



Universidad de Valladolid

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ENERGÉTICA Y
FLUIDOMECÁNICA**

TESIS DOCTORAL:

**CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA POR
VELOCIDAD DEL SONIDO DE MEZCLAS
BINARIAS Y MULTICOMPONENTES DE
INTERÉS PARA LA INDUSTRIA DEL GAS**

Presentada por
DANIEL LOZANO MARTÍN

para optar al grado de Doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:
Dr. JOSE JUAN SEGOVIA PURAS
Dr. CÉSAR R. CHAMORRO CAMAZÓN

Valladolid, Julio de 2019

RESUMEN

La presente tesis pretende proporcionar datos experimentales precisos en forma de velocidad del sonido de mezclas binarias y multicomponentes de gran relevancia para la industria del gas natural mediante una técnica de resonancia acústica. Estos datos tienen por objeto evaluar el comportamiento y la incertidumbre de los modelos termodinámicos de referencia actuales necesarios para el diseño y control de las etapas de extracción, transporte, almacenamiento y transmisión de mezclas tipo gas natural, así como el de proporcionar nuevos datos como entrada de nuevas correlaciones para mejorar estos modelos.

Esta investigación proporciona datos precisos y de amplio rango de la velocidad del sonido mediante un resonador acústico esférico de dos mezclas binarias ($\text{CH}_4 + \text{He}$) con un contenido nominal de helio del (5 y 10) % a presiones $p = (0.5 \text{ hasta } 20) \text{ MPa}$ y temperaturas $T = (273.16, 300, 325, 350 \text{ y } 375) \text{ K}$ con una incertidumbre relativa global expandida ($k = 2$) de 230 partes en 10^6 ; de tres mezclas binarias ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) de (5, 10 y 50) % de contenido nominal de hidrógeno en el rango de presiones $p = (0.5 \text{ a } 20) \text{ MPa}$ y temperaturas $T = (273.16, 300, 325, 350 \text{ y } 375) \text{ K}$ con una incertidumbre relativa global expandida ($k = 2$) de 220 partes en 10^6 ; de una mezcla de biogás cuaternario sintético ($\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO}$) a $p = (1 \text{ a } 12) \text{ MPa}$ y $T = (273, 300 \text{ y } 325) \text{ K}$ con una incertidumbre relativa expandida ($k = 2$) de 165 partes en 10^6 y de tres biogases multicomponentes procedentes de una planta de biometanización de vertedero denominados *biogás bruto*, *biogás lavado* y *biometano* a temperaturas $T = (273, 300 \text{ y } 325) \text{ K}$ y presiones de hasta 1.0 MPa con una incertidumbre relativa expandida ($k = 2$) de 326 partes en 10^6 . Además, durante la realización de esta tesis, el Comité de Datos para la Ciencia y la Tecnología (CODATA) llevó a cabo un nuevo ajuste especial de las constantes universales para la redefinición del Sistema Internacional de Unidades (SI). Nuestro laboratorio contribuyó a este proyecto con una nueva determinación de la constante de gas molar R para la redefinición del *kelvin*. Para ello, se diseñó una nueva cavidad recubierta en oro para reducir hasta un 39.2 % la contribución de la incertidumbre debida al radio inteno de la cavidad acústica y, finalmente, se obtuvo un valor de $R = (8.314449 \pm 0.000056) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. El resultado se tomó como dato de entrada en el ajuste del CODATA de 2017 con una incertidumbre estándar relativa de 6.7 partes en 10^6 .

Los resultados se han ajustado a la ecuación acústica del virial, obteniendo los coeficientes adiabáticos γ^{pg} , capacidades caloríficas isocóricas C_v^{pg} , y capacidades caloríficas isobáricas C_p^{pg} como gas ideal, a la vez que los segundo β_a y tercero γ_a coeficientes acústicos del virial. Adicionalmente, se han analizado el segundo coeficiente del virial en densidad $B(T)$ y el segundo coeficiente del virial en densidad de interacción $B_{12}(T)$ derivados de los datos de la velocidad del sonido mediante una regresión a dos formas diferentes de potencial

intermolecular: el potencial de núcleo duro y pozo cuadrado y el potencial de Lennard-Jones. Los hallazgos experimentales se han comparado con los modelos de referencia para mezclas multicomponentes similares al gas natural, las ecuaciones de estado AGA8-DC92 y GERG-2008, y con los datos de la bibliografía cuando estaban disponibles.

ÍNDICE

Nomenclatura	10
1. Introducción	15
1.1. Marco y objetivos de la tesis	16
1.2. Estado del arte de la determinación de la velocidad del sonido en fase gaseosa....	19
1.3. Estructura de la tesis	29
2. Medida de la velocidad del sonido	32
2.1. Preparación de mezclas de gases	33
2.2. El resonador acústico.....	38
Fundamentos acústicos para cavidades esféricas	39
Fundamentos de microondas para cavidades esféricas.....	44
La cavidad esférica	46
La cavidad cuasiesférica.....	48
Control de presión y temperatura	50
Generación/detección acústica y de microondas	53
2.3. Procedimiento experimental	58
Medida de resonancia acústica	59
Medida de resonancia de microondas.....	61
2.4. Análisis de datos: el modelo acústico para resonadores esféricos.....	62
2.5. Calibración dimensional de la cavidad acústica en argón	70
Radio interno de la cavidad esférica mediante medidas acústicas.....	71
Radio interno de la cavidad cuasiesférica mediante medidas por microondas	72
2.6. Estimación de la incertidumbre de medida.....	76
2.7. Determinación de propiedades derivadas	79
2.8. Resumen de los modelos de referencia para la comparación	84
AGA8-DC92.....	86
GERG-2008.....	89
3. Caracterización termodinámica de mezclas binarias (CH₄ + He) por velocidad del sonido	99
3.1. Interés de estas mezclas.....	100
3.2. Composición de la mezcla	103
3.3. Resultados.....	104
3.4. Tabla de incertidumbres	115

3.5. Discusión	116
4. Caracterización termodinámica de mezclas binarias (CH₄ + H₂) por velocidad del sonido.....	132
4.1. Interés de estas mezclas	133
4.2. Composición de la mezcla	135
4.3. Resultados.....	136
4.4. Tabla de incertidumbres.....	147
4.5. Discusión	149
5. Caracterización termodinámica de biogases multicomponentes por velocidad del sonido.....	166
5.1. Interés de estas mezclas	167
5.2. Composición de la mezcla	169
5.3. Resultados.....	170
5.4. Tabla de incertidumbres.....	176
5.5. Discusión	179
Biogás cuaternario sintético.....	179
Biogases multicomponentes procedentes de un proceso de biometanización	184
Comparación con los datos de la bibliografía sobre gas natural.....	188
6. Determinación de la constante molar de los gases <i>R</i> en UVa-CEM.....	192
6.1. La necesidad de una determinación precisa de <i>R</i>	193
6.2. Muestra de gas de argón	197
6.3. Determinación acústica de <i>R</i>	198
6.4. Resultado e incertidumbre de <i>R</i> . Comparación con otras determinaciones.....	203
7. Conclusiones	211
Referencias	219
Planos Técnicos	232
A.1. Nueva cavidad cuasiesférica.....	233
A.2. Transductores acústicos	236
Apéndice	238
B.1. Lista de tablas	239
B.2. Lista de figuras	244
B.3. Publicaciones relacionadas con la tesis.....	253

NOMENCLATURA

Símbolos

a	Radio interior de la cavidad, m
b	Radio exterior de la cavidad, m
B	Segundo coeficiente del virial, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
C	Tercer coeficiente del virial, $\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$
C_p	Capacidad calorífica isobárica, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_{p,w}$	Capacidad calorífica isobárica del material de la pared, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
C_V	Capacidad calorífica isocórica, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
E	Módulo de Young, Pa
f	Frecuencia de resonancia, Hz
g	Anchura mitad de resonancia, Hz Aceleración de la gravedad, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
h	Coefficiente de acomodación ($h = 1$ para mezclas de gases poliatómicos)
h_p	Constante de Planck, J·s
k	Factor de cobertura
k_B	Constante de Boltzmann, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
m	Masa, kg
L	Longitud del tubo, m
M	Masa molar, kg/mol
N	Número de componentes de una mezcla
P	Presión, MPa
r	Coefficiente de correlación
r_0	Radio del tubo, m
r_{tr}	Radio del transductor, m
R	Constante de gas molar, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
s	Desviación estándar
T	Temperatura, K
u	Incertidumbre estándar
U	Incertidumbre expandida
V	Volumen, m^3
V_h	Volumen de los orificios perforados en la placa posterior del transductor, m^3
w	Velocidad del sonido, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

w_w	Velocidad del sonido en el material de la pared, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Z	Factor de compresibilidad

Símbolos griegos

α	Energía libre de Helmholtz reducida Coeficiente de expansión lineal, K^{-1}
β_a	Segundo coeficiente acústico del virial, $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
Δ	Perturbación de la frecuencia, Hz
γ	Coeficiente adiabático
γ_a	Tercer coeficiente acústico del virial, $\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$
γ_{eff}	Coeficiente adiabático efectivo
δ	Densidad reducida
η	Viscosidad de cizalladura, $\text{Pa}\cdot\text{s}$
κ	Conductividad térmica, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
κ_w	Conductividad térmica del material de la pared, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
κ_T	Compresibilidad isotérmica, Pa^{-1}
ν	Grados de libertad
ν_i	Frecuencia vibracional molecular, Hz
ρ	Densidad, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ_n	Densidad molar, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ_w	Densidad del material de la pared, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
σ	Coeficiente de Poisson
τ	Temperatura reducida
τ_{vib}	Constante de Relajación Vibracional, s

Subíndices

0	Estado de referencia
0n	Índice del modo acústico radial
1	Componente 1 de una mezcla binaria
2	Componente 2 de una mezcla binaria
c	Parámetro crítico
exp	Datos experimentales

EoS	Calculado a partir de una ecuación de estado
n	Número de observaciones independientes repetidas
N	Cantidad total de cantidades a emplear
r	relativo

Superíndices

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

Abreviaturas

AAD	Desviación media absoluta
AGA	American Gas Association - Asociación Americana del Gas
AGT	Termometría de gases acústicos
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung - Instituto Federal de Investigación y Ensayo de Materiales
Bias	Desviación media
CCS	Captura y almacenamiento de carbono
CEM	Centro Español de Metrología
CGPM	General Conference on Weights and Measures - Conferencia General sobre Pesos y Medidas
CIPM	International Committee for Weights and Measures - Comité Internacional de Pesos y Medidas
CODATA	Committee on Data for Science and Technology - Comité de Datos para la Ciencia y la Tecnología
DBT	Termometría de ensanchamiento Doppler
DCGT	Termometría de constante dieléctrica en gas
ENAC	Entidad Nacional de Acreditación
EoS	Ecuación de estado
GERG	<i>Groupe Européen de Recherches Gazières</i> - Grupo Europeo de Investigación del Gas
GOMA	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement - Guía para la expresión de la incertidumbre de medida
INRiM	Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica - Instituto Nacional de Investigación en Metrología
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements - Instituto de Materiales y Medidas de Referencia
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry - Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

JNT	Termometría de ruido Johnson
KRISS	Korean Research Institute of Standards and Science - Instituto Coreano de Investigación de Normas y Ciencias
MaxD	Desviación relativa máxima
NIM	National Institute of Metrology - Instituto Nacional de Metrología
NIST	National Institute of Standard and Technology - Instituto Nacional de Estándares y Tecnología
NPL	National Physics Laboratory - Laboratorio Nacional de Física
LNE	Laboratoire National de Métrologie et d'Essais - Instituto Nacional de Metrología
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt - Instituto Nacional de Metrología
SPRT	Termómetro de resistencia de platino estándar
RMS	Raíz cuadrada media
UVa	Universidad de Valladolid

Símbolos químicos

Ar	Argón
CH ₄	Metano
C ₂ H ₆	Etano
C ₃ H ₈	Propano
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	Butano
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	Isobutano
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	Pentano
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	Isopentano
C ₆ H ₁₄	Hexano
C ₇ H ₁₆	Heptano
C ₈ H ₁₈	Octano
C ₉ H ₂₀	Nonano
C ₁₀ H ₂₂	Decano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
He	Helio
N ₂	Nitrógeno
O ₂	Oxígeno
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. MARCO Y OBJETIVOS DE LA TESIS.....	14
1.2. ESTADO DEL ARTE DE LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DEL SONIDO EN FASE GASEOSA	17
1.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS	27

1.1. MARCO Y OBJETIVOS DE LA TESIS

Hoy en día, la industria del gas se enfrenta a una serie de retos, como el aumento de la demanda mundial de energía, la gran volatilidad de los precios en el mercado y las regulaciones ambientales cada vez más estrictas. Para superar estos desafíos, es obligatorio: reducir costos para seguir siendo competitivos mediante la optimización de todas las etapas relacionadas con la extracción, purificación, transporte, almacenamiento y consumo del gas; buscar nuevas fuentes de energía, especialmente de origen renovable, para cumplir con las hojas de ruta estratégicas energéticas y mejorar la huella ambiental para cumplir con las normas nacionales en materia de gasto de agua y energía y emisiones de contaminantes atmosféricos. En la Unión Europea, todas las directivas sobre estos puntos clave que afectan a la industria del gas, se recogen en los denominados Horizontes Europeos [1]. En este marco, los modelos termodinámicos capaces de predecir las propiedades termodinámicas de mezclas similares a gases naturales en un amplio rango son esenciales, por un lado, para maximizar la eficiencia de los procesos de la industria del gas y, por otro, para integrar gases energéticos ambientalmente sostenibles y menos dependientes de las emisiones de dióxido de carbono que sustituyan al gas natural convencional, en el corto y medio plazo. Esta tesis tiene como objetivo contribuir al desarrollo y validación de las actuales ecuaciones de estado estándar (EoS) ampliamente utilizadas en los simuladores de procesos comerciales y en las herramientas de planificación de redes por la industria del gas, y que son la ecuación American Gas Association AGA8-DC92 EoS [2], [3] y la ecuación Groupe Européen de Recherches Gazières GERG-2008 EoS [4], [5] mediante medidas experimentales fiables de una de las propiedades termodinámicas más relevantes para la caracterización termodinámica precisa de las mezclas de gases, la velocidad del sonido.

Centramos nuestro esfuerzo en el estudio termodinámico de tres sistemas de gran relevancia para la industria del gas. El primero de ellos son las mezclas de metano + helio. Se prevé que el consumo de helio supere la producción en los próximos años, siguiendo la enorme demanda de los centros médicos para enfriar los imanes superconductores que operan las máquinas de resonancia magnética, y que se suma al consumo de aplicaciones comunes del helio como gas de elevación y purga [6]. Como la única fuente de helio son los yacimientos de gas natural, la investigación sobre la mejora de los modelos termodinámicos y, por tanto, la medida experimental de las propiedades termodinámicas de estas mezclas, utilizadas para el diseño de las operaciones de extracción y separación del helio del gas natural, es una buena inversión. El segundo de ellos son las mezclas de metano + hidrógeno. La conversión de la energía eléctrica en hidrógeno por medio de unidades electrolíticas y su inyección en la red actual de gas natural para su almacenamiento y distribución es una forma prometedora de transición a un sistema energético bajo en carbono, y se conoce como Power to Gas. Existen diferentes escenarios en

los que este concepto se implementa con distintas eficiencias: enriquecimiento con H_2 del gas natural para calefacción o generación de electricidad con menores emisiones de CO_2 , mezcla de H_2 en combustibles de transporte como la gasolina y el diesel, almacenamiento de H_2 para su uso en turbinas de gas o plantas de ciclo combinado, almacenamiento subterráneo de H_2 para una necesidad a largo plazo, H_2 para vehículos de pilas de combustible, o producción de gas natural renovable (metanización) a partir de CO_2 obtenido mediante procesos de captura de carbono [7]. En cualquier caso, el estudio termodinámico de estas mezclas es crucial para el desarrollo de reglamentos técnicos, procedimientos de evaluación de la conformidad y de la metrología de la tecnología Power to Gas. El último de ellos son las mezclas de biogás. La introducción de este gas energético renovable en la infraestructura del gas natural ya es un hecho que permite disminuir la dependencia energética externa, especialmente en el caso de los países de la Unión Europea, que deben importar hasta el 70 % del gas natural consumido en su territorio. [8]. Sin embargo, la variedad de fuentes del sustrato orgánico a gasificar para la obtención de biogás, así como su heterogeneidad, da lugar a mezclas gaseosas de numerosos componentes e impurezas que requieren de una caracterización precisa de su comportamiento termodinámico para resolver cualquier posible problema técnico que pueda surgir durante su implantación en condiciones de operación amplias.

Aparte del interés de la velocidad del sonido en un fluido como dato de entrada para la correlación de los parámetros de interacción o para la evaluación de la precisión e incertidumbre de los modelos termodinámicos, esta propiedad juega también un papel clave en los siguientes casos:

- El diseño de las tuberías para evitar la propagación de una fractura a lo largo del gasoducto causada por una descompresión [9]. Como una onda de presión viaja a la velocidad del sonido, las tuberías deben ser diseñadas de tal manera que la velocidad del sonido aumente en la siguiente sección de fluido del conducto de transmisión después de que un elemento sensible cause una fractura en la tubería, evitando así la propagación de la rotura. Además, la velocidad del sonido es crucial para analizar las variaciones de presión generadas por los cambios en el estado operativo (sobretensiones), como el arranque de las bombas, las variaciones en la demanda, la apertura/cierre de las válvulas, etc., que pueden causar deformaciones, rupturas, colapsos por sobretensiones y fallos de tuberías y bombas, y que deben evitarse utilizando tuberías más fuertes, derivaciones, cambiando los movimientos de las válvulas, aumentando la inercia de las bombas o instalando depósitos de sobretensiones y válvulas de alivio de presión.

- La utilización de dispositivos de medida de flujo másico como las boquillas sónicas, también conocidas como toberas venturi de flujo crítico [10]. Estos dispositivos consisten en una sección de entrada redondeada y lisa que converge hacia una garganta (área de sección transversal mínima A_t) y que diverge a lo largo de un cono de salida. El caudal dm/dt aumenta desde la entrada hasta su máximo en la garganta, donde iguala el valor de la velocidad del sonido en ese gas. De este modo, el caudal de salida es independiente de las condiciones de salida y sólo es función de la presión y la temperatura de entradas T_{in} según la expresión: $dm/dt = C_d C^* A_t \frac{P_{in}}{\sqrt{RT_{in}}} \approx \frac{P_{in}}{\sqrt{T_{in}}}$ donde C_d es el coeficiente de descarga y C^* es el factor de flujo crítico. Las toberas sónicas se utilizan como parte de los estándares primarios para calibrar otros aparatos de medida de flujo, y para aplicaciones en las que se requiere un flujo de entrada constante o un límite de flujo, ya que una presión y una temperatura fijas corriente arriba fijan los flujos volumétricos y de masa corriente abajo.
- Eliminación del agua e hidrocarburos de un flujo de gas natural bruto mediante separadores supersónicos [11]. Los separadores supersónicos son dispositivos tubulares compactos, como los turboexpansores, que combinan varias etapas: el remolino del gas a través de un sistema de aspas estáticas, el enfriamiento del gas a través de la expansión en una tobera Laval, donde se acelera hasta alcanzar velocidades supersónicas con una caída de presión profunda que conduce a la condensación de los componentes objetivo, una separación ciclón gas/líquido de las gotas de los condensados producidos anteriormente y una recompresión a través de un difusor. Estos instrumentos tienen algunas ventajas sobre las técnicas convencionales de procesamiento de gas natural como la absorción de glicol o la expansión Joule-Thomson: pueden lograr la eliminación simultánea de agua e hidrocarburos, eliminar más hidrocarburos que las válvulas Joule-Thomson, son compactos, fáciles de instalar y tienen bajos costos de mantenimiento. Por otro lado, necesitan una alta potencia de compresión, así como de más pruebas funcionales.

Además, durante esta tesis, el Comité de Datos para la Ciencia y la Tecnología (CODATA) proyectó una nueva correlación de la constante de Boltzmann en 2016 en el marco de la redefinición del Sistema Internacional de Unidades (SI) basada únicamente en constantes físicas fundamentales. Como uno de los métodos más prometedores para su determinación con baja incertidumbre es la resonancia acústica, decidimos contribuir a esta tarea mediante una nueva determinación de la constante de Boltzmann para mejorar nuestra medida anterior utilizando un nuevo diseño de cavidad, similar al desarrollado por los principales institutos nacionales de metrología.

Por lo tanto, los objetivos específicos de esta tesis se enumeran a continuación:

- Calibración y verificación de la instalación experimental, incluyendo los sensores de presión y temperatura, y el radio interno de la cavidad de resonancia mediante medidas acústicas y de microondas en argón.
- Elaboración de las hojas de cálculo necesarias para el tratamiento de los datos y el análisis de la incertidumbre de las medidas acústicas siguiendo el estado del arte de la bibliografía.
- Conocimiento de la velocidad del sonido, las capacidades térmicas y los coeficientes del virial acústicos de las mezclas binarias ($\text{CH}_4 + \text{He}$), ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) y mezclas multicomponentes de biogás para diferentes composiciones y en el rango de presión de (0.1 a 20) MPa y el rango de temperatura (273.16 a 375) K utilizando un resonador acústico esférico.
- Validación de las ecuaciones de estado utilizadas en la industria del gas AGA8-DC92 y GERG-2008 mediante un análisis comparativo de las desviaciones relativas respecto a los resultados experimentales, para estudiar sus capacidades predictivas a la hora de describir el comportamiento termodinámico de las mezclas.
- Estudio de los coeficientes del virial en densidad deducidos a partir de los coeficientes del virial acústicos y de las capacidades térmicas derivadas de las medidas de la velocidad del sonido y de la comparación con datos y modelos de la bibliografía.
- Diseño de una nueva cavidad cuasiesférica recubierta de oro para la redeterminación de la constante de gas molar con medidas acústicas y de microondas en argón, dentro del proyecto Boltzmann para la actualización de la definición del kelvin.
- Contribución a la ampliación de la base de datos termodinámica con nuevos datos precisos necesarios para el desarrollo de modelos y procesos técnicos.

1.2. ESTADO DEL ARTE DE LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DEL SONIDO EN FASE GASEOSA

La técnica de medida acústica (propiedad termodinámica intensiva) en una muestra de gas varía en función de la propiedad que se desee estudiar, el rango de densidades que se vaya a cubrir, la dispersión y atenuación que presente el fluido y el rango de incertidumbre que se quiera conseguir. El estado del arte de la técnica para la determinación de la velocidad del sonido se divide en tres métodos [12]:

- **Resonadores**, o técnicas de cavidad fija de frecuencia variable en estado estacionario.

- **Interferómetros**, o técnicas de longitud de trayectoria variable de frecuencia fija en estado estacionario.
- **Métodos de tiempo de vuelo**, o técnicas transitorias.

Las técnicas de resonancia e interferometría requieren una reflexión eficiente de la onda de sonido en el límite entre el fluido y la pared de la cavidad, es decir, un alto desajuste de las impedancias acústicas del medio con respecto a la pared. Este es el caso de un gas dentro de una cavidad metálica. Y por esta razón, los métodos de tiempo de vuelo son preferidos para la medida de la velocidad del sonido en líquidos. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que una fuente de dispersión y absorción relevante en resonadores e interferómetros que debe evitarse operando a altas frecuencias o a presiones de hasta el 70 % de la presión de saturación del gas es la precondensación [13]. Este efecto se debe a la transferencia de masa entre el gas y la superficie sólida de la pared recubierta por una película de vapor adsorbido, producida por la evaporación y condensación del gas a través de la variación de temperatura y presión del ciclo acústico.

Resonadores

Los métodos de resonancia son los preferidos para la determinación más precisa de la velocidad del sonido a densidades bajas y moderadas, ya que las correcciones de contorno son más bajas, y las frecuencias de operación son menores, lo que minimiza los fenómenos de dispersión, especialmente para la geometría esférica con factores de calidad (cociente entre la frecuencia de resonancia y el doble de la anchura mitad de la línea de resonancia) típicos entre 1500 y 15000, un orden de magnitud más alto que los de los resonadores de forma cilíndrica; mientras que las cavidades cilíndricas son adecuadas por ser cavidades sencillas de fabricar y menos costosas, aunque con factores de calidad menores debido a la menor relación superficie/volumen y a la presencia de la capa límite viscosa, inexistente para los modos puramente radiales no degenerados en las cavidades esféricas [14]. Incertidumbres relativas de la velocidad del sonido por métodos de resonancia de 10^{-4} son alcanzables a densidades de hasta $10^4 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, obteniéndose mejores incertidumbres de 10^{-5} para densidades entre $(50 \text{ to } 5\cdot 10^3) \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Adicionalmente, para densidades muy bajas, inferiores a $50 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ para la mayoría de los gases, el ensanchamiento de la anchura mitad de la resonancia debido principalmente a la relajación molecular vibracional es tan alto que se recomiendan resonadores de geometría anular, que operan a frecuencias muy bajas, para superar el inconveniente de la dispersión y absorción de la señal acústica. Los resonadores anulares también son de interés para la determinación de la velocidad del sonido cerca del punto crítico donde también está presente la alta absorción, ya que además de operar a bajas frecuencias, también tienen una altura vertical

pequeña. Después de la fabricación de la cavidad y antes del soldado de ambos hemisferios, las dimensiones finales son testadas mediante una máquina de medición por coordenadas. Para conocer la velocidad del sonido se requiere una caracterización dimensional del resonador con la presión y la temperatura, esta tarea se realiza ya sea por dilatometría con mercurio, medidas acústicas en un gas de ecuación de estado bien conocida o resonancia de microondas.

Los resonadores bien diseñados tienen superficies internas lisas con una pequeña relación superficie/volumen para mantener las correcciones a la frecuencia por la capa límite de contorno lo más pequeñas posibles, la pared de la cavidad debe ser rígida y gruesa para reducir la perturbación por el acoplamiento de la cavidad y el movimiento del fluido durante la onda acústica, los transductores deben tener un área efectiva pequeña y una complianza mecánica similar a la de la pared y los conductos para la entrada y la salida (si se requiere) del gas también deben tener una sección transversal pequeña con una longitud y terminación elegida para obtener una impedancia acústica alta y una impedancia de flujo baja.

El desarrollo actual de los resonadores acústicos esféricos para la caracterización termodinámica de gases se basa principalmente en los trabajos de Moldover et al [15], [16], [17]. Además, Mehl et al [18], Moldover et al [19], Ripple et al [20] y Ewing et al [21] demostraron el buen desempeño de los resonadores esféricos como termómetros primarios y estos hallazgos se aplicaron a otros objetivos, como la determinación de la composición de las mezclas binarias por Brooks et al. [22] y Trusler et al más recientemente [23], así como, la determinación de las propiedades termofísicas de fluidos puros y mezclas. Los resonadores esféricos han sido fabricados en latón [24], aluminio [25], [26], [27], [28], [29], acero inoxidable [30], [31], [24], [32], [33], [34] o cobre [35], [36], [37] en función del rango de temperatura y presión de funcionamiento, de la compatibilidad con el gas y de la calibración del radio mediante resonancia acústica o de microondas. En la figura 1.1 se muestran tres ejemplos: un resonador atornillado de acero inoxidable 316L con un radio interno nominal de 89 mm y un espesor de pared de unos 19 mm [38], un resonador soldado de aleación de aluminio con un radio interno nominal de 40 mm y un espesor de pared de 10 mm [27] y un resonador atornillado de cobre con un radio interno de 50 mm y un espesor de pared de unos 10 mm [35]. El acero inoxidable es más apropiado para medidas a alta presión ($p > 10$ MPa) y alta temperatura con resonadores utilizados como recipientes a presión porque el acoplamiento del movimiento del fluido con la cavidad es inferior, las aleaciones de aluminio son para resonadores de buen rendimiento que operan a presiones más bajas con cavidades compensadas por presión, y las cavidades de cobre son las preferidas cuando la calibración del radio interno se realiza por resonancia de microondas, teniendo un bajo gradiente térmico entre hemisferios.

