anteriormente:

1. “*Manual chilled mirror dew point instrument*”.
2. Cálculos mediante ecuaciones de estado a partir de los datos obtenidos del análisis de los constituyentes del gas mediante un cromatógrafo de gases.
3. Instrumento óptico automático de medida (“automatic optical condensation dew point method”).

A continuación se desarrollará el funcionamiento de cada método de medición junto con sus ventajas e inconvenientes de uso.

### **2.2.1 Manual chilled mirror instrument**

Desde los años treinta se ha utilizado para obtener medidas del punto del rocío. Se utiliza para una inspección puntual del punto de rocío de una muestra extraída de cualquier punto situado en la planta de procesamiento de gas de acuerdo al procedimiento descrito en la norma ASTM D1142. El instrumento de medida manual “*chilled mirror*” consta de dos cámaras internas. En una de las cámaras se introduce la muestra de gas, que soporta presiones de la red de gas de 34.5 MPa y contiene un espejo que se puede observar desde el

## Capítulo 2

exterior mediante un ocular. La segunda cámara permite conducir el refrigerante a la parte trasera del espejo.

El operario requiere entrenamiento para manejar el aparato de medición de forma adecuada. Este conecta la muestra a su puerto de entrada y con el flujo comienza a purgar la cámara. También conecta el refrigerante a su puerto de entrada, normalmente se utiliza un gas expansible como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) o propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ). Mediante el control del paso del refrigerante a través de una válvula, el operario enfría el espejo pulido hasta que observa pequeñas gotas en su superficie, lo que indica que se produce la condensación del gas. Este condensado es una capa brillante y transparente que requiere habilidad para distinguirlo. Finalmente, en ese instante el operario lee la temperatura a la que se produce la condensación.

La imagen que se ve en el espejo debe ser interpretada por el operario, por tanto, habrá cierta subjetividad en este método. Por ello, la experiencia del operario es clave para la precisión de este método de medida, [12].

Los datos obtenidos de la investigación realizada por el *Southwest Research Institute* (SwRI) de San Antonio, en Texas (Estados Unidos), se han realizado mediante el método directo de medición de punto de rocío. El aparato empleado ha sido un “*Bureau of Mines*” (MCMI) junto con una cámara digital de video para grabar la capa de condensados que se forma, [9].

Es la técnica de medición más utilizada, tanto para medir HCDP como el punto de rocío del agua, aunque solo se emplea para comprobar el punto de rocío de forma puntual. Es considerado el método estándar de la medición del punto de rocío de hidrocarburo. Sin embargo, la medida depende del operario, existiendo cierta subjetividad en esta medida. Además, supone altos costes de personal ya que necesita cualificación. Requiere una baja inversión de capital ya que el instrumento cuesta entre 4 000 € y 9 000 €, [12].

## 2.2.2 Método de cálculo mediante ecuaciones de estado a partir del análisis con un cromatógrafo de gases

Mediante un cromatógrafo de gases se determina la composición del gas natural. Con estos datos se calcula en HCDP mediante una ecuación de estado.

El análisis de composición más común se realiza hasta el hexano, mientras que el resto de los componentes se consideran una fracción indefinida de hidrocarburos pesados con mayor número de carbonos que el hexano y se denominan la fracción  $C_{7+}$ . El número anterior al signo “+” indica el número de carbonos a partir del cual no se analiza de forma individual, [14].

La mayor parte de los cromatógrafos de gases en los gaseoductos y en las instalaciones finales de uso son  $C_{6+}$  y unos pocos  $C_{9+}$ . El análisis tradicional de  $C_{6+}$  proporciona datos insuficientes para el cálculo. Esto se debe a que el punto de rocío de hidrocarburo está influenciado principalmente por hidrocarburos  $C_6$  y superiores. Con las investigaciones y comparaciones realizadas hasta 2008, con la caracterización  $C_{9+}$  la predicción del punto de rocío está dentro de  $\pm 14$  °C, [9].

Los cromatógrafos de gases que analizan los hidrocarburos más pesados son los cromatógrafos de gases de laboratorio. Estos no son adecuados para instalaciones de campo y tienen un coste mayor, aunque proporcionarán datos más precisos y por tanto un HCDP mucho más acertado.

Mediante un análisis externo con una muestra representativa del gas se obtiene la composición con el cromatógrafo de gases de laboratorio. En los análisis más comunes, existen diversas formas de analizar la fracción de hidrocarburos más pesados que el hexano, conocida como  $C_{7+}$  (y de la misma forma con mediciones precisas de hidrocarburos más pesados,  $C_{8+}$ ,  $C_{9+}$ , etc.). Una de estas formas es agrupar todos los componentes  $C_{7+}$  en una única fracción adicional del peso molecular y densidad los cuales también se suelen medir. Otra forma de analizar la fracción  $C_{7+}$  es en una serie de subfracciones

hasta C<sub>9</sub> o superior (por ejemplo, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> y así sucesivamente). Existen dos técnicas para caracterizar la fracción adicional de hidrocarburo, la mezcla continua y la aproximación de pseudocomponentes. En el método de caracterización de mezcla continua se introduce una función de distribución para caracterizar la composición de todos los hidrocarburos más pesados. En la aproximación de pseudocomponentes, la fracción C<sub>7+</sub> es dividida en un número de subfracciones de las que se conoce la fracción molar, el punto de ebullición, la gravedad específica y el peso molecular. En el caso de gases naturales, normalmente se define una tendencia parafínica (P), nafténica (N) y aromática (A) para cada pseudocomponente. Generalmente se recomienda trabajar con tres pseudocomponentes y asumir una división 60/30/10 de C<sub>6</sub>/C<sub>7</sub>/C<sub>8</sub> o bien una división 47/36/17 de C<sub>6</sub>/C<sub>7</sub>/C<sub>8</sub>. Para resultados más precisos, las fracciones molares de los pseudocomponentes C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> y C<sub>9</sub> se pueden predecir a partir de las fracciones molares del C<sub>5</sub> y del C<sub>6</sub> del gas empleando una serie de ecuaciones, [14].

A continuación se muestra un ejemplo, en la tabla 1, de la información que solo proporcionaría un cromatógrafo de gases de laboratorio frente a uno de campo.



Tabla 1. Valores de HCDP calculados mediante la ecuación de estado SRK a 2.76 MPa de una muestra rica de gas, [12].

Component (mol)		C <sub>14</sub>	C <sub>9+</sub> split 60/30/10	C <sub>9+</sub>	C <sub>6+</sub> split 60/30/10	C <sub>6+</sub>
helium	He	4.9807	4.9807	4.9807	4.9807	4.9807
hydrogen	H <sub>2</sub>	0.9961	0.9961	0.9961	0.9961	0.9961
nitrogen	N <sub>2</sub>	183.2910	183.2910	183.2910	183.2910	183.2910
carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	67.7380	67.7380	67.7380	67.7380	67.7380
Methane	C <sub>1</sub>	9298.0325	9298.0325	9298.0325	9298.0325	9298.0325
Ethane	C <sub>2</sub>	283.9018	283.9018	283.9018	283.9018	283.9018
Propane	C <sub>3</sub>	80.6879	80.6879	80.6879	80.6879	80.6879
i-butane	iC <sub>4</sub>	12.9499	12.9499	12.9499	12.9499	12.9499
n-butane	nC <sub>4</sub>	15.9383	15.9383	15.9383	15.9383	15.9383
i-pentane	iC <sub>5</sub>	3.9846	3.9846	3.9846	3.9846	3.9846
n-pentane	nC <sub>5</sub>	2.9884	2.9884	2.9884	2.9884	2.9884
cyclopentane	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0.2391	0.2391	0.2391	0.2391	0.2391
n-hexane	nC <sub>6</sub>	2.7892	2.7892	2.7892	3.41274	5.6879
cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.1992	0.1992	0.1992		
benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.1692	0.1692	0.1692		
n-heptane	nC <sub>7</sub>	0.8965	0.8965	0.8965	1.70637	
toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0.0598	0.0598	0.0598		
n-octane	nC <sub>8</sub>	0.7471	0.7471	0.7471	0.56879	
p-xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0.0100	0.0100	0.0100		
n-nonane	nC <sub>9</sub>	0.3287	0.4901	0.8169		
n-decane	nC <sub>10</sub>	0.2889	0.2451			
n-undecane	nC <sub>11</sub>	0.1096	0.0817			
n-dodecane	nC <sub>12</sub>	0.0598				
n-tridecane	nC <sub>13</sub>	0.0199				
n-tetradecane	nC <sub>14</sub>	0.0100				
Temperature	°C	15.56	15.56	15.56	15.56	15.56
Pressure	MPa	2.7579	2.7579	2.7579	2.7579	2.7579
HCDP		29.83 °C	13.83 °C	3.67 °C	-12.94 °C	-28,5 °C
Press	MPa	2.7579	2.7579	2.7579	2.7579	2.7579

En la columna situada más a la izquierda de los tipos de análisis realizados se encuentra el análisis exhaustivo de laboratorio. En las siguientes columnas se encuentran los datos derivados de este primer estudio. Los componentes más pesados son agrupados por el cromatógrafo de gases de laboratorio al igual que haría un cromatógrafo de gases de campo.

Como se observa en la tabla 1, con método de división 60/30/10 para C<sub>9+</sub> el valor de HCDP se subestima en 16 °C a 2.7579 MPa. Este método de cálculo del HCDP requiere que se realice al menos un análisis C<sub>9+</sub>.

Los cálculos se han realizado en las mismas condiciones pero los resultados varían en más de 55 °C. Esta diferencia es debida a que pequeñas cantidades

de los compuestos más pesados influyen fuertemente en los cálculos llevados a cabo, [12].

Con este análisis del método de medición indirecto se pueden identificar los componentes que contribuyen a un alto punto de rocío y se ayuda a determinar su procedencia. No obstante, la exactitud del análisis extendido que realiza el cromatógrafo de gases de laboratorio depende de la correcta utilización de gases de referencia especiales, suponiendo además un alto coste. A partir de los datos del cromatógrafo de gases, se obtiene la curva teórica de envolvente de fase.

Sin embargo, los resultados obtenidos tienen una fuerte dependencia de la elección y la correcta aplicación de la ecuación de estado. El equipo es sensible a los errores de medida debidos al límite de sensibilidad del análisis. También es sensible a cambios en la composición, es decir, presencia de compuestos aromáticos como el benceno y el tolueno.

Además, para manipular el instrumento de medida se necesita personal especializado tanto para realizar las mediciones como para asegurar el rendimiento del instrumento. Todo ello supone un alto coste inicial de la adquisición del equipo (análisis  $C_{12}$ ), coste de instalación, costes operativos del personal especializado y el coste de la adquisición de software con ecuaciones de estado para el tratamiento posterior de los datos de composición del gas, [12].

### **2.2.3 Método automático de condensador óptico.**

#### **Automatic chilled mirror instrument**

La tecnología automática de la medición del punto de rocío de hidrocarburo ha sido desarrollada a partir de los medidores automáticos de punto de rocío del agua. Este tipo de detector óptico del punto de rocío del agua se enfría hasta que en la superficie del detector se forma la capa de condensado.

Los condensados de agua tienen una alta tensión superficial, por lo que perturban la trayectoria de la luz. Sin embargo, los condensados de hidrocarburo presentan una tensión superficial muy baja, que disminuye aún más cuando se trata de una mezcla de compuestos. Cada componente de la mezcla condensa de forma secuencial en la superficie, a medida que ésta se enfría. Por tanto, el HCDP se producirá de forma gradual en un pequeño rango de temperatura. Esta es la razón por la que necesita desarrollarse la antigua técnica de medición del punto de rocío, [12].

Debido a que los condensados de hidrocarburos tienen una tensión superficial muy baja y que además son brillantes, a mediados de la década de 1980 se comenzaron a emplear como un espejo. Esta patente de método de detección fue resultado del proyecto en el “*Shell Tornton Research Centre*” y fue presentado por primera vez en el Congreso Internacional de Calidad de Gas en 1986, [24].

El equipo de medición está constituido por una serie de elementos que se describen a continuación. Un sensor óptico compuesto de una superficie de acero inoxidable grabada químicamente con ácido, semimate con acabado de espejo y con una depresión cónica en la parte central, que mejora de forma considerable la repetibilidad de la medición, [12]. Un haz de luz roja visible está focalizada en la parte central de la superficie óptica. Antes de la aparición de los condensados, cuando la superficie está seca, esta refleja la mayor parte del haz apreciándose un anillo de luz, [25].

El sensor detecta la luz dispersa que se encuentra en el interior del anillo, es la zona oscura. Con el enfriamiento de la superficie se produce la condensación del hidrocarburo, que altera las propiedades de reflexión de la luz produciendo un leve aumento en la intensidad luminosa reflejada y una disminución en la intensidad de luz dispersa en el interior del anillo (zona oscura). Este es el llamado principio de medición “*Dark Spot*”. En la figura 3, se muestra un ejemplo de la imagen detectada por el instrumento. A medida que se enfría la superficie aumenta la luminosidad en el anillo de luz reflejada.

## Capítulo 2

En cada ciclo de medición se enfría la superficie y cuando se detecta la capa de condensado sobre la superficie óptica el instrumento registra la temperatura de esta superficie como el HCDP. Después, se calienta la superficie a 50 °C para evaporar el condensado. Cada ciclo de medición se realiza de forma automática y dura menos de diez minutos, [25].

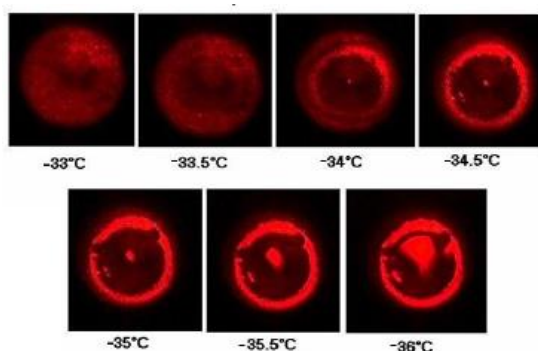


Figura 3. Imagen obtenida con el instrumento Condumax II a distintas temperaturas de enfriamiento de la superficie óptica de medida, [12].

La sensibilidad del aparato de medición automática del punto de rocío de hidrocarburo es de  $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^3$  (1 ppm molar) muy superior a los  $70 \text{ mg} \cdot \text{m}^3$  de concentración de condensados que puede detectar un aparato de medición manual, [24].

El *National Physical Laboratory* (NPL) ha realizado un estudio comparativo del funcionamiento de los métodos directos e indirectos para la determinación del punto de rocío de hidrocarburo en un amplio rango de casos reales de gas natural sintético.