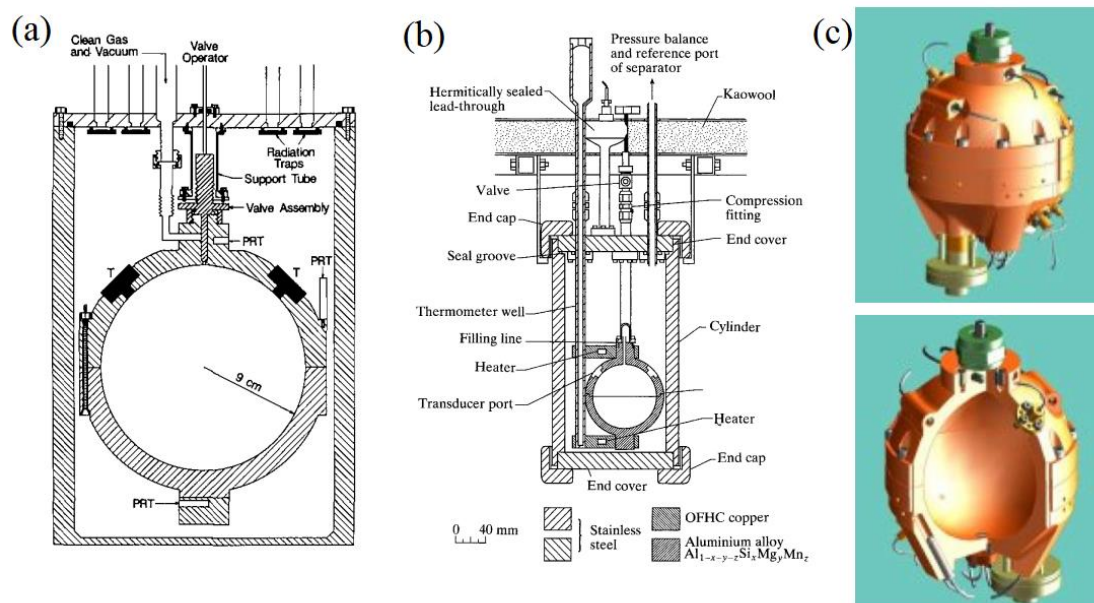


Figura 1.1. Diagrama esquemático de: a) resonador esférico de acero inoxidable [38], (b) resonador esférico de aleación de aluminio [27], c) resonador esférico de cobre [35].

Los resonadores acústicos cilíndricos son cavidades de factor de calidad de resonancia más baja, con las que se determina la velocidad del sonido a partir del orden acústico inferior longitudinal, radial, azimutal o una mezcla de estos modos, con transductores ubicados en las placas finales. Los modos longitudinales se acoplan eficientemente en cualquier posición del transductor en la placa final, mientras que los transductores en el centro de la placa no excitan los modos azimutales sino todos los radiales y longitudinales. Los modos acústicos en los resonadores cilíndricos pueden ser no degenerados o doblemente degenerados [39]. En la figura 1.2 se muestran tres ejemplos: una cavidad cilíndrica de 67 mm de longitud interior y un radio de 10 mm utilizada por Younglove et al y que funciona a frecuencias comprendidas entre (40 y 70) kHz [40], una cavidad cilíndrica de 140 mm de longitud interior y un radio de 32.5 mm utilizada por Gillis et al y que funciona a frecuencias comprendidas entre (1 a 8) kHz [41], [42] y una cavidad cilíndrica de acero inoxidable de 80.7 mm de longitud interior y 40 mm de radio utilizada por Liu et al con transductores piezoeléctricos [43]. Además de la geometría esférica, las cavidades cilíndricas también han sido diseñadas con fines metrológicos por Zhang et al [44], [45]. Algunos configuraciones extremas fueron las de Carey et al [46] para determinar los coeficientes de transporte con pequeñas cavidades cilíndricas de radio interno entre (2.5 a 6.3) mm, cubriendo temperaturas de hasta 1000 K y presiones de hasta 50 MPa; y las de Zuckerwar et al [47] para la absorción acústica en aire con una cavidad cilíndrica de 17 m funcionando con relaciones frecuencia/presión bajas [$p < 10$ MPa, $T = (293$ a $394)$ K y $f = (10$ a $2500)$ Hz].

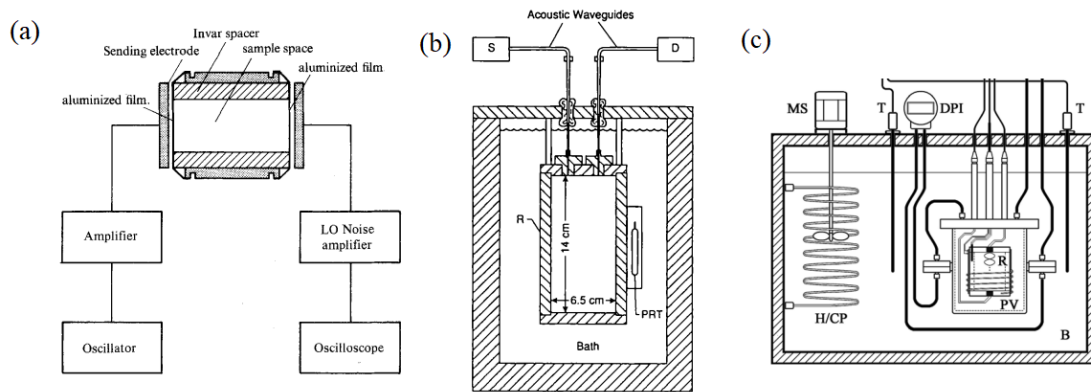


Figura 1.2. Diagrama esquemático de: a) resonador cilíndrico de Younglove et al [40], (b) resonador cilíndrico de Gillis et al [41], [42], (c) resonador cilíndrico de Liu et al [43].

Por otra parte, surgieron geometrías alternativas para resolver algunas de las limitaciones de las cavidades esféricas y cilíndricas clásicas. Una de estas limitaciones está relacionada con la posición del transductor, que para los resonadores esféricos se encuentra en las paredes de la cavidad donde la presión acústica es cercana a cero. Para los casos de baja relación señal/ruido, ya sea a alta presión, debido a la baja sensibilidad del transductor, o a baja presión, debido a los fenómenos de relajación molecular vibracional, la colocación de un conducto acoplado a un transductor en el centro de la cavidad, donde la presión acústica para los modos radiales es máxima, resolvería este problema. Y un beneficio adicional es que las excitaciones de los modos no radiales serían ineficientes porque su presión acústica en el centro de la cavidad es mínima. Desafortunadamente, la perturbación surgida por el tubo es tan alta y complicada de modelar que esta configuración no es práctica [48].

Otra posibilidad es una cavidad hemisférica, donde el transductor está situado por una guía de ondas al centro de una placa plana unida al ecuador del hemisferio, como la desarrollada por Angerstein [49] y que se muestra en la figura 1.3.a. Se obtuvieron resultados exitosos con esta configuración, incluyendo en el análisis la corrección de la capa límite de viscosidad de cizalladura, pero omitiendo la perturbación del acoplamiento del movimiento del fluido con la cavidad para la cual no existe una teoría.

Como se ha indicado anteriormente, para las medidas de la velocidad del sonido en gases con fuerte relajación vibracional y cerca del punto crítico, los resonadores acústicos anulares logran buenos resultados. El punto clave es que se requiere una frecuencia de operación muy baja, pero esto significa un radio grande poco práctico para los resonadores esféricos y difícil de estabilizar térmicamente o resonadores cilíndricos largos y delgados o cortos y gruesos, ambos

con una pobre relación superficie/volumen (factor de calidad bajo) y modos sin resolver (superposición de estos). Una posibilidad para superar estos problemas es un toroide de sección circular o cuadrada, ya que al aumentar la relación entre el radio interior al exterior del resonador anular, mayor es la longitud de la trayectoria de los modos azimutal (frecuencia más baja) y menor la longitud de la trayectoria de los modos radiales (frecuencia más alta), evitando la superposición de las líneas de resonancia clave y consiguiendo modos resueltos. Garland et al [50] y Jarvis et al [51] han utilizado este tipo de aparatos para medidas cercanas al punto crítico y Buxton ha estudiado estos resonadores para la determinación de la velocidad del sonido en gases con fuerte relajación vibracional [52], desarrollando la cavidad representada en la figura 1.3.b.

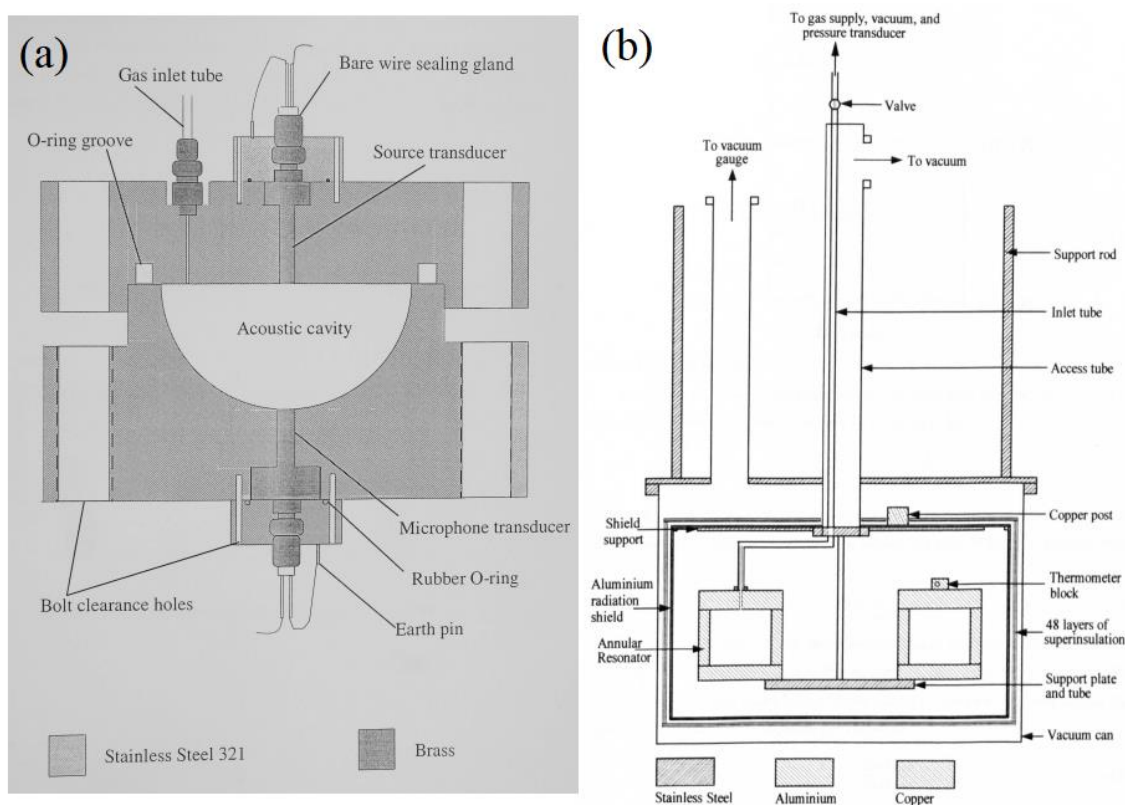


Figura 1.3. Diagrama esquemático de: a) resonador acústico hemisférico [49], b) resonador acústico anular [52].

Interferómetros

Los métodos interferométricos son menos sensibles a los fenómenos de precondensación, son más adecuados para el estudio de la velocidad del sonido cerca de la curva de saturación o a través de la envolvente de fases, ambos operando a altas y bajas frecuencias con una

configuración de doble o simple transductor y una relación adecuada entre el diámetro del transductor y el diámetro de la celda acústica para minimizar los efectos de difracción y modos guiados. Los interferómetros cilíndricos con doble transductor que funcionan a altas frecuencias de unos 500 kHz son adecuados para la determinación de la velocidad del sonido con incertidumbres relativas de 10^{-5} en estas condiciones y en líquidos [53].

Utilizando interferómetros, la velocidad del sonido se determina directamente, pero requieren de un complejo sistema mecánico sellado para mover con precisión el reflector. En la figura 1.4 se dan cuatro ejemplos: una cavidad cilíndrica de doble transductor utilizada por Ewing et al que funciona a frecuencias superiores a 10 kHz y con longitudes de trayectoria de unos 100 mm [54], un interferómetro de acero inoxidable de un solo transductor operando en el rango de (0.3 a 7) MHz con longitudes de trayectoria de 75 mm de Henderson et al [55], un interferómetro de latón de 5.6 kHz de un solo transductor con longitudes de trayectoria de 150 mm utilizado por Quinn et al [56] y un interferómetro de doble transductor de 500 kHz con longitudes de trayectoria entre (50 a 100) mm empleado por Gammon et al [57].

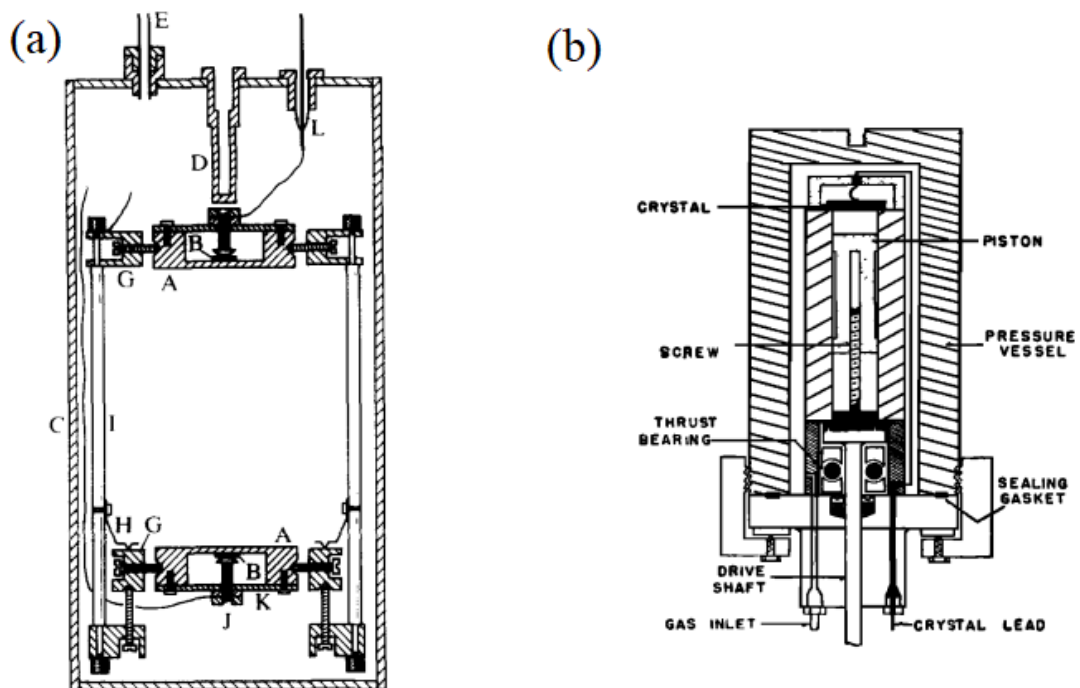


Figura 1.4a. Diagrama esquemático de: a) interferómetro cilíndrico utilizado por Ewing et al [54], b) interferómetro de acero inoxidable de Henderson et al [55].

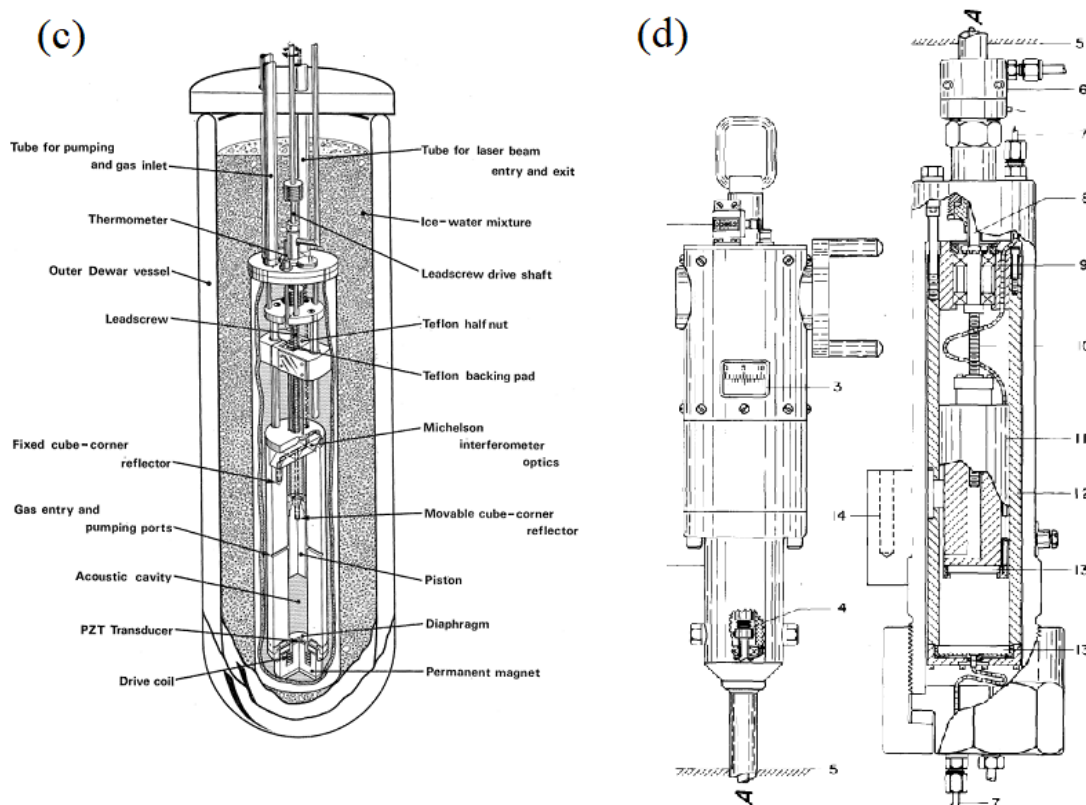


Figura 1.4b. Diagrama esquemático de: c) interferómetro de latón de Quinn et al. [56], d) interferómetro cilíndrico utilizado por Gammon et al [57].

Métodos de tiempo de vuelo

Las técnicas de tiempo de vuelo de alta frecuencia ofrecen resultados más confiables que los otros métodos a altas densidades, por encima de $10^4 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ para la mayoría de los gases, ya que el efecto del acoplamiento de las oscilaciones del fluido con la cavidad de resonancia se vuelve demasiado grande para ser corregido con precisión, incurriendo en una alta dispersión y absorción de la velocidad del sonido cuando los modos acústicos están próximos a los modos de la resonancia mecánica de la celda. La calibración dimensional de la longitud de trayectoria del tiempo de vuelo del aparato pulso-eco se realiza mediante medidas acústicas en un gas de ecuación de estado conocida. Los métodos de tiempo de vuelo en el rango de MHz son más apropiados para las medidas de la velocidad del sonido a estas densidades elevadas con incertidumbres relativas de 10^{-4} [58]. Aunque esta técnica se utiliza con mayor frecuencia para determinar la velocidad del sonido en líquidos, se ha aplicado con éxito a gases densos, especialmente para medidas de absorción a altas frecuencias en las que las correcciones de difracción debidas a la distorsión del haz son relativamente pequeñas. El distorsionamiento del haz surge del avance de la fase de la onda de sonido relativo a una onda plana a lo largo del mismo trayecto. Normalmente el gas o el líquido está contenido dentro de una cavidad

cilíndrica rígida y las reflexiones múltiples entre dos transductores o un transductor y dos reflectores con diferentes longitudes de camino son los dos montajes preferidos. Algunos ejemplos se ilustran en la figura 1.5: un aparato de pulso-eco de cuarzo de doble transductor con una longitud de trayectoria de 25.4 mm y una excitación de pulso de 0.1 μ s utilizado por Greenspan et al [59], Younglove et al [60] y Straty et al [61]; y una celda de ultrasonidos de un solo transductor usada por Kortbeck et al [62], [63]. Dependiendo del procedimiento de medida (interferencia constructiva o destructiva de pulsos consecutivos), ambas configuraciones minimizan la distorsión de la forma del pulso, siempre que se mecanicen los reflectores para evitar ecos no deseados.

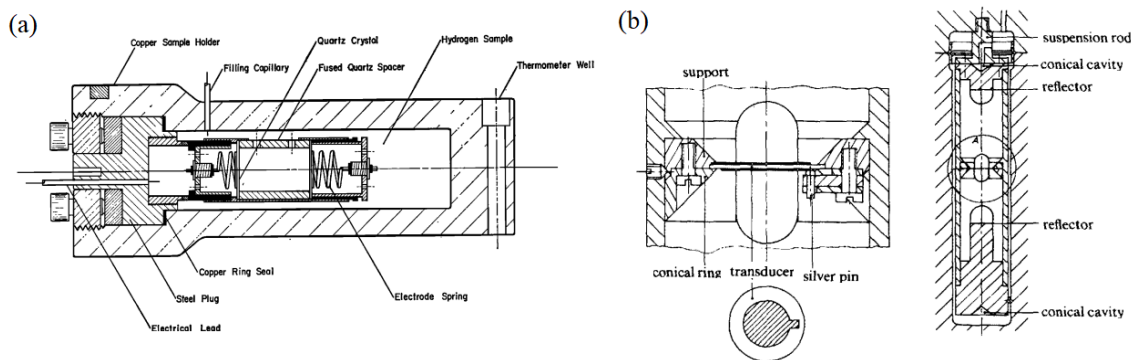


Figura 1.5. Diagrama esquemático de las diferentes configuraciones de tiempo de vuelo: a) aparato pulso-eco utilizado por Greenspan et al [59], Younglove et al [60] y Straty et al [61]; b) celda ultrasónica de Kortbeck et al [62], [63].

Propiedades de transporte a partir de medidas acústicas

Los resonadores con un modelo acústico bien conocido se utilizan para medir las propiedades de transporte a partir de la diferente dependencia en frecuencia, modo acústico y densidad de las contribuciones a la anchura mitad de la línea de resonancia [64]. La viscosidad y la conductividad térmica se obtienen de las longitudes de penetración térmica y viscosa de la capa de contorno afectando a la anchura mitad medida, previa sustracción del resto de efectos que contribuyen a este valor, como los transductores, tubos de llenado del gas y la relajación vibracional (sólo en CO_2 y CH_4). Estas contribuciones tienen una magnitud del orden del cociente (volumen de la capa límite de contorno)/(volumen de la cavidad).

Las cavidades cilíndricas son los métodos preferidos para realizar esta tarea, ya que los mecanismos térmicos y viscosos pueden separarse midiendo diferentes modos acústicos. Los resonadores especialmente diseñados para la medida precisa de las propiedades de transporte

son: los resonadores dobles de Helmholtz en forma de pesa para la determinación de la viscosidad de cizalladura mediante una técnica acústica desarrollada por Greenspan y Gillis et al [65], [66]; y los resonadores de conductos hexagonales en forma de panel de abeja utilizados para medir el número de Prandtl a partir de la relación entre los modos acústicos longitudinales de orden impar y par por Moldover et al [64]. Del número de Prandtl, la viscosidad, la densidad y la capacidad calorífica del gas, se deduce la conductividad térmica.

El resonador doble de Helmholtz en forma de pesa o viscosímetro acústico de Greenspan es un resonador de baja frecuencia y bajo factor de calidad en el que el gas oscila entre dos cámaras conectadas por un conducto. La baja frecuencia conduce a valores altos de la longitud de penetración viscosa en el conducto que son los usados para determinar la viscosidad, reduciendo la necesidad de una rugosidad superficial fina del área interna de la cavidad, mientras que el bajo factor de calidad reduce la dificultad de calcular las otras contribuciones a la anchura mitad debido al movimiento de la cavidad, la relajación vibracional y la perturbación de los transductores y tubos, así como también se reduce la necesidad de una alta estabilidad en temperatura. Por ejemplo, el viscosímetro Greenspan ilustrado en la figura 1.6.a fue probado en el rango de presión de (0.2 a 3.2) MPa, con factores de calidad entre (20 a 200) y con una contribución de la conductividad térmica del gas inferior al 10%, en Ar, He, CH₄, N₂ y Xe, con desviaciones cuadráticas medias relativas de la viscosidad de acuerdo con la bibliografía superiores al 0.5%.

El resonador en forma de panel de abeja tiene un conjunto de conductos hexagonales a través de su sección transversal y en el centro de una cavidad cilíndrica, con una superficie cinco veces mayor que la del cilindro, por lo que la mayor parte de la atenuación acústica de los modos longitudinales ocurre dentro del panel. En una primera aproximación, los modos longitudinales impares sólo son amortiguados por una capa límite viscosa dentro de los conductos, mientras que los modos pares sólo son amortiguados por la capa límite térmica dentro de estos. La relación de los factores de calidad es independiente del volumen del resonador y del área del panel, lo que da lugar a una expresión del número de Prandtl relacionada con las anchuras mitad. Por ejemplo, el resonador en forma de panel de la figura 1.6.b se utilizó a presiones de (0.2 a 1.2) MPa, con factores de calidad de (50 a 300) en Xe, Ar y SF₆, con una incertidumbre estándar estimada del número de Prandtl del orden del 2% después de la calibración.

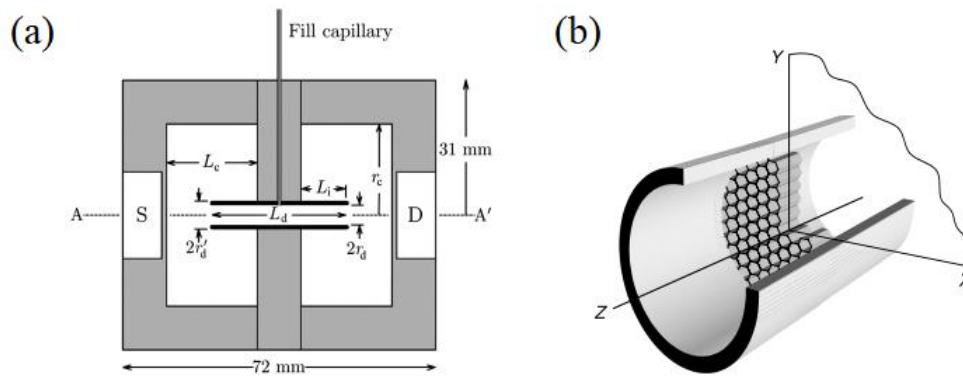


Figura 1.6. Diagramas esquemáticos de diferentes resonadores acústicos para la medida de las propiedades de transporte: a) viscosímetro acústico Greenspan en forma de pesa [67], [68], b) resonador acústico cilíndrico en forma de panel de abeja para la determinación del número de Prandtl [64].

1.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS

El esquema general de esta tesis es el siguiente:

El capítulo 1 presenta esta tesis mostrando las motivaciones para la realización de este trabajo en el contexto de las futuras demandas técnicas de la industria del gas, mostrando cómo el conocimiento de datos termofísicos relevantes como la velocidad del sonido en mezclas gaseosas es imprescindible para el desarrollo de la industria del gas. Se enumeran los objetivos específicos de esta investigación relacionados con la velocidad del sonido, junto con un resumen de las técnicas para medir esta propiedad desarrolladas hasta el día de hoy.

En el capítulo 2 se describen todos los aspectos necesarios para explicar los resultados obtenidos: el procedimiento de preparación de las mezcla gaseosas, los equipos y aparatos experimentales para la determinación experimental a cada temperatura y presión, centrándose en las diferencias entre la cavidad utilizada para las mezclas binarias y multicomponentes y la nueva cavidad de resonancia diseñada para el proyecto de la constante molar de los gases R , el procedimiento de medida y el tratamiento de los datos brutos para obtener la velocidad del sonido, la calibración de la cavidad por medidas acústicas y de microondas, el análisis de las incertidumbres, las ecuaciones y modelos relativos a la derivación de las capacidades caloríficas como gas ideal y los coeficientes del virial acústicos y volumétricos a partir de la velocidad del sonido, y una descripción de las bases de las dos ecuaciones de estado de referencia para la comparación de los datos de esta tesis: la ecuación de estado (EoS) de la Asociación Americana del Gas, AGA8-DC92 EoS [2], [3] y la del Groupe Européen de Recherches Gazières, GERG-2008 EoS [4] [5].

Los capítulos 3, 4 y 5 presentan resultados experimentales y cálculos de la velocidad del sonido $w(p,T)$ para los gases $(\text{CH}_4 + \text{He})$, $(\text{CH}_4 + \text{H}_2)$, biogás sintético cuaternario y biogases multicomponentes de una planta de biometanización. También se muestra y discute la comparación de los resultados con respecto a los modelos de referencia AGA8-DC92 y GERG-2008 y a los datos de la bibliografía cuando están disponibles, con una descripción de las capacidades caloríficas derivadas como gas ideal, coeficientes acústicos del virial y coeficientes volumétricos del virial.

En el capítulo 6 se presentan los resultados de la determinación actualizada de la constante molar de los gases R realizada en nuestro laboratorio para cumplir con la solicitud de la Conferencia General de Pesos y Medidas (CGPM) y del Comité Internacional de Pesos y Medidas (CIPM) al Comité de Datos para la Ciencia y la Tecnología (CODATA) para la redefinición de la unidad de temperatura, el *kelvin*, mediante esta constante universal. Se tiene especial cuidado en describir cómo se consigue un valor de incertidumbre menor en esta última medida y se hace una comparación con la determinación de otros laboratorios de metrología.

Y finalmente, el capítulo 7 enumera las principales aportaciones extraídas de esta tesis a la comunidad termodinámica en el apartado de conclusiones.

CAPÍTULO 2

Medida de la velocidad del sonido

2.1. PREPARACIÓN DE LA MEZCLA DE GASES	32
2.2. EL RESONADOR ACÚSTICO	37
2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	57
2.4. ANÁLISIS DE DATOS: EL MODELO ACÚSTICO PARA RESONADORES ESFÉRICOS.....	61
2.5. CALIBRACIÓN DIMENSIONAL DE LA CAVIDAD ACÚSTICA EN ARGÓN	69
2.6. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE.....	75
2.7. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES DERIVADAS	78
2.8. RESUMEN DE LOS MODELOS DE REFERENCIA PARA COMPARACIÓN	83

2.1. PREPARACIÓN DE LA MEZCLA DE GASES

El trabajo realizado en esta tesis requiere la preparación de dos mezclas binarias ($\text{CH}_4 + \text{He}$) con una composición nominal de (5 y 10) mol-% y tres mezclas binarias ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) con una composición nominal (5, 10 y 50) mol-% realizadas por el Instituto Federal de Investigación y Ensayo de Materiales (Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung, BAM) y una mezcla de biogás cuaternario sintético de composición nominal ($0.50 \text{ CH}_4 + 0.35 \text{ CO}_2 + 0.10 \text{ N}_2 + 0.05 \text{ CO}$) elaborado por el Centro Español de Metrología (CEM). Todas las muestras de gas se prepararon por el método gravimétrico siguiendo el procedimiento estándar descrito en la norma ISO 6142-1 [69] y validado mediante comparación directa con las mezclas estándar trazables disponibles con el procedimiento de calibración multipunto [70] o el método de calibración de punto único con ajuste exacto [71].

El método gravimétrico para gases no reactivos se divide en cinco pasos principales:

- Adecuación de la composición objetivo, límites de incertidumbre y presión de la mezcla final, asegurando la estabilidad química de la mezcla final.
- Selección del método de preparación, evitando mezclas intermedias que puedan provocar un incendio o explosión, el uso de compresores que contaminen la muestra y la condensación inesperada que modifique la composición.
- Cálculo de la masa y la incertidumbre, según la precisión de la balanza y la pureza especificada para los componentes puros, considerando que cuanto menor sea la cantidad de sustancia, mayor será la incertidumbre. El valor de la masa objetivo m_i de cada componente i se calcula a partir de:

$$m_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^N x_j M_j} m_f \quad (2.1)$$

donde x_i y x_j son las fracciones molares y M_i y M_j son la masa molar de los componentes i y j , respectivamente; N es el número de componentes y m_f es la masa de la mezcla final.

- Determinación de la secuencia de llenado, una vez estimadas las presiones de los pasos intermedios de llenado mediante las ecuaciones de estado adecuadas. El procedimiento puede ser directo, en el que la masa de cada componente se añade secuencialmente al cilindro evacuado y se controla en cada paso de llenado mediante pesaje; por transferencia, en el que se preparan por separado pequeños cilindros de hasta 75 mL con una balanza de alta resolución y, tras aumentar la presión por calentamiento, se añaden al cilindro evacuado; o por multi-dilución, en el que la premezcla se prepara

previamente y se añade a otras cantidades de gas por el método directo. La masa mínima que puede medirse con una incertidumbre aceptable es de unos 2 g, en todos los casos.

- Cálculo de la composición de la mezcla: una vez estabilizada la muestra de gas, se calculan las fracciones molares de cada componente de la mezcla final como:

$$x_i = \frac{\sum_{A=1}^P \left(\frac{x_{i,A} m_A}{\sum_{i=1}^N x_{i,A} M_i} \right)}{\sum_{A=1}^P \left(\frac{m_A}{\sum_{i=1}^N x_{i,A} M_i} \right)} \quad (2.2)$$

donde P es el número total de gases puros o de premezcla, m_A es la masa del gas puro o de premezcla A determinada por pesada y $x_{i,A}$ es la fracción molar del componente i en el gas puro o de premezcla A . Por último, debe comprobarse la composición, generalmente mediante comparación directa con normas trazables mediante cromatografía de gases.

Las mezclas ($\text{CH}_4 + \text{He}$) y ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) del BAM se sintetizaron en dos pasos: primero se preparó una mezcla madre casi equimolar por diferencia de presión desde el cilindro de los compuestos puros y la botella objetivo y luego se diluyó introduciendo una cantidad molar calculada de metano de (90 y 95) mol-% en dos cilindros nuevos. Los componentes de la mezcla CEM se introdujeron directamente en el cilindro de vacío sin la preparación de premezclas previas en el pedido: CO_2 , CO , N_2 y CH_4 . La masa de gas se determinó en cada etapa de llenado utilizando una balanza mecánica de alta precisión modelo Voland HCE 25 en el BAM y modelo Mettler-Toledo PR10003 en el CEM, mientras que la validación se realizó mediante un cromatógrafo de gas multicanal modelo GC Siemens MAXUM II en el BAM y modelo Agilent 6890N en el CEM con columnas de relleno y detectores de conductividad térmica TCDs específicamente seleccionados para el análisis de muestras de gas natural. Las mezclas se suministraron en cilindros de aluminio de 10 dm^3 a presiones aproximadas de 15 MPa y 5 dm^3 a presiones aproximadas de 10 MPa desde los laboratorios BAM y CEM, respectivamente. Se homogeneizaron por calentamiento y rotación consecutivas antes de su envío. No se intentó ninguna otra purificación, pero se homogeneizaron de nuevo rodando antes de cargar el resonador.

Las tablas 2.1, 2.2 y 2.3 muestran la pureza, proveedor y parámetros críticos de las muestras de gas puro utilizadas en BAM y CEM para la preparación de todas las mezclas de gas estudiadas en esta tesis.

Tabla 2.1. Pureza, proveedor y parámetros críticos de los componentes puros utilizados para la realización de las mezclas binarias ($CH_4 + He$) en el BAM.

Componentes	Proveedor	Pureza / mol-%	T_c / K	p_c / MPa
Metano	Linde AG	≥ 99.9995	190.564	4.599
Helio-4	Linde AG	≥ 99.9999	5.195	0.228

Tabla 2.2. Pureza, proveedor y parámetros críticos de los componentes puros utilizados para la realización de las mezclas binarias ($CH_4 + H_2$) en el BAM.

Componentes	Proveedor	Pureza / mol-%	T_c / K	p_c / MPa
Metano	Linde AG	≥ 99.9995	190.564	4.599
Hidrógeno normal	Linde AG	≥ 99.9999	33.145	1.296

Tabla 2.3. Pureza, proveedor y parámetros críticos de los componentes puros utilizados para la realización de la mezcla de biogás sintético cuaternario en CEM.

Componentes	Proveedor	Pureza / mol-%	T_c / K	p_c / MPa
Metano	Praxair	≥ 99.9995	190.56	4.599
Dióxido de carbono	Air Liquide	≥ 99.9999	304.13	7.377
Nitrógeno	Carburos Metálicos	≥ 99.995	126.19	3.396
Monóxido de carbono	Praxair	≥ 99.998	132.86	3.494

Las tablas 2.4 y 2.5 muestran la comparación mediante cromatografía de gases (GC) con las mezclas de validación para las mezclas de gases preparadas en el BAM.

Tabla 2.4. Composición molar a partir del análisis de GC, desviaciones relativas de la realización gravimétrica del control de GC y composición gravimétrica de la mezcla de validación para las mezclas binarias ($\text{CH}_4 + \text{He}$).

Componentes	(0.95 CH_4 + 0.05 He) BAM n°: 8036-150126			(0.90 CH_4 + 0.10 He) BAM n°:8069-150127		
	Composición		Desviación relativa de GC	Composición		Desviación relativa de GC
	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol	%	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol	%
Metano	94.796	0.031	-0.22	90.019	0.040	0.03
Helio-4	4.9742	0.0085	-0.49	10.020	0.015	0.13
Mezcla de validación BAM n°: 7065-100105						
Componentes	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol				
Metano	90.4388	0.0092				
Helio-4	9.5599	0.0060				
Monóxido de carbono	0.0002158	0.0000002				
Dióxido de carbono	0.0002164	0.0000002				
Oxígeno	0.0002139	0.0000002				
Argón	0.0002169	0.0000002				
Hidrógeno	0.0002220	0.0000003				
Nitrógeno	0.0002166	0.0000002				

Tabla 2.5. Composición molar a partir del análisis de GC, desviaciones relativas de la realización gravimétrica del control de GC y composición gravimétrica de la mezcla de validación para las mezclas binarias ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$).

		(0.95 CH_4 + 0.05 H_2)		(0.90 CH_4 + 0.10 H_2)		
		BAM n°: 988-160628		BAM n°: 989-160621		
Componentes	Composición		Desviación relativa de GC	Composición		Desviación relativa de GC
	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol	%	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol	%
Metano	94.981	0.076	-0.010	89.991	0.087	-0.014
Hidrógeno normal	5.0055	0.0061	-0.062	10.003	0.018	0.067
Mezcla de validación BAM n°: 982-160704			Mezcla de validación BAM n°: 8016-150209			
Componentes	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol		
Metano	94.9961	0.0036	89.9920	0.0022		
Hidrógeno normal	5.0035	0.0018	10.0076	0.0035		
Nitrógeno	0.00019	0.00015	0.00019	0.00020		
Dióxido de carbono	0.000210	0.000087	0.00020	0.00011		
Oxígeno	0.000013	0.000010	0.000014	0.000011		
Etano	0.000003	0.000001	0.000003	0.000002		
Monóxido de carbono	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001		
Mezcla de validación BAM n°: 8017-140819						
Componentes	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol		$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol			
Metano	89.9816		0.0022			
Hidrógeno normal	10.0180		0.0035			
Nitrógeno	0.00019		0.00020			
Dióxido de carbono	0.00020		0.00011			
Oxígeno	0.000014		0.000013			
Etano	0.000003		0.000002			
Monóxido de carbono	0.000001		0.000001			

Además, los resultados de la GC para la mezcla de biogás sintético cuaternario preparada en el CEM con el número de botella n°: 51859 se encontraban en el rango del 5 % de la composición objetivo respecto de tres materiales de referencia de calibración utilizados según el procedimiento de calibración multipunto.

2.2. EL RESONADOR ACÚSTICO

Fundamentos de acústica para cavidades esféricas

Las variables de equilibrio termodinámico presión p , temperatura T y densidad ρ del fluido se ven perturbadas por la propagación de la onda acústica; estas contribuciones acústicas de pequeña amplitud a las variables de estado se denotan como la presión acústica p_a , la temperatura acústica T_a y la densidad acústica ρ_a , respectivamente. El fluido se asume en reposo, de tal manera que la velocidad del fluido v es la pequeña cantidad acústica debida solo al campo de la onda de sonido. Los supuestos fundamentales de la teoría acústica lineal son que las variables acústicas son lo suficientemente pequeñas como para despreciar los cuadrados, productos cruzados y potencias de orden superior, y que el equilibrio local se establece instantáneamente en el fluido. La velocidad del fluido debida a la onda acústica puede separarse en dos componentes: una longitudinal, v_l , que es irrotacional ($\nabla \times v_l = 0$) y, por lo tanto, puede expresarse en términos de un potencial de velocidad $\Psi(r,t)$ en la posición r y tiempo instantáneo t como $v_l(r,t) = -\nabla\Psi(r,t)$ y otra transversal, v_r , que es rotacional ($\nabla \cdot v_r = 0$). v_l tiene en cuenta el modo de propagación (longitudinal) del sonido y es proporcional a ∇p_a , mientras que v_r no lo es y se ignora en el interior del fluido, pero debe considerarse en la región de la interfase entre la pared y el fluido para satisfacer las condiciones de contorno. Por lo tanto, la presión acústica se expresa en términos del potencial de velocidad como $p_a(r,t) = \rho(\partial\Psi(r,t)/\partial t)$.

Dentro de una cavidad cerrada, la onda acústica forma una onda estacionaria cuando la frecuencia forzada de esta onda generada por una fuente coincide con una de las frecuencias naturales (modos normales de vibración) de la cavidad, produciéndose la resonancia [72]. La dependencia temporal queda impuesta por la fuente acústica con la forma $\chi(t) = e^{i\omega t}$ y para una onda armónica simple es espacialmente uniforme, por lo tanto, el potencial de velocidad puede separarse como:

$$\Psi(r,t) = A\Phi(r)e^{i\omega t} \quad (2.3)$$

donde A es la amplitud, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular y $\Phi(r)$ es la función de onda que da la variación espacial de la onda. La forma explícita de $\Phi(r)$ se obtiene del conjunto infinito de soluciones armónicas finitas y continuas de la solución completa de la ecuación de ondas:

$$\left[\nabla^2 + \left(\frac{1}{w} \right)^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \right] \Psi_N(r, t) = 0 \quad (2.4)$$

resultando en la ecuación de ondas homogénea de Helmholtz:

$$\nabla^2 \Phi_N(r) = -k^2 \Phi_N(r) \quad (2.5)$$

con:

$$k = \left(\frac{\omega}{w} \right) - i\alpha \quad (2.6)$$

donde $k = 2\pi\lambda$ es la constante de propagación, w es la velocidad del sonido, α es el coeficiente de absorción y N representa los índices de un modo normal de la cavidad. Si la superficie de contorno S es de reacción local, la condición de contorno radial es:

$$v_n(r_s) = \frac{p_a(r_s)y(r_s, \omega)}{\rho w} \quad (2.7)$$

donde $v_n(r_s)$ es la componente de la velocidad del fluido en la posición r_s en la superficie S normal a la superficie y $y(r_s, \omega)$ es la admitancia acústica específica (el inverso de la impedancia) de la capa de contorno a la frecuencia ω . Por lo tanto, la ecuación de contorno (2.7) implica que:

$$\frac{\partial \Phi_N(r_s, \omega)}{\partial n} = -i \frac{\omega}{u} \Phi(r_s, \omega) y(r_s, \omega) \quad (2.8)$$

y restringe las constantes de propagación k al conjunto discreto de constantes de propagación de las frecuencias naturales (modos normales de vibración) K_N de la cavidad. La distribución espacial de la presión acústica $p_a(r|r_0, \omega)$ a la frecuencia ω y la posición r por una fuente de fuerza S_ω en la posición r_0 dentro de la cavidad resulta en:

$$p_a(r|r_0, \omega) = i\omega\rho S_\omega \sum_N \frac{\Phi_N(r, \omega)\Phi_N^*(r_0, \omega)}{V\Lambda_N [K_N^2(\omega) - k^2]} \quad (2.9)$$

donde V es el volumen de la cavidad y Λ_N es una constante de normalización. Nótese que la respuesta detectada de la cavidad no está en general en fase con la excitación de la fuente.

Para una cavidad esférica, usando coordenadas esféricas (r, θ, φ) y separando $\Phi_N(r)$ como $\Phi(r) = R_N(r)P_N(\theta)Q_N(\varphi)$, la expresión para la ecuación de Helmholtz (2.5) es:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{rR} \frac{dR}{dr} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} &= 0 \\ \frac{d^2 P}{d\theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{dP}{d\theta} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] P &= 0 \\ \frac{d^2 Q}{d\varphi^2} + m^2 Q &= 0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

donde k^2 , $-l(l+1)$ y $-m^2$ son las constantes de separación para $R_N(r)$, $P_N(\theta)$ y $Q_N(\varphi)$, respectivamente. La solución a los componentes angulares se combina en los armónicos esféricos $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ como:

$$P_N(\theta) Q_N(\varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi) = [\cos(m\varphi) + \sin(m\varphi)] P_l^{|m|}(\cos \theta) \quad (2.11)$$

donde $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ son los polinomios asociados de Legendre de primer orden. Esta solución limita los posibles valores de los índices a números enteros positivos (y el cero) para l y números enteros en el rango $-l$ a $+l$ para m . La solución al término radial viene dada por la función esférica de Bessel de orden l como:

$$R_N(r) = j_l(k_N r) \quad (2.12)$$

Entonces, la aplicación de la ecuación de contorno radial (2.8) bajo el supuesto de condiciones homogéneas de Neumann de admitancia acústica de superficie cero y geometría perfecta, es decir, con $y(r_s, \omega) = 0$, a una cavidad esférica de radio interno $a(p, T)$ conduce a:

$$\frac{d\Phi_N(r=a)}{dr} = 0 \rightarrow \frac{dj_l(k_N r=a)}{dr} = 0 \rightarrow k_N a = \nu_{ln} \quad (2.13)$$

donde ν_{ln} es el cero de la primera derivada esférica de Bessel del modo n -ésimo de orden l . Los modos acústicos de un resonador esférico se indican mediante los índices (l, n) con $l = 0, 1, 2, \dots$; $|m| = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ y $n = 1, 2, 3, \dots$. Las formas de la función de onda se muestran en la figura 2.1.a. Estas se clasifican en dos tipos: los modos radiales, que no son degenerados y tienden a concentrar la energía acústica cerca del centro de la esfera y los modos no radiales, que son $(2l+1)$ degenerados. Por ello, los modos de resonancia radial ($l=0$) son los preferidos para medidas acústicas precisas en resonadores esféricos porque, además de no ser degenerados, no sufren el efecto de la capa límite viscosa ya que el movimiento del fluido es sólo normal a la pared de la cavidad y su frecuencia no se ve afectada en primer orden por una distorsión geométrica suave de la esfericidad de la cavidad que preserve el volumen.

En el caso ideal, de la ecuación (2.13) se obtienen la frecuencia de resonancia acústica f_{0n} y la anchura mitad de la línea de resonancia g_{0n} :

$$f_{0n} + ig_{0n} = \frac{w}{2\pi} (k_N + i\alpha) = \frac{w}{2\pi a} (v_{0n} + ia\alpha) \quad (2.14)$$

que conduce a la expresión que relaciona la frecuencia f_{0n} con la velocidad del sonido a frecuencia cero $w(p,T)$ en el fluido:

$$w(p,T) = 2\pi \frac{a(p,T) f_{0n}}{v_{0n}} \quad (2.15)$$

En esta situación, la única contribución a la anchura mitad experimental g_{0n} se debe a la disipación viscotérmica clásica de la energía acústica en el interior del fluido:

$$\frac{g_{cl}}{f} = \frac{w}{2\pi f} \alpha = f^2 \frac{\pi^2}{w^2} \left[\frac{4}{3} \delta_s^2 + (\gamma - 1) \delta_{th}^2 \right] \quad (2.16)$$

donde γ es el coeficiente adiabático y el espesor de la capa límite viscosa δ_s y el espesor de la capa límite térmica δ_{th} en el fluido son:

$$\delta_s = \left(\frac{\eta}{\rho \pi f} \right)^{1/2} \quad (2.17)$$

$$\delta_{th} = \left(\frac{\kappa}{\pi \rho C_p f} \right)^{1/2} \quad (2.18)$$

siendo η la viscosidad de cizalladura, κ la conductividad térmica, ρ la densidad másica y C_p la capacidad calorífica isobárica del fluido. Los modos acústicos radiales tienen los mayores factores de calidad $Q_{0n} = f_{0n}/(2g_{0n})$ y para señales con baja interferencia de fondo y Q alta, las medidas de la amplitud (o fase) en función de la frecuencia cerca de la resonancia son suficientes para la medida de f_{0n} y g_{0n} , que se determinan como la frecuencia del máximo en amplitud y como la anchura mitad a $1/\sqrt{2}$ de la amplitud de la línea de resonancia, como se ilustra en la figura 2.1.b. Aunque el procedimiento de medida más preciso y robusto de la resonancia, que es el utilizado en esta tesis, se describe en la siguiente sección.

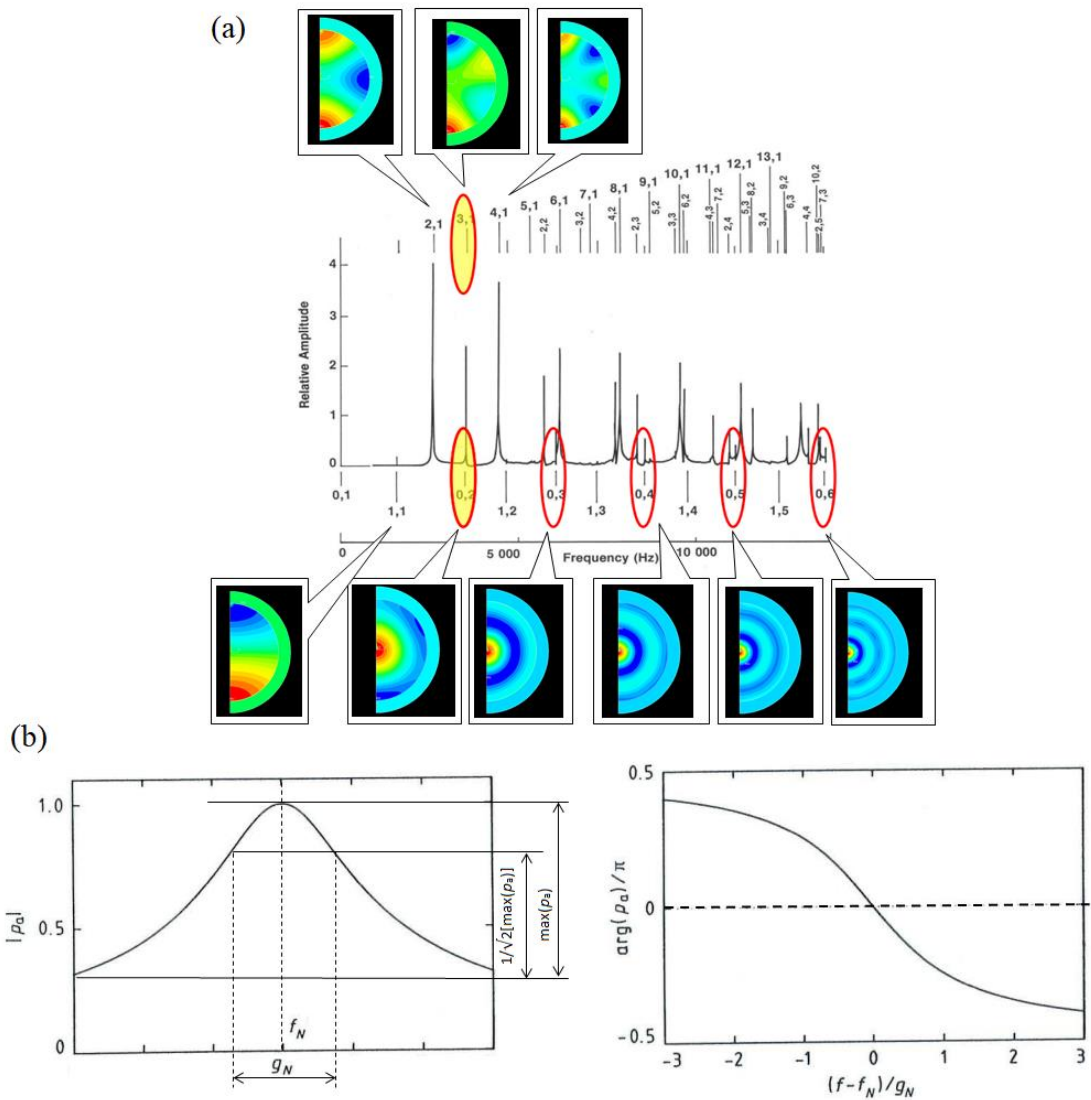


Figura 2.1. (a): espectro acústico y funciones de onda para un resonador esférico y (b): señal de resonancia como amplitud (figura de la izquierda) y fase (figura de la derecha) de la presión acústica a una frecuencia de resonancia arbitraria.

Fundamentos de microondas para cavidades esféricas

La onda electromagnética dentro de una cavidad cerrada también forma una onda estacionaria, de forma que la resonancia ocurre cuando la frecuencia forzada de esta onda generada por una fuente coincide con una de las frecuencias naturales (modos normales de vibración) de la cavidad [73]. Las ecuaciones que rigen una onda electromagnética son las ecuaciones de Maxwell:

$$\begin{aligned}
 \nabla \times \bar{E} &= -\frac{\partial \bar{B}}{\partial t} - \bar{M} \\
 \nabla \cdot \bar{D} &= \rho_{electric} \\
 \nabla \times \bar{H} &= \frac{\partial \bar{D}}{\partial t} + \bar{J} \\
 \nabla \cdot \bar{B} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{2.19}$$

donde \bar{E} es el campo eléctrico, \bar{H} es el campo magnético, $\bar{D} = \epsilon \bar{E}$ es la densidad de flujo eléctrico, $\bar{B} = \mu \bar{H}$ es la densidad de flujo magnético, \bar{M} es la densidad de corriente magnética (ficticia), \bar{J} es la densidad de corriente eléctrica, $\rho_{electric}$ es la densidad de carga eléctrica, μ es la permeabilidad magnética y ϵ es la permitividad eléctrica del medio, respectivamente. Después de algunos cálculos, se muestra que estas expresiones también conducen a la ecuación de ondas de Helmholtz para la componente espacial de la onda:

$$\nabla^2 \Phi_N(r) = -k^2 \Phi_N(r) \tag{2.20}$$

donde la constante de propagación $k = (\omega/c)$ es inversamente proporcional a la velocidad de la luz $c = 1/\sqrt{\epsilon\mu}$. Para una cavidad esférica, las soluciones de la ecuación de ondas son el producto de la función esférica de Bessel de orden l por los armónicos esféricos:

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = (k_N r) j_l(k_N r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \tag{2.21}$$

Los modos de microondas dentro de un resonador esférico son de dos tipos: transversal magnético TM, que tiene un campo eléctrico radial distinto de cero en la superficie de la cavidad esférica y una componente nula del campo radial magnético en todo el espacio, y transversal eléctrico TE, que tiene un campo eléctrico radial que desaparece en todo el espacio y un campo magnético transversal distinto de cero en la superficie de la esfera. Entonces, los modos electromagnéticos en un resonador esférico se denotan por los índices TM_{ln} o TE_{ln} con $l = 0, 1, 2, \dots$; $|m| = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ y $n = 1, 2, 3, \dots$. Ambos modos TM y TE desaparecen si $l = 0$, por lo tanto los modos resonantes más bajos son para $l = n = 1$ y no existen modos no degenerados, todos los modos son degenerados $(2l + 1)$ veces.

Para los modos TM las expresiones de los campos son:

$$\begin{aligned}
 E_r &= \frac{k^2}{r^2} l(l+1) [(kr) j_l(kr)] Y_{lm} \\
 E_\theta &= \frac{k}{r} \frac{\partial}{\partial(kr)} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta} \\
 E_\phi &= \frac{k}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial(kr)} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \phi} \\
 H_r &= 0 \\
 H_\theta &= \frac{i\omega \epsilon}{r \sin \theta} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \phi} \\
 H_\phi &= -\frac{i\omega \epsilon}{r} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta}
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

y para los modos TE las expresiones de los campos son:

$$\begin{aligned}
 E_r &= 0 \\
 E_\theta &= -\frac{i\omega \mu}{r \sin \theta} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \phi} \\
 E_\phi &= \frac{i\omega \mu}{r} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta} \\
 H_r &= \frac{k^2}{r^2} l(l+1) [(kr) j_l(kr)] Y_{lm} \\
 H_\theta &= \frac{k}{r} \frac{\partial}{\partial(kr)} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta} \\
 H_\phi &= \frac{k}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial(kr)} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \phi}
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

con las formas de las funciones de onda representadas en la figura 2.2. Para una cavidad esférica de radio a y una superficie perfectamente conductora de la electricidad, las condiciones de contorno implican que el campo eléctrico debe ser puramente normal y el campo magnético puramente tangencial en la superficie, es decir, $E_\theta = E_\phi = 0$ en $r = a$, lo que restringe los posibles valores de la constante de propagación k_N a un conjunto discreto infinito que obedezca que:

$$\begin{aligned}
 j_l(k_N a) &= 0 \text{ for TE modes} \\
 \left. \frac{\partial}{\partial(k_N r)} [(k_N r) j_l(k_N r)] \right|_{r=a} &= 0 \text{ for TM modes}
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

Como $k_N = \omega_N/c$ y $\omega_N = 2\pi f_N$, las frecuencias de resonancia para el caso ideal f_{in} son:

$$f_{in} = \frac{z_{ln} c}{2\pi a} \tag{2.25}$$

donde z_{ln} son los valores propios de la ecuación de Helmholtz correspondientes a las sucesivas raíces de la ecuación (2.24).