El método indirecto de medida está muy condicionado por la ecuación de estado empleada y por ello el NPL ha empleado tres ecuaciones de estado para calcular la curva de punto de rocío de un hidrocarburo de una mezcla real de gas, representadas en la figura 4. Las ecuaciones empleadas son Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng Robinson (PR) y London Research Station (LRS), siendo esta última una variante de RKS.

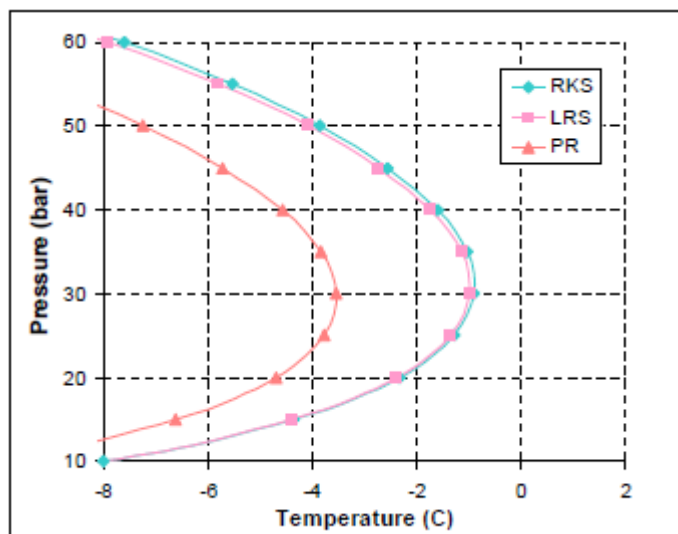


Figura 4. Curva de punto de rocío de hidrocarburo de una mezcla real de gas natural calculada mediante tres ecuaciones de estado: RKS, LRS y PR, [24].

Entre la ecuación de estado PR y las otras dos utilizadas para realizar los cálculos hay 2 °C de diferencia en el “*cricondentherm*”. Por tanto, la incertidumbre de la selección de una ecuación de estado es posible que contribuya a la incertidumbre global del método de análisis indirecto.

Los puntos de rocío medidos mediante el método de cromatografía de gases no difieren más de 2.5 °C, pero existe mayor variabilidad con los instrumentos “*chilled mirror*”. Los métodos de cromatografía de gases puede que no midan algunos constituyentes como los hidrocarburos pesados, o componentes inesperados, y la validez de las ecuaciones de estado empleadas posteriormente suponen una componente de incertidumbre. Los instrumentos “*chilled mirror*” dependen de cómo se realiza la detección de la película de líquido que se forma al condensar sobre el espejo, y dependen también de otros factores operativos y del instrumento.

Los resultados obtenidos muestran que es necesaria una investigación más detallada del punto de rocío de hidrocarburos, debido a las notables diferencias encontradas entre las mezclas sintéticas y las reales, y entre los diferentes métodos de medición. Además, un único método de medida del punto de rocío

## Capítulo 2

de hidrocarburo no puede ser considerado como el método de medida definitivo del verdadero punto de rocío de hidrocarburo, [24].

Se han realizado investigaciones acerca de la obtención de un método de cálculo del punto de rocío de hidrocarburo suficientemente fiable.

Por ejemplo, el estudio realizado con muestras de gas natural en la entrada del gaseoducto Magreb-Europa en España, [26]. En este caso, el gas natural se caracterizaba por una composición extremadamente asimétrica, y los datos experimentales que obtuvieron se analizaron empleando otras ecuaciones de estado diferentes. Comparando mediciones con un instrumento de medida manual y los resultados obtenidos a partir de los datos de un cromatógrafo de gases obtuvieron una desviación absoluta promedio de 1.6 K a 2.3 K.

La medición obtenida es directa en vez de una estimación teórica de la envolvente de fase. Es también sensible y se puede repetir de forma objetiva. Para obtener estas medidas los operarios que realizan el uso y el mantenimiento del instrumento de medida no necesitan formación especializada ni habilidades concretas. Para su correcto funcionamiento únicamente necesita alimentación de corriente alterna y una muestra gaseosa a la presión de la línea de gas. Por tanto, esta técnica presenta un bajo coste de operación.

Este método de medición presenta muchas ventajas frente a los dos anteriores, sin embargo la inversión inicial mínima es de 32 000 €, [12].

# Capítulo 3 Técnica experimental

## 3.1 Introducción

El método experimental de la cavidad resonante de microondas, en el que está basado este trabajo, permite la determinación del punto de rocío sin emplear una fase de cálculo mediante ecuaciones de estado como ocurre con otros métodos descritos en el Capítulo 2. Por ello, la dependencia en la validez de la ecuación empleada, así como la componente de error que añadiría el uso de un software que se basa en ecuaciones de estado para los cálculos, se elimina. El método también evita la dependencia de la medición del operario que utiliza el equipo. Respecto a la automatización de la obtención de la medida, una vez se introduce la muestra de gas en el circuito y se preparan las condiciones iniciales de presión y temperatura junto con la rampa de presión, el registro de todos los datos está automatizado y el punto de rocío de hidrocarburo se puede determinar con relativa rapidez con el análisis de los datos registrados.

Para la toma y adquisición de datos controlados de forma automática, el equipo experimental consta de diversos elementos además de la comunicación entre todos ellos mediante los programas adecuados.

A continuación, se describirá el funcionamiento en el que se basa la técnica experimental utilizada y se explicarán con detalle los elementos principales del equipo para la determinación del equilibrio de fases, los equipos auxiliares y el software utilizado para el control automático y la adquisición de datos. La celda de medida junto con el analizador vectorial de redes (VNA) son las piezas más importantes para el desarrollo de este trabajo.

## 3.2 Funcionamiento de la técnica experimental

Las cavidades resonantes son estructuras resonantes encerradas en metal, donde las dimensiones son comparables o mayores que la longitud de onda operativa. Suelen trabajar en frecuencias de microondas (300 MHz a 30 GHz), figura 5, donde las longitudes de ondas son del orden de 1 cm a 1 m, [27].



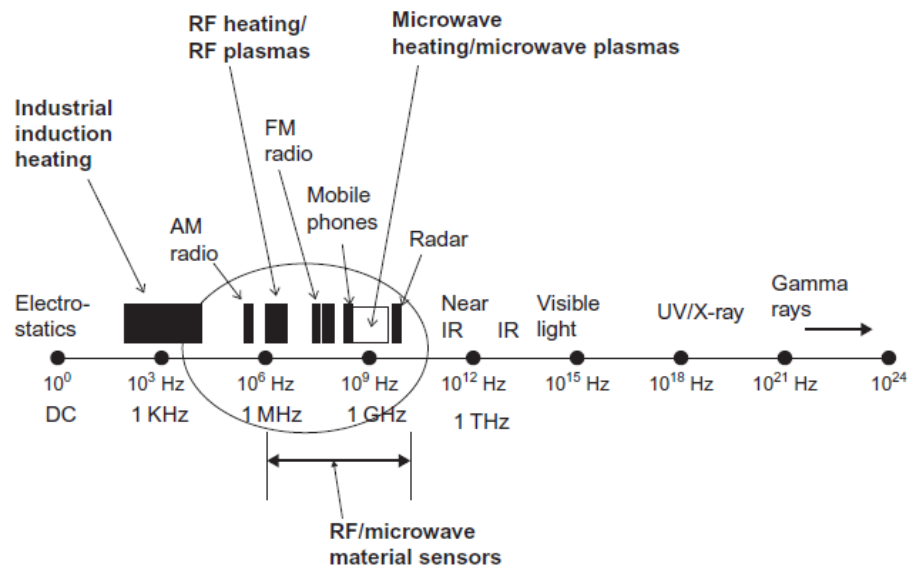


Figura 5. Espectro electromagnético y uso a distintas frecuencias, [27].

Las cavidades de microondas pueden ser de diferentes formas y, en esencia, son huecos encerrados por paredes metálicas de alta conductividad, [27].

El desarrollo inicial de cavidades de microondas se llevó a cabo de 1940 a 1960, centrándose en el comportamiento externo de cavidades vacías como componentes en circuitos de comunicación, así como su utilización en aceleradores de partículas.

La resonancia en sistemas de microondas aplicados a los campos de la ingeniería, ciencia y medicina, se emplea para aumentar la intensidad de la interacción del campo electromagnético con el material de estudio. Además, las propiedades del material tienen un papel muy importante en la determinación de la resonancia que es necesaria.

El fluido de estudio en la técnica experimental de este trabajo se sitúa en el interior de la cavidad.

En un sistema resonante hay dos conceptos importantes de frecuencia: la frecuencia de estímulo, que es la señal eléctrica de corriente alterna, y la frecuencia de resonancia que es propiedad del circuito resonante. En un equipo resonante que opera correctamente la frecuencia de estímulo se ajusta para

coincidir con la frecuencia de resonancia o viceversa. En cavidades resonantes se emplea la ecuación de onda de Helmholtz para resolver las frecuencias resonantes.

Debido a esto, las soluciones para las cavidades vacías son el comienzo para el estudio de la configuración del campo electromagnético cuando en el interior de las cavidades se sitúan muestras de material.

Para geometrías simples de la cavidad en vacío (sin la muestra de material) existen soluciones de la ecuación de onda de Helmholtz. Sin embargo, cuando las cavidades resonantes se utilizan como sensores, la muestra de material modifica el campo electromagnético.

La forma en que operan los modos de la cavidad anteriormente descritos es la siguiente: cuando la frecuencia de estímulo se iguala a la frecuencia de resonancia de un modo, la cavidad formará un patrón de campo que coincide con ese modo resonante. Si la frecuencia de estímulo no coincide con ninguna de las frecuencias de los modos de resonancia, no habrá modos operativos en la cavidad y la potencia emitida de la fuente será reflejada, [27].

Los modos de propagación son el conjunto de soluciones de la ecuación de ondas en medios guiados. Una guía de ondas es un objeto físico que causa que una onda se propague en una dirección determinada mediante planos de confinamiento transversales a la dirección de propagación, [19].

Cada modo tiene unos valores de  $\mathbf{E}_0$  y  $\mathbf{H}_0$  característicos. El campo electromagnético total dentro de una guía será la suma de varios de estos modos. La geometría de la guía impone la forma de los modos. La combinación de modos existentes en el interior de la guía depende del tipo de excitación.

Los modos se clasifican, [19], en los siguientes tipos:

- **Modos TEM (modos transversales electromagnéticos):** Son ondas (modos o conjunto de soluciones) que no poseen campo eléctrico ni magnético en la dirección de propagación ( $E_z=H_z=0$ ). El campo eléctrico y magnético está contenido en el plano transversal a la dirección de propagación.

- **Modos TM (modos transversales magnéticos):** Son ondas (modos conjunto de soluciones) que no poseen campo magnético en la dirección de propagación ( $H_z=0$ ). El campo magnético está contenido en el plano transversal a la dirección de propagación.
- **Modos TE (modos transversales eléctricos):** Son ondas (modos o conjunto de soluciones) que no posee campo eléctrico en la dirección de propagación ( $E_z=0$ ). El campo eléctrico está contenido en el plano transversal a la dirección de propagación.

En las cavidades “monomodo”, solo un modo específico de la cavidad, que resulta de interés, se excita para interactuar con el material. A pesar de que requiere un examen detallado de diversos parámetros para su diseño, esto permite posicionar la muestra de material en un lugar donde puede predecirse el campo electromagnético y sus propiedades. Otra de las ventajas que presentan las cavidades monomodo es su alta sensibilidad. El campo electromagnético es más intenso en la zona de interés para una determinada potencia utilizada para generarlo, [27].

En la figura 6 se muestra la distribución del campo electromagnético y su intensidad para algunos de estos modos en una cavidad cilíndrica resonante.

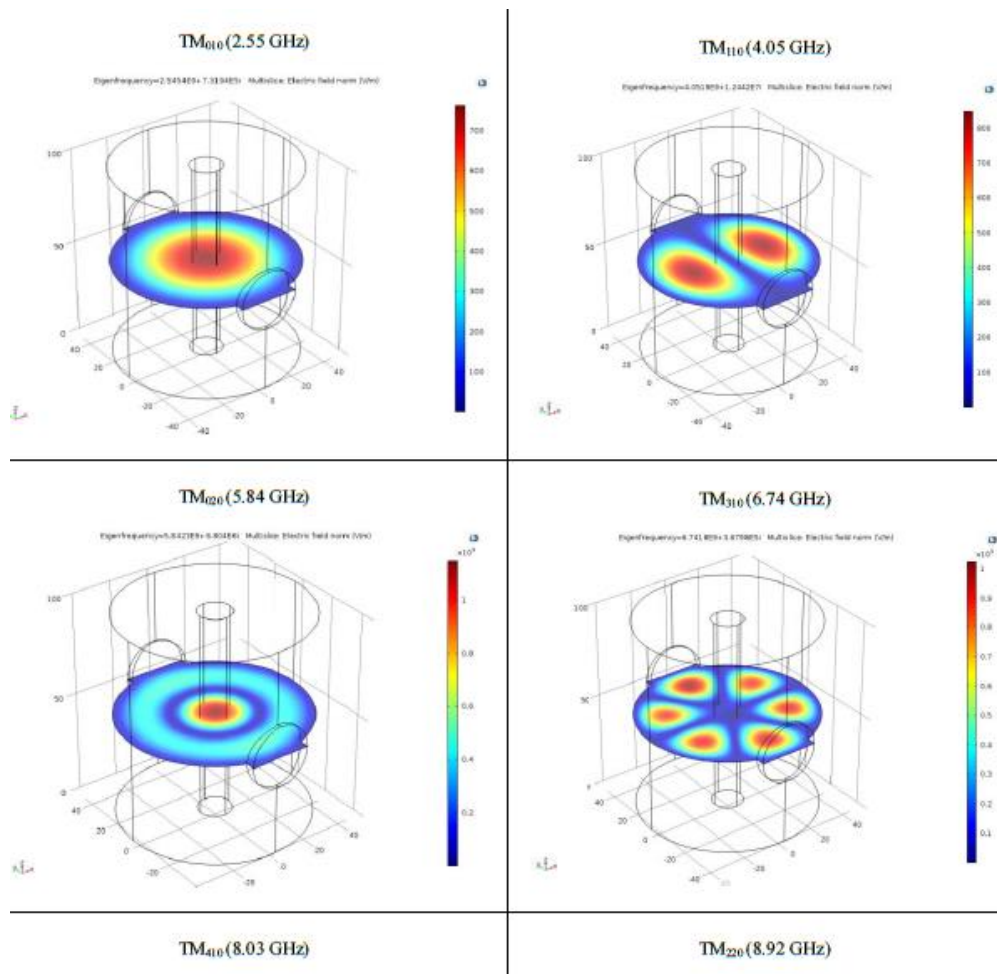


Figura 6. Modos formados en la cavidad cilíndrica resonante y sus frecuencias, [28].