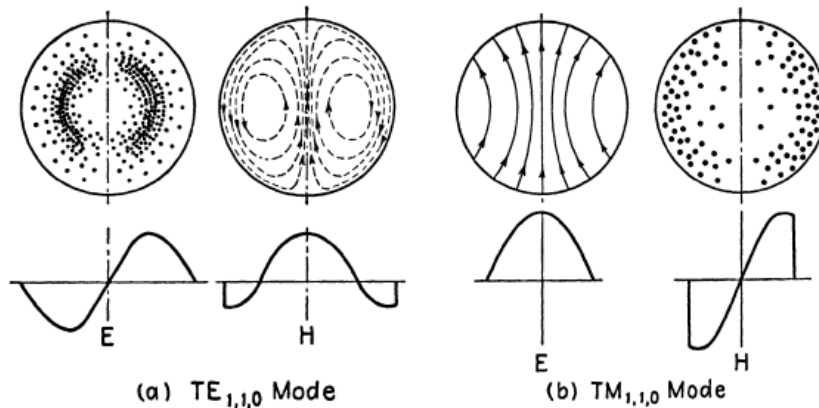


Figura 2.2. Funciones de onda de microondas en una cavidad esférica en el plano meridiano para (a): TE_{11} y b): Modos TM_{11} .

La cavidad esférica

La cavidad acústica esférica fue diseñada y fabricada en el taller del Imperial College de Londres en acero inoxidable austenítico de grado 321 mediante soldadura por haz de electrones de dos hemisferios alineados, siguiendo las bases de los trabajos de Trusler y Ewing [26], [30]. La esfera tiene un radio nominal interno $a = 40$ mm y un radio nominal externo $b = 52.5$ mm. Las mitades se mecanizaron con la mejor tolerancia y pulido posibles a partir de una barra de acero inoxidable utilizando un torno de torreta. Las imperfecciones geométricas de la cavidad acústica pueden ser de dos tipos: las debidas a errores de mecanizado que causan distorsiones esferoidales, hemisferios con radios desiguales o desalineación [74] y las debidas a las ranuras anulares que rodean los puertos de los transductores [14] o huecos en la unión ecuatorial de los hemisferios debido a que la soldadura no penetra completamente [17]. La soldadura penetra hasta la mitad del espesor de la pared, pero la brecha de unión ecuatorial y las otras imperfecciones de la geometría son perturbaciones de segundo orden y se ha demostrado que tienen un efecto despreciable sobre los modos acústicos radiales de interés dentro de la precisión de este trabajo [72], [14]. En ambos casos el mecanizado estándar debería causar imperfecciones inferiores a 1 parte en 10^4 , lo que se refleja en la determinación de la velocidad del sonido con un error menor que 1 parte en 10^6 de acuerdo con una esfera perfecta. El conducto de entrada de gas de radio $r_0 = 0.8$ mm y longitud $L = 2.30$ m y los orificios para la fuente acústica y los transductores del detector están en el hemisferio norte, mientras que un tubo de radio interno $r_0 = 0.8$ mm y longitud $L = 0.035$ m diseñado para medidas con flujo de

gas pero que ya no se utiliza se encuentra en el hemisferio sur. Así, la cavidad sirve como resonador acústico y vasija hermética a presión. Los transductores están situados a ras de la superficie interna de la cavidad, formando un ángulo de 90° entre ellos y a 45° del polo norte cada uno, aunque una configuración con un transductor en el polo sur y otro en arcos ($\sqrt{3/5}$) sería más adecuada para evitar el solapamiento entre el modo acústico radial más bajo (0,2) y el modo degenerado (0,3) más cercano a él [75]. Las juntas de sellado de los puertos de los transductores y de los conductos de gas superior e inferior están hechas de elastómero de perfluoruro de Kalrez. En la figura 2.3 se muestra el montaje experimental, incluyendo la cavidad acústica, los transductores y el termostato. Esta cavidad se utilizó para medir la velocidad del sonido en las mezclas ($\text{CH}_4 + \text{He}$), ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$), biogás sintético y biogases de un proceso de biometanización presentadas en los capítulos 3, 4 y 5, respectivamente.

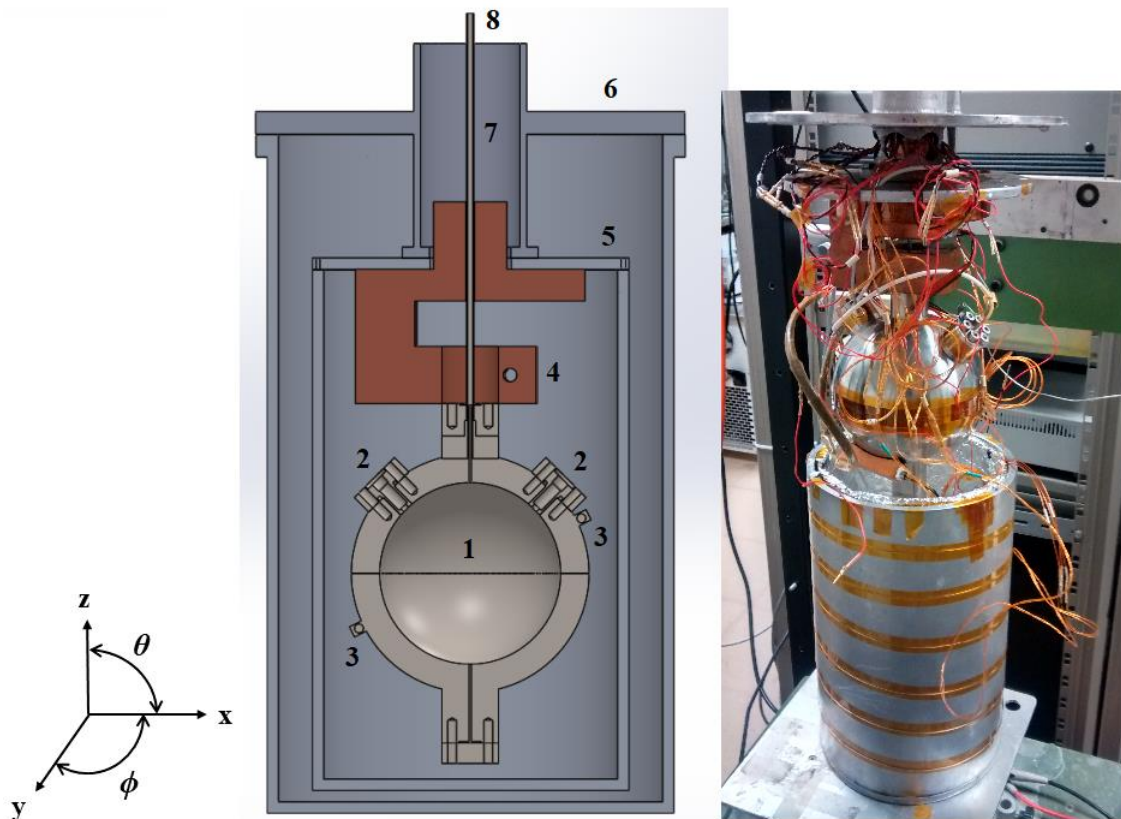


Figura 2.3. Diagrama esquemático e imagen de la cavidad de resonancia acústica dentro de la configuración del termostato: 1. Cavidad de resonancia esférica, 2. Transductores acústicos, 3. Termómetros de resistencia de platino estándar (SPRT), 4. Bloque de cobre, 5. Vasija interna, 6. Vasija externa, 7. Conducto de entrada de gas, 8. Conducto de vacío.

La cavidad cuasiesférica

Los primeros trabajos relacionados con el proyecto de determinación de la constante molar de los gases R en nuestro laboratorio se realizaron utilizando una cavidad esférica hermética a presión de acero inoxidable de 0.25 L con la capacidad de que los hemisferios unidos por el plano ecuatorial podían ser desalineados hasta 50 μm [76]. Esta configuración fue necesaria para realizar la caracterización dimensional del radio interno del resonador mediante la técnica de medida por resonancia de microondas con la máxima precisión, gracias a la separación de los modos de microondas degenerados [77] debida a la desalineación de las mitades. Esta implementación fue sugerida por primera vez en el Instituto Nacional de Investigación en Metrología de Italia (INRiM) [78] como un enfoque similar al de otras investigaciones que adoptaron una cavidad de forma avanzada cuasiesférica con geometría elipsoidal triaxial [35], [36], pero usando un resonador acústico esférico de mecanizado convencional. Como la primera prueba realizada en el INRiM en cavidades de acero inoxidable fue prometedora [79] con una contribución de la incertidumbre de radio a $u_r(R)$ de 4.9 partes en 10^6 , se avanzó hacia el diseño y fabricación exhaustiva de una nueva cavidad de cobre [37]. Así, el uso de un material con menor resistividad eléctrica permitió la detección de picos de resonancia de microondas más finos, reduciendo la incertidumbre de la caracterización del radio que afecta a $u_r(R)$ en aproximadamente un orden de magnitud, hasta 0.52 partes en 10^6 . Sin embargo, nuestros esfuerzos con esta implementación fueron menos satisfactorios y la contribución de la incertidumbre del radio a la incertidumbre relativa de R no fue mejor que 12 partes en 10^6 , con alta dispersión entre modos de microondas y grandes anchuras mitad en exceso. Por esta razón, decidimos abordar la tarea desde una perspectiva diferente, con un resonador elipsoidal triaxial hecho de acero inoxidable pero recubierto de oro sobre su superficie interior. De esta manera, podemos determinar con precisión la dimensión geométrica de la cavidad (cuasiesfera de alta conductividad eléctrica y sin material oxidante) para la determinación de R y utilizar la misma cavidad para otras medidas de la velocidad del sonido en gases a alta presión como cavidad de acero inoxidable de 0.25 L.

La nueva cavidad de resonancia se ha diseñado de acuerdo con al trabajo desarrollado en [75] y ha sido fabricada por el departamento mecánico de DG-Technology Service s.r.l. en acero inoxidable austenítico libre de tensiones de grado 316L. Está recubierta internamente, con una película de oro (Au 24K) de 15 μm utilizando una unidad de tratamiento por plasma como parte de un sistema de revestimiento al vacío. Aunque algunos efectos ópticos son apreciables en la superficie interna de la cuasiesfera debido a la forma diferente de la herramienta durante el acabado, la rugosidad de la superficie se redujo al máximo, pero evitando el electropulido para no comprometer la estricta diferencia en las dimensiones de los ejes. Aparte de eso, las

superficies de contacto fueron rematadas antes del ensamblaje. Su forma geométrica es la de un elipsoide triaxial con ejes de longitud a , $a \cdot (1 + \varepsilon_1)$; $a \cdot (1 + \varepsilon_2)$:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{a^2(1+\varepsilon_1)^2} + \frac{z^2}{a^2(1+\varepsilon_2)^2} = 1 \quad (2.26)$$

donde $a = 40$ mm, $\varepsilon_1 = 0.002$, $\varepsilon_2 = 0.001$ son el radio interno nominal y las excentricidades especificadas al fabricante, respectivamente. Bajo la condición de $\varepsilon_1 = 2 \cdot \varepsilon_2$ se obtienen componentes igualmente espaciadas después de la separación para los tripletes electromagnéticos, mientras que un valor mínimo de 0.001 es suficiente para obtener una separación de aproximadamente cinco veces el factor de calidad de los primeros tripletes en cavidades de buena conductividad superficial eléctrica y, por lo tanto, buenos modos electromagnéticos resueltos. Los dos cuasi-hemisferios están atornillados con 12 tornillos M6 apretados a 10 N·m de par y sellados con una junta tórica de perfluoroelastómero Kalrez. Dos transductores acústicos iguales, fuente (s) y detector (d), están situados en el hemisferio sur con su diafragma a ras con la superficie interna de la cavidad en el polo sur ($\theta_s = 0$) y en $(\theta_d, \phi_d) = (\arccos(\sqrt{3/5}), \pi/4)$, respectivamente. Cualquier posición de las sondas acústicas en la pared esférica de la cavidad es equivalente por simetría para los modos acústicos radiales, pero como se demuestra en [75] esta configuración de los transductores minimiza la excitación de los componentes de menor frecuencia del septeto no deseado (3,1), y también el valor elegido para ε_2 mantiene la separación de los componentes del septeto pequeña en comparación con la diferencia de frecuencia relativa de los modos (0,2) y (3,1): $(f_{(0,2)} - f_{(3,1)})/f_{(0,2)} = 0.0046$ sólo se reduce a 0.0041 con $\varepsilon_2 = 0.001$. El hemisferio norte está provisto de dos antenas, fuente (s) y detector (d), en posiciones $(\theta_s, \phi_s) = (\pi/4, \pi/4)$ y $(\theta_d, \phi_d) = (\pi/4, 5\pi/4)$, respectivamente. En esta ubicación de las antenas, los modos magnéticos transversales TM son excitados y detectados con la misma magnitud tanto por las antenas rectas como por las de lazo; y los modos eléctricos transversales TE también son acoplados por antenas de lazo con magnitud comparable. Con esta disposición de puertos, el tubo de salida de gas ya no está presente, mientras que un tubo de 1/16" incrustado en la parte superior reduce el radio interno del orificio de entrada de gas a $r_0 = 5$ mm. La configuración del termostato es la misma que la utilizada con la cavidad acústica esférica. Esta cavidad se representa en la figura 2.4 y se utilizó para la determinación actualizada de la constante molar de los gases R presentada en el capítulo 6.

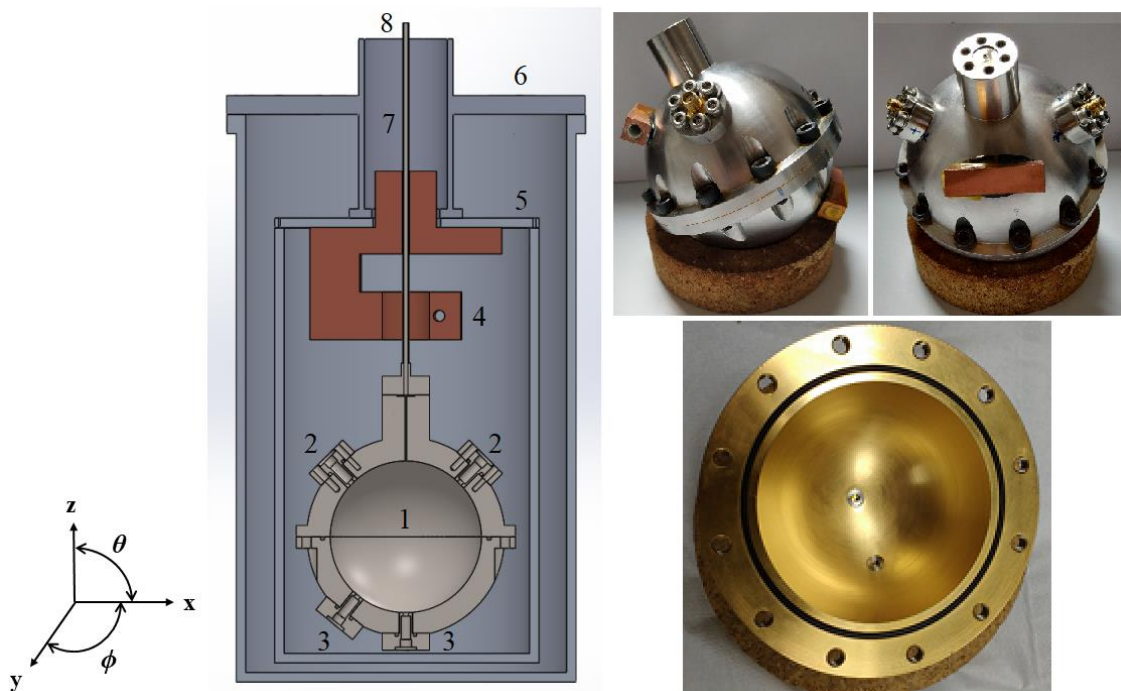


Figura 2.4. Diagrama esquemático e imágenes de la cavidad de resonancia elipsoidal triaxial dentro y fuera de la configuración del termostato: 1. Cavidad de resonancia; 2. Antena de microondas; 3. Transductores acústicos; 4. Bloque de cobre; 5. Pantalla isotérmica; 6. Camisa de vacío; 7. Conducto de gas de entrada; 8. Conducto de vacío.

Control de presión y temperatura

Las figuras 2.5 y 2.6 muestran el equipo experimental en su conjunto para la caracterización acústica de mezclas de gases. La temperatura de la cavidad se mide con dos termómetros de resistencia de platino (SPRTs) Rosemount 162D de 25.5Ω encapsulados en Inconel X-750 y ubicados en bloques de montaje en los hemisferios norte y sur, respectivamente. Se han calibrado en nuestras instalaciones de acuerdo con la escala ITS-90 siguiendo el procedimiento estándar de puntos fijos (punto triple del Hg, punto triple del H_2O , punto de fusión del Ga, punto de solidificación del In) y ecuaciones de referencia e interpolación en el rango de temperaturas de (234.3156 a 429.7485) K [80], [81]. Se conectan en configuración de cuatro hilos a un puente de corriente alterna ASL (puente ASL F18, caja de conmutación multicanal ASL SB148/01 e interfaz de caja de conmutación ASL SB1158) referenciado a una resistencia externa estándar AC/DC Tinsley 5685A de 100Ω dentro de una caja de temperatura controlada Tinsley 5648 a $36 \text{ }^\circ\text{C}$. El puente ha sido configurado para obtener la máxima precisión en la medida de la temperatura: la impedancia de la fuente se establece a 10Ω , corriente portadora a 1 mA a 75 Hz , ganancia del detector en fase a 10^4 y ancho de banda a 0.1 Hz en el modo de balance automático. El efecto de autocalentamiento de las sondas de temperatura se ha tenido

en cuenta utilizando el procedimiento descrito en [82] utilizando el mismo puente de medida, la misma resistencia de referencia y los mismos cables de conexión. La estabilidad de la temperatura se consigue introduciendo la cavidad de resonancia en el termostato consistente en un Dewar de etanol enfriado por un baño Julabo (máquina frigorífica Julabo FP89 y circulador Julabo ME) a $-22.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, una vasija externa, una vasija interna y un bloque de cobre del que cuelga la cavidad. El vacío se realiza entre la carcasa externa e interna evitando la transferencia de calor por convección mediante una bomba de vacío Leybold Trivac D8B y una bomba turbomolecular Oerlikon Turbovac (Oerlikon Turbovac SL300, Oerlikon Turbodriven TD400 y Oerlikon Turbocontrol 300) en serie, alcanzando presiones de vacío de aproximadamente (10^{-1} a 10^{-2}) Pa. Además, varias láminas de aluminio sobre fibra de vidrio rodean la carcasa interna, limitando la transferencia de calor por radiación, y tres controladores PID (proporcional + integral + derivada) que comprenden tres resistencias de calentamiento y una sonda Rosemount 162D y dos sondas Minco S1059 Pt-25, las cuales están unidas al bloque de cobre y al costado y base de la vasija interna, respectivamente, controlan la temperatura de la cavidad de resonancia sólo por la conducción de calor a través del bloque de cobre. La resistencia de las sondas Pt-25 se mide mediante un multímetro HP 3458A con referencia a una resistencia estándar AC/DC Tinsley 5685A de $25\ \Omega$ a través de un sistema de control/conmutador Agilent 3499B con un multiplexor de relé Agilent N2260A. La corriente a las resistencias de calentamiento (una resistencia de banda de $10.6\ \Omega$ en el bloque de cobre, una resistencia de cable de $28.5\ \Omega$ enrollada a lo largo del lado de la carcasa isotérmica interior, y tres resistencias de banda de $174\ \Omega$ en la base de esta) viene dada por tres fuentes de alimentación de corriente continua HP E3632A. Las sondas Minco Pt-25 también han sido calibrados en la escala ITS-90 por el mismo procedimiento que se ha especificado anteriormente, y las resistencias Tinsley de referencia han sido calibradas en el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA). Este conjunto permite un control térmico del orden del mK, con un gradiente térmico entre hemisferios posible inferior a 1 mK.

El resonador esférico funciona como cavidad acústica y recipiente hermético a presión. La presión se mide con dos transductores piezoeléctricos de cuarzo, un Paroscientific Digiquartz 43KR-101-CE para presiones de (2 a 20) MPa y un Paroscientific Digiquartz 2003A-101-CE para presiones inferiores a 2 MPa con un Paroscientific Intelligent Display 735. Los transductores de presión han sido calibrados en nuestras instalaciones con una balanza de presión neumática de pesos muertos y masas de carga calibradas con trazabilidad internacional en el Instituto Nacional de Metrología (CEM). La incertidumbre estándar de calibración es $u(p) = 3.75 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 100\ \text{Pa}$. Ambos están situados en la parte superior del tubo de entrada de gas y en contacto directo con la muestra de gas. Las temperaturas dadas por dos termopares, espaciados a lo largo del tubo de entrada a 25 cm y 50 cm, y por el propio transductor de

presión, a 80 cm del centro de la cavidad acústica, respectivamente, se utilizan para corregir la presión de la cavidad por la columna hidrostática. La temperatura de los termopares se determina mediante una unidad de adquisición de datos/conmutador Agilent 34970A con un multiplexor Agilent 34901A. La presión de medida se alcanza después de varias cargas de la botella de gas utilizando una bomba de pistón manual. Entre cada punto de medida, la presión se reduce venteadando la muestra de gas al ambiente.

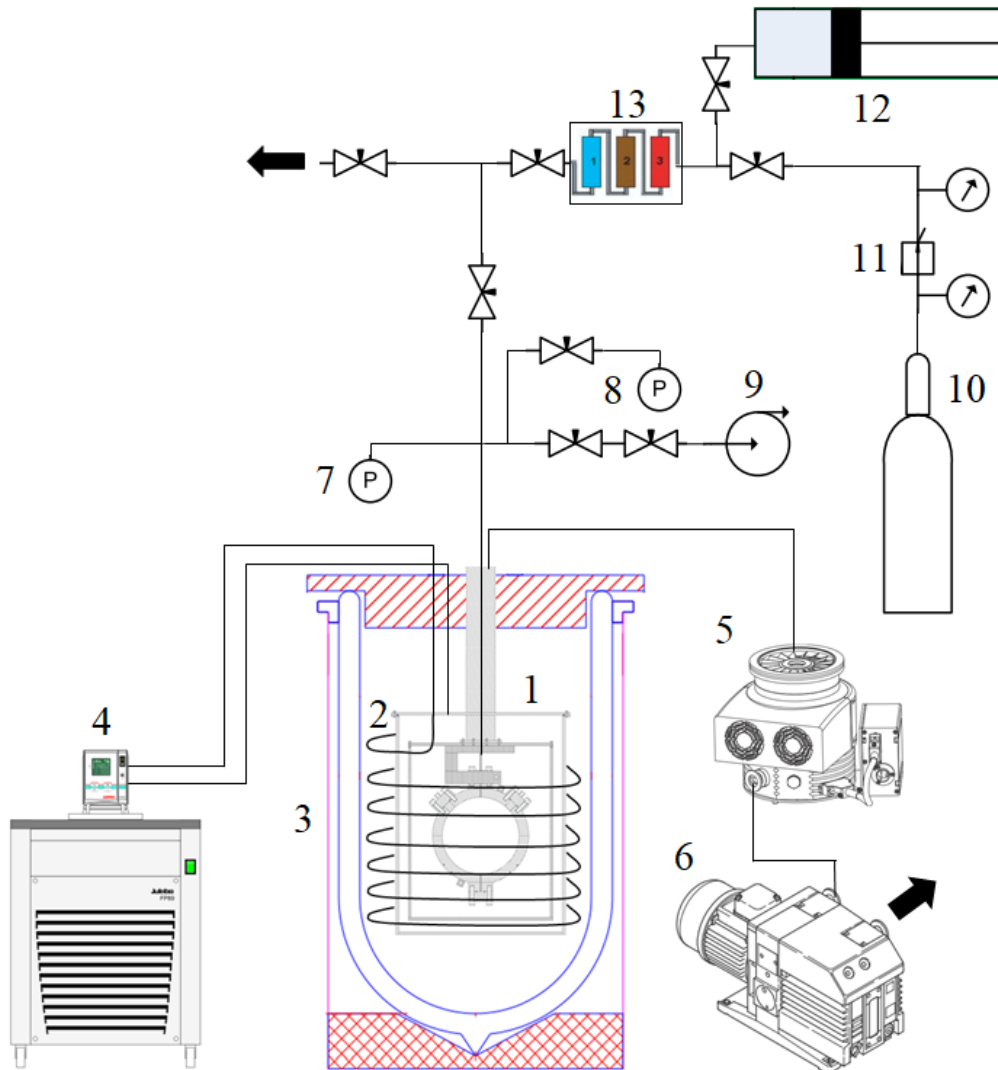


Figura 2.5. Esquema del colector de gas y del termostato en el que se aloja la cavidad de resonancia: 1. Cavidad acústica suspendida del bloque de cobre dentro de las carcasas isotérmica y de vacío; 2. Serpentín de enfriamiento; 3. Dewar de etanol; 4. Baño de enfriamiento; 5. Bomba turbomolecular; 6. Bomba centrífuga; 7. Transductor de presión de 20 MPa; 8. Transductor de presión de 2 MPa; 9. Bomba de vacío; 10. Botella con el gas de medida; 11. Regulador de presión; 12. Bomba de pistón manual; 13. Filtros purificadores de gas de humedad, hidrocarburos y oxígeno (solo utilizado en las medidas de la constante molar de los gases).



Figura 2.6. Imagen del montaje experimental completo: 1. Termostato de la cavidad de resonancia; 2. Pistón de gas de carga; 3. Botella de gas; 4. Bomba de vacío; 5. Sistema de válvulas; 6. Manómetro de presión de 2 MPa; 7. Manómetro de presión de 20 MPa; 8. Estándar de frecuencia de rubidio; 9. Indicadores de presión de vacío; 10. Analizador de redes vectorial; 11. Indicadores de presión del gas; 12. Amplificador Lock-In; 13. Generador de ondas; 14. Unidades de conmutación; 15. Multímetro; 16. Puento de corriente alterna; 17. Fuentes de alimentación para el circuito amplificador; 18. Fuentes de alimentación para las resistencias de calentamiento; 19. Ordenadores; 20. Bomba turbomolecular; 21. Baño térmico; 22. Bomba de vacío rotativa.

Generación/detección acústica y de microondas

La onda acústica es producida y detectada por dos transductores acústicos no comerciales e iguales de tipo capacitivo de dieléctrico sólido basados en los diseños de Trusler [82], como se ilustran en la figura 2.7. Son transductores ad-hoc de amplio ancho de banda en frecuencia, baja

potencia de salida y alta impedancia acústica, consistentes en un diafragma dieléctrico de poliamida de 12 μm de espesor y 3 mm de diámetro, recubiertos en el lado orientado hacia el interior de la cavidad por una capa de oro de 50 nm de espesor y en contacto con una placa posterior de acero inoxidable eléctricamente aislada de la cavidad por un vástago cerámico, ejerciendo una tensión sobre el diafragma a través de un muelle. Bajo el supuesto de que la sensibilidad del transductor se debe enteramente al gas atrapado entre el diafragma y los orificios perforados en la placa posterior, y debido a que este volumen es lo suficientemente pequeño como para que el gas se comporte como isoterma, la complianza por unidad de área de nuestros transductores se calcula que está en el rango $X_m = (2 \text{ to } 120) \cdot 10^{-11} \text{ m/Pa}$ dependiendo de las condiciones de medida. Para evitar la superposición de los modos acústicos y las resonancias mecánicas de los transductores, las frecuencias mecánicas teóricas de este ensamblaje son de unos 40 kHz, muy por encima de las resonancias acústicas de medida. La igualdad de presión se logra mediante un orificio perforado en el centro del diafragma y la temperatura de funcionamiento superior está limitada por la temperatura de degradación de la membrana dieléctrica, que no puede ser superior a 475 K.

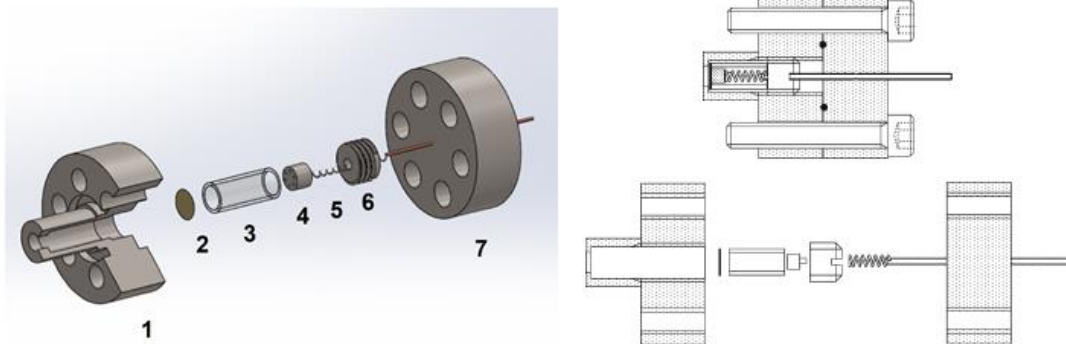


Figura 2.7. Diagrama esquemático de los transductores acústicos: 1. Carcasa del transductor, 2. Diafragma dieléctrico sólido, 3. Vástago de vidrio, 4. Placa posterior, 5. Resorte de contacto eléctrico, 6. Tornillo, 7. Cubierta.

El transductor fuente es accionado por una señal sinusoidal sin voltaje de polarización producida por un sintetizador de ondas/ generador de funciones HP 3225B, de modo que debido a que la fuerza entre placas en un condensador es proporcional al cuadrado de la tensión, el sonido se produce al doble de la frecuencia seleccionada en el generador de ondas. El voltaje máximo de salida de 40 V pico a pico que alimenta el transductor fuente se incrementa a un voltaje cuadrático medio (RMS) de 180 V después de pasar por un adaptador de impedancias. Como en ausencia de una polarización de corriente continua la frecuencia de resonancia es detectada por el receptor al doble de la frecuencia impulsada por el transmisor, se

evita el efecto de diafonía indeseable entre la fuente y el transductor detector. El generador de ondas está conectado a un patrón de frecuencia de rubidio SRS FS725 para mejorar la precisión de frecuencia f del generador de funciones desde $1 \cdot 10^{-7}f$ hasta $5 \cdot 10^{-11}f$.

El transductor detector se alimenta con una tensión de polarización de 80 V de corriente continua de una fuente de alimentación HP E3612A, funcionando con carga eléctrica constante mediante la conexión a un amplificador INA116 de alta impedancia de entrada y ganancia unidad alimentado a ± 9 V por una fuente de alimentación de corriente continua de doble salida HP E3620A, como se muestra en la figura 2.8. El amplificador es un transistor de efecto de campo monolítico con una corriente de polarización de entrada extremadamente baja, cuya topología de tres amplificadores operacionales permite ajustar la ganancia a la unidad manteniendo abierta la resistencia de puerta. La conexión de entrada al transductor detector se realiza mediante cables triaxiales en configuración de guardia activa para compensar la división de la señal por la alta capacitancia de los largos cables, que es varias veces mayor que la capacitancia de 100 pF de los propios transductores: el conductor central transmite la señal, el conductor de blindaje exterior sirve como tierra y el conductor de pantalla central sólo está conectado al amplificador, pero no al transductor. El amplificador se encuentra dentro del sistema de vacío a temperatura ambiente para evitar que caliente la cavidad de resonancia.

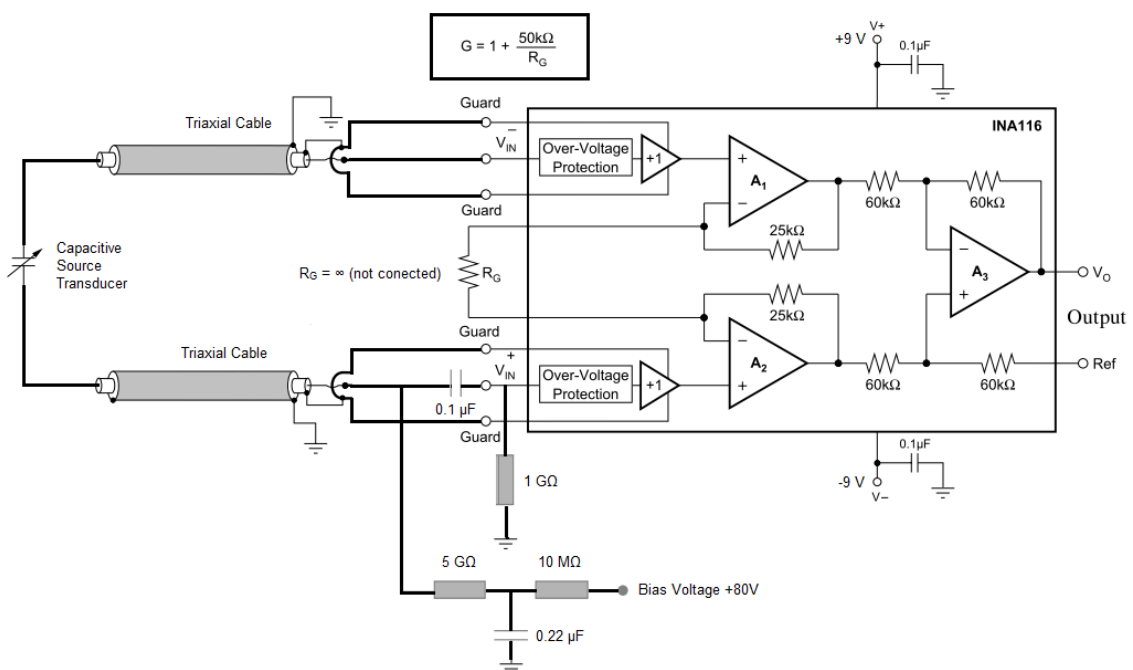


Figura 2.8. Diagrama esquemático del circuito amplificador de alta impedancia de entrada y ganancia unidad que conduce el transductor detector acústico a través de un cable triaxial y proporciona señal al amplificador Lock-In a través de un cable coaxial.

La señal de salida del amplificador se mide como señales en fase y en cuadratura mediante un amplificador SRS SR850 DSP Lock-In de doble fase funcionando en modo de tensión diferencial con su referencia al segundo armónico del generador de ondas. Los valores típicos detectados son señales de amplitud entre (10 a 200) μV , producidas por niveles de presión acústica de (1 a 20) mPa, junto con niveles de ruido electrónico de 50 nV RMS. Los amplificadores Lock-In pueden medir con precisión señales de corriente alterna muy pequeñas (hasta nV) con fuentes de ruido varias veces más grandes (hasta tres órdenes de magnitud más altas) mediante la detección sensible a la fase. La detección sensible a la fase de ancho de banda estrecho requiere estar en seguimiento de fase con la frecuencia de referencia dada por la fuente de la frecuencia de excitación (por el generador de funciones en este caso) para generar internamente una señal de Lock-In de la forma $V_L \cdot \sin(\omega_L t + \theta_{\text{ref}})$, que multiplica la señal detectada (de entrada) después de la amplificación $V_{\text{sig}} \cdot \sin(\omega_r t + \theta_{\text{sig}})$. El resultado son dos señales de corriente alterna a la frecuencia dada por la diferencia ($\omega_r - \omega_L$) y por la suma ($\omega_r + \omega_L$). Si $\omega_L = \omega_r$ se obtiene una señal de corriente continua con fase $\cos(\theta_{\text{sig}} - \theta_{\text{ref}})$ y un filtro de pasa baja puede rechazar las señales de corriente alterna restantes. Por lo tanto, un filtro de pasa baja estrecho selecciona sólo las señales deseables en la frecuencia de referencia, ya que hay una señal de salida de corriente continua que no se ve afectada por el filtro. Si un segundo detector sensible a la fase sigue el mismo procedimiento pero multiplica la señal de entrada por la señal de referencia desplazada 90° , es decir, $V_L \cdot \cos(\omega_L t + \theta_{\text{ref}})$, el resultado es una señal de corriente continua con fase $\sin(\theta_{\text{sig}} - \theta_{\text{ref}})$. Ahora, hay dos componentes: la componente en fase "u" ($V_{\text{sig}} \cdot \cos(\theta_{\text{sig}} - \theta_{\text{ref}})$), y la componente en cuadratura "v" ($V_{\text{sig}} \cdot \sin(\theta_{\text{sig}} - \theta_{\text{ref}})$). De esta manera, la magnitud de la entrada en cada frecuencia es $V_{\text{sig}} = (u^2 + v^2)^{1/2}$ y la fase es $\theta_{\text{sig}} = \tan^{-1}(v/u)$. Los subíndices significan: *L* = señal interna del Lock-In, *ref* o *r* = referencia (en este caso, la salida sincronizada del generador de ondas), *sig* = señal de entrada a medir por el Lock-In. La configuración del generador de funciones y del amplificador Lock-In se resume en las tablas 2.6 y 2.7, respectivamente.

Tabla 2.6. Parámetros de configuración específicos del sintetizador de ondas/generador de funciones HP 3225B. El resto de los parámetros están configurados por defecto.

Parámetro	Valor
Amplitude	40 Vpp (peak-to-peak)
External Reference Locked	yes
Waveform Function	Sine Wave
High Voltage Output	yes
Frequency Set	Drive Frequency around the Resonance of the mode / Hz

Tabla 2.7. *Parámetros de configuración específicos del amplificador SRS SR850 DSP Lock-In. El resto de los parámetros están configurados por defecto.*

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Source	A-B (differential mode)	Reserve Mode	Manual	Trace 1	X (“u”)
Coupling	AC	Dynamic Reserve	Next Highest Reserve	Trace 2	Y (“v”)
Grounding	Float	Time Constant	100 mS	Trace 3	R (Amplitude)
Line Notches	out	Low Pass Filter Slope	24 dB/oct	Trace 4	F (Phase)
Read Value of Trace	1	Sensitivity	500 μ V/pA	Screen Format	Dual Display
Read Value of Trace	2	Scan Length	16000	Display Type 1	Chart
Harmonic of Reference Frequency	2	Scan Mode	Shot	Display Type 2	Polar
Reference Phase Shift	270°	Scan Sample Rate	Trigger	Display Trace	Display 1 - Trace 3
Reference Source	2	Auto-scale	yes	Display Scale	Display 1 - 5.0 s/div

Las antenas de microondas están hechas de un cable soldado de cobre de alta conductividad libre de oxígeno de 125 μ m con la forma de un triple lazo de casi 1 mm de diámetro para acoplar tanto los modos TM y como los TE. El cable de lazo se coloca a ras con la superficie interna de la cavidad para contribuir lo menos posible a las anchuras mitad acústicas y se retira hasta que las anchuras mitad de microondas dejaron de disminuir, lo que significa que las antenas no están sobreacoplando la resonancia. Las sondas se ajustan girándolas antes de introducir la cavidad en el termostato para sintonizar los tres primeros modos TM y TE con magnitudes similares. Resina epoxi rellena la carcasa donde se introduce la antena para proporcionar un recipiente hermético a presión, como se muestra en la figura 2.9.

Un analizador de red vectorial (VNA) Agilent N5230C PNA-L con un rango de frecuencia de funcionamiento de 300 kHz a 13.5 GHz y calibrado con un kit de calibración Agilent 8510, se configura para medir el coeficiente de dispersión complejo S_{21} a través de la cavidad mediante la conexión a las antenas con guías de onda GoldPt SMB r/a plg-plg RG316. El coeficiente S_{21} es la relación entre la señal de salida de la antena del detector y la señal de entrada de la antena fuente a cada frecuencia. La base de tiempos del VNA está vinculada al patrón de frecuencia de

rubidio SRS FS725 para mejorar la precisión y la estabilidad térmica de las medidas de la frecuencia resonante de microondas. La configuración del VNA se describe en la tabla 2.8.

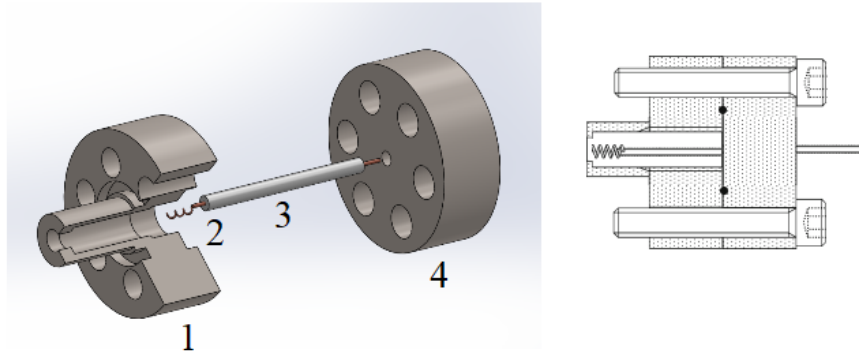


Figura 2.9. Diagrama esquemático de las antenas de microondas: 1. Carcasa de la antena, 2. Cable de cobre con forma de triple lazo, 3. Aislante, 4. Cubierta.

Tabla 2.8. Parámetros de configuración específicos del analizador de redes Agilent N5230C PNA-L. El resto de los parámetros están configurados por defecto.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Response	S21	Frequency - Center	Frequency around the Central Resonance of the mode / MHz
Intermediate Frequency Bandwidth (IFBW)	10 Hz	Frequency - Span	10 MHz
Average Factor	5	Sweep - Points	201
Trigger	Continuous	Sweep - Type	Linear Frequency (Time Auto)
Format	Linear Magnitude	Calibration Preferences	yes

2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Medida de la resonancia acústica

La velocidad del sonido $w(p,T)$ se determina en cada punto de estado a partir de la frecuencia de resonancia f_{0n} de los cinco primeros modos acústicos radiales (0,2), (0,3), (0,4), (0,5) y (0,6). La señal medida en fase u y cuadratura v por el amplificador Lock-In en cada frecuencia conductora f forma la respuesta compleja $u + iv(f) = A(\cos \varphi + i \sin \varphi)$ que se escanea a 11 frecuencias igualmente espaciadas en una rampa escalonada hacia arriba y hacia abajo centrada en el intervalo $|f_{0n}^* - 2g_{0n}^*, f_{0n}^* + 2g_{0n}^*|$ y esperando hasta que la señal esté estacionaria, donde f_{0n}^* and g_{0n}^* son la frecuencia y la anchura mitad estimadas alrededor de la frecuencia de resonancia teórica, respectivamente. La frecuencia teórica se obtiene utilizando el valor nominal para el radio interno de la cavidad de 40 mm y la velocidad del sonido calculada a partir de la EoS de referencia mediante RefProp 9.1 [83]. Los 44 valores de $u + iv(f)$ se ajustan a la función de forma Lorentziana con un nivel de fondo lineal que tiene en cuenta las colas de otros modos de resonancia distintos del que se está estudiando:

$$u + iv(f) = \frac{iA'f}{(F^2 - f^2)} + B + C(f - f_{0n}) \quad (2.27)$$

donde A es la amplitud de la señal medida, φ es su fase, A' es un parámetro complejo de ajuste proporcional a la amplitud de la onda sonora producida por el transductor fuente y la sensibilidad del transductor detector, $B = b_1 + ib_2$ y $C = c_1 + ic_2$ son parámetros complejos y $F = f_{0n} + ig_{0n}$ con f_{0n} la frecuencia de resonancia y g_{0n} la anchura mitad de resonancia del modo (0, n). Típicamente, las desviaciones estándar de la media de la frecuencia de resonancia son inferiores a $10^{-5} \cdot f_{0n}$. El ajuste se implementa en el software Agilent VEE Pro 7.0 siguiendo el algoritmo de regresión no lineal de [84], [85] con niveles de fondo $C = 0$ constante y $C \neq 0$ lineal. El resultado con el menor error de regresión es el elegido para determinar la frecuencia de resonancia experimental y la anchura mitad. Tener en cuenta que siguiendo este procedimiento no se comete el error de identificar la frecuencia de resonancia con la frecuencia a la que se obtiene la máxima amplitud de la línea de resonancia. Este error es proporcional al producto de la señal de fondo fraccionada fuera de fase $b_2(g_{0n}/|A'|)$ y a la anchura mitad de resonancia g_{0n} . La figura 2.10 muestra el software utilizado.

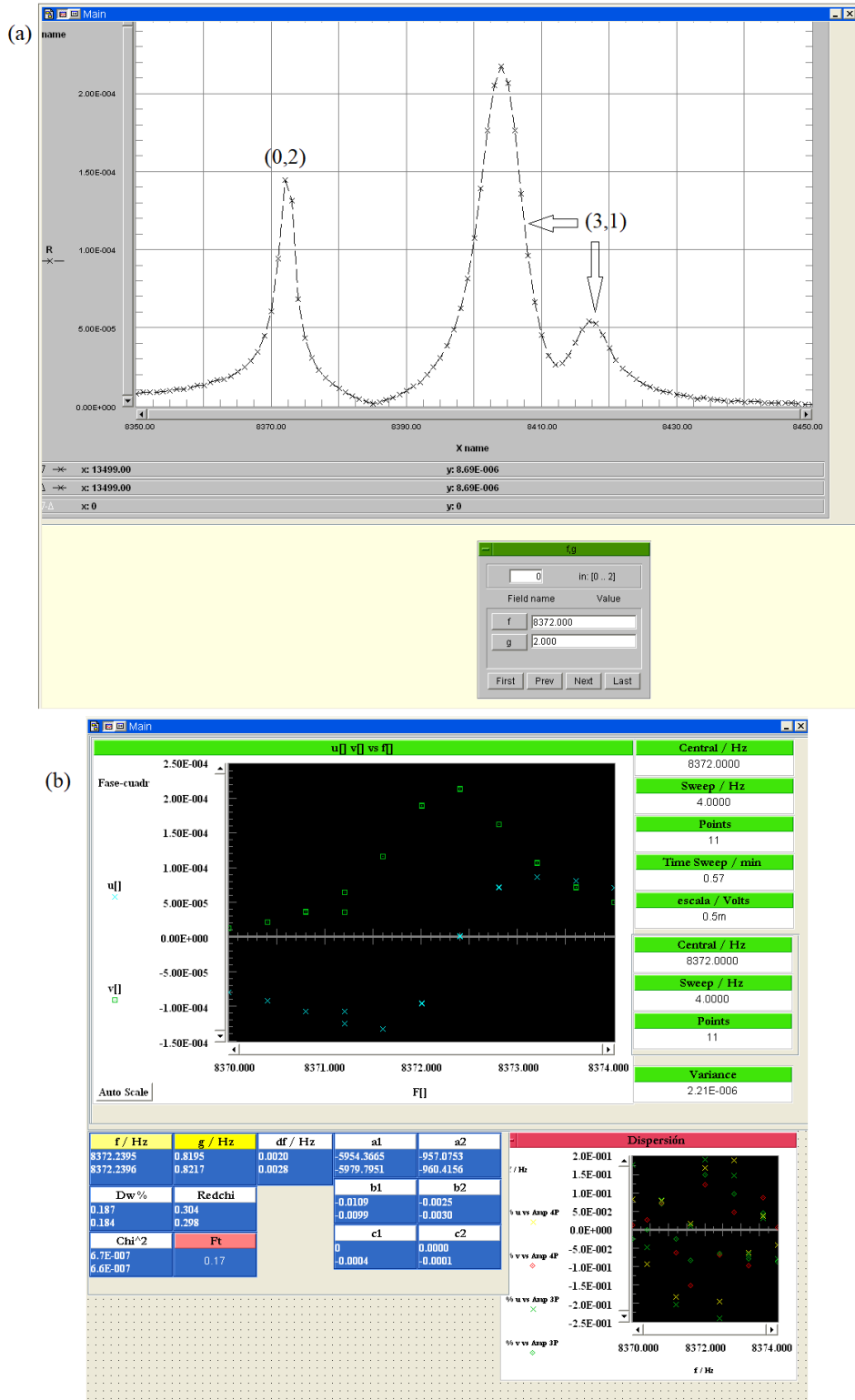


Figura 2.10. Capturas de pantalla de una medida acústica para la mezcla de (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) a p = 1.0 MPa y T = 300 K: (a) software de localización para obtener las estimaciones de la frecuencia de resonancia y de la anchura mitad del modo (0,2), cercano al modo (3,1); (b) software de ajuste para medir la frecuencia de resonancia experimental y la anchura mitad del modo (0,2).

Medida de la resonancia de microondas

La caracterización geométrica de la cavidad por medidas de microondas se realiza mediante los tres primeros modos TM_{1n} y los tres primeros TE_{1n} , obteniendo tres componentes bien resueltos (tripletes) en todos los casos, gracias a la alta conductividad eléctrica del recubrimiento de oro sobre la pared interna. Esto reduce significativamente las anchuras mitad de resonancia, en comparación con los anchos dobletes de microondas medidos con la cavidad desalineada en trabajos anteriores [76]. El VNA está configurado para barrer a través de 201 frecuencias discretas alrededor de la media estimada de las tres frecuencias del triplete, realizando el promedio de cinco barridos y midiendo simultáneamente con las determinaciones acústicas. El software implementado en NI LabVIEW 8.2 [77] ajusta las señales real u e imaginaria v mediante un procedimiento iterativo siguiendo un algoritmo de mínimos cuadrados tipo Levenberg-Marquardt según la suma de las tres funciones Lorentzianas siguiente:

$$u + iv = \sum_{m=x,y,z} 2g_{1n}^m \frac{iA_{1n}^m f}{(F_{1n}^m)^2 - f^2} + B + C(F_{1n}^m - f) \quad (2.28)$$

donde A , B y C son constantes complejas, y $F_N = f_N + ig_N$ son las frecuencias de resonancia complejas. La figura 2.11 muestra el software utilizado.

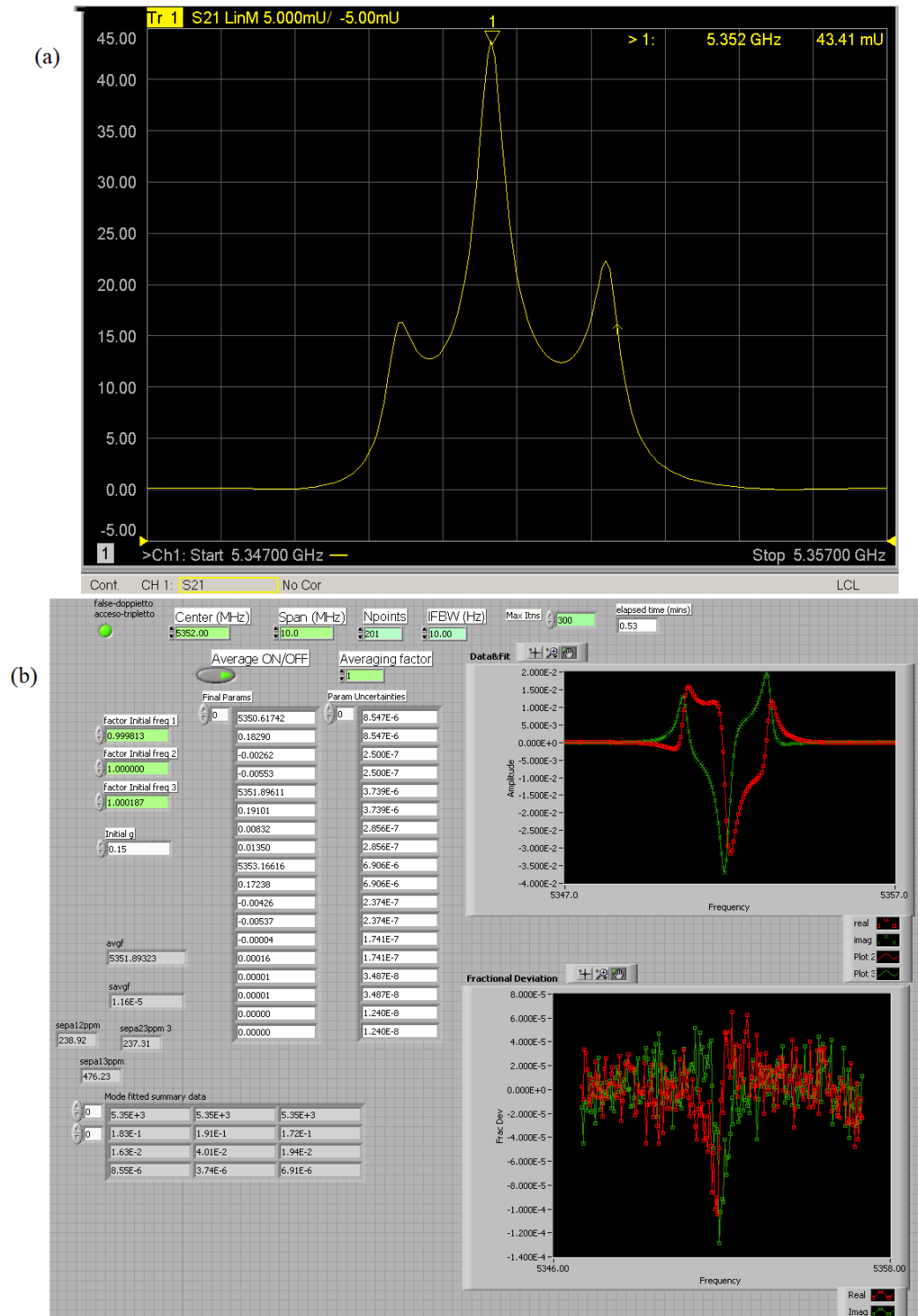


Figura 2.11. Capturas de pantalla de una medida de microondas con la cavidad cuasiesférica en aire a condiciones ambientales del triplete TE_{11} antes de insertarlo en el termostato: (a) software de localización para obtener estimaciones de las frecuencias de resonancia f_x^* , f_y^* , f_z^* ; (b) software de ajuste para medir las frecuencias de resonancia experimentales y anchuras mitad del triplete, con condiciones iniciales: Factor de frecuencia inicial 1 = f_x^*/f_y^* , Factor de frecuencia inicial 2 = 1.0, Factor de frecuencia inicial 3 = f_z^*/f_y^* , g inicial = 0.15.

2.4. ANÁLISIS DE DATOS: EL MODELO ACÚSTICO PARA RESONADORES ESFÉRICOS

La teoría de perturbaciones de contorno se aplica para evaluar los desplazamientos de la frecuencia Δf que se deben restar a la frecuencia de resonancia experimental f_{0n} para tener en cuenta los diferentes efectos que contribuyen a la admitancia de la pared acústica distinta de cero y a la geometría imperfecta de la misma [17]. Para medidas con frecuencias cercanas a la frecuencia de resonancia, la teoría de perturbaciones de primer orden es una aproximación suficientemente buena. La admitancia acústica específica y_s de la superficie de contorno S para los modos acústicos radiales es uniforme en toda la superficie y no tiene en cuenta los efectos de borde viscoso. En primer orden, la constante de propagación K_N de los modos acústicos se ve perturbada por el valor no nulo y_s como:

$$K_N = k_N + \left(\frac{\omega}{wk_N} \right) \left(\frac{i}{2V\Lambda_N^0} \right) \iint_S y(r_S) |\Phi_N(r_S)|^2 dS \quad (2.29)$$

y para los modos radiales se sigue que:

$$\iint_S y(r_S) |\Phi_N(r_S)|^2 dS = y_S a^2 j_0^2(\nu_{0n}) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta = 4\pi a^2 y_S j_0^2(\nu_{0n}) \quad (2.30)$$

$$V\Lambda_N^0 = 2\pi a^3 j_0^2(\nu_{0n}) \quad (2.31)$$

y_s puede expresarse como:

$$y_s = (1+i) \left(\frac{\omega}{2w} \right) (\gamma-1) \delta_{th} + y_{sh} + \left(\frac{\Delta S_0}{4\pi a^2} \right) (y_0) + \left(\frac{\Delta S_{tr}}{4\pi a^2} \right) (y_{tr}) \quad (2.32)$$

donde δ_{th} es la longitud de penetración térmica, y_{sh} es la admitancia de la cavidad, y_0 es la admitancia de los conductos de entrada/salida del gas, y_{tr} es la admitancia de los transductores, a es el radio interno de la cavidad esférica, y ΔS_0 y ΔS_{tr} son las áreas de la sección transversal de los conductos y transductores, respectivamente. Así, de las ecuaciones (2.14) y (2.29) a (2.32) la perturbación de primer orden a la frecuencia de resonancia f_{0n} y anchura mitad g_0 se expresa como:

$$f_{0n} + ig_{0n} = \left(\frac{w}{2\pi a} \right) (\nu_{0n} + iy_s + ia\alpha) = \left(\frac{w}{2\pi a} \right) \nu_{0n} + (\Delta f_{th} + \Delta f_{sh} + \Delta f_0 + \Delta f_{tr}) + i(g_{th} + g_{sh} + g_0 + g_{tr} + g_{cl}) \quad (2.33)$$

Por lo tanto, la ecuación de trabajo de frecuencia cero de la técnica de resonancia acústica es:

$$w(p,T) = \frac{2\pi a(p,T)}{v_{0n}} (f_{0n} - \Delta f) \quad (2.34)$$

donde Δf es la suma de todas las perturbaciones de la frecuencia debidas a los diferentes efectos de la capa límite térmica, el acoplamiento del movimiento del fluido y de la cavidad, la perturbación de los tubos, la perturbación de los transductores y los fenómenos de relajación vibracional molecular. Estrictamente, estas correcciones dependen de la propia frecuencia corregida, pero su comportamiento como términos correctores permite que la dependencia de la frecuencia se aproxime a la frecuencia experimental f_{0n} . Las expresiones utilizadas en esta tesis se presentan en la tabla 2.9 y se basan en la teoría desarrollada en [17], [72]. Las perturbaciones en la frecuencia toman valores negativos para los modos acústicos (0,2), (0,3) y (0,4) por debajo de la frecuencia de resonancia mecánica con simetría radial más baja de la cavidad (modo de respiración) y valores positivos para el modo (0,6) por encima de dicha frecuencia. La perturbación para el modo (0,5) toma diferente signo dependiendo de las condiciones de medida. Mientras que a alta presión las perturbaciones aumentan con la frecuencia, a baja presión el comportamiento es el contrario. Las propiedades termodinámicas y de transporte de las mezclas de gases necesarias para el cálculo se han estimado a partir del modelo de mezcla GERG-2008 y los respectivos modelos de propiedades de transporte utilizando Refprop 9.1 [83] y CoolProp [86]. Las propiedades de transporte y elásticas del material de la pared de acero inoxidable se han estimado a partir de la bibliografía [87], [88], [89] suponiendo que el acero de grado A321 del que se fabricó la cavidad se comporta como el acero inoxidable A304, que es de composición casi similar y para el que se encuentran datos más fiables.