El tamaño de las cavidades mononodo normalmente es cercano al de la longitud de onda de operación o ligeramente mayor. Las cavidades utilizadas para la interacción con materiales habitualmente están basadas en formas simples, rectangulares o cilíndricas.

Algunas de las aplicaciones actuales de las cavidades mononodo son las siguientes: calentamiento y procesamiento de materiales, activación de plasma, sensores de materiales para aplicaciones industriales, científicas y médicas, mediciones dieléctricas, y resonancia magnética, [27].

Los resonadores de microondas son similares a los circuitos resonantes RLC de baja frecuencia. En ellos no se puede identificar los elementos R, L, C, pero se encuentran dispositivos capaces de almacenar energía de forma similar.

Las magnitudes básicas para la caracterización de resonadores de microondas son la frecuencia de resonancia y el factor de calidad, que se describen a continuación, [18].

El factor de calidad es la medida de la disipación de potencia en un circuito resonante general. Se define según la ecuación (9).

$$Q = \omega_r \left\{ \frac{\text{Energía media almacenada}}{\text{Potencia media disipada}} \right\}_{\omega=\omega_r} \quad (9)$$

Siendo la energía media almacenada la suma de la energía magnética y eléctrica almacenadas en el circuito, y siendo la frecuencia de resonancia del circuito ecuación (10).

$$f_r = \frac{\omega_r}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (10)$$

Para el circuito RLC serie, el valor del factor de calidad Q es el indicado en la ecuación (11).

$$Q = \frac{1}{\omega_r CR} \quad (11)$$

El factor de calidad Q puede relacionarse con el ancho de banda y la frecuencia de resonancia con la ecuación (12).

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f} \quad (12)$$

Siendo  $\Delta f$  el ancho de banda, es decir, el intervalo en frecuencia entre los puntos en que la potencia disipada es la mitad de la disipada en resonancia. El

valor del factor de calidad depende de factores geométricos y de las pérdidas del material. En cuanto a los parámetros geométricos, cuanto más grande es la estructura del resonador mayores valores del factor de calidad se obtienen. Para mantener una alta eficiencia, el metal del que está fabricado el resonador debe de presentar baja resistividad como el cobre o el aluminio, [27].

Cada frecuencia natural de resonancia representa un modo, con su propia configuración del campo electromagnético. En una cavidad mononodo el material que va a ser procesado o medido se localiza preferiblemente en las zonas de mayor intensidad de los máximos del campo electromagnético para el modo de interés.  $TM_{010}$  es uno de los modos de operación más utilizados debido a su fácil construcción y tipo de campo electromagnético. En una cavidad cilíndrica trabajando con el modo  $TM_{010}$ , el campo eléctrico  $E$  se forma entre dos paredes paralelas. Debido a esto, el campo es perfectamente uniforme a lo largo de la longitud de la línea de campo (dirección  $z$ ). Esto permite colocar objetos alargados o un fluido.

Dependiendo del tipo de aplicación, el diseño de la cavidad mononodo consiste en predecir los valores de ciertos parámetros desconocidos basados en aquellos que se conocen. Estos parámetros se pueden agrupar en tres clases: parámetros geométricos (dimensiones físicas), propiedades del material (propiedades dieléctricas del material procesado o de estudio, estructuras de soporte y el material del que está construida la cavidad) y parámetros eléctricos (frecuencia de resonancia, factor de calidad, y parámetros de acoplamiento). En todas las aplicaciones, cierto número de estas variables es conocido y las variables desconocidas son las que se tienen que determinar para completar la tarea de diseño de la cavidad.

Las soluciones para cavidades vacías de geometrías simples son conocidas, pero el cambio drástico de los parámetros eléctricos debido a la presencia de una muestra de material provoca en ocasiones que las soluciones no existan.

En algunos casos se emplean los métodos de perturbación para conseguir una solución apropiada. Se realiza la hipótesis de que el volumen del material que

se sitúa en el interior de la cavidad es pequeño comparado con el volumen de la cavidad, [27].

Con un analizador vectorial se puede medir la magnitud y la fase de las ondas de potencia incidente, reflejada y transmitida de la línea de transmisión de dos puertos, de entrada y de salida. Cuando se emplean las cavidades como sensores de materiales, se utilizan dos puertos para emplear la pérdida de inserción como medida de las pérdidas del material que está bajo estudio, [18].

El analizador vectorial proporciona los valores de los parámetros de dispersión  $S$ . Unos representan la pérdida de inserción ( $S_{12}$  o  $S_{21}$ ) y otros la pérdida de retorno ( $S_{11}$  o  $S_{22}$ ). La inserción de la muestra de material reduce la frecuencia de resonancia e incrementa el ancho de banda (reduce el factor de calidad), [27].

Mediante el coeficiente complejo de transmisión frente a la frecuencia  $\overline{S_{21}}(f)$  se ha determinado la frecuencia de resonancia y el factor de calidad.

### 3.3 Descripción del sistema experimental

En la figura 7 se muestra un diagrama de las partes más importantes del equipo experimental, junto con el recorrido esquemático que realiza la muestra de medida y el circuito de vacío.

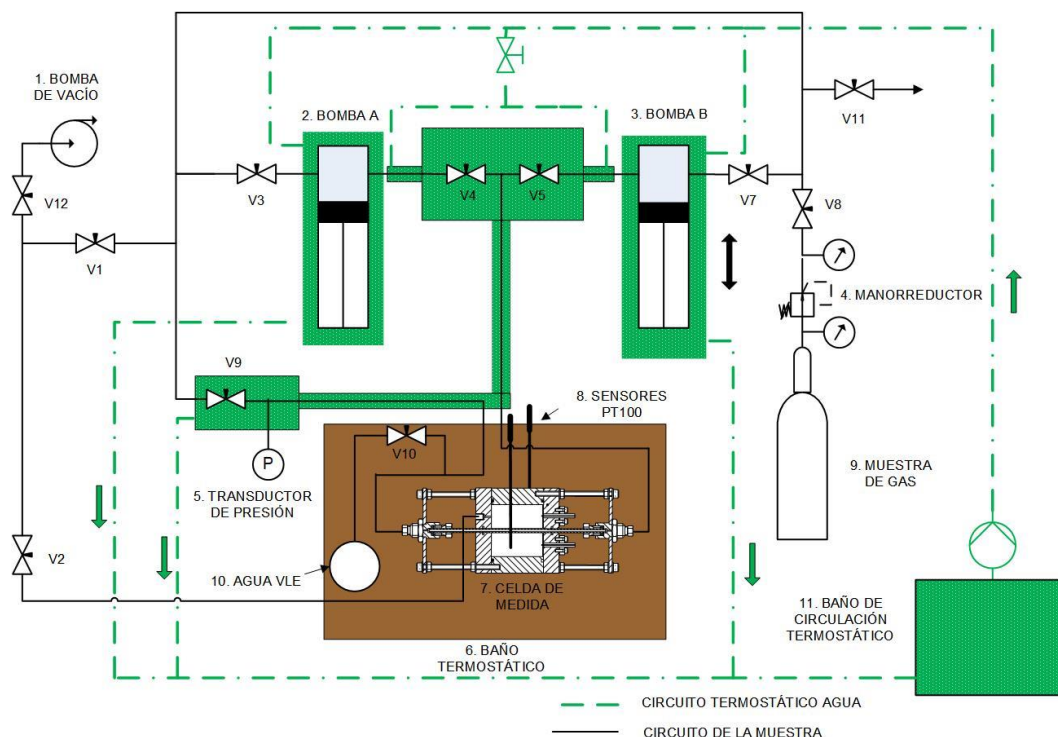


Figura 7. Diagrama esquemático de la técnica experimental llevada a cabo.

El circuito está formado por tubos de acero inoxidable AISI 316 de 1/16", y trece válvulas HiP de tipo aguja (referencia 15-11AF1), soportan hasta 15 000 psi (103.42 MPa). Estas válvulas se utilizan en el procedimiento experimental de las mediciones según sea conveniente.

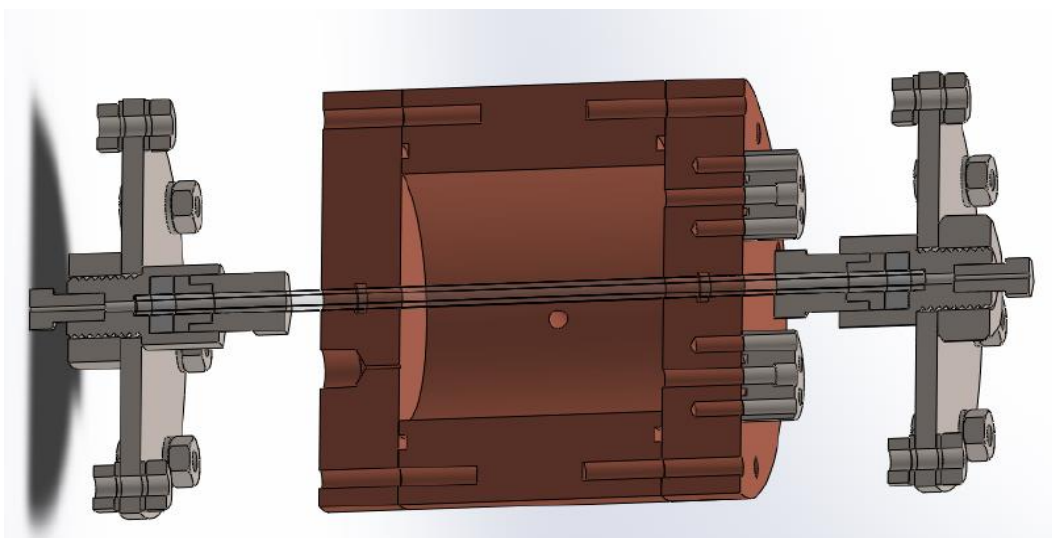
El esquema del equipo experimental consta de los siguientes elementos:

- (1) Bomba de vacío rotativa Oerlikon TRIVAC D 8 B.
- (2) y (3) Bomba A y bomba B de tipo jeringa 260D de ISCO.
- (4) Manorreductor.
- (5) Transductor de presión Druck PDCR 911-1756 de BHGE. Está conectado a un indicador multifuncional Druck DPI 145 que no aparece en el esquema.
- (6) Baño termostático de la celda de medida Fluke 7037.
- (7) Celda de medida de aleación cobre-zirconio, el tubo de zirconio se encuentra en el eje de la cavidad y los acoplamientos eléctricos en dirección longitudinal de la celda.



- (8) Sensores PT100 clase B referencia 611.7867 de RS-Amidata, conectados a un termómetro de precisión manual ASL F100 omitido en el esquema.
- (9) Muestra de gas, botella de CO<sub>2</sub> y botella con la mezcla de gas.
- (10) Recipiente con agua para VLE (equilibrio vapor-líquido).
- (11) Baño circuito termostatzado JULABO F25.

En la figura 8 se muestra una imagen esquemática de los componentes de la celda de medida que se explican un poco más adelante. La celda de medida aparece con un corte transversal para mostrar las uniones.



*Figura 8. Corte transversal de la celda de medida.*

El equipo experimental utilizado se encuentra dentro de una estructura de aluminio que está dividida en dos partes. En la parte inferior se encuentran las muestras gaseosas de estudio, la bomba de vacío y el baño del circuito termostático. En la parte superior se encuentran el baño termostático en cuyo interior está sumergida la celda de medida, las dos bombas de tipo jeringa, los dispositivos de medida de presión y de temperatura. En la figura 9 se muestra unas fotografías del equipo experimental.



Figura 9. Vista trasera derecha del equipo experimental (izquierda) y vista frontal izquierda (derecha).

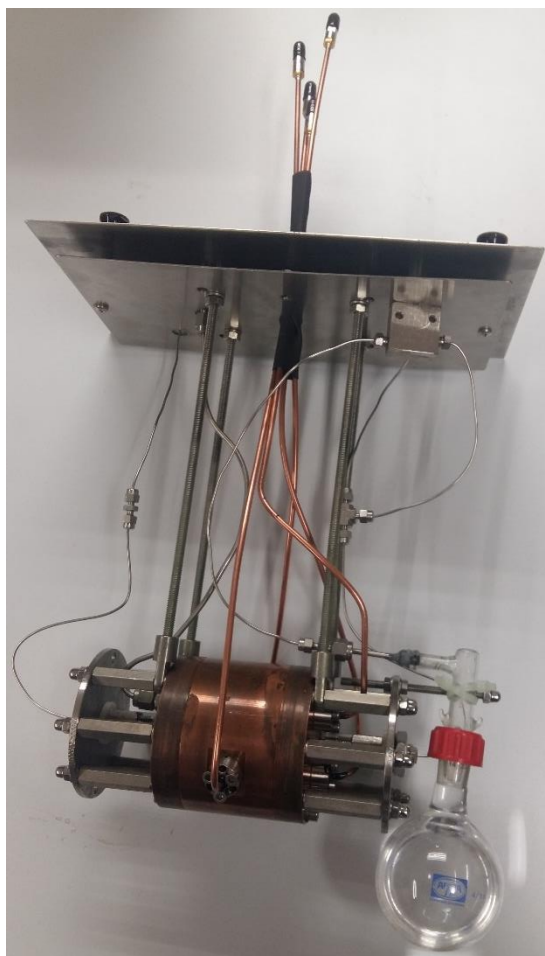
Este aparato de medición es un trabajo original diseñado en el laboratorio de termocalibración de la Universidad de Valladolid, y ha sido construido por DG-Technology.

### **Celda de medida**

La celda de medida se basa en una cavidad cilíndrica resonante. Se trata de un recinto de paredes metálicas con alta conductividad que admite una oscilación electromagnética. La cavidad es un circuito de dos extremos de una guía de onda. La energía electromagnética se almacena en el interior de la cavidad y se disipa en la pared metálica y en el material dieléctrico situado en el interior de la cavidad. Este material dieléctrico es el tubo de zafiro.

Una onda estacionaria es la superposición de una onda directa y reflejada de una superficie de un plano altamente conductor. Este tipo de ondas se creará cuando la frecuencia de estímulo acoplada en la cavidad coincide con una de las frecuencias resonantes naturales de la cavidad. [27]. Cada frecuencia natural de resonancia representa un modo, con su propia configuración del campo electromagnético.