Las frecuencias de resonancia corregidas ($f_{0n} - \Delta f$) se convierten a los valores equivalentes a las temperaturas de referencia $T_{ref} = (273.16, 300, 325, 350 \text{ y } 375) \text{ K}$ por:

$$f_{0n}(p, T_{ref}) = f_{0n}(p, T) \left(\frac{w(p, T_{ref})}{w(p, T)} \right) \quad (2.35)$$

Tabla 2.9. Expresiones para las correcciones de frecuencia Δf y anchuras mitad g calculadas por el modelo acústico para una cavidad esférica.

Cantidad	Relación
	$\frac{\Delta f_{th}}{f} = -\frac{\gamma-1}{2a} \delta_{th} + \frac{\gamma-1}{a} l_{th} + \frac{\gamma-1}{2a} \delta_{th,w} \frac{\kappa}{\kappa_w}$
	$\frac{g_{th}}{f} = \frac{\gamma-1}{2a} \delta_{th} + \frac{\gamma-1}{2a} \delta_{th,w} \frac{\kappa}{\kappa_w} - \frac{1}{2}(\gamma-1)(2\gamma-1) \left(\frac{\delta_{th}}{a}\right)^2$
Capa límite térmica	Longitud de penetración térmica / m $\delta_{th} = \left(\frac{\kappa}{\pi \rho C_p f}\right)^{1/2}$
	Longitud de acomodación térmica / m $l_{th} = \frac{\kappa}{p} \left(\frac{\pi M T}{2R}\right)^{1/2} \frac{2-h}{h} \frac{1}{C_v M / R + 1/2}$
	Longitud de penetración térmica para el material de la pared / m $\delta_{th,w} = \left(\frac{\kappa_w}{\pi \rho_w C_{p,w} f}\right)^{1/2}$
Disipación en el interior	$\frac{g_{cl}}{f} = f^2 \frac{\pi^2}{w^2} \left[\frac{4}{3} \delta_s^2 + (\gamma-1) \delta_{th}^2 \right]$
	Longitud de penetración viscosa / m $\delta_s = \left(\frac{\eta}{\rho \pi f}\right)^{1/2}$
Acoplamiento del fluido y el movimiento de la cavidad	$\frac{\Delta f_{sh}}{f} = -\frac{\rho w^2}{\rho_w w_w^2} q \frac{(1+AB-qB^2)\tan(B-A) - (B-A) - qAB^2}{\left[(qA^2-1)(qB^2-1) + AB\right]\tan(B-A) - (1+qAB)(B-A)}$
	$q = \frac{1-\sigma}{2(1-2\sigma)}$
	$A = \frac{2\pi fa}{w_w}$
	$B = \frac{2\pi fb}{w_w}$
	$w_w = \left(\frac{1-\sigma}{(1-2\sigma)(1+\sigma)} \frac{E}{\rho_w}\right)^{1/2}$
Corrección del tubo de gas de entrada	Admitancia acústica del conducto $y_0 = i \tan(k_{KH} L)$
	Constante de propagación de Kirchhoff-Helmholtz / 1/m $k_{KH} = \frac{2\pi f}{w} + (1-i) \left(\frac{\pi f}{w r_0} \left[\delta_s + (\gamma-1) \delta_{th}\right]\right)$

$$\frac{\Delta f_{tr}}{f} = -\frac{\rho w^2 r_{tr}^2}{2a^3} X_m$$

Corrección del transductor

Admitancia acústica del transductor

$$y_{tr} = i\omega\rho w X_M$$

Complianza del transductor / m/Pa

$$X_m = \frac{V_h K_T}{\gamma_{eff} \pi r_{tr}^2}$$

$$\frac{\Delta f_{vib}}{f} = \frac{1}{2}(\gamma - 1)\Delta(2\pi f \tau_{vib})^2 \left(1 - \frac{\Delta(1 + 3\gamma)}{4}\right)$$

Constante de relajación vibracional / s

$$\tau_{vib} = \frac{\Delta g}{\Delta(\gamma - 1)\pi f^2} = \frac{g - (g_{th} - g_{cl} - g_0)}{\Delta(\gamma - 1)\pi f^2}$$

Corrección de la vibración

Contribución vibracional a la capacidad calorífica isobárica de la mezcla

$$\Delta = \sum_k x_K \frac{C_{vib,k}}{C_p}$$

Capacidad calorífica vibracional (función Plank-Einstein) / J/(mol·K)

$$C_{vib,k} = R \sum_i \frac{z_i^2 e^{z_i}}{(e^{z_i} - 1)^2}$$

$$z_i = \frac{g_i}{T} = \frac{h_p \nu_i}{k_B T}$$

Lista de símbolos

a	Radio interior de la cavidad / m	b	Radio exterior de la cavidad / m
γ	Coefficiente adiabático	σ	Coefficiente de Poisson
M	Masa molar / kg·mol ⁻¹	R	Constante de los gases / J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
h_p	Constante de Planck / J·s	k_B	Constante de Boltzmann / J·K ⁻¹
w	Velocidad del sonido / m·s ⁻¹	w_w	Velocidad del sonido para el material de pared / m·s ⁻¹
κ	Conductividad térmica / W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	κ_w	Conductividad térmica del material de la pared / W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
ρ	Densidad / kg·m ⁻³	ρ_w	Densidad del material de la pared / kg·m ⁻³
C_p	Capacidad calorífica isobárica / J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	$C_{p,w}$	Capacidad calorífica isobárica del material de la pared / J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
C_v	Capacidad calorífica isocórica / J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	h	Coefficiente de acomodación ($h = 1$ para mezclas de gases poliatómicos)
r_0	Radio del conducto / m	L	Longitud del conducto / m
κ_T	Compresibilidad isotérmica / Pa ⁻¹	γ_{eff}	Coefficiente adiabático efectivo ($\gamma_{eff} = 1$)
V_h	Volumen de los orificios perforados en la placa posterior del transductor / m ³	r_{tr}	Radio del transductor / m
τ_{vib}	Constante de relajación vibracional / s	ν_i	Frecuencia vibracional molecular / Hz
H	Viscosidad de cizalladura / Pa·s	E	Módulo de Young / Pa

La perturbación de la capa límite térmica es la más significativa a bajas presiones y tiene en cuenta los valores finitos de la conductividad térmica y la capacidad calorífica del fluido y la cavidad en los tres términos de Δf_{th} : el primer y más importante término es la capa límite en el fluido debida a la condición de flujo de temperatura continuo y, por tanto, igualdad de la temperatura del gas y la cavidad en el límite de la pared; el segundo término considera el salto de temperatura en la interfase gas-cavidad debido a la acomodación imperfecta de las moléculas que chocan con la pared con una capacidad calorífica muy alta en comparación con la del gas (equilibrio entre la reflexión especular y difusiva de las moléculas que chocan con la capa de contorno sólida); y el término final considera la capa límite dentro de la cavidad debido a la penetración de la onda térmica en el material de la pared. Adicionalmente, el último término incluido en g_{th} tiene en cuenta la curvatura de la pared del resonador. Un factor necesario para calcular esta corrección es el coeficiente de acomodación térmica h , que depende del aparato y del gas y debe determinarse experimentalmente. Este coeficiente sólo ha sido determinado para gases muy puros en contacto con algunas superficies específicas [90], que no es nuestro caso. Pero un valor muy exacto no es necesario debido a que los resultados a alta presión obtenidos en esta tesis no son sensibles a valores razonables de h . Por lo tanto, se supone que h es igual a 1. En comparación con otros autores que determinaron h en argón [38] o en helio [13], tomamos medidas a presiones 10 veces mayores, donde la contribución de h debería ser 10 veces menos importante, por lo tanto nuestra prueba de su influencia muestra desviaciones insignificantes de w de menos de 1 parte en 10^7 para diferentes valores de h . Por otra parte, dado que la longitud de onda λ es mucho mayor que la longitud de penetración térmica a las frecuencias de nuestra configuración, los gradientes de temperatura son mayores en la capa límite térmica que los del interior del fluido, de modo que los flujos de calor irreversibles también son mayores, disminuyendo ligeramente mientras que la temperatura aumenta a las mismas presiones. Además, la disipación viscotérmica clásica es menos importante a bajas frecuencias ya que es proporcional a f^2 mientras que la capa límite térmica aumenta en proporción a $f^{1/2}$.

El acoplamiento del movimiento del fluido y de la cavidad en dirección radial tiene en cuenta la admitancia mecánica de la cavidad y es la corrección más importante de la frecuencia a altas presiones. La expresión utilizada es un resultado exacto de la teoría elástica y sólo es válida para los modos acústicos radiales en una cavidad perfectamente isotrópica y encerrada en vacío, ya que no se tiene en cuenta ningún término de radiación, como lo demuestra la ausencia de contribución a la anchura mitad. En principio, los modos acústicos radiales deberían solaparse sólo con los modos de vibración radial de la cavidad, pero esto no siempre es cierto; cerca de la frecuencia de resonancia de la cavidad puede ser posible un acoplamiento de orden superior [91]. La fórmula diverge cerca de la resonancia mecánica de la cavidad donde los

modos acústicos sufren de una alta absorción de energía y una gran dispersión de la frecuencia de resonancia. La frecuencia de resonancia mecánica radial-simétrica más baja de la cavidad (modo de respiración) se estima en unos 27 kHz a partir de la expresión:

$$f_{br} = \frac{w_w}{2\pi a} \left(\frac{2 \left[\left(\frac{b}{a} \right)^3 - 1 \right]}{\left[\frac{b}{a} - 1 \right] \left[1 + 2 \left(\frac{b}{a} \right)^3 \right]} \right)^{1/2} \quad (2.36)$$

donde w_w es la velocidad longitudinal del sonido en el material de la pared y a y b los radios interior y exterior de la cavidad, respectivamente. Por lo tanto, los modos acústicos cercanos a este valor se tratan como valores atípicos y se ignoran en el cálculo de la velocidad del sonido.

Las perturbaciones geométricas de la admitancia de la superficie de contorno incluyen los tubos para llenar el resonador de gas. El conducto de entrada y el tubo ciego perforado en el hemisferio sur también desplazan las frecuencias experimentales y contribuyen a las anchuras mitad, las cuales han sido modeladas por las fórmulas de la teoría de Kirchhoff-Helmholtz para tubos cerrados cilíndricos terminados en una pared rígida de admitancia acústica cero. Para minimizar el efecto del conducto de entrada de gas se ha utilizado un tubo largo de 2.3 m. Los desplazamientos de frecuencia debidos a esta corrección aumentan marginalmente cuando se incrementan tanto la frecuencia como la temperatura y se reduce la presión. Además, la perturbación de los transductores acústicos se ha implementado mediante un modelo simple proporcional a la frecuencia que sólo corrige las frecuencias de resonancia y no afecta a las anchuras mitad. Aunque este modelo no trata la resonancia mecánica del propio transductor, no se han realizado medidas de modos acústicos con frecuencias superiores a 40 kHz para evitar las altas perturbaciones de la frecuencia y la anchura mitad de los picos de resonancia por la resonancia mecánica de los propios transductores acústicos.

Adicionalmente, las medidas de la velocidad del sonido en algunos gases poliatómicos, como el CH_4 o CO_2 , requieren de la corrección de la vibración molecular que tenga en cuenta la dispersión de la frecuencia y la absorción del pico de resonancia a bajas presiones debido a los fenómenos de relajación de transferencia de energía entre los modos de traslación y vibración de la molécula, caracterizados por una constante de tiempo de relajación. Asumimos que todas las moléculas se relajan al unísono con una única constante de tiempo de relajación global τ_{vib} que se determina a partir de las anchuras mitad en exceso Δg definidas como las anchuras mitad experimentales menos las contribuciones de la perturbación de capa térmica g_{th} , la disipación viscotérmica clásica en el volumen del fluido g_{cl} y la absorción de energía en los tubos g_0 :

$$\Delta g = g - (g_{th} - g_{cl} - g_0) \quad (2.37)$$

La estimación de la capacidad calorífica vibracional molar C_{vib} se deduce de las funciones de Planck-Einstein con frecuencias vibracionales determinadas por técnicas de espectroscopia encontradas en la bibliografía [92]. La figura 2.12 muestra la constante de tiempo de relajación τ_{vib} para las mezclas estudiadas en esta tesis a $T = 273.16$ K de magnitud significativa a las presiones más bajas y para los modos de frecuencia más alta: la figura 2.12.a describe τ_{vib} para la mezcla binaria $(0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ He})$ con valores que aumentan de $(0.05 \text{ a } 0.5) \cdot 10^{-6}$ s desde la presión más alta a la más baja; la figura 2.12.b ilustra τ_{vib} para la mezcla binaria $(0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ H}_2)$ con valores que van desde $(0.015 \text{ hasta } 0.3) \cdot 10^{-6}$ s; la figura 2.12.c representa τ_{vib} para el biogás cuaternario sintético $(\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO})$ con valores medios de $\tau_{vib} = 2.3 \cdot 10^{-8}$ s a $T = 273.16$ K, $\tau_{vib} = 2.5 \cdot 10^{-8}$ s a $T = 300$ K y $\tau_{vib} = 2.1 \cdot 10^{-8}$ s a $T = 325$ K, que son tres órdenes de magnitud inferiores al período de resonancia $\tau \approx (0.5 \text{ a } 1.8) \cdot 10^{-4}$ s (aparte del modo (0,6) que no se ha considerado finalmente en la media de w) y, en consecuencia, la perturbación de relajación vibracional no se introduce en el cálculo para esta mezcla; y la figura 2.12.d muestra τ_{vib} para la mezcla de *biometano* de la planta de biometanización del vertedero de Valdemingómez en Madrid (España), para la cual se aplica la misma discusión que la anterior para las mezclas binarias con CH_4 . Se obtienen resultados análogos para el resto de las isotermas.

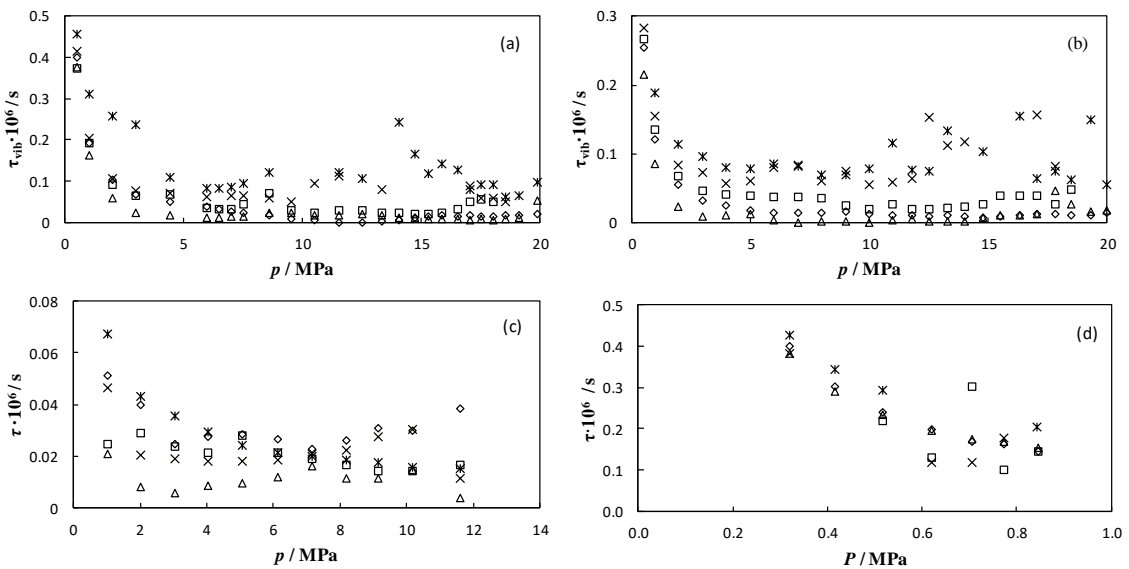


Figura 2.12. Constantes de tiempo de relajación τ_{vib} derivadas de las anchuras mitad en exceso Δg en función de la presión debida a la relajación vibracional a $T = 273.16$ K para los modos radiales: \triangle (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6) y las mezclas: (a) $(0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ He})$; (b) $(0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ H}_2)$; (c) $(\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO})$; (d) biometano de la planta de biometanización del vertedero de Valdemingómez en Madrid (España).

Como ejemplo, la figura 2.13 ilustra la corrección de frecuencia relativa total $\Delta f/f$ y la contribución de la anchura mitad g/f , suma del efecto de la capa límite térmica, el acoplamiento del movimiento del fluido y de la cavidad, la perturbación de los conductos, la perturbación de los transductores y la relajación vibracional a $T = 273.16$ K para la mezcla binaria (0.95 CH₄ + 0.05 He). En este caso, las correcciones en la velocidad del sonido varían entre (-800 a -100) partes en 10⁶ hacia presiones más bajas para los modos (0,2), (0,3), (0,4) y (0,5), y desde (50 a 500) partes en 10⁶ hacia presiones más altas para el modo (0,6). Se obtienen resultados similares para las otras isothermas y mezclas estudiadas en esta tesis.

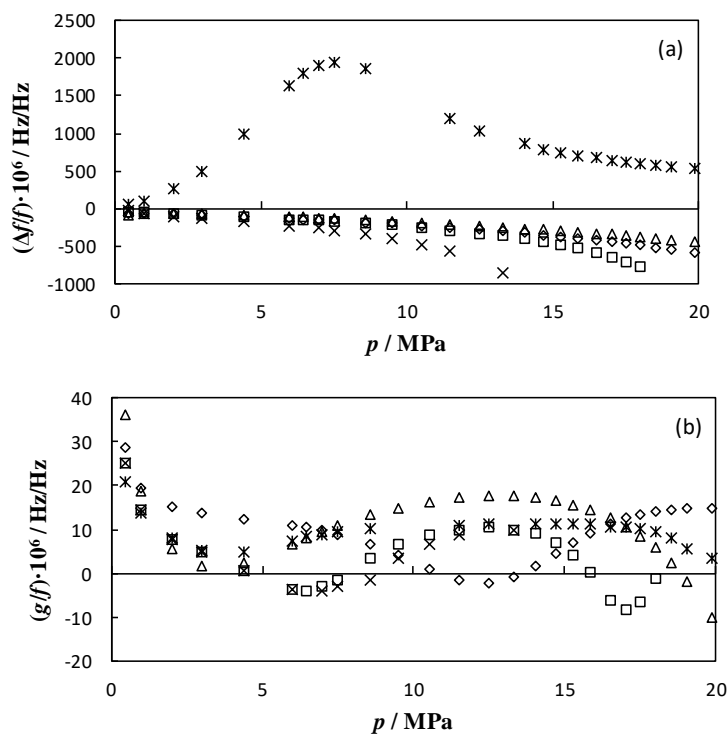


Figura 2.13. Correcciones de la frecuencia relativa total $\Delta f/f$ (a) y contribuciones a la anchura mitad relativa g/f (b) como función de la presión a $T = 273.16$ K para la mezcla binaria (0.95 CH₄ + 0.05 He) y para los modos radiales: \triangle (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6).

2.5. CALIBRACIÓN DIMENSIONAL DE LA CAVIDAD ACÚSTICA EN ARGÓN

Radio interno de la cavidad esférica mediante medidas acústicas

La medida de la velocidad del sonido requiere de la determinación del radio interno de la cavidad de resonancia $a(p,T)$ en función de la temperatura y la presión. Esta tarea se ha realizado en un trabajo anterior [93] por determinación acústica en un fluido de ecuación de estado bien conocida, como el argón [94]. El argón se elige como gas de calibración por ser un gas monoatómico y no requerir de corrección vibracional de las frecuencias de resonancia experimentales y debido a la alta precisión de su EoS, con una incertidumbre expandida ($k = 2$) en la velocidad del sonido inferior al 0.02 %. Los datos de la calibración anterior han sido analizados nuevamente para incluir las mismas correcciones de la frecuencia de resonancia utilizadas en este trabajo. Además, se ha realizado una nueva calibración en argón de pureza 99.9999 mol-% a $T = 300.00$ K para comprobar la estabilidad mecánica de la cavidad antes de las medidas realizadas en esta tesis. El valor cuadrático medio RMS de las diferencias relativas entre la calibración antigua del radio y la nueva a $T = 300$ K es de 14 partes en 10^6 , lo que está dentro de la incertidumbre relativa del radio de 97 partes en 10^6 . Después de todos los ciclos de temperatura y presión a los que ha sido sometida la cavidad, el radio es lo suficientemente estable como para que no sea necesaria una recalibración completa. Los resultados se representan en la figura 2.14, incluyendo la calibración de validación que se ha realizado con la misma configuración experimental y procedimiento de medida descritos anteriormente. El radio se ha estimado a partir de la ecuación (2.34) después de aplicar las correcciones para la capa límite térmica, el acoplamiento del movimiento del fluido y de la cavidad, la disipación viscotérmica en el interior del fluido, las correcciones debidas a los tubos y los transductores, y se ha calculado a partir de la velocidad del sonido en argón mediante la EoS de referencia [94]. Los nuevos coeficientes ajustados a una función polinómica de la presión para cada temperatura se dan en la tabla 2.10 junto con la incertidumbre del radio, donde la principal contribución se debe a la incertidumbre expandida del 0.02 % de la EoS de argón. El orden de truncamiento del polinomio se ha elegido en función de la significancia de los parámetros obtenida a partir de la prueba del valor- p estadístico. Esto resultó en un polinomio de tercer orden para algunas isothermas, un orden superior que el indicado en el trabajo previo [93].

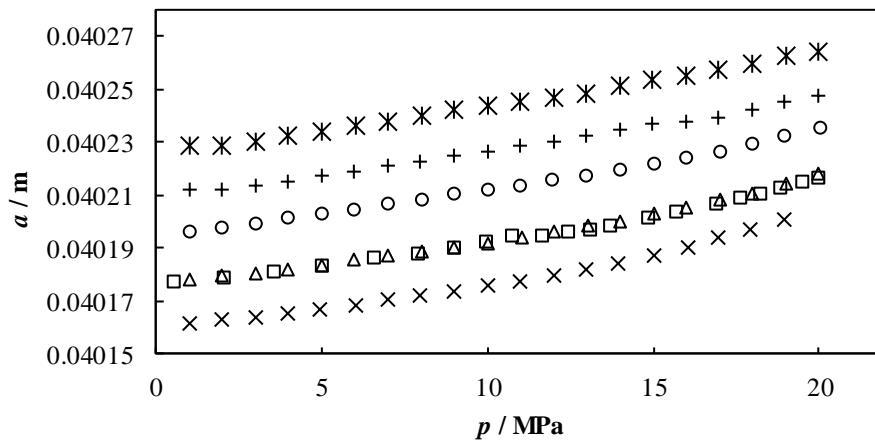


Figura 2.14. Radio interno $a(p, T)$ de la cavidad de resonancia calibrado en argón en función de la presión a $T = 273.16 \text{ K}$ (\times), $T = 300 \text{ K}$ (\square), $T = 325 \text{ K}$ (\circ), $T = 350 \text{ K}$ ($+$) y $T = 375 \text{ K}$ ($*$). Los valores adicionales a $T = 300 \text{ K}$ (\triangle) son las medidas de control realizadas en este trabajo.

Tabla 2.10. Parámetros del radio interno a de la cavidad de resonancia en función de la temperatura y la presión y la incertidumbre relativa expandida ($k = 2$) respecto a la expresión de la presión: $a(T) = a_0(T) + a_1(T) \cdot p + a_2(T) \cdot p^2 + a_3(T) \cdot p^3$.

T / K	$10^2 \cdot a_0 / \text{m}$	$10^7 \cdot a_1 / \text{m} \cdot \text{MPa}^{-1}$	$10^8 \cdot a_2 / \text{m} \cdot \text{MPa}^{-2}$	$10^9 \cdot a_3 / \text{m} \cdot \text{MPa}^{-3}$	$10^6 \cdot U_r(a) / \text{m} \cdot \text{s}^{-1} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
273.16	4.015953	16.072	-3.300	3.364	160
300.00	4.017802	8.471	5.582	0	200
325.00	4.019444	19.181	-4.091	2.388	200
350.00	4.020978	14.646	2.090	0	220
375.00	4.022621	15.378	1.870	0	240

Radio interno de la cavidad cuasiesférica mediante medidas por microondas

El radio interno equivalente a_{eq} de una cavidad esférica perfecta con el mismo volumen que nuestra cavidad cuasiesférica está dado por [95], [18]:

$$a_{eq} = a \left[(1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2) \right]^{1/3} \tag{2.38}$$

y puede determinarse con precisión mediante la medida por microondas de las componentes de los modos TE_{1n} y TM_{1n} triplemente degenerados debido a la diferente longitud de los ejes elipsoidales de la cavidad como:

$$\langle f_{1n} \rangle = \frac{1}{3}(f_x + f_y + f_z) = \frac{z_{1n}c}{2\pi a_{eq}} \quad (2.39)$$

donde f_m con $m = x, y, z$ son las tres componentes del triplete, $\langle f_{1n} \rangle$ es la frecuencia media de resonancia, c es la velocidad de la luz y z_{1n} son los valores propios de la ecuación de Helmholtz, que pueden calcularse numéricamente a partir de los ceros de la función esférica de Bessel j_l para los modos TE y los ceros de la función $[j_l(z) + zj_l'(z)]$ para los modos TM. Los datos de resonancia de microondas se corrigen primero por el efecto de piel [95] que tiene en cuenta la conductividad eléctrica finita de la capa de contorno de oro que recubre la pared:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta f_{skin} + ig_{skin}}{f} \right)_{1n} &= \frac{\delta}{2a}(-1+i) \text{ for TE modes} \\ \left(\frac{\Delta f_{skin} + ig_{skin}}{f} \right)_{1n} &= \frac{\delta}{2a} \frac{z_{1n}^2}{z_{1n}^2 - 2}(-1+i) \text{ for TM modes} \end{aligned} \quad (2.40)$$

donde $g = (g_{skin})_{1n} = -(\Delta f_{skin}/f)_{1n}$, $\delta = (\pi\mu\sigma f)^{-1/2}$, $\mu(p,T)$ es la permeabilidad magnética (en nuestro caso, $\mu(p,T) = \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ N/A² en vacío) y σ es la conductividad eléctrica del material de la pared, determinada a partir de la anchura mitad experimental de microondas g . Utilizamos nuestras anchuras mitad experimentales como las correcciones de la frecuencia por el efecto de piel y las profundidades de piel δ obtenidas usando la ecuación (2.40), con valores que varían desde $2.5 \cdot 10^{-6}$ m para el modo TE_{11} hasta $1.6 \cdot 10^{-6}$ m para el modo TE_{13} , usando la profundidad media de la piel del modo TM_{11} (el modo más sensible a la conductividad eléctrica de la pared de la cavidad) para estimar el valor de la conductividad eléctrica de la superficie $\sigma_{exp} = 7.6 \cdot 10^6$ S·m⁻¹ [96]. Este valor es 6.4 veces menor que el valor encontrado en la bibliografía $\sigma_{lit} = 4.9 \cdot 10^7$ S·m⁻¹ [97] para el oro puro a la temperatura T_{TPW} . Esta diferencia posiblemente se debe a las discontinuidades en la pared debido a la separación en la unión ecuatorial entre los hemisferios y las ranuras alrededor de los zócalos de los transductores y antenas, porque como se puede ver en la figura 2.15, el exceso de las anchuras mitad de microondas es mayor para aquellos modos que tienen corrientes de mayor densidad en la superficie de la pared, como el modo TM_{11} .

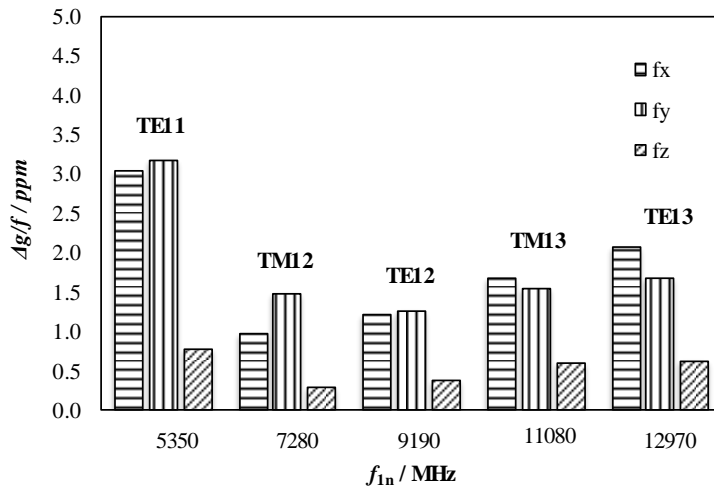


Figura 2.15. Anchuras mitad relativas de exceso de microondas $(\Delta g/f)_{1n} = [(g_{exp} - g_{skin})/f]_{1n}$ para los modos: TE_{11} , TM_{12} , TE_{12} , TM_{13} , TE_{13} a la T_{TPW} en función de la frecuencia con la g_{skin} obtenida de la conductividad eléctrica σ deducida del modo TM_{11} y la ecuación (2.40).

La media de la frecuencia de resonancia del triplete se corrige adicionalmente por la perturbación geométrica debida al tubo de entrada de gas [98] de radio $r = 0.5$ mm. Esta corrección es independiente de la posición del orificio en la pared y de la longitud del conducto para tubos largos y viene dada por:

$$\left\langle \frac{\Delta f_{duct}}{f} \right\rangle_{1n} = -\frac{r^3}{4\pi a^3} 0.950 \text{ for TE modes} \quad (2.41)$$

$$\left\langle \frac{\Delta f_{duct}}{f} \right\rangle_{1n} = -\frac{r^3}{4\pi a^3} \frac{0.950 z_{1n}^2 - 1.152}{z_{1n}^2 - 2} \text{ for TM modes}$$

No se aplicó ninguna corrección por la perturbación de las antenas porque en la bibliografía no se dispone de una teoría completa para modelar las antenas en lazo. En cualquier caso, la mejora de la concordancia entre modos utilizando la teoría de las antenas rectas [98] resulta en perturbaciones insignificantes en nuestro caso.

Las excentricidades se determinan a partir de las predicciones de la teoría de perturbaciones de primer orden sobre el desplazamiento fraccional de la frecuencia de las componentes del triplete [75] debido a la no esfericidad de la cavidad:

$$\frac{f_m - f_0}{f_0} = \frac{2}{15} \left(-\frac{1}{2} \right) \begin{cases} (-2\varepsilon_1 + \varepsilon_2) & m = x \\ (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) & m = y \\ (\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2) & m = z \end{cases} \text{ for TE modes} \quad (2.42)$$

$$\frac{f_m - f_0}{f_0} = \frac{2}{15} \left(-\frac{1}{2} - \frac{3}{z_{1n}^2 - 2} \right) \begin{cases} (-2\varepsilon_1 + \varepsilon_2) & m = x \\ (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) & m = y \\ (\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2) & m = z \end{cases} \text{ for TM modes}$$

donde $f_0 = \langle f_{1n} \rangle = (f_x + f_y + f_z)/3$ es la media de la frecuencia del triplete. Los valores medios experimentales de ε_1 y ε_2 determinados a partir de todos los modos de nuestras medidas de microondas son $\varepsilon_1 = 0.00215$ y $\varepsilon_2 = 0.00119$, con una desviación estándar experimental de la media, $\sigma(\bar{\varepsilon}) = \pm 0.00003$ y cercana a las especificadas al fabricante de $\varepsilon_1 = 0.002$ y $\varepsilon_2 = 0.001$. Estos resultados se utilizan para corregir la frecuencia media de microondas por la perturbación de segundo orden de la forma cuasiesférica de la cavidad Δf_{shape} [99], [100]:

$$\left\langle \frac{f_m^2 - f_0^2}{f_0^2} \right\rangle_{1n} = \left(\frac{22z_{1n}^2}{375} - \frac{2}{225} \right) (\varepsilon_1^2 - \varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_2^2) \text{ for TE modes}$$

$$\left\langle \frac{f_m^2 - f_0^2}{f_0^2} \right\rangle_{1n} = \left[\frac{2(33z_{1n}^8 - 245z_{1n}^6 + 714z_{1n}^4 - 1152z_{1n}^2)}{1125(z_{1n}^2 - 2)^3} + \dots \right. \quad (2.43)$$

$$\left. \dots + \frac{2 \cdot 160}{1125(z_{1n}^2 - 2)^3} \right] (\varepsilon_1^2 - \varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_2^2) \text{ for TM modes}$$

Utilizando los valores de la permitividad eléctrica relativa $\varepsilon_r(p, T)$ para argón de RefProp 9.1 [83] las frecuencias de resonancia corregidas se ajustan a los valores equivalentes del punto triple de agua y de la presión media a través de todas las repeticiones por:

$$\langle f_{1n}(p_{\text{avg}}, T_{\text{TPW}}) \rangle = \langle f_{1n}(p, T_{\text{exp}}) \rangle \left(1 + \alpha_T (T - T_{\text{TPW}}) \right) \left(1 + \frac{1}{3} \kappa_T (p - p_{\text{avg}}) \right) \quad (2.44)$$

donde κ_T [89] y α_T [87] son la compresibilidad isotérmica y el coeficiente de expansión térmica del acero inoxidable de grado 316L, respectivamente, y T_{exp} está cerca de la temperatura del punto triple del agua. El radio interno equivalente de la cavidad cuasiesférica se calcula entonces por:

$$a_{\text{eq}} = \frac{z_{1n} c}{2\pi (\langle f_{1n} \rangle - \Delta f)} \quad (2.45)$$

donde $\Delta f = \Delta f_{\text{skin}} + \Delta f_{\text{duct}} + \Delta f_{\text{shape}}$ y $c = 1/(\mu(p, T) \cdot \varepsilon_r(p, T) \cdot \varepsilon_0)^{1/2}$, $\mu(p, T) = \mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ N/A}^2$ y $\varepsilon_0 = 1/(35950207149\pi) \text{ F/m}$ en vacío.

La figura 2.16 y la tabla 2.11 muestran el radio medido a cada presión simultáneamente con las medidas acústicas a la temperatura T_{TPW} , junto con el radio interno equivalente a presión cero

para los diferentes modos, deducido a partir de un ajuste polinómico de segundo orden como el utilizado para la determinación de la constante molar de los gases R a partir del cuadrado de la velocidad del sonido en argón. El modo TM_{11} se descarta de la media del radio debido a que su valor no está de acuerdo con los otros modos [76] posiblemente porque es más sensible a la perturbación de la conductividad eléctrica de la pared de resonancia, como se ha argumentado anteriormente. Además, se calculó un valor experimental de la compresibilidad isotérmica de la cavidad $\kappa_{T,\text{exp}} = 2.60 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ a partir del término lineal de la regresión del radio en función de la presión. Este resultado es un orden de magnitud mayor que el valor de la bibliografía $\kappa_{T,\text{lit}} = 5.60 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ para acero inoxidable 316L [89]. Entendemos que esta desviación de casi un orden de magnitud es debida a nuestra configuración, en la que la presión sólo está cambiando dentro de la cavidad contra un alto vacío en el exterior, con lo que el radio aumenta con la presión.

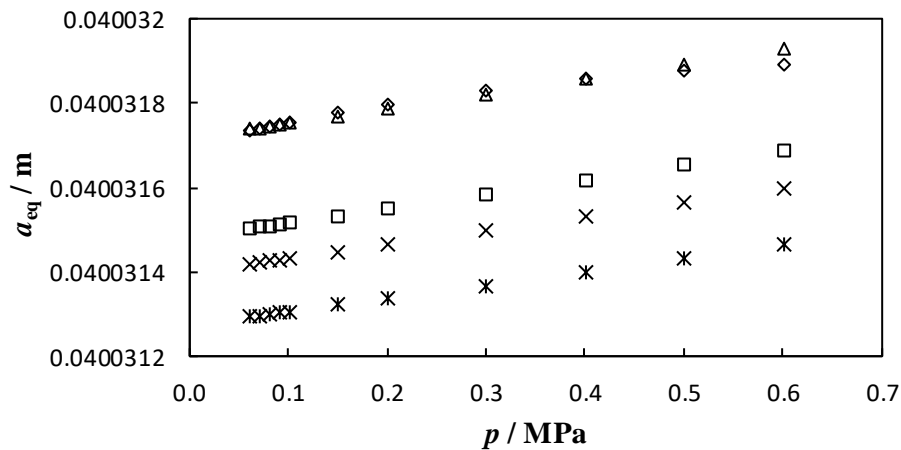


Figura 2.16. Radio interno equivalente a_{eq} a T_{TPW} en función de la presión para cada modo de microondas: \triangle TE_{11} , \diamond TM_{12} , \square TE_{12} , \times TM_{13} , $*$ TE_{13} .

Tabla 2.11. Radio interno equivalente a_{eq} y su incertidumbre estándar de la cavidad de resonancia triaxial elipsoidal a T_{TPW} y a las presiones de las medidas acústicas. Los valores son el promedio de los modos de microondas TE_{11} , TM_{12} , TE_{12} , TM_{13} , TE_{13} . Y extrapolación a presión cero obtenida a partir de los diferentes modos de microondas.

p / MPa	a_{eq} / m ^(*)
0.60104	0.04003164
0.50094	0.04003161
0.40099	0.04003157
0.30090	0.04003154
0.20097	0.04003151
0.15088	0.04003149
0.10098	0.04003147
0.09090	0.04003147
0.08097	0.04003147
0.07093	0.04003146
0.06094	0.04003146
Mode	$a_{eq}(p \rightarrow 0)$ / m
TE_{11}	0.04003172
TM_{12}	0.04003171
TE_{12}	0.04003148
TM_{13}	0.04003140
TE_{13}	0.04003128

^(*) $u(a_{eq}) = 1.1 \cdot 10^{-7}$ m with $k = 1$.

2.6. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

La incertidumbre de la velocidad del sonido $u(w)$ se evalúa aplicando la ley de propagación de incertidumbres de acuerdo con la Guía para la Expresión de la Incertidumbre en la Medida (GUM) [101] a la ecuación de trabajo (2.15):

$$u_{Eq.2.15}(w) = \left[\left(\left(\frac{2\pi}{n} \sum_{i=1}^n \frac{f_i}{v_i} \right) u(a) \right)^2 + \left(\left(\frac{2\pi a}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{v_i} \right) u(f) \right)^2 + (u(w)_{disp})^2 \right]^{1/2} \quad (2.46)$$

con la inclusión de las incertidumbres del estado termodinámico (incertidumbres de temperatura $u(T)$, presión $u(p)$ y composición de la mezcla $u(M)$):

$$u(w) = \left[\begin{array}{l} u_{Eq.2.15}(w)^2 + \left(\left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_{p,M} u(T) \right)^2 \\ + \left(\left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_{T,M} u(p) \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial w}{\partial M} \right)_{T,p} u(M) \right)^2 \end{array} \right]^{1/2} \quad (2.47)$$

donde $u(a)$ es la incertidumbre del radio interno, $u(f)$ es la incertidumbre del ajuste de la frecuencia de resonancia a la ecuación (2.27) y $u(w)_{disp}$ es la incertidumbre debida a la dispersión de los n modos acústicos considerados en la determinación de $w(p,T)$.

- La incertidumbre de la temperatura tiene en cuenta la calibración, la resolución, la repetibilidad y la diferencia de temperatura de las SPRTs ubicadas en los hemisferios norte y sur como fuentes de incertidumbre. La incertidumbre de la calibración es la componente principal y se determina como se indica en el procedimiento estándar ITS-90 [80], [81]. La resolución se indica en el certificado del puente de CA, la repetibilidad se estima mediante la desviación típica de la media de las repeticiones y el gradiente se toma como el máximo de la diferencia entre las sondas SPRT norte y sur.
- La incertidumbre de la presión considera la calibración, la resolución y la repetibilidad como fuentes. La incertidumbre de la calibración depende de la presión y toma la expresión cuando p se expresa en MPa:

$$U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} p + 2 \cdot 10^{-4} \quad (2.48)$$

mientras que la resolución se especifica en el certificado del manómetro y la repetibilidad se estima mediante la desviación estándar de la media de las repeticiones.

- La incertidumbre de la composición se debe a la incertidumbre de la masa molar de los compuestos puros de [102] y la incertidumbre de la fracción molar de cada componente obtenida según lo indicado en el procedimiento [69].
- La incertidumbre de regresión de la frecuencia se estima como el valor cuadrático medio de los residuos del ajuste del pico de resonancia acústico a la ecuación de tipo Lorentziano (2.27).
- La incertidumbre debida a la dispersión de los modos se introduce como la desviación estándar de la media de los resultados independientes, ya que cada valor de la velocidad del sonido se calcula a partir de la media de los resultados individuales de los modos acústicos seleccionados.
- La incertidumbre del radio interno de la cavidad de resonancia $u(a)$ se estima siguiendo el mismo procedimiento para la incertidumbre de la temperatura, presión, composición, ajuste de frecuencia y dispersión de los modos indicado anteriormente para la velocidad

del sonido $u(w)$ con la expresión adecuada de los coeficientes de sensibilidad, pero sumando la incertidumbre de la ecuación de referencia de estado para el argón, que es de 0.02 % con un factor de cobertura de $k = 2$, y la incertidumbre de la regresión a la expresión polinómica en potencias de p dada en el capítulo 2.5 y cuantificada como el valor cuadrático medio RMS de los residuos; cuya incertidumbre combinada contribuye a la incertidumbre experimental de la velocidad del sonido sobre 100 partes en 10^6 .

- Los coeficientes de sensibilidad (las derivadas parciales) de la ecuación (2.47) se calculan a partir de la EoS GERG-2008 utilizando el programa RefProp 9.1.

La incertidumbre de las propiedades derivadas se estiman mediante el procedimiento GUM a partir de las ecuaciones (2.58) a (2.61) y la incertidumbre de los coeficientes de regresión de la ecuación polinómica al cuadrado de la velocidad del sonido calculados por el método de Monte Carlo [103] como:

$$u(\gamma^{pg}) = \left[\left(\left(\frac{A_0}{RT} \right) u(M) \right)^2 + \left(\left(\frac{MA_0}{R^2T} \right) u(R) \right)^2 + \left(\left(\frac{MA_0}{RT^2} \right) u(T) \right)^2 + \left(\left(\frac{M}{RT} \right) u(A_0) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.49)$$

$$u(C_v) = \left[\left(\left(\frac{1}{\gamma^{pg} - 1} \right) u(R) \right)^2 + \left(\left(\frac{R}{[\gamma^{pg} - 1]^2} \right) u(\gamma^{pg}) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.50)$$

$$u(C_p) = \left[(C_v u(\gamma^{pg}))^2 + (\gamma^{pg} u(C_v))^2 \right]^{1/2} \quad (2.51)$$

$$u(\beta_a) = \left[\left(\frac{RT}{A_0} u(A_1) \right)^2 + \left(\frac{A_1 RT}{A_0^2} u(A_0) \right)^2 + \left(\frac{A_1 T}{A_0} u(R) \right)^2 + \left(\frac{A_1 R}{A_0} u(T) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.52)$$

$$u(\gamma_a) = \left[\begin{aligned} & (\beta_a u(B))^2 + (B u(\beta_a))^2 \\ & + \left(\frac{(RT)^2}{A_0} u(A_2) \right)^2 + \left(\frac{A_2 (RT)^2}{A_0^2} u(A_0) \right)^2 \\ & + \left(\frac{2A_2 RT^2}{A_0} u(R) \right)^2 + \left(\frac{2A_2 R^2 T}{A_0} u(T) \right)^2 \end{aligned} \right]^{1/2} \quad (2.53)$$

donde $u(R)$ se obtiene a partir del valor recomendado por [104].

En el caso de la incertidumbre del segundo coeficiente del virial en densidad, $U(B(T))$, éste se calculó propagando la incertidumbre de los parámetros del potencial intermolecular obtenidos por el método de Monte Carlo [103].

2.7. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES DERIVADAS

La sustitución de la ecuación de estado del virial:

$$Z = \frac{P}{\rho_n RT} = 1 + B\rho_n + C\rho_n^2 + \dots \quad (2.54)$$

en la ecuación que relaciona la velocidad del sonido con el estado termodinámico:

$$w^2(p, T) = \frac{RT}{M} \left[Z + \rho_n \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho_n} \right)_T + \frac{R}{C_{V,m}} \left[Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_n \right]^2 \right] \quad (2.55)$$

da la expansión en serie en potencias de ρ_n siguiente:

$$w^2(p, T) = \frac{RT\gamma^{pg}}{M} (1 + \beta_a \rho_n + \gamma_a \rho_n^2 + \dots) \quad (2.56)$$

donde B, C, \dots , son los coeficientes del virial en densidad y β_a, γ_a, \dots , son los coeficientes del virial acústicos. Los datos del cuadrado de la velocidad del sonido determinados después de la corrección de la frecuencia y la reducción de los datos se ajustan a la ecuación acústica del virial expandida en potencias de p :

$$w^2(p, T) = A_0(T) + A_1(T)p + A_2(T)p^2 + \dots \quad (2.57)$$

de donde se derivan las capacidades caloríficas como gas ideal y los segundo y tercero coeficientes acústicos del virial:

$$A_0(T) = \frac{RT\gamma^{pg}}{M} = \frac{RT}{M} \left(\frac{C_{p,m}^{pg}}{C_{p,m}^{pg} - 1} \right) \quad (2.58)$$

$$C_{V,m}^{pg} = C_{p,m}^{pg} - R \quad (2.59)$$

$$\beta_a = A_1 \frac{M}{\gamma^{pg}} \quad (2.60)$$

$$\gamma_a = A_2 \frac{RTM}{\gamma^{pg}} + B\beta_a \quad (2.61)$$

donde el superíndice "pg" indica gas ideal (perfecto). Aparte de las medidas espectroscópicas de las frecuencias de vibración moleculares junto con el uso de funciones tipo Planck-Einstein como las descritas, y de medidas de la velocidad del sonido en un fluido, la otra técnica para la determinación de la capacidad calorífica en fase gaseosa se basa en la adaptación de calorímetros de flujo, cuidadosamente diseñados para controlar las fugas de calor, de manera que puedan emplearse para la medida de C_p en fase gas con precisión [105], [106], [107].

Los segundos coeficientes del virial en densidad $B(T)$ se derivan de las capacidades caloríficas de gas ideal C_p^{pg} y los segundos coeficientes del virial acústicos $\beta_a(T)$ determinados a partir de los datos de la velocidad del sonido. La ecuación diferencial de segundo orden que relaciona los coeficientes del virial [72] es:

$$\beta_a = 2B + 2(\gamma^{pg} - 1)T \frac{dB}{dT} + \frac{(\gamma^{pg} - 1)^{pg}}{\gamma^{pg}} T^2 \frac{d^2B}{dT^2} \quad (2.62)$$

Si no se dispone de datos fiables de B y su primera derivada en la isoterma experimental más baja, es decir, en ausencia de condiciones iniciales fiables, la integración numérica de la ecuación (2.62) no es el método recomendado. En cambio, el procedimiento seguido en esta tesis asume una forma funcional explícita de $B(T)$. Primero, para realizar el cálculo, los datos de C_p^{pg} se ajustan a la forma simple:

$$\frac{C_p^{pg}(T)}{R} = u_0 + u_1 \frac{(v_1/T)^2 e^{v_1/T}}{(e^{v_1/T} - 1)^2} \quad (2.63)$$

que es suficiente para obtener que los residuos del ajuste se encuentren dentro de la incertidumbre experimental. Luego, se utilizan dos potenciales intermoleculares diferentes para representar $B(T)$ [108], el potencial de núcleo duro y pozo cuadrado (HCSW):

$$\begin{aligned} U(r) &= \infty & , & & r < \sigma_{sw} \\ U(r) &= -\varepsilon_{sw} & , & & \sigma_{sw} \leq r \leq g\sigma_{sw} \\ U(r) &= 0 & , & & r > g\sigma_{sw} \end{aligned} \quad (2.64)$$

donde σ_{sw} es la longitud del núcleo duro, ε_{sw} es la profundidad del pozo, y g es σ_{sw} veces la longitud del pozo cuadrado; y el potencial de Lennard-Jones (12,6) (LJ (12,6)):

$$U(r) = 4\varepsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.65)$$

donde ε_{LJ} es la profundidad del pozo potencial y σ_{LJ} es la separación a la que $U(r) = -\varepsilon_{LJ}$. De acuerdo con la relación esféricamente simétrica no polar aditiva por pares de $B(T)$ con la función de energía potencial $U(r)$:

$$B(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty \left[e^{-U(r)/k_B T} - 1 \right] r^2 dr \quad (2.66)$$

el potencial HCSW da:

$$B = \left(\frac{2\pi N_a \sigma_{sw}^3}{3} \right) \left[g^3 - (g^3 - 1) e^{\varepsilon_{sw}/k_B T} \right] = a + b e^{c/T} \quad (2.67)$$

$$T \frac{dB}{dT} = -\frac{c}{T} b e^{c/T} \quad (2.68)$$

$$T^2 \frac{d^2 B}{dT^2} = \left[\frac{2c}{T} + \frac{c^2}{T^2} \right] b e^{c/T} \quad (2.69)$$

y el potencial LJ (12,6), que se expresa en forma analítica cerrada en términos de una combinación lineal de funciones de Bessel modificadas de primera especie I [109], devuelve:

$$B^*(T^*) = \frac{\sqrt{2\pi}}{2T^*} e^{1/2T^*} \begin{pmatrix} I_{3/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) + I_{-3/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) \\ -I_{1/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) - I_{-1/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

$$T^* \frac{dB^*(T^*)}{dT^*} = -\frac{\sqrt{2\pi}}{8T^{*2}} e^{1/2T^*} \begin{pmatrix} I_{3/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) + I_{-3/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) \\ -3I_{1/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) - 3I_{-1/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) \end{pmatrix} \quad (2.71)$$

$$T^{*2} \frac{d^2 B^*(T^*)}{dT^{*2}} = \frac{\pi}{16\sqrt{2}T^{*2}} e^{1/2T^*} \begin{pmatrix} (-4 + 5T^*) \left(I_{3/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) + I_{-3/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) \right) \\ -(4 + 21T^*) \left(I_{1/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) - I_{-1/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) \right) \end{pmatrix} \quad (2.72)$$

dónde $T^* = k_B T / \varepsilon_{LJ}$ y $B^*(T^*) = B(T) / (2\pi\sigma_{LJ}^3 / 3)$. La combinación de la ecuación (2.63) y las ecuaciones (2.67) a (2.69), por un lado, y ecuaciones (2.70) a (2.72), por otro lado, con la expresión (2.62) se utiliza para realizar la regresión no lineal de los datos experimentales $\beta_a(T)$ para cada mezcla. El procedimiento se realiza con dos potenciales intermoleculares diferentes para asegurar la robustez del cálculo, ya que $B(T)$ no es muy sensible a la forma de estos, y las incertidumbres de los parámetros se obtienen por el método de Monte Carlo [103].

De acuerdo con la magnitud de la longitud de onda térmica de Broglie λ para una partícula de masa m :

$$\lambda = \frac{h_p}{(3mk_B T)^{1/2}} \quad (2.73)$$

un componente requiere la aplicación de correcciones cuánticas a los coeficientes del virial para las temperaturas accesibles a las que λ es comparable a la separación molecular. Helio e

hidrógeno son las únicas moléculas que cumplen con eso. Así, el segundo coeficiente del virial se expande como:

$$B = B_{\text{classical}} + \frac{h_p^2}{m} B_{q1} + \frac{h_p^2}{m} B_{q2} + \dots \quad (2.74)$$

donde $h_p = h_p / (2\pi)$, $B_{\text{classical}}$ es el segundo coeficiente del virial de la mecánica clásica y B_{q1} y B_{q2} son la primera y segunda corrección cuántica, que se dan para un potencial intermolecular esférico por:

$$B_{q1} = \frac{\pi N_A}{6(k_B T)^3} \int_0^\infty e^{\frac{-U}{k_B T}} \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)^2 r^2 dr \quad (2.75)$$

$$B_{q2} = \frac{-\pi N_A}{6(k_B T)^4} \int_0^\infty e^{\frac{-U}{k_B T}} \left[\begin{aligned} & \frac{1}{10} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)^2 + \frac{1}{5r^2} \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)^2 \\ & + \frac{1}{9r(k_B T)} \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)^3 + \frac{1}{72(k_B T)^2} \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)^4 \end{aligned} \right] r^2 dr \quad (2.76)$$

En cualquier caso, el cálculo se ha realizado asumiendo que el contenido de helio e hidrógeno es lo suficientemente bajo y la temperatura lo suficientemente alta como para despreciar los efectos de las correcciones cuánticas en $B(T)$.

La relación del tercer coeficiente del virial en densidad $C(T)$ con la función de energía potencial simétrica esférica no polar $U(r)$ es dada por:

$$C(T) = C_{\text{add}} + \Delta C = -\frac{8\pi^2 N_A^2}{3} \left[\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \left(e^{-U(r_{12})/k_B T} - 1 \right) \left(e^{-U(r_{13})/k_B T} - 1 \right) \left(e^{-U(r_{23})/k_B T} - 1 \right) r_{12} r_{13} r_{23} dr_{12} dr_{13} dr_{23} \right] \quad (2.77)$$

$$-\frac{8\pi^2 N_A^2}{3} \left[\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \left(e^{-\Delta U_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})/k_B T} - 1 \right) \left(e^{-[U(r_{12})+U(r_{13})+U(r_{23})]/k_B T} \right) r_{12} r_{13} r_{23} dr_{12} dr_{13} dr_{23} \right]$$

donde ΔC tiene en cuenta la aditividad no por pares de las energías potenciales intermoleculares. Para el caso del potencial HCSW es típico omitir el término de no aditividad y usar una función de pozo cuadrado separada para $B(T)$ y $C(T)$. Esta suposición es generalmente válida, excepto para las moléculas que tienden a asociarse o son capaces de formar puentes de hidrógeno. Entonces, el potencial HCSW resulta en:

$$C(T) = \frac{\left(2\pi N_A \sigma_{SW}^3 / 3\right)^2}{8} \left\{ \begin{array}{l} 5 - (g^6 - 18g^4 + 32g^3 - 15) \left(e^{\varepsilon_{SW}/k_B T} - 1\right) \\ -(2g^6 - 36g^4 + 32g^3 + 18g^2 - 16) \left(e^{\varepsilon_{SW}/k_B T} - 1\right)^2 \\ -(6g^6 - 18g^4 + 18g^2 - 6) \left(e^{\varepsilon_{SW}/k_B T} - 1\right)^3 \end{array} \right\} \quad (2.78)$$

para $g \leq 2$, y:

$$C(T) = \frac{\left(2\pi N_A \sigma_{SW}^3 / 3\right)^2}{8} \left\{ \begin{array}{l} 5 - 17 \left(e^{\varepsilon_{SW}/k_B T} - 1\right) \\ -(-32g^3 + 18g^2 + 48) \left(e^{\varepsilon_{SW}/k_B T} - 1\right)^2 \\ -(5g^6 - 32g^3 + 18g^2 + 26) \left(e^{\varepsilon_{SW}/k_B T} - 1\right)^3 \end{array} \right\} \quad (2.79)$$

para $g > 2$. Para el caso del potencial LJ (12,6) es típico utilizar la misma función de Lennard-Jones tanto para $B(T)$ and $C(T)$, pero incluyendo el término de dipolo triple Axilrod-Teller para considerar el término no aditivo con un parámetro ajustable más v_{123} [110], [111] de la forma:

$$\Delta U_3 = \frac{v_{123}(1 + \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3)}{(r_{12}^3 r_{13}^3 r_{23}^3)} \quad (2.80)$$

donde v_{123} es el coeficiente de dispersión y θ_i se define como el ángulo subatendido en la molécula i por las moléculas j y k . Este es el primer término en la corrección de tres cuerpos.

Finalmente, el segundo y tercer coeficiente de interacción binaria $B_{12}(T)$, $C_{112}(T)$ y $C_{122}(T)$ se determinan a partir de $B(T,x)$ o $C(T,x)$ como:

$$B(T,x) = x_1^2 B_{11}(T) + 2x_1 x_2 B_{12}(T) + x_2^2 B_{22}(T) \quad (2.81)$$

$$C(T,x) = x_1^3 C_{111}(T) + x_1^2 x_2 C_{112}(T) + x_1 x_2^2 C_{122}(T) + x_2^3 C_{222}(T) \quad (2.82)$$

donde B_{11} , B_{22} , C_{111} y C_{222} son el segundo o tercer coeficiente del virial en densidad de los componentes puros 1 y 2, estimados a partir de sus ecuaciones de estado de referencia, y x_1 y x_2 son la fracción molar de los componentes 1 y 2, respectivamente.