El diseño de la cavidad de este trabajo se basa en el descrito por Ángel Gómez [20] con algunas modificaciones. La cavidad cilíndrica está fabricada de una aleación de cobre-zirconio, en concreto la aleación KrK015 de Luvata, que evita la corrosión del cobre. Esta aleación permite trabajar a altas temperaturas en aplicaciones que requieran una combinación de alta conductividad eléctrica y térmica y buenas propiedades mecánicas. Presenta una composición mínima de 99.8 % de cobre con plata y entre un 0.1 y 0.2 % de zirconio, [29]. La superficie del interior de la cavidad tiene un acabado de espejo realizado por la empresa italiana DG-TECHNOLOGY SERVICE, que mejora el factor de calidad de la cavidad cuando trabaja con modos resonantes. Las dimensiones de la cavidad son: diámetro interior de 50 mm y altura de 50 mm. El volumen total aproximado es de 98 cm<sup>3</sup>.



*Figura 10. Celda de medida con los cables coaxiales, tubos de circulación de la muestra, tubos de vacío y recipiente con agua VLE (equilibrio vapor-líquido).*

La cavidad está formada por tres piezas, el cuerpo cilíndrico principal y dos tapas que cierran el volumen interior mediante ocho barras roscadas M6, figura 10. Cada una de las tapas se ajusta al cuerpo principal mediante una junta tórica de la marca Kalrez® fabricadas por DuPont™ para sellar herméticamente la cavidad. Para conseguir un correcto montaje entre las tapas y el cuerpo principal se han dispuesto dos pasadores cilíndricos ISO 2338 en la unión de cada tapa. En el cuerpo principal y en una de las tapas se sitúan cuatro acoplamientos eléctricos con cables coaxiales que permiten trabajar con modos de resonancia. Estos elementos están atornillados a la cavidad cilíndrica y existen una serie de agujeros pasantes para los cables coaxiales que se describirán con más detalle un poco más adelante. En ambas tapas, hay un orificio en la parte central para el alojamiento del tubo de zafiro que

atraviesa la cavidad de un extremo a otro, más adelante se tratará la forma de sujeción del tubo. Los agujeros presentan un rebaje a la mitad de su profundidad para alojar una junta tórica Kalrez® que permiten realizar vacío en el interior de la cavidad. El material del tubo se detalla más adelante. Además, en una de las tapas hay un orificio para realizar vacío en el interior de la cavidad cilíndrica.

El recipiente con agua VLE está conectado al circuito de la muestra. En futuras investigaciones se empleará para determinar la relación entre el contenido en agua y el punto de rocío del agua en el gas natural. Este cálculo ha sido desarrollado por GERG (*Groupe Européen de Recherches Gazières*) que recoge la norma UNE-EN ISO 18453 ,[30].

### **Bomba de vacío**

En el interior de la cavidad cilíndrica resonante se realiza vacío mediante una bomba de vacío rotativa Oerlikon TRIVAC D 8 B. El vacío se consigue a través de un orificio realizado en una de las tapas y que conecta con el espacio interior de la cavidad cilíndrica. El vacío en la cavidad permite disminuir las pérdidas dieléctricas que ocasionaría la existencia de aire en su interior si no se realizara el vacío. Además, si hubiera aire húmedo en el interior sería posible la formación de agua en fase líquida o sólida que afectaría a las mediciones de la frecuencia de resonancia y ocasionaría la oxidación de la superficie interior de la cavidad cambiando las propiedades de conductividad de dicha superficie.

### **Cables coaxiales**

Este equipo puede trabajar en dos tipos de modos de resonancia, los TM y los TE y, por tanto, presenta cuatro acoplamientos eléctricos situados en los ejes transversal y longitudinal de la cavidad cilíndrica que soportan los cables coaxiales que se describirán más adelante. Cada acoplamiento se une a la cavidad cilíndrica mediante soportes de acero inoxidable AISI 316, seis tornillos allen M4 atornillan los soportes a la cavidad, y en el centro de cada soporte hay

### Capítulo 3

un agujero pasante para introducir el cable coaxial en el interior de la cavidad. Los acoplamientos se unen a la cavidad por agujeros realizados en ella y mediante cuatro juntas tóricas VMQ de JIOrings y resina epoxi que sellan los acoplamientos que contienen los cables coaxiales. La resina se emplea para evitar la entrada del fluido termostático en la cavidad y a su vez se pueda hacer el vacío su interior.

El cable coaxial que transmite la señal de microondas, tiene un conductor interior de plata recubierto con cobre de  $0.92 \pm 0.02$  mm de diámetro, capaz de trabajar una frecuencia de 20 GHz con una impedancia máxima de  $50 \pm 1$   $\Omega$ . Para conectar con el VNA se ha soldado en el extremo de cada cable coaxial un conector coaxial SMA C Straight Plug, Solder de 50  $\Omega$ .

A lo largo de la toma de datos, se han sustituido estos cables coaxiales por cables coaxiales semirrígidos con conductor externo de cobre modelo RG402/U fabricados por la empresa Pasternack. Consta del conductor central sólido de acero revestido de cobre y revestimiento de plata, a su alrededor el dieléctrico de tipo PTFE (politetrafluoroetileno), más conocido como teflón, y la parte exterior de cobre. La máxima frecuencia a la que trabajan es 36 GHz y una impedancia de 50  $\Omega$ , [31].

En la figura 11 se muestran los cables coaxiales en dirección longitudinal situados en una de las tapas.



*Figura 11. Cavidad cilíndrica de microondas sin uno de los platos de acero y sin los separadores.*

### Tubo de zafiro

El tubo utilizado para contener las muestras de estudio es de zafiro del proveedor Crystals Saint-Gobain. Se ha elegido este material por dos razones: las pérdidas dieléctricas son las que influyen más en el modo resonante, el tubo de zafiro posee muy baja pérdida dieléctrica en la dirección del eje de la cavidad resonante. Dadas sus propiedades, el zafiro permite trabajar a elevadas presiones, [32].

Según la fórmula de Barlow, [33], ecuación (13), es posible calcular la presión teórica máxima que soportará el tubo de zafiro.

$$P_{max} = \frac{2 \cdot e \cdot \sigma_{adm}}{D} \quad (13)$$

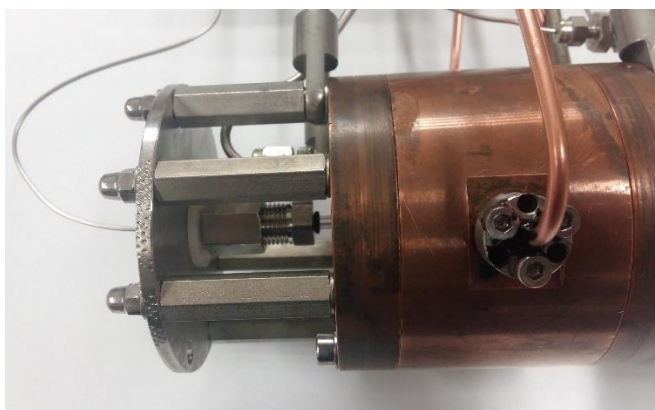
Siendo  $e$  el espesor en mm,  $\sigma_{adm}$  la (ys) la tensión de ruptura en MPa y  $D$  el diámetro exterior en mm.

Las dimensiones del tubo de zafiro son: diámetro exterior de 3.99 mm, diámetro interior de 2.01 mm (por lo tanto, el espesor de pared es 0.99 mm) y longitud de 150 mm. Es suficientemente largo como para atravesar la cavidad y poder conectar sus extremos con los tubos de acero que transportarán la muestra de gas por su interior. Según la ficha técnica para este diámetro de tubo no aparecen las tolerancias estándar [34], así que se ha realizado una medición de ambos diámetros con un proyector de perfiles horizontal que cuenta con un calculador geométrico (Quadra-check), con un sistema de iluminación diascópica, una resolución de 1  $\mu$ m en cada uno de sus dos ejes (x, y), el alcance de medida en el eje x e y de 200 mm y angular de 360°. De las mediciones se ha obtenido el diámetro exterior del tubo  $4.033 \pm 0.019$  mm y el diámetro interior  $1.973 \pm 0.019$  mm.

Aplicando la ecuación (13), teniendo en cuenta los datos geométricos del tubo de zafiro, se obtiene que este soporta una presión teórica máxima de 200 MPa. Para poder alcanzar altas presiones sin fugas, el tubo debe de estar bien sujeto consiguiendo que el sello entre el tubo y la cavidad cilíndrica, que son de dos materiales diferentes, sea correcto. Por ello, existe un sistema para sostener el

### Capítulo 3

tubo en cada uno de sus extremos que consta de una pieza comercial de la marca HiP 21AF1AF2 mecanizada para adaptar el tubo. Para realizar el ajuste se han utilizado una serie de juntas de PTFE y juntas tóricas adaptadas. Finalmente, para conseguir que el sistema de sujeción se mantenga alineado con el eje de la cavidad cilíndrica se colocan, en cada extremo del tubo, dos platos de acero inoxidable AISI 316 con 8 separadores del mismo material. En la figura 12 se aprecia la pieza comercial HiP 21AF1AF2 a la salida del tubo de zafiro de la celda de medida y uno de los platos de acero inoxidable con los separadores también de acero inoxidable.



*Figura 12. Detalle del montaje de la cavidad cilíndrica resonante en microondas.*

En la figura 13 se aprecia la posición del tubo de zafiro. En esta figura el tubo está dañado y se ha sustituido por otro igual. Se aprecian los ocho agujeros roscados, dos agujeros de diámetro inferior para los pasadores y un rebaje para la junta tórica que se sitúa entre el cuerpo principal y la tapa. Además, a ambos lados de la celda se ven los dos cables coaxiales y se aprecia la entrada de uno de ellos en el interior de la celda. En la tapa se sitúan los otros dos cables coaxiales en los agujeros más próximos al tubo de zafiro.



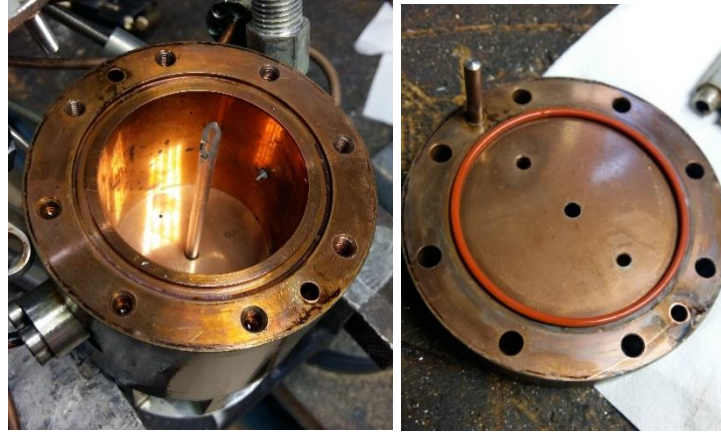


Figura 13. Cavity cilíndrica resonante en microondas sin una de las tapas (izquierda) y la tapa (derecha).

### **Bombas para impulsar la muestra de medida**

En los extremos del tubo de zafiro existen una serie de conexiones para introducir la muestra. Estas conexiones unen el circuito, formado por tubos de acero inoxidable de 1/16 de pulgada (1.59 mm) que contiene la muestra, con dos bombas de tipo jeringa modelo 260D ISCO, nombradas en este trabajo como bomba A y B respectivamente, figura 14. Las bombas se controlan con el equipo Pump-Controller también del fabricante ISCO. La pantalla tiene una resolución del caudal de 1.0  $\mu\text{l}/\text{min}$ , un rango de funcionamiento desde 1  $\mu\text{l}/\text{min}$  a 107 ml/min, una presión máxima de 51.7 MPa y una capacidad del cilindro de 266.05 ml. El modo de funcionamiento puede ser a caudal o a presión constante, [35].



Figura 14. Bomba A (izquierda) y bomba B (derecha), de tipo jeringa ISCO 260D.

### **Baño termostático del circuito**

Las bombas y el circuito que contiene la muestra de fluido hasta la cavidad cilíndrica están termoestabilizados a 315.15 K para evitar que se produzca el cambio de fase antes de llegar al resonador. El baño termostático funciona con agua y es de la marca JULABO F25.

### **Baño termostático de la celda**

Para realizar las mediciones a distintas temperaturas, la cavidad cilíndrica resonante está sumergida en un baño termostático Fluke modelo 7037, figura 15. El rango de temperatura de trabajo es de -40 °C a 110 °C (233.15 K a

383.15 K), con una homogeneidad de  $\pm 0.01$  °C, con una capacidad de 41.6 l , [36]. Para alcanzar temperaturas inferiores a 0 °C se utiliza el etanol como fluido de trabajo. La cavidad está unida a la tapa del baño por medio de unos soportes que fijan su posición cuando se sumerge en el baño.



Figura 15. Baño termostático Fluke modelo 7037.

### **Analizador vectorial de redes (VNA)**

Este dispositivo, junto con la celda de medida, ha sido uno de los elementos más importantes para el desarrollo de este trabajo de fin de grado. Se ha utilizado un Analizador Vectorial de Redes modelo PNL N5230C de Agilent Technologies de dos puertos, uno corresponde al estímulo y el otro corresponde con la respuesta. El rango de frecuencia es de 300 kHz a 13.5 GHz. Cuenta con dos puertos con una potencia de salida máxima de +6 dBm a + 11 dBm y con una medida de los parámetros de dispersión S, [37]. Este instrumento se encarga de analizar eléctricamente la respuesta de un dispositivo ante una señal de estímulo sinusoidal abarcando el rango de radiofrecuencias y microondas, figura 16. Se ha estudiado la respuesta ante microondas de la cavidad cilíndrica.

El equipo está calibrado con el kit de calibración mecánico 85052 D suministrado por Agilent Technologies. De esta forma, se disminuyen los errores sistemáticos existentes en la medida. Como se ha indicado en el

Capítulo 1 de este trabajo, el principal objetivo es medir la frecuencia de resonancia y el factor de calidad de la cavidad cilíndrica. Cuando se produce el cambio de fase, las propiedades dieléctricas del fluido cambian y debido a este cambio se produce una discontinuidad en la pendiente de la frecuencia de resonancia frente a la presión o la temperatura. Por lo tanto, en este trabajo de fin de grado se ha seguido la frecuencia de resonancia para las mediciones de punto de rocío y de burbuja.



Figura 16. Analizador vectorial de redes (VNA) PNL N5230C Agilent Technologies.

### 3.4 Instrumentos para la medida de temperatura

La temperatura de la cavidad cilíndrica se ha medido mediante dos sondas estándar de platino  $100 \Omega$  de clase B referencia 611.7867 de RS-Amidata y las lecturas se han realizado con un termómetro de precisión manual ASL F100, figura 17, con un rango de medida de temperatura de  $-200$  a  $962 \text{ }^\circ\text{C}$  y una incertidumbre de  $20 \text{ mK}$  ( $\pm 0.02 \text{ }^\circ\text{C}$ ), [38]. Las dos sondas están colocadas en varillas de acero inoxidable y están situadas en el baño termostático a ambos lados de la cavidad cilíndrica.



Figura 17. Termómetro de precisión manual ASL F100.

### 3.4.1 Calibración del termómetro de precisión F100

El proceso de calibración sigue la Escala Internacional de Temperatura de 1990, adoptada por el Comité Internacional de Pesas y Medidas en la reunión de 1989, de acuerdo con la invitación formulada en la Resolución 7 de la 18ª Conferencia General de Pesas y Medidas de 1987, [39].

La unidad de la magnitud física fundamental conocida como temperatura termodinámica ( $T$ ), es el kelvin (K), que se define como la fracción  $1/273,16$  de la temperatura termodinámica del punto triple del agua. El punto triple del agua es  $273.16\text{ K}$  ( $0.01\text{ °C}$ ) a una presión de  $611.66\text{ Pa}$ . También se puede expresar la temperatura termodinámica como temperatura Celsius ( $t$ ), definida por la ecuación (14). La ITS-90 admite dos unidades de medida: kelvin (K) y grado Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ). Este último es igual en magnitud al kelvin.

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15 \quad (14)$$

La ITS-90 define tanto la Temperatura Kelvin Internacional, símbolo  $T_{90}$ , como la Temperatura Celsius Internacional, símbolo  $t_{90}$ . En la ecuación (15) se muestra su relación, es decir:

$$t_{90}/^{\circ}\text{C} = T_{90}/\text{K} - 273.15 \quad (15)$$

La calibración se ha llevado a cabo para el termómetro de precisión de la marca ASL modelo F100 con dos canales de medida, figura 17. El objetivo es determinar las constantes  $a$  y  $b$  de la función de desviación para cada una de las sondas del termómetro de precisión.

Se ha realizado en el baño termostático HART SCIENTIFIC 7340, con etanol como fluido termostático de trabajo. Se introducen en el baño termostático dos termómetros de resistencia de platino ASP de  $25 \Omega$  fabricadas por ASP calibradas en TERMOCAL, en el rango  $-40$  a  $420 \text{ }^{\circ}\text{C}$  con una estabilidad del orden de  $1 \text{ mK}$  en la medida del punto triple del agua. También se introducen en el baño las dos sondas del termómetro que se pretende calibrar (sonda A y sonda B respectivamente). Mediante el puente termométrico de precisión de corriente alterna F18 de Systems Automatic Laboratories, figura 18, y dos resistencias de referencia se toman los datos para la calibración. El puente termométrico F18 tiene un rango de medida de  $0$  a  $260 \text{ ohmios}$ , un rango por pantalla de  $0$  a  $1,2999999$  del ratio de dos resistencias  $R_t$  y  $R_s$ , y una precisión del ratio de  $\pm 0,1$  partes por millón (ppm). Las resistencias de referencia que se han utilizado son AC/DC tipo 5685A Tinsley de valores  $10 \Omega$  y  $25 \Omega$ .

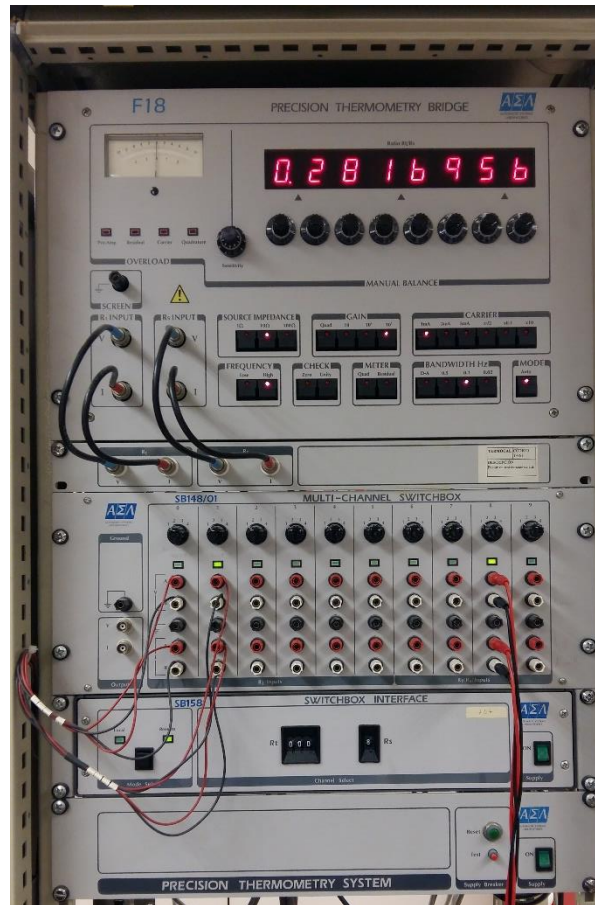


Figura 18. Puente termométrico de precisión F18 Systems Automatic Laboratories.

El puente termométrico de precisión F18 mide el ratio de resistencia  $n$ , ecuación (16).

$$n = \frac{R_t}{R_s} \quad (16)$$

Siendo  $R_s$  el valor de la resistencia estándar externa y  $R_t$  el valor de la resistencia del termómetro de resistencia de platino que va a ser medido.

Previamente al proceso de calibración se comprueba el estado del TRP a calibrar, ya que cualquier defecto puede afectar al resultado de la calibración. Se comprueba que las condiciones ambientales se encuentran dentro de los límites establecidos de  $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  y  $< 70\%$  de humedad relativa. Además,

el puente termométrico se conectará con varias horas de anterioridad para que se estabilice.

El procedimiento seguido para cada sonda es el mismo. Los puntos de calibración realizados están dentro del rango de -40 °C hasta 50 °C. Este proceso se ha llevado a cabo según lo indicado en el procedimiento de calibración para este tipo de instrumentos de medida, [40].

Las funciones de desviación de -80 °C a 420 °C se expresan mediante ecuaciones cuadráticas, por tanto, solo serían necesarios 3 puntos para obtener las constantes de interpolación. Sin embargo, empleando más puntos y mediante ajuste o aproximación, se calculan las constantes que minimicen el error cuadrático. En función del tipo de calibración buscada, al menos se realizan 5 puntos.

El proceso determina los pares de valores de temperatura de referencia,  $t$ , medida con los patrones y resistencia,  $R$ , medida con el termómetro a calibrar. Con estos valores es posible determinar una curva  $R(t)$  de ajuste para el termómetro, el ajuste a polinomios de la EIT-90. La función de desviación de la  $W(T_{90})$  del termómetro respecto de la función de referencia  $W_r(T_{90})$  dada por las ecuaciones (17) y (18) a partir de la temperatura indicada por los patrones es  $W(T_{90}) - W_r(T_{90})$ .

La función de desviación empleada abarca el rango que va desde -80 °C hasta 420 °C, como se muestra en la ecuación (17).

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 \quad (17)$$

El punto triple del agua es un punto de referencia para la calibración. La función  $W(T_{90})$  representa el cociente entre la resistencia de la resistencia termométrica de platino a una temperatura  $T_{90}$  y la resistencia de ese termómetro a la temperatura del punto triple del agua. Este término se indica en la ecuación (18).

$$W(T_{90}) = R(T_{90})/R(273.16 K) \quad (18)$$



Se emplean dos funciones de referencia distintas para el rango positivo y el negativo respectivamente. La función  $W_r(T_{90})$  en el rango que va desde 13.8033 K hasta 273.16 K viene dada por la ecuación (19).

$$\ln[W_r(T_{90})] = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \left[ \frac{\ln[T_{90}/273.16 \text{ K}] + 1.5}{1.5} \right]^i \quad (19)$$

En el rango que va desde 0 °C hasta 961.78 °C (de 273.15 K hasta 1 234.93 K), la función de referencia viene dada por la ecuación (20).

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \left[ \frac{T_{90}/K - 754.15}{481} \right]^i \quad (20)$$

Los valores de las constantes  $A_0$ ,  $A_i$ ,  $B_0$ ,  $B_i$ ,  $C_0$ ,  $C_i$ ,  $D_0$ ,  $D_i$ , están recogidos en la tabla 11 del Anexo 1 de este trabajo.

Para calcular las constantes a y b se emplea la función “solve” en una hoja de cálculo de Excel,[41], de forma que se minimice el error cuadrático. Se calculan para el rango positivo y el negativo. Los valores obtenidos se comprueban comparando la media de la temperatura (°C) medida de los dos TRP con la temperatura (°C) del termómetro de precisión al que se ha realizado la calibración. Con las constantes a y b obtenidas, se calcula la temperatura del termómetro de precisión con la ecuación (21).

$$T_{90}/K - 273.15 = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \left[ \frac{W_r(T_{90}) - 2.64}{1.64} \right]^i \quad (21)$$

Los valores de las constantes a y b se introducen en el termómetro de precisión para el que se ha hecho la calibración. A partir de este momento se puede comenzar con las medidas experimentales.

### 3.5 Instrumentos para la medida de la presión

La presión se mide mediante un transductor externo de precisión absoluta modelo PDCR 911-1756 de la marca Druck de BHGE, del tipo piezorresistivo. Está conectado a un indicador multifuncional también de la marca Druck DPI 145, figura 19.

El instrumento Druck DPI 145 ya está calibrado por el procedimiento de calibración interna PP/TERMOCAL/02, con una serie de correcciones en función del rango de presión absoluta de 1.5 MPa a 10 MPa con una incertidumbre en la medida de  $\pm 0.004$  MPa para un factor de cobertura  $k=2$ .



Figura 19. Indicador multifuncional Druck DPI 145.

### 3.6 Software de control y adquisición de datos

La adquisición de datos experimentales resulta compleja si no se disponen de los equipos adecuados. Por esta razón, todos los equipos se han conectado con un ordenador que permite almacenar y gestionar correctamente la información obtenida. Mediante puertos Ethernet RJ45 se han realizado las conexiones al ordenador, ya que no todos los equipos disponen del mismo tipo de conexión. Los instrumentos con conexiones RS-232, como son el sensor de presión, las bombas de tipo jeringa y el baño termostático donde se sumerge la celda, se han conectado a los puertos Ethernet mediante dispositivos externos de la marca comercial WIZnet™ modelo WIZ100™. De esta forma, se transforma la conexión de entrada, el puerto RS-232, en una conexión de salida

de puerto RJ45. Con estas conexiones al ordenador los equipos se pueden conectar en red y acceder al equipo experimental desde cualquier ordenador mediante la configuración de escritorio remoto.

Con el software Agilent VEE Pro 9.33 suministrado por Keysight Technologies, [42], se gestiona el equipo experimental y se registran datos de los equipos auxiliares. El programa que gestiona el VNA ha sido desarrollado por Ángel Gómez , [20]. La figura 20 muestra el panel de control y adquisición de datos del VNA.

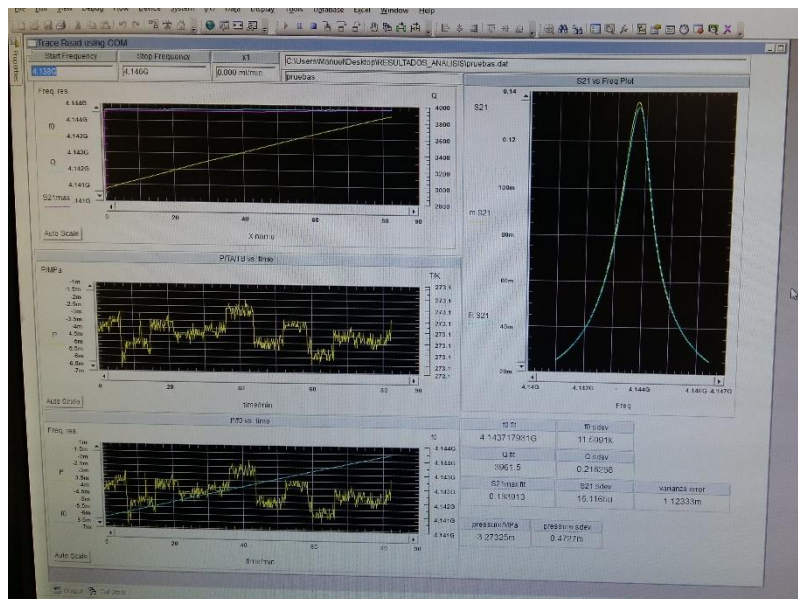


Figura 20. Panel que muestra la adquisición de datos experimentales.



# Capítulo 4 Desarrollo experimental

## 4.1 Introducción

En esta técnica experimental se estudian los cambios de fase de fluidos a altas presiones a temperatura constante. Esta técnica emplea una cavidad cilíndrica en la que se produce el fenómeno de resonancia mediante microondas.

Los modelos más habituales para predecir el equilibrio de fases en mezclas de gases naturales son las ecuaciones cúbicas de estado y en especial las del tipo de Redlich-Kwong y Peng-Robinson. Los modelos “*The statistical associating fluid theory*” (SAFT) son un tipo prometedor de ecuaciones desde la década de los ochenta. Aunque hoy en día no existe una versión que se emplee de forma general en la industria, existen pruebas de que la ecuación de estado Perturbed-Chain SAFT (PC-SAFT) puede ser un buen modelo para las curvas de fase del gas natural.

La ecuación de estado expresada en términos de la energía de Helmholtz, desarrollada por “*Groupe Européen de Recherches Gazières*” (GERG)-2008, es aplicable a especies que clásicamente están presentes en los gases naturales (metano, nitrógeno, dióxido de carbono, etano, propano, n-butano, i-butano, n-pentano, i-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, agua, sulfuro de hidrógeno, helio y argón) y sus mezclas relacionadas. Como este modelo depende de un gran número de parámetros de ajuste, se puede alcanzar una buena precisión y este motivo es por el cual se ha adoptado como una norma ISO, [14].

## 4.2 Procedimiento experimental medición con CO<sub>2</sub>

Para comprobar el funcionamiento del equipo, primero se han realizado una serie de medidas con un gas puro, en este caso con CO<sub>2</sub>. Los resultados se han comparado con los datos obtenidos del software REFPROP v 10.0. Con este software se han obtenido los datos a partir de la ecuación de estado de Span

Wagner, [43], del CO<sub>2</sub>. Se trata de una base de datos no empírica que mediante ecuaciones recoge las propiedades termodinámicas y de transporte de fluidos y mezclas. Ha sido desarrollado por “*National Institute of Standards and Technology*” (NIST). Implementa tres modelos de las propiedades termodinámicas de fluidos puros: ecuaciones de estado explícitas en energía de Helmholtz, la ecuación modificada de Benedict-Webb-Rubin y el método extendido de estados correspondientes (“extended corresponding states (ECS) model”), [44].

Se mide el punto de rocío y de burbuja del CO<sub>2</sub>. La botella del gas puro ALPHAGAZTM ha sido suministrada por Air Liquide con una presión de 4,95 MPa (a 15 °C de temperatura). Su pureza es  $\geq 99,98$  %. Contiene impurezas de: agua  $\leq 10$  ppm, oxígeno  $\leq 10$  ppm e hidrocarburos (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>)  $\leq 5$  ppm.

Se conecta al circuito la botella que contiene el CO<sub>2</sub> y una vez que se ha llenado el circuito para arrastrar las posibles impurezas, se realiza vacío durante varias horas con la bomba rotativa TRIVAC D 8 B, todo ello empleando las válvulas necesarias. Para el caso de un gas puro se trabaja únicamente con una de las bombas ISCO 260D, en este caso la bomba B, ya que no es necesario mezclar la sustancia como en el caso de la mezcla de gas con la que también se realizaron medidas posteriormente. El desplazamiento positivo y negativo de la bomba B permite realizar la expansión y compresión, respectivamente. La bomba y el circuito que conecta con la celda de medida están termostatizados a mayor temperatura que la de medida para asegurar que el CO<sub>2</sub> está en estado gaseoso. Cada temperatura de ensayo se ha fijado en el baño termostático HART SCIENTIFIC 7340, donde está sumergida la celda de medida. El circuito se vuelve a llenar empleando las válvulas necesarias y se establecen las rampas de presión para detectar el cambio de fase. Para el punto de burbuja se introduce una rampa de presión negativa y para el punto de rocío una rampa de presión positiva. En ambos casos, la presión inicial es la adecuada para comenzar las mediciones en la fase homogénea de vapor o líquido. Las mediciones se realizan en condiciones de temperatura constante.

Las medidas han sido realizadas tanto para puntos de rocío como de burbuja. Los puntos de rocío y burbuja para una misma temperatura deben de coincidir ya que el equipo está prácticamente en las mismas condiciones y lo único que difiere es el estado de partida de la sustancia a medir.

### 4.3 Medidas experimentales de CO<sub>2</sub>

Las temperaturas elegidas se encuentran próximas al punto crítico del CO<sub>2</sub>, a la temperatura crítica  $T_c$  de 304.13 K y a la presión crítica  $p_c$  de 7.3773 MPa, de acuerdo al REFPROP v10.0. Cerca del punto crítico las mediciones del cambio de fase resultan complicadas de realizar ya que los estados líquido y gaseoso se hacen indistinguibles en este punto.

Con el software Agilent VEE Pro 9.33, [42], se registran datos de presión, temperatura, frecuencia de resonancia, factor de calidad y el parámetro de dispersión  $S_{21}$ . El cambio brusco producido en la frecuencia de resonancia indica el cambio de fase.

En la figura 21 se muestran los datos para el punto de rocío, se representan la presión y la frecuencia de resonancia en una isoterma a lo largo de un periodo de tiempo.



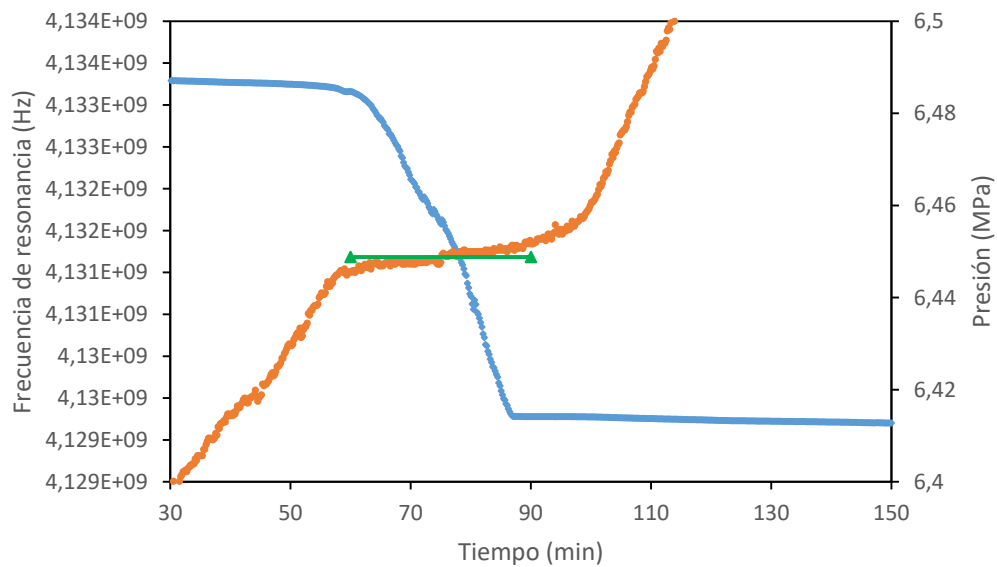


Figura 21. Resultado de las medidas del CO<sub>2</sub> en el punto de rocío a  $T=300.281$  K, (azul) frecuencia de resonancia, (naranja) presión, (verde) presión media.

A medida que aumenta lentamente la presión, la frecuencia de resonancia disminuye. Se aprecia una zona donde la presión permanece constante, en esta “meseta” la frecuencia varía bruscamente indicando que se está produciendo el cambio de fase. Una vez que ya ha finalizado el cambio de fase, la presión sigue aumentando y la frecuencia de resonancia disminuye también lentamente.

En la figura 22 se muestran los datos para el punto de burbuja, aparecen la presión y la frecuencia de resonancia en una isoterma a lo largo de un periodo de tiempo. Al igual que en el caso anterior, de punto de rocío, en la zona de meseta se produce el cambio de fase. El cambio brusco de la frecuencia de resonancia indica que se produce el cambio de fase. Según disminuye la presión, la frecuencia de resonancia aumenta.

## Capítulo 4

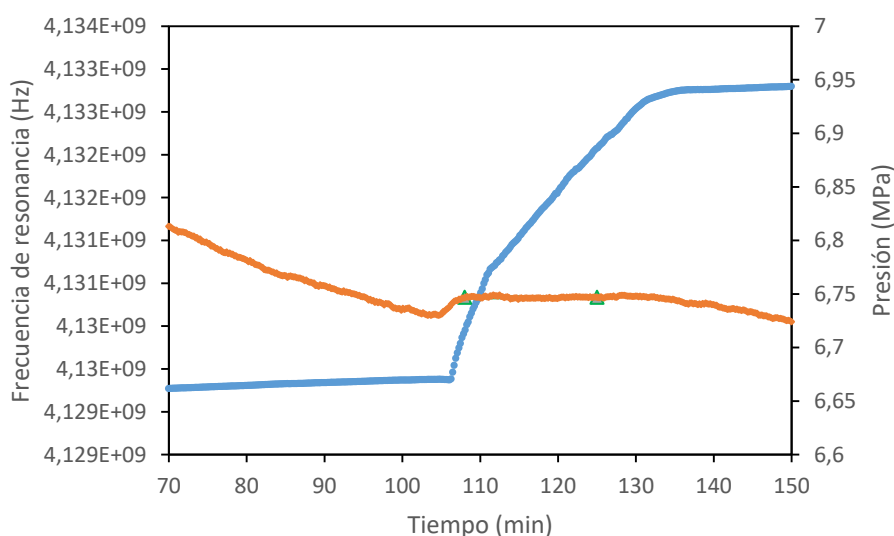


Figura 22. Resultado de las medidas del CO2 en el punto de burbuja a  $T=300.281$  K, (azul) frecuencia de resonancia, (naranja) presión, (verde) presión media.

En la tabla 2 se recogen los datos obtenidos. Los datos experimentales se comparan con los obtenidos aplicando la ecuación de R. Span, y W. Wagner, para el dióxido de carbono [43]. Además, se indica el error cometido como porcentaje del cociente entre la diferencia de la presión medida y la presión según la ecuación de estado de Span y Wagner entre la presión según la ecuación de estado Span y Wagner.

Tabla 2. Datos experimentales de CO2 comparados con los valores de referencia de Span y Wagner, [43].

Temperatura (K)	Fase experimental	$p_{medida}$ (MPa)	$p_{Span Wagner}$ (MPa)	Error (%)
298.281	Rocío	6.4558	6.4537	0.033
298.279	Burbuja	6.4499	6.4533	-0.053
300.282	Rocío	6.7598	6.7565	0.049
300.281	Burbuja	6.7542	6.7563	-0.032

En la figura 23 se han representado los datos medidos y los de referencia a partir de la ecuación de estado de Span y Wagner [43].

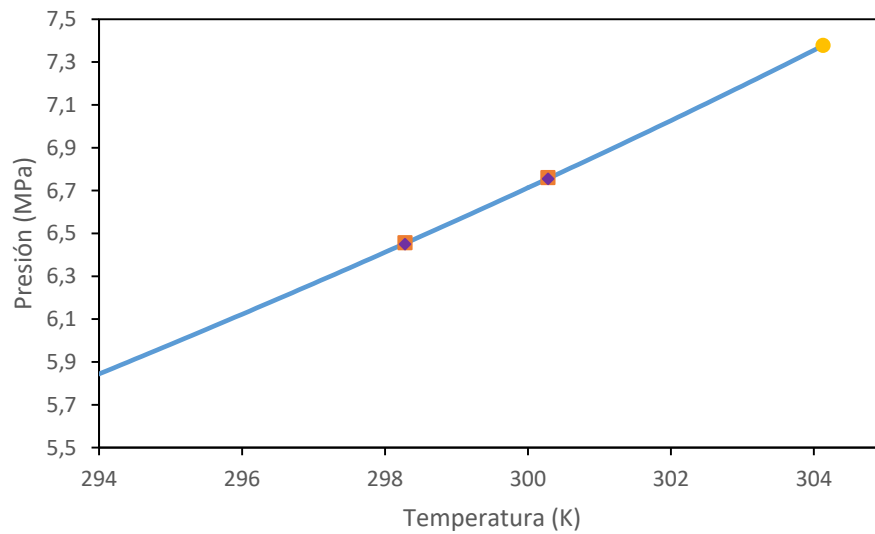


Figura 23. Equilibrio líquido vapor  $\text{CO}_2$  en el rango 260 K a 310 K, (■) puntos de rocío y (▲) puntos de burbuja de ese trabajo, (—) valores de referencia Span y Wagner y punto crítico (●), [43].

Como se observa en las figuras que recogen los datos experimentales, la disminución de la frecuencia de resonancia es debido a que la nueva fase tiene mayor densidad, tratándose de una gota. De forma inversa ocurriría con la formación de las burbujas cuando pasa a fase vapor.

Las medidas de temperatura y presión tienen asociadas una incertidumbre. Para el cálculo de dichas incertidumbres de medida se ha seguido la Guía de expresión de la incertidumbre de medida JCGM 100:2008 [45], a partir de los datos experimentales. En las tablas 3 y 4 se recoge el resumen de los cálculos de las incertidumbres del  $\text{CO}_2$ .

## Capítulo 4

Tabla 3. Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la temperatura para el CO<sub>2</sub>, en la isoterma T=300.282 K en el ensayo del punto de rocío.

Magnitud	Fuente de incertidumbre	Unidades	Incertidumbre típica	Coeficiente de sensibilidad	Divisor	Contribución a la incertidumbre típica	
u(T <sub>A</sub> )	Resolución	K	0.00029	0.5	2√3	0.00014	
	Repetibilidad		0.00049	0.5	1	0.00025	
	Calibración		0.020	0.5	1	0.010	
u(T <sub>B</sub> )	Resolución	K	0.00029	0.5	2√3	0.00014	
	Repetibilidad		0.00030	0.5	1	0.00015	
	Calibración		0.020	0.5	1	0.010	
U(T)		K				k=1	0.014
							k=2

La temperatura se ha medido con dos sondas, T<sub>A</sub> y T<sub>B</sub>, realizándose la media.

Por tanto, para las medidas de temperatura se considera que hay una incertidumbre expandida de medida de ± 0.03 K para un factor de cobertura de k=2.

Tabla 4. Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la presión para el CO<sub>2</sub>, en la isoterma T=300.282 K en el ensayo del punto de rocío.

Magnitud	Fuente de incertidumbre	Unidades	Incertidumbre típica	Coeficiente de sensibilidad	Divisor	Contribución a la incertidumbre típica	
u(p)	Resolución	MPa	0.00029	1	2√3	0.00029	
	Repetibilidad		0.00026	1	1	0.00026	
	Calibración		0.0033	1	1	0.0033	
U(p)		MPa				k=1	0.0042
							k=2

Para las medidas de presión se considera una incertidumbre expandida de medida de ± 0.009 MPa para un factor de cobertura de k=2. Lo que supone un 0.15 % de la presión en el caso de la isoterma T=300.282 K.

Los datos obtenidos de presión y temperatura del CO<sub>2</sub> comparados con la ecuación de este gas de Span Wagner [43], son muy próximos entre sí y dentro de la incertidumbre de medida.

## 4.4 Procedimiento experimental medición con mezcla de gas

Tras la validación de la técnica experimental con las medidas del CO<sub>2</sub> se procede a realizar las medidas de la mezcla de gas. Los valores de presión y temperatura obtenidos durante las mediciones, realizadas posteriormente a la verificación del correcto funcionamiento de la técnica experimental, para la mezcla de gas, se han comparado con tres modelos de ecuaciones de estado obtenidos del REFPROP 10.0. Estos tres modelos son: GERG 2008, ecuaciones de estado acortadas para fluidos puros y Peng-Robinson, [46], [47].

La botella utilizada, que ha sido suministrada por Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), el Instituto Federal de Investigación y Pruebas de Materiales alemán, presenta la composición que se describe en la tabla 5, con las impurezas que están recogidas en la tabla 6. Las incertidumbres están estimadas para un factor de cobertura  $k=2$ .

## Capítulo 4

Tabla 5. Componentes de la mezcla de gas similar al gas natural utilizada en este trabajo.

Componentes	% mol	% incertidumbre
Metano	78.8212	0.005
Nitrógeno	12.0178	0.006
Dióxido de carbono	4.0011	0.007
Hidrógeno	3.0097	0.044
Etano	0.7574	0.021
Helio	0.4969	0.060
Propano	0.2971	0.030
n-butano	0.2004	0.049
i-butano	0.1980	0.018
n-hexano	0.0507	0.037
n-pentano	0.0501	0.041
i-pentano	0.0499	0.042
Neo-pentano	0.0496	0.062

Tabla 6. Componentes de las impurezas de la mezcla de gas natural utilizada en este trabajo.

Componentes	% mol	% incertidumbre
Oxígeno	0.000011	51.394
Monóxido de carbono	0.000002	83.251
Etileno	0.000001	60.000
Monóxido de nitrógeno	0.000002	115.609

El circuito se ha limpiado con CO<sub>2</sub> para retirar las posibles impurezas y posteriormente se ha realizado vacío en el circuito con la bomba rotativa TRIVAC D 8 B. Tras varias horas de vacío en el circuito se ha introducido la muestra de la botella que contiene la mezcla de gas. La temperatura y la rampa de presión se fijan para cada medida, configurando las diferentes válvulas que controlan el circuito experimental. En cada medida realizada, se han utilizado las bombas de tipo jeringa A y B ISCO 260D para homogeneizar la mezcla, ya que puede ocurrir que en el cambio de fase provoque alteraciones en la composición molar de la mezcla. Asegurando una presión y temperatura que

estén lejos de que se produzca el cambio de fase, se realiza un movimiento de la mezcla de gas. Se pasa el fluido de una de las bombas de tipo jeringa a la otra, programando una bomba con desplazamiento negativo y la otra con desplazamiento positivo. La mezcla del fluido se realiza un par de veces.

Al no disponer de gran cantidad de la muestra de la mezcla de gas, en vez de renovar el gas para cada punto de medida se ha recurrido a este procedimiento de mezcla para asegurar la correcta homogeneidad y composición.

Cuando la mezcla ya está homogeneizada, se ha programado la temperatura y la presión de la rampa para proceder a realizar la medida experimental. Para la obtención de los datos de la envolvente de fase, el primer punto ha sido el de rocío a más baja temperatura.

## **4.5 Medidas experimentales de mezcla de gas**

El cambio de fase no produce una zona de meseta en la presión como en los componentes puros. Se ha estudiado el cambio de la frecuencia de resonancia y del factor de calidad  $Q$ .

En las figuras 24 y 25 se muestran algunos cambios de fase detectados por el cambio de resonancia.

## Capítulo 4

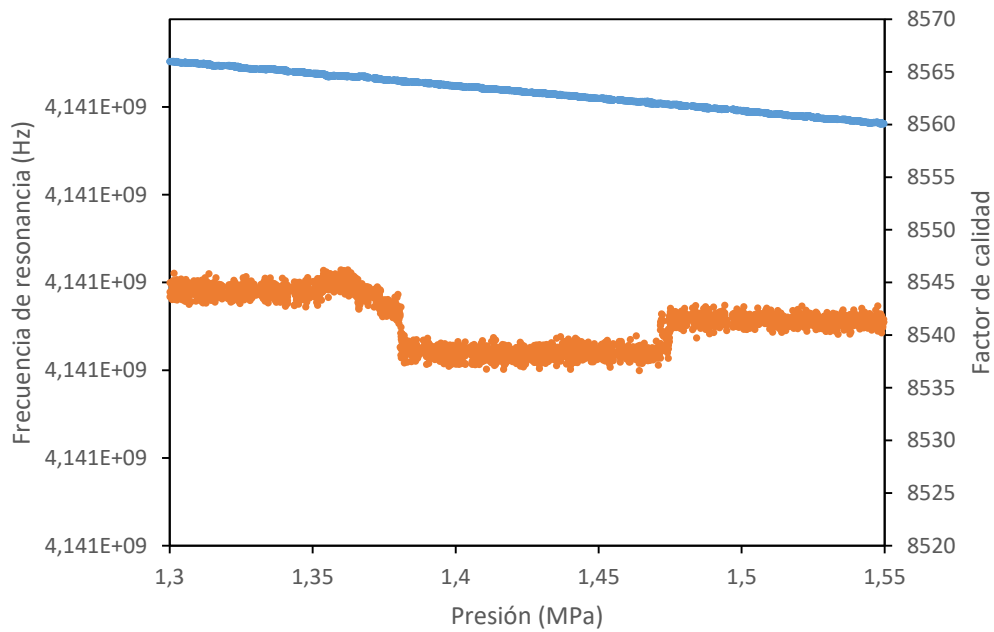


Figura 24. Equilibrio líquido-vapor de la mezcla de gas en el punto de rocío a  $T=242$  K, (naranja) frecuencia de resonancia y (azul) factor de calidad,  $Q$ .

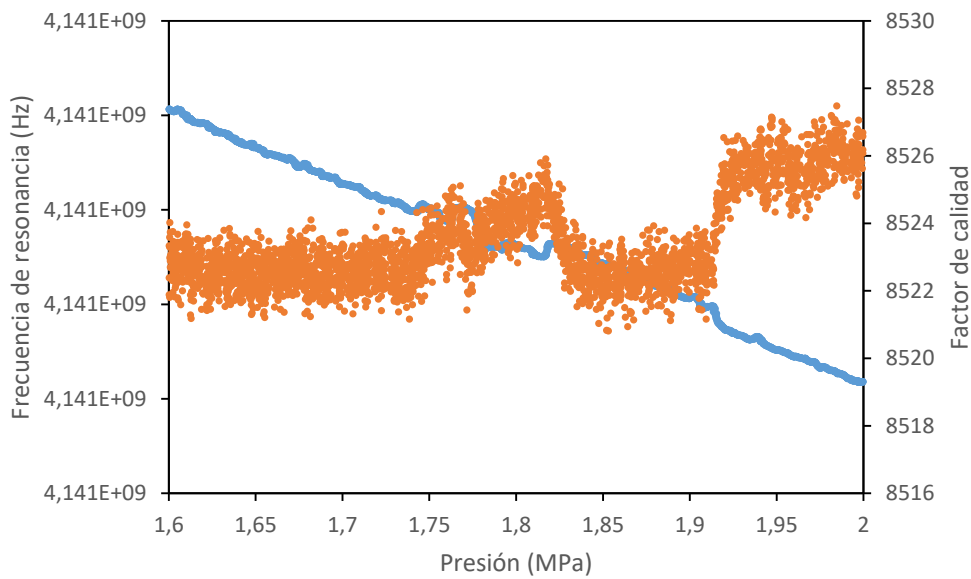


Figura 25. Equilibrio líquido-vapor de la mezcla de gas en el punto de rocío a  $T=246$  K, (naranja) frecuencia de resonancia y (azul) factor de calidad,  $Q$ .

En algunas isotermas, el cambio de fase se ha detectado únicamente por el cambio del factor de calidad y presentaba mayor dificultad su detección. Los



datos obtenidos se han comparado con tres ecuaciones de estado mediante el software REFPROP v10.0, [44], y se encuentran en la tabla 7.

Tabla 7. Datos experimentales de la mezcla de gas comparados con los valores de referencia de [46], [47].

Temperatura (K)	Fase	$\rho_{\text{medida}}$ (MPa)	$\rho_{\text{Peng Robinson}}$ (MPa)	$\rho_{\text{GERG 2008}}$ simplificada (MPa)	$\rho_{\text{GERG 2008}}$ (MPa)
240	Rocío	1.328	1.464	1.397	1.273
242	Rocío	1.408	1.828	1.710	1.509
244	Rocío	1.738	2.420	2.149	1.801
246	Rocío	1.849	-	2.914	2.175
248	Rocío	2.102	-	-	2.688

Algunos valores no aparecen en la tabla 7 debido a que para esta temperatura no hay corte con la envolvente de cambio de fase y por tanto no se produce. El punto cricondentherm se encuentra a menor temperatura.

En la figura 26 se aprecia la comparativa entre la envolvente de cambio de fase de cada una de las tres ecuaciones de estado utilizada y los datos experimentales. La ecuación que está más próxima a representar el comportamiento observado durante la realización de la experimentación es la ecuación de estado GERG 2008.

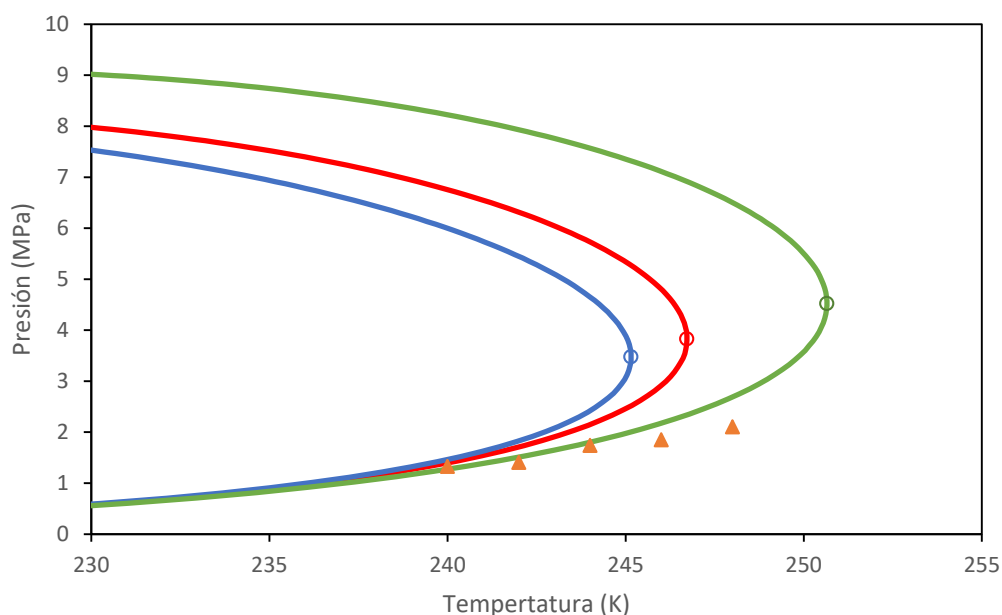


Figura 26. Curva de condensación retrógrada de la mezcla de gas, (azul) PR, (rojo) GERG 2008 simplificada, (verde) GERG 2008, (▲) medidas, (○) puntos cricondentherm, [46], [47].

Estos valores de presión y temperatura, al igual que con los valores del CO<sub>2</sub>, tienen asociada una incertidumbre. Para la temperatura se considera una incertidumbre típica expandida de medida de  $\pm 0.03$  K, ya que la estabilidad es muy similar a las temperaturas del baño para las medidas de CO<sub>2</sub>.

En la tabla 8 se recoge el resumen del cálculo de la incertidumbre de la presión en las medidas de la mezcla de gas.

Tabla 8. Cálculo y expresión de la incertidumbre de medida en la presión para la mezcla de gas, en la isoterma  $T=242$  K en el ensayo del punto de rocío.

Magnitud	Fuente de incertidumbre	Unidades	Incertidumbre típica	Coefficiente de sensibilidad	Divisor	Contribución a la incertidumbre típica
u(p)	Resolución	MPa	0.00029	1	$2\sqrt{3}$	0.0003
	Repetibilidad		0.006	1	1	0.006
	Calibración		0.0036	1	1	0.004
U(p)		MPa			k=1	0.007
						k=2

Por lo tanto, la incertidumbre expandida de medida de presión es de  $\pm 0.014$  MPa para un factor de cobertura de  $k=2$ . Lo que supone un 1 % de la presión en el caso de la isoterma  $T=242$  K. Es una incertidumbre superior a la incertidumbre de presión con la muestra de  $\text{CO}_2$ . La mayor componente es la falta de repetibilidad asociada a la detección del cambio de fase. La diferencia entre el valor medido y el estimado con la ecuación GERG 2008 a la temperatura de 242 K es del 0.7%, y está dentro de la incertidumbre de medida, sin embargo, a medida que nos acercamos al punto crítico esta diferencia aumenta, siendo del 20 % a la temperatura de 248 K, 20 veces mayor que la incertidumbre de medida.

#### 4.5.1 Influencia del hidrógeno en la mezcla de gas

Para comprobar la influencia del hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) en la mezcla de gas natural, se elimina este de la mezcla y el 3.0097 % en mol de hidrógeno se normaliza a uno la composición molar de la mezcla en REFPROP. Los datos obtenidos se representan en la figura 27, las curvas envolventes de fase junto con las curvas de los valores de referencia mostrados anteriormente en la tabla 7.

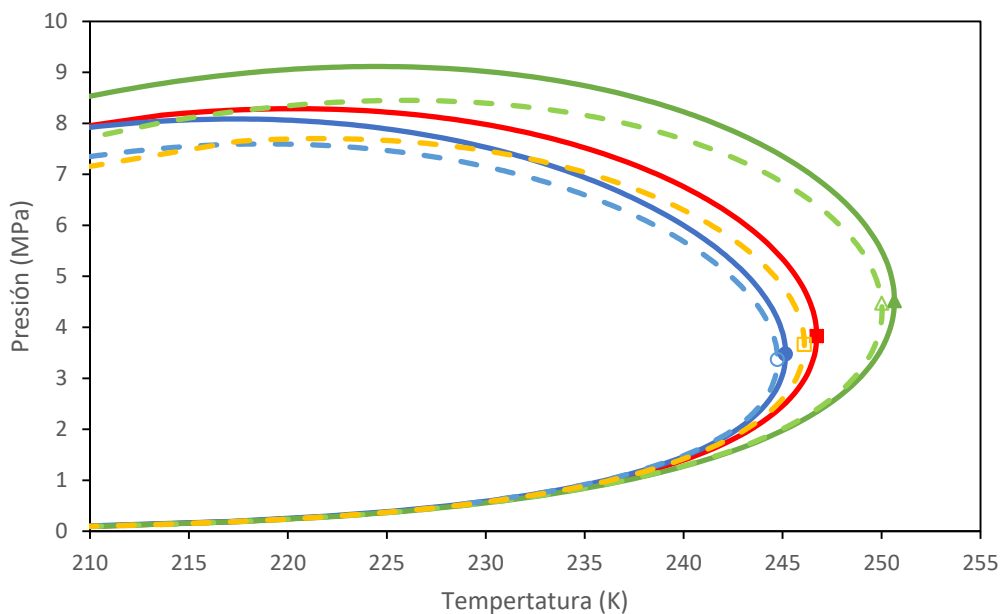


Figura 27. Comparativa de curvas de envolvente de fase en el rango de temperaturas 210 y 255 K, trazo continuo con  $\text{H}_2$  y discontinuo sin  $\text{H}_2$ : (azul) PR, (rojo) GERG 2008 simplificada, (verde) GERG 2008,

## Capítulo 4

puntos cricondentherm: ( ● ) PR, ( ■ ) GERG 2008 simplificada y ( ▲ ) GERG 2008, ( ○ ) PR sin H<sub>2</sub>, ( □ ) GERG 2008 sin H<sub>2</sub> y ( △ ) GERG puros sin H<sub>2</sub>, [46], [47].

En la tabla 9 se recogen algunos valores numéricos que han sido representados en la figura 27 para la mezcla de gas con hidrógeno. En el caso del fluido sin hidrógeno los valores se representan en la tabla 10.

Tabla 9. Valores de temperatura y presión de las ecuaciones PR, GERG 2008 simplificada y GERG 2008 de la mezcla de gas con hidrógeno, [46], [47].

Temperatura (K)	Fase	$p_{Peng}$ Robinson (MPa)	$p_{GERG 2008}$ simplificada (MPa)	$p_{GERG}$ 2008 (MPa)
210	Rocío	0,10148	0,095137	0,093131
215	Rocío	0,16033	0,15242	0,14958
220	Rocío	0,2492	0,23962	0,23532
225	Rocío	0,38333	0,37149	0,36394
230	Rocío	0,58752	0,57174	0,5554
235	Rocío	0,90903	0,88268	0,84041
240	Rocío	1,4635	1,3967	1,2727
245	Rocío	3,0693	2,4588	1,9754
250	Rocío	-	-	3,5763
250	Burbuja	-	-	5,5047
245	Burbuja	3,8937	5,3413	7,3553
240	Burbuja	5,9979	6,756	8,2246
235	Burbuja	6,9371	7,5207	8,7384
230	Burbuja	7,5304	7,9782	9,0177
225	Burbuja	7,8908	8,2197	9,1139
220	Burbuja	8,0626	8,2867	9,0548
215	Burbuja	8,0685	8,2043	8,857
210	Burbuja	7,9215	7,9935	8,5306

Tabla 10. Valores de la temperatura y presión de las ecuaciones PR, GERG 2008 simplificada y GERG 2008 de la mezcla de gas sin hidrógeno, [46], [47].

Temperatura (K)	Fase	$P_{Peng}$ Robinson (MPa)	$P_{GERG 2008}$ simplificada (MPa)	$P_{GERG}$ 2008 (MPa)
210	Rocío	-	0.095277	0.093183
215	Rocío	-	0.15271	0.14974
220	Rocío	-	0.24026	0.23594
225	Rocío	-	0.3729	0.365
230	Rocío	0.58981	0.57494	0.55728
235	Rocío	0.91459	0.89052	0.84483
240	Rocío	1.4827	1.4207	1.2833
245	Rocío	-	2.5995	2.0066
250	Rocío	-	-	4.1291
250	Burbuja	-	-	4.5104
245	Burbuja	-	4.8055	6.8415
240	Burbuja	5.6841	6.2969	7.6857
235	Burbuja	6.5961	7.0389	8.1595
230	Burbuja	7.1501	7.4611	8.3956
225	Burbuja	7.4672	7.6647	8.4478
220	Burbuja	7.5922	7.6925	8.3448
215	Burbuja	7.5479	-	8.1035
210	Burbuja	7.3475	-	-

Se puede observar que las tres ecuaciones predicen un aumento en la presión de la curva de burbuja de un 6% a 240 K y hasta el 7% a 245 K, cerca del punto HCDP, y un aumento de la temperatura del punto cricondentherm, límite para la fase líquida. La curva de rocío también aumenta de presión, pero menos que la de burbuja, siendo de solo el 1% a 240 K y aumentando hasta el 5% cerca del HCDP a 245 K.



# Capítulo 5 Conclusiones

## 5.1. Conclusiones

En este apartado se explicarán las conclusiones obtenidas después de la realización de este trabajo.

- Se ha estudiado la problemática energética actual junto con la posible aplicación del hidrógeno en el sistema energético y las propiedades de los gases energéticos. Mediante el hidrógeno es posible aprovechar la energía eléctrica generada mediante fuentes de energía renovable que en ocasiones excede la cantidad demandada por los consumidores. Además, este hidrógeno obtenido a partir de energías renovables tiene dos aplicaciones importantes:
  - Combinado con dióxido de carbono genera gas de síntesis utilizado como fuente de combustible.
  - Introducido en la red de gas natural, en determinadas cantidades, disminuye el problema de condensación del gas natural en el interior del gaseoducto.
- El punto de rocío de hidrocarburo (HCDP) es un parámetro crítico en la industria, por ello, se han resumido los principales métodos de medición del (HCDP) y analizado las ventajas y desventajas de cada uno de ellos:
  - *Manual chilled mirror instrument (MCMI)*.
  - *Automatic chilled mirror instrument (ACMI)*, método automático de condensador óptico.
  - *Cálculo mediante EoS a partir del análisis con cromatógrafo de gases*.
- Se ha llevado a cabo la calibración y revisión del equipo experimental empleado que se ha utilizado para obtener los datos que han determinado la envolvente de fase de una mezcla de gas. Así se ha garantizado que los datos medidos son fiables y que los equipos mantienen la trazabilidad.
- Se han realizado medidas del punto de rocío y de burbuja de un gas puro, en concreto de CO<sub>2</sub>, para la verificación del funcionamiento del equipo experimental. Los datos experimentales se han comparado con



los datos de REFPROP v10.0. Las diferencias encontradas son inferiores al 0,1%, e inferiores a la incertidumbre de medida.

- Se ha medido una mezcla de gas, similar al gas natural, determinando la envolvente de fase y comparando con los datos predichos por las ecuaciones de estado PR, GERG 2008 simplificada y GERG 2008. La técnica experimental ha permitido determinar el punto de rocío de hidrocarburo de mezclas de gases complejas, permitiendo la determinación del HCDP. Las diferencias con las ecuaciones de estado aumentan al acercarnos a dicho punto, que por otra parte es clave para la industria del gas, ya que es el límite de la existencia para la fase líquida.
- La adición de hidrógeno a las mezclas de gas natural provoca un aumento de la presión en toda la envolvente de fase, siendo mayor para la curva de burbuja que la de rocío.
- Se ha demostrado que esta técnica experimental es una alternativa viable a los métodos ya existentes mencionados anteriormente por la mejora en la incertidumbre de medida que supone.



# Bibliografía

## Bibliografía

- [1] UNE-ISO 690:2013, “Información y documentación. Directrices para la redacción de referencias bibliográficas y de citas de recursos de información.” 2013.
- [2] Oficina Internacional de Pesas y Medidas, *El Sistema Internacional de Unidades*, 8ª edición, 2ª edición. 2006.
- [3] European Union, “European Commission - Paris Agreement,” 2019. [Online]. Available: [https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris\\_en#tab-0-0](https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_en#tab-0-0).
- [4] Unión Europea, *HORIZON 2020 en breve - El Programa Marco de Investigación e Innovación de la UE*. Luxemburgo, 2014.
- [5] European Union, “European Commission - 2050 long-term strategy,” 2019. [Online]. Available: [https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_en).
- [6] IRENA, *Hydrogen From Renewable Power*, no. September. 2018.
- [7] M. Striednig, S. Brandstätter, M. Sartory, and M. Klell, “Thermodynamic real gas analysis of a tank filling process,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 16, pp. 8495–8509, 2014.
- [8] I. A. Gondal, “Hydrogen integration in power-to-gas networks,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 3, pp. 1803–1815, 2019.
- [9] D. L. George, D. Ph, A. M. Barajas, R. C. Burkey, and S. Antonio, “The Need For Accurate Hydrocarbon Dew Point Determination,” *Pipeline Gas J.*, vol. 232, no. September, pp. 32–36, 2005.
- [10] Operations Technology Developmer *et al.*, “Guidance Document for the Introduction of Landfill- Derived Renewable Gas into Natural Gas Pipelines,” 2012.
- [11] J. A. Schouten, R. Janssen-Van Rosmalen, and J. P. J. Michels, “Condensation in gas transmission pipelines. Phase behavior of mixtures of hydrogen with natural gas,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 6, pp.

- 661–668, 2005.
- [12] J. Herring, “Determination of Hydrocarbon Dew Point Measurement in Natural Gas,” *Michell Instruments, Inc*, 2008.
- [13] “International Organization for Standardization (ISO),” 2019. [Online]. Available: <https://www.iso.org/home.html>. [Accessed: 04-May-2019].
- [14] S. Mokhatab, W. A. Poe, and J. Y. Mak, “Phase Behavior of Natural Gas Systems,” in *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing: Principles and Practices*, Fourth., 2018, pp. 37–101.
- [15] R. H. Petrucci, *Química General*, 8ª edición. Madrid: Prentice Hall, 2003.
- [16] Michell Instruments Inc., “Measuring Hydrocarbon Dew Point of Natural Gas Fuel for Gas Turbine Power Plants using Automatic Hydrocarbon Hygrometers.”
- [17] R. McMillan, P. Martin, R. Noden, and W. M., “Gas Fuel Flexibility In A Dry Low Emissions Combustion System,” 2004.
- [18] J. M. Miranda, J. L. Sebastián, M. Sierra, and J. Margineda, *Ingeniería de Microondas. Técnicas Experimentales*, Pearson Ed. Madrid, 2002.
- [19] S. C. Borrás, H. E. González, and C. B. Martín, *Campos electromagnéticos*, 1ª edición. Valencia, 2007.
- [20] Á. Gómez, “Desarrollo de una nueva técnica experimental de medida de equilibrio de fases a alta presión basada en un cavidad cilíndrica resonante en microondas con aplicación al biogás,” 2016.
- [21] A. R. H. Goodwin, J. B. Mehl, and M. R. Moldover, “Reentrant radio-frequency resonator for automated phase-equilibria and dielectric measurements in fluids,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 67, no. 12, pp. 4294–4303, 1996.
- [22] A. Harvey and E. Lemmon, “Method for estimating the dielectric constant of natural gas mixtures,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 26, no. 1, pp. 31–46, 2005.

## Bibliografía

- [23] UNE-EN ISO 6327:2008, “Análisis de gas. Determinación del punto de rocío del gas natural. Higrómetros de condensación superficial,” 2008.
- [24] A. Brown, R. Mounce, and M. Bannister, “Comparison of Methods for the Measurement of Hydrocarbon Dew Point of Natural Gas,” 2007.
- [25] Michell Instruments Inc., “Product Datasheet Condumax II Hydrocarbon Dew-Point Analyzer,” 2019.
- [26] S. Avila, A. Benito, C. Berro, S. T. Blanco, S. Otín, and I. Velasco, “Dew-point curves of natural gas. Measurement and modeling,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 14, pp. 5179–5184, 2006.
- [27] M. Mehdizadeh, *Microwave/RF Applicators and Probes for Material Heating, Sensing, and Plasma Generation: Second Edition*. 2015.
- [28] K. H. Teng *et al.*, “Numerical Investigation on using an Electromagnetic Wave Sensor to Detect Water Hardness in Water Cooling System Industry,” *Int. J. Electromagn. Appl.*, vol. 7, no. 2, pp. 38–47, 2017.
- [29] Luvata, “Data Sheet Zirconium Copper CuZr - Luvata ZrK015,” vol. 05, pp. 1–2, 2018.
- [30] UNE-EN ISO 18453, “Gas natural. Correlación entre el contenido en agua y el punto de rocío,” 2006.
- [31] I. Pasternack Enterprises, “Technical data sheet RG402 Coax Cable with Copper Outer Conductor RG402,” pp. 1–3, 2013.
- [32] Saint-Gobain Crystals, “Saint-Gobain Crystals Sapphire Products,” 2016.
- [33] Kelly Pipe Co., “Kellypipe - Barlows Formula,” 2019. [Online]. Available: <http://kellypipe.com/common-pipe-industry-tools-specifications-calculators/tools-barlows-formula/>.
- [34] Saint-Gobain Crystals, “EFG Sapphire Tubes,” 2016.
- [35] Teledyne Isco, “D-Series Pumps Installation and Operation Guide,” 2012.
- [36] Fluke Corporation, “7037/7038/7040/7041 Calibration bath User’s guide,” no. May, 2016.

- [37] Keysight Technologies, "DATA SHEET 2-Port PNA-L Microwave Network Analyzer N5230C," 2018.
- [38] ASL, "F100 Precision Handheld Thermometer-User Manual," no. 802, 2005.
- [39] H. Preston-Thomas, "International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)," *Metrología*, vol. 27, no. 3, 1990.
- [40] Centro Español de Metrología (CEM), "TH-005 Procedimiento para la calibración por comparación de resistencias termométricas de platino," 2011.
- [41] Microsoft Corporation, "Microsoft Excel 2010." 2010.
- [42] Agilent Technologies, "Agilent VEE Pro 9.32." 2013.
- [43] R. Span and W. Wagner, "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*, vol. 25, no. 6, pp. 1509–1596, 1996.
- [44] E. W. Lemmon, I. H. Bell, M. L. Huber, and M. O. McLinden, "REFPROP Documentation," 2018.
- [45] BIMP *et al.*, *JCGM 100:2008 (GUM 1995 con ligeras correcciones). Evaluación de los datos de medición - Guía para la expresión de la incertidumbre de medida*, 1<sup>a</sup>. 2008.
- [46] O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner, and M. Jaeschke, "The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures," *GERG Tech. Monogr.*, vol. 15, 2007.
- [47] 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*, vol. 57, no. 11, pp. 3032–3091, 2012.

## Bibliografía



# Anexos

# Anexo 1

Tabla 11. Valores de las constantes  $A_0, A_i, B_0, B_i, C_0, C_i, D_0, D_i$ , de las funciones de referencia, ecuaciones (19) y (20). Termómetro de resistencia de platino, [40].

$A_0$	-2,135 347 29	$B_0$	0,183 324 722
$A_1$	3,183 247 20	$B_1$	0,240 975 303
$A_2$	-1,801 435 97	$B_2$	0,209 108 771
$A_3$	0,717 272 04	$B_3$	0,190 439 972
$A_4$	0,503 440 27	$B_4$	0,142 648 498
$A_5$	-0,618 993 95	$B_5$	0,077 993 465
$A_6$	-0,053 323 22	$B_6$	0,012 475 611
$A_7$	0,280 213 62	$B_7$	-0,032 267 127
$A_8$	0,107 152 24	$B_8$	-0,075 291 522
$A_9$	-0,293 028 65	$B_9$	-0,056 470 670
$A_{10}$	0,044 598 72	$B_{10}$	0,076 201 285
$A_{11}$	0,118 686 32	$B_{11}$	0,123 893 204
$A_{12}$	-0,052 481 34	$B_{12}$	-0,029 201 193
		$B_{13}$	-0,091 173 542
		$B_{14}$	0,001 317 696
		$B_{15}$	0,026 025 526
$C_0$	2,781 572 54	$D_0$	439,932 854
$C_1$	1,646 509 16	$D_1$	472,418 020
$C_2$	-0,137 143 90	$D_2$	37,684 494
$C_3$	-0,006 497 67	$D_3$	7,472 018
$C_4$	-0,002 344 44	$D_4$	2,920 828
$C_5$	0,005 118 68	$D_5$	0,005 184
$C_6$	0,001 879 82	$D_6$	-0,963 864
$C_7$	-0,002 044 72	$D_7$	-0,188 732
$C_8$	-0,000 461 22	$D_8$	0,191 203
$C_9$	0,000 457 24	$D_9$	0,049 025