2.8. RESUMEN DE LOS MODELOS DE REFERENCIA PARA COMPARACIÓN

Ambos modelos de referencia AGA8-DC92 [2], [3] y GERG-2008 [4], [5], [112] son una expresión multiparamétrica explícita de la energía libre de Helmholtz reducida $\alpha = a/(RT)$ como función de la densidad reducida $\delta = \rho/\rho_r$, la temperatura reducida inversa $\tau = T_r/T$ y el vector de composición molar \bar{x} , donde a es la energía libre de Helmholtz, T es la temperatura y ρ es la densidad de la mezcla. Todas las propiedades termodinámicas se pueden obtener en términos de α y sus derivadas con respecto a sus variables naturales: T y ρ . Estas EoS se basan en la aproximación de multifluido según la cual la interacción entre los componentes de la mezcla se considera como la suma de las interacciones binarias de las moléculas distintas por pares. La EoS AGA está diseñada para la estimación de las propiedades volumétricas y calóricas en la fase homogénea gaseosa de mezclas similares al gas natural que consten de los 21 componentes en el rango de fracción molar del gas natural de calidad de gasoducto especificado en la tabla 2.12, y en el rango de aplicación de presiones de (0 a 30) MPa y temperaturas de (250 a 350) K. La EoS GERG está desarrollada para la estimación en las fases homogéneas de gas, líquido, supercrítica y equilibrio líquido-vapor, en el rango de fracción molar de gas natural de calidad tanto de gasoducto como intermedia que se muestra en la tabla 2.12, y en el rango más extenso de aplicación normal de presiones de (0 a 35) MPa y temperaturas de (90 a 450) K. Además, la EoS GERG es aplicable a todo el rango de presiones de (0 a 70) MPa y temperaturas de (60 a 700) K, pero debido a los limitados datos, la exactitud del método es menos fiable y la incertidumbre es más difícil de estimar.

Tabla 2.12. Rango de fracción molar para las 21 componentes incluidos en los modelos de mezcla AGA y GERG.

Componente	Fracción molar	
	Gas de calidad para gasoductos	Gas de calidad intermedia
Metano	$0.7 \leq x_{\text{CH}_4} \leq 1.0$	$0.3 \leq x_{\text{CH}_4} \leq 1.0$
Nitrógeno	$0 \leq x_{\text{N}_2} \leq 0.2$	$0 \leq x_{\text{N}_2} \leq 0.55$
Dióxido de carbono	$0 \leq x_{\text{CO}_2} \leq 0.2$	$0 \leq x_{\text{CO}_2} \leq 0.3$
Etano	$0 \leq x_{\text{C}_2\text{H}_6} \leq 0.1$	$0 \leq x_{\text{C}_2\text{H}_6} \leq 0.25$
Propano	$0 \leq x_{\text{C}_3\text{H}_8} \leq 0.035$	$0 \leq x_{\text{C}_3\text{H}_8} \leq 0.14$
n-Butano + Isobutano	$0 \leq x_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \leq 0.015$	$0 \leq x_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \leq 0.06$
n-Pentano + isopentano	$0 \leq x_{\text{C}_5\text{H}_{12}} \leq 0.005$	$0 \leq x_{\text{C}_5\text{H}_{12}} \leq 0.005$
n-Hexano	$0 \leq x_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \leq 0.001$	$0 \leq x_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \leq 0.002$
n-Heptano	$0 \leq x_{\text{C}_7\text{H}_{16}} \leq 0.0005$	$0 \leq x_{\text{C}_7\text{H}_{16}} \leq 0.001$
n-Octano+n-Nonano+n-Decano	$0 \leq x_{\text{C}_{8+}} \leq 0.0005$	$0 \leq x_{\text{C}_{8+}} \leq 0.0005$
Hidrógeno	$0 \leq x_{\text{H}_2} \leq 0.1$	$0 \leq x_{\text{H}_2} \leq 0.4$
Oxígeno	$0 \leq x_{\text{O}_2} \leq 0.0002$	$0 \leq x_{\text{O}_2} \leq 0.02$
Monóxido de carbono	$0 \leq x_{\text{CO}} \leq 0.03$	$0 \leq x_{\text{CO}} \leq 0.13$
Agua	$0 \leq x_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.00015$	$0 \leq x_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.0002$
Sulfuro de hidrógeno	$0 \leq x_{\text{O}_2} \leq 0.0002$	$0 \leq x_{\text{O}_2} \leq 0.27$
Helio	$0 \leq x_{\text{He}} \leq 0.005$	$0 \leq x_{\text{He}} \leq 0.005$
Argón	$0 \leq x_{\text{Ar}} \leq 0.0002$	$0 \leq x_{\text{Ar}} \leq 0.0005$

Por lo tanto, el desarrollo de ambas EoS requiere de datos experimentales actualizados, extensos y precisos para las 210 combinaciones binarias resultantes que se utilizan para la regresión de las formas funcionales, los coeficientes y los parámetros de ambos métodos, así como para validar su rendimiento, en el sentido de la evaluación de la incertidumbre de cada EoS.

AGA8-DC92

La energía libre de Helmholtz reducida α de una mezcla se expresa como la suma de una parte que describe el comportamiento ideal del gas α^0 y una parte que describe el comportamiento del gas real o residual α^r por el modelo AGA de la forma:

$$\alpha(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha^0(\rho, T, \bar{x}) + \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (2.83)$$

con las funciones reductoras:

$$T_r = 1\text{K}(1 \text{ kelvin}) \quad (2.84)$$

$$\rho_r = \frac{1}{K^3} \quad (2.85)$$

siendo K en esta última ecuación el parámetro de tamaño de la mezcla. La energía libre reducida de Helmholtz del gas ideal α^0 en función de δ , τ y \bar{x} es:

$$\begin{aligned} \alpha^0(\delta, \tau, \bar{x}) = & -\tau \int \frac{C_{0,p}}{R\tau^2} d\tau + \frac{h_{0,g}\tau}{RT_r} - 1 + \int \frac{C_{0,p}}{R\tau} d\tau \\ & + \ln\left(\frac{\delta}{\delta_g}\right) + \ln\left(\frac{\tau_g}{\tau}\right) - \frac{s_{0,g}}{R} + \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \end{aligned} \quad (2.86)$$

donde el subíndice θ hace referencia al estado de referencia de entalpía y entropía cero en $T_\theta = 298.15 \text{ K}$ y $p_\theta = 0.101325 \text{ MPa}$ para el gas no mezclado ideal y las constantes de integración $h_{0,\theta}$ y $s_{0,\theta}$ toman los valores necesarios para cumplir esta condición. La capacidad calorífica isobárica ideal $C_{0,p}$ de la mezcla es:

$$\frac{C_{0,p}}{R} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{(C_{0,p})_i}{R} \quad (2.87)$$

$$\begin{aligned} \frac{(C_{0,p})_i}{R} = & B_{0,i} + C_{0,i} \left[\frac{D_{0,i}\tau}{\sinh(D_{0,i}\tau)} \right]^2 + E_{0,i} \left[\frac{F_{0,i}\tau}{\cosh(F_{0,i}\tau)} \right]^2 \\ & + G_{0,i} \left[\frac{H_{0,i}\tau}{\sinh(H_{0,i}\tau)} \right]^2 + I_{0,i} \left[\frac{J_{0,i}\tau}{\cosh(J_{0,i}\tau)} \right]^2 \end{aligned} \quad (2.88)$$

donde A_0 a J_0 son constantes de regresión. La integración resulta en:

$$\begin{aligned} \alpha^0 = & \ln\left(\frac{\delta}{\delta_g}\right) + \ln\left(\frac{\tau_g}{\tau}\right) + \sum_{i=1}^N x_i \left\{ (A_{0,1})_i + (A_{0,2})_i \tau + B_{0,i} \ln \tau \right\} \\ & + \sum_{i=1}^N \left\{ C_{0,i} \ln[\sinh(D_{0,i}\tau)] - E_{0,i} \ln[\cosh(F_{0,i}\tau)] \right. \\ & \left. + G_{0,i} \ln[\sinh(H_{0,i}\tau)] - I_{0,i} \ln[\cosh(J_{0,i}\tau)] + \ln x_i \right\} \end{aligned} \quad (2.89)$$

dónde:

$$(A_{0,1})_i = -\frac{(s_{0,g})_i}{R} + B_{0,i} - 1 \quad (2.90)$$

$$(A_{0,2})_i = \frac{(h_{0,g})_i}{R} T_r \quad (2.91)$$

La energía libre de Helmholtz residual reducida α^r de la EoS AGA8-DC92 viene dada por:

$$\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \delta \frac{B}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} C_n \tau^{u_n} + \sum_{n=13}^{58} C_n \tau^{u_n} \delta^{b_n} \exp(-c_n \delta^{k_n}) \quad (2.92)$$

donde b_n , c_n , k_n y u_n son coeficientes de regresión, $B(\tau, \bar{x})$ es el segundo coeficiente del virial de la mezcla, $C_n(\bar{x})$ es sólo una función de la composición y $K(\bar{x})$ es el parámetro de tamaño.

La EoS AGA se limita a los rangos de temperatura, presión y composición indicados anteriormente para mezclas similares al gas natural y a la restricción de que el valor estimado del factor de compresibilidad debe ser superior a 0.5 para cualquier conjunto de condiciones. La tabla 2.13 muestra la incertidumbre declarada por el modelo para el factor de compresibilidad, la velocidad del sonido y la entalpía. Para otras propiedades, los escasos datos disponibles de buena calidad complican la evaluación de la incertidumbre. Sin embargo, para mezclas a presiones inferiores a 1 MPa se espera que domine la parte ideal de la energía libre de Helmholtz y que pueda conseguirse una incertidumbre inferior al 0.1 % en la estimación de la densidad, el factor de compresibilidad, la velocidad del sonido, la capacidad calorífica isocórica e isobárica, el exponente isotrópico y el coeficiente de Joule-Thompson.

Tabla 2.13. Incertidumbres expandidas ($k = 2$) de la EoS AGA8-DC92 con respecto al factor de compresibilidad Z , la velocidad del sonido w y la entalpía H .

	$U(Z) /$ %		$U(w) /$ %		$U(H) /$ kJ/kg
Metano puro					
$p \leq 10$ MPa	0.04	$p \leq 10$ MPa	0.05	$T = (290 \text{ a } 330) \text{ K}$	1
$p > 10$ MPa	0.08	$p > 10$ MPa	0.20	$T > 330$ o $T < 290$ y $p < 15$ MPa	2
				$T < 290 \text{ K}$ y $p > 15$ MPa	3
Gas natural de calidad para gasoductos					
$T = (270 \text{ a } 310) \text{ K}$ o $T >$ 310 K y $p < 10$ MPa	0.1	$p \leq 5$ MPa	0.2	$T > 290 \text{ K}$ o $T <$ 290 K y $p < 10$ MPa	2
$T > 310 \text{ K}$ y $p > 10$ MPa o $T < 270 \text{ K}$ y $p < 15$ MPa	0.2	$T > 300 \text{ K}$ o $T < 300 \text{ K}$ y $p < 20$ MPa	0.8	$T < 290 \text{ K}$ y $p > 10$ MPa	3
$T < 270 \text{ K}$ y $p > 15$ MPa	0.4	$T < 300 \text{ K}$ y $p > 20$ MPa	2.0		

GERG-2008

La energía libre de Helmholtz reducida α de una mezcla se expresa como la suma de una parte que describe el comportamiento de gas ideal α^0 y una parte que describe el comportamiento de gas real o residual α^r por el modelo GERG como:

$$\alpha(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha^0(\rho, T, \bar{x}) + \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (2.93)$$

con las funciones reductoras:

$$\frac{1}{\rho_r(\bar{x})} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^2 x_i + x_j} \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3 \quad (2.94)$$

$$T_r(\bar{x}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} (T_{c,i} T_{c,j})^{1/2} \quad (2.95)$$

y la parte residual se define como:

$$\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha_0^r(\delta, \tau, \bar{x}) + \Delta \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (2.96)$$

donde $\rho_{c,i}$ y $T_{c,i}$ son los parámetros críticos de los componentes puros. Las funciones reductoras se basan en reglas de mezcla cuadráticas y $\beta_{v,ij}$, $\beta_{T,ij}$, $\gamma_{v,ij}$ y $\gamma_{T,ij}$ son parámetros que se ajustan a los datos binarios con las condiciones de que $\beta_{ij} = 1/\beta_{ji}$ y $\gamma_{ij} = \gamma_{ji}$. Cuando los datos son escasos o inexistentes, estos cuatro parámetros de interacción binaria se fijan a la unidad, lo que da como resultado las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot. Además, para ciertas mezclas de hidrocarburos pesados (C_{4+}) con otro hidrocarburo, monóxido de carbono o hidrógeno, los dos parámetros $\beta_{v,ij}$ y $\beta_{T,ij}$ se ajustan a la unidad y se utilizan reglas de mezcla lineales sin parámetros de ajuste mediante sustitución siguiente:

$$\gamma_{v,ij} = 4 \left(\frac{1}{\rho_{c,i}} + \frac{1}{\rho_{c,j}} \right) / \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3 \quad (2.97)$$

$$\gamma_{T,ij} = \frac{1}{2} (T_{c,i} + T_{c,j}) / (T_{c,i} T_{c,j})^{1/2} \quad (2.98)$$

La energía libre reducida de Helmholtz del del gas ideal α^0 es:

$$\alpha^0(\rho, T, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i [\alpha_{0i}^0 + \ln x_i] \quad (2.99)$$

con:

$$\begin{aligned}
\alpha_{0i}^0 &= \ln\left(\frac{\rho}{\rho_{c,i}}\right) + n_{0i,1}^0 + n_{0i,2}^0 \frac{T_{c,i}}{T} + n_{0i,3}^0 \ln\left(\frac{T_{c,i}}{T}\right) \\
&+ \sum_{k=4,6} n_{0i,k}^0 \ln\left\{\sinh\left(\mathcal{G}_{0i,k}^0 \frac{T_{c,i}}{T}\right)\right\} \\
&- \sum_{k=5,7} n_{0i,k}^0 \ln\left\{\cosh\left(\mathcal{G}_{0i,k}^0 \frac{T_{c,i}}{T}\right)\right\}
\end{aligned} \tag{2.100}$$

donde el término $\sum x_i \ln x_i$ es la contribución de la entropía de mezcla y $n_{0i,k}^0$ y $\mathcal{G}_{0i,k}^0$ son coeficientes ajustados a los datos de sustancia pura de gas ideal. Esta ecuación es la misma que (2.89) pero con la diferencia que resulta del cambio de definición de las funciones reductoras.

La contribución de la parte residual de la ecuación de estado de sustancia pura a la energía libre de Helmholtz reducida residual α^r_0 es:

$$\alpha^r_0(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i \alpha^r_{0i}(\delta, \tau) \tag{2.101}$$

con:

$$\alpha^r_{0i}(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{Pol,i}} n_{0i,k} \delta^{d_{0i,k}} \tau^{t_{0i,k}} + \sum_{k=K_{Pol,i}+1}^{K_{Pol,i}+K_{Exp,i}} n_{0i,k} \delta^{d_{0i,k}} \tau^{t_{0i,k}} e^{-\delta^{c_{0i,k}}} \tag{2.102}$$

donde los coeficientes $n_{0i,k}$ y los exponentes $c_{0i,k}$, $d_{0i,k}$ y $t_{0i,k}$ son parámetros ajustados a los datos de los componentes puros.

Además de ajustar las funciones reductoras a los datos experimentales, para aumentar la precisión del modelo de mezcla, la EoS GERG incluye una función de discrepancia que contribuye a la parte residual de α como la suma doble:

$$\Delta \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \Delta \alpha^r_{ij}(\delta, \tau, \bar{x}) \tag{2.103}$$

con:

$$\Delta \alpha^r_{ij}(\delta, \tau, \bar{x}) = x_i x_j F_{ij} \alpha^r_{ij}(\delta, \tau) \tag{2.104}$$

donde:

$$\begin{aligned}
\alpha^r_{ij}(\delta, \tau) &= \sum_{k=1}^{K_{Pol,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} \\
&+ \sum_{k=K_{Pol,ij}+1}^{K_{Pol,ij}+K_{Exp,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} e^{\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta - \gamma_{ij,k})}
\end{aligned} \tag{2.105}$$

En el caso de mezclas binarias de CH₄ con N₂, CO₂, C₂H₆, C₃H₈ o H₂, y mezclas binarias de N₂ con CO₂ o C₂H₆, el factor F_{ij} es igual a 1 y los coeficientes y exponentes de (2.105) son específicos para cada mezcla (funciones binarias específicas de discrepancia). Para el caso de mezclas binarias de CH₄ con n-C₄H₈ o iso-C₄H₈, mezclas binarias de C₂H₆ con C₃H₈, n-C₄H₈ o iso-C₄H₈, mezclas binarias de C₃H₈ con n-C₄H₈ o iso-C₄H₈ y mezclas binarias de n-C₄H₈ con iso-C₄H₈, el factor F_{ij} se ajusta a cada mezcla binaria pero los coeficientes y exponentes de (2.105) son los mismos para todo el grupo (función de discrepancia generalizada). Hay una excepción, la mezcla de CH₄ con n-C₄H₈, para la cual $F_{ij} = 1$ en lugar de ser ajustado, pero manteniendo los parámetros del grupo generalizado. Para el resto de las mezclas binarias, se considera que los datos disponibles no son suficientemente precisos y/o extensos y $F_{ij} = 0$ (sin función de discrepancia). Aunque de menor relevancia que las funciones reductoras, las funciones de discrepancia son necesarias para cumplir con las altas exigencias de precisión de algunas aplicaciones cuando se trata de la descripción de las propiedades termodinámicas de mezclas similares al gas natural.

La Tabla 2.14 muestra las ecuaciones de estado de fluido puro en la versión que se considera como el estado del arte, así como la forma menos compleja utilizada en el modelo GERG 2008, junto con el rango de aplicación cubierto por cada una de ellas. En esta tesis, la EoS GERG se ha utilizado siempre con la configuración por defecto del correspondiente software de cálculo de propiedades termodinámicas, ya sea RefProp o CoolProp, ambos programas aplican el estándar actual (estado del arte) de ecuaciones de estado de fluidos puros en el modelo de mezcla con precisiones ligeramente superiores a las especificadas por el desarrollo original del modelo GERG.

Tabla 2.14. Ecuaciones de estado de fluido puro para los 21 componentes considerados en el modelo de mezcla en su forma estándar (estado del arte) y en la forma utilizada por la EoS GERG-2008. En cursiva se indican los componentes de las mezclas medidas en esta tesis.

Componente	Referencia	Rango de validez			Referencia	Rango de validez		
	Estado del arte	p_{\max} / MPa	T / K	Términos	Modelo GERG	p_{\max} / MPa	T / K	Términos
<i>Metano</i>	Setzmann & Wagner [113]	1000	90 - 625	40	Klimeck [114]	300	90 - 623	24
<i>Nitrógeno</i>	Span et al [115]	2200	63 - 2000	36	Klimeck [114]	300	63 - 700	24
<i>Dióxido de carbono</i>	Span & Wagner [116]	800	90 - 2000	42	Klimeck [114]	300	90 - 900	22
Etano	Buecker & Wagner [117]	900	90 - 675	44	Klimeck [114]	300	90 - 623	24
Propano	Lemmon et al [118]	1000	85 - 650	18	Span & Wagner [119]	100	85 - 623	12
n-Butano	Buecker & Wagner [120]	200	134 - 575	25	Span & Wagner [119]	70	134 - 693	12
Isobutano	Buecker & Wagner [120]	35	113 - 575	25	Span & Wagner [119]	35	113 - 573	12
<i>n-Pentano</i>	Span & Wagner [119]	100	143 - 600	12	Span & Wagner [119]	70	143 - 573	12
<i>Isopentano</i>	Lemmon & Span [121]	1000	112 - 500	12	Lemmon & Span [121] ^(*)	35	112 - 500	12
<i>n-Hexano</i>	Span & Wagner [119]	100	177 - 600	12	Span & Wagner [119]	100	177 - 548	12
n-Heptano	Span & Wagner [119]	100	182 - 600	12	Span & Wagner [119]	100	182 - 523	12
n-Octano	Span & Wagner [119]	100	216 - 600	12	Span & Wagner [119]	100	216 - 548	12
n-Nonano	Lemmon & Span [121]	800	219 - 600	12	Lemmon & Span [121]	800	219 - 600	12

Componente	Referencia	Rango de validez	Referencia	Términos	Referencia	Rango de validez	Referencia	Términos
	Estado del arte	p_{\max} / MPa	Estado del arte		Modelo GERG	p_{\max} / MPa	Modelo GERG	
n-Decano	Lemmon & Span [121]	800	243 - 675	12	Lemmon & Span [121]	800	243 - 675	12
Hidrógeno (normal)	Leachman et al [122]	2000	14 - 1000	71	Kunz et al [5]	300	14 - 700	14
Oxígeno	Schmidt & Wagner [123]	82	54 - 2000	32	Span & Wagner [119]	100	54 - 500	12
Monóxido de carbono	Lemmon & Span [121]	100	68 - 500	12	Lemmon & Span [121] (*)	100	68 - 400	12
Agua	Wagner & Pruss [124]	1000	273 - 2000	56	Kunz et al [5]	100	273 - 1273	16
Sulfuro de hidrógeno	Lemmon & Span [121]	170	187 - 760	12	Lemmon & Span [121]	170	187 - 760	12
Helio-4	Ortiz-Vega et al [125]	1000	2.2 - 2000	114	Kunz et al [5]	100	2.2 - 573	12
Argón	Tegeler et al [94]	1000	83 - 2000	41	Span & Wagner [119]	100	83 - 520	12

(*) Sustituido en la revisión 2008 de la EoS GERG por versiones publicadas más recientes.

En la Tabla 2.15 se muestran los datos binarios volumétricos y calóricos seleccionados para el desarrollo del modelo de mezcla, que son más de 39 000 puntos para 98 de las 153 mezclas binarias compuestas por los 18 componentes considerados en la versión 2004 de la EoS GERG. Casi la mitad de los datos disponibles corresponden sólo a las 15 mezclas con funciones binarias específicas o generalizadas desarrolladas. Alrededor del 70 % de los datos corresponden a la relación (p, ρ, T) , casi el 20 % son puntos de equilibrio vapor-líquido (presiones de vapor y composición de las fases líquida y gaseosa) y el 10 % restante son propiedades caloríficas (capacidades caloríficas, velocidad del sonido, entalpías,...). El trabajo de la versión 2008 de la EoS GERG amplía el banco de datos con más de 13 000 datos experimentales, que cubren 37 de las 57 mezclas binarias adicionales que surgen de la adición de n-nonano, n-decano y sulfuro de hidrógeno a los 18 componentes originales de la EoS

GERG-2004. Para este caso, el 76 % de los datos describen la relación (p,ρ,T) , el 23 % el equilibrio vapor-líquido y sólo un 1 % la velocidad del sonido. Además, los nuevos datos incorporados son de menor precisión y no cubren un rango de presión, temperatura y composición suficientemente amplio, con escasas medidas de mezclas con n-nonano. Obsérvese que los datos que aquí se presentan son sólo los utilizados para el procedimiento de ajuste de la EoS, se han utilizado más medidas para la comparación y evaluación de la incertidumbre del modelo, incluyendo también mezclas multicomponentes. Las incertidumbres experimentales de cada dato se utilizan para reducir la suma de los cuadrados de los residuos antes de minimizarla para determinar los parámetros de regresión del modelo. Además, para aumentar el control sobre el conjunto de datos, se aplica un factor de ponderación f para reducir o aumentar la influencia de algunos puntos experimentales. Sin embargo, los valores o criterios para seleccionar los factores de ponderación no se describen explícitamente.

Tabla 2.15. Resumen de los datos binarios experimentales utilizados para el desarrollo de la EoS GERG-2004.

Propiedad	Número de datos utilizados	Rango cubierto			Incertidumbre relativa / %.
		p / MPa	T / K	Composición x	
Datos (p,ρ,T)	30252	0 - 1027	67 - 800	0.00 - 1.00	0.03 - 0.1
Capacidad calorífica isocórica	625	67 - 902 ^(*)	101 - 345	0.01 - 0.84	1 - 2
Capacidad calorífica isobárica	490	0 - 52.9	100 - 424	0.09 - 0.93	1 - 2
Velocidad del sonido (gas)	1805	0 - 1971	157 - 450	0.01 - 0.96	0.02 - 0.1
Diferencias de entalpía (gas)	198	0 - 18.4	107 - 525	0.05 - 0.90	0.2 - 0.5
Exceso de entalpía molar	20	0.8 - 15	221 - 373	0.01 - 0.98	
Densidad del líquido saturado	119	0.03 - 22.1	95 - 394	0.00 - 1.00	0.1 - 0.3
Datos VLE	6350	0 - 422	16 - 700	0.00 - 1.00	1 - 3
Datos binarios adicionales de la EoS GERG-2008	13239	0 - 140	182 - 613	0.00 - 1.00	

^(*) El rango cubierto se expresa en densidad / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ en lugar de presión.

La EoS GERG se limita a los rangos de temperatura, presión y composición indicados anteriormente para mezclas similares al gas natural. Las tablas 2.16a y 2.16b muestran la incertidumbre declarada por el modelo para las propiedades volumétricas (densidad) y caloríficas (velocidad del sonido) de los gases puros, binarios y multicomponentes en diferentes condiciones. Para las propiedades no especificadas en las tablas 2.16a y 2.16b, no se pueden dar estimaciones de la incertidumbre debido a la escasez de datos. Pero propiedades similares tienen incertidumbres similares como, por ejemplo, las energías y las entropías tienen incertidumbres similares a las de la entalpía y las incertidumbres en el coeficiente de Joule-Thomson son como las de la capacidad calorífica.

Finalmente, los resultados de esta tesis se resumen para su comparación con otras investigaciones mediante los parámetros estadísticos de las desviaciones relativas de los datos experimentales con respecto a la velocidad del sonido evaluada a partir de la EoS de referencia:

$$AAD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{w_{i,\text{exp}} - w_{i,\text{EoS}}}{w_{i,\text{EoS}}} \cdot 10^6 \right| \quad (2.106)$$

$$Bias = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{w_{i,\text{exp}} - w_{i,\text{EoS}}}{w_{i,\text{EoS}}} \cdot 10^6 \right) \quad (2.107)$$

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{w_{i,\text{exp}} - w_{i,\text{EoS}}}{w_{i,\text{EoS}}} \cdot 10^6 \right)^2} \quad (2.108)$$

$$MaxD = \text{desviación relativa absoluta máxima} \quad (2.109)$$

donde *AAD* es la desviación media absoluta, *Bias* es la desviación media y *RMS* es el valor cuadrático medio del conjunto de *n* datos. El subíndice "EoS" indica la correspondiente ecuación de estado "GERG" o "AGA". Cuanto más bajos sean estos parámetros, mejor será el acuerdo con el modelo.

Tabla 2.16a. Incertidumbres expandidas ($k = 2$) de la EoS GERG-2008 respecto a diferentes propiedades termodinámicas en diferentes condiciones.

Magnitud	p / MPa	T / K	Incertidumbre / %.
Componentes principales: CH ₄ , N ₂ , CO ₂ y C ₂ H ₆			
Densidad (gas)	≤ 30	≤ 450	0.03 - 0.05
	> 30	≤ 450	0.1 - 0.5
Velocidad del sonido (gas)	≤ 30	≤ 450	0.03 - 0.05
	> 30	≤ 450	0.5
Densidad (líquida)	≤ 30		0.05 - 0.1
	> 30		0.5
Velocidad del sonido (líquido)	≤ 30		0.5 - 1.5
	> 30		1.5
Densidad del líquido saturado			0.05
Densidad de vapor saturado			0.05
Componentes secundarios: C ₃ H ₈ , n-C ₄ H ₁₀ , iso-C ₄ H ₁₀ , n-C ₅ H ₁₂ , iso-C ₅ H ₁₂ , n-C ₆ H ₁₄ , n-C ₇ H ₁₆ , n-C ₈ H ₁₈ , n-C ₉ H ₂₀ , n-C ₁₀ H ₂₂ , H ₂ S, O ₂ y Ar			
Densidad	≤ 30		0.2
	> 30		0.5
Velocidad del sonido	≤ 30		1 - 2
	> 30		2
Capacidad calorífica isobárica	≤ 30	Véase el rango de validez de la tabla 2.14.	1 - 2
	> 30		2
Presión de vapor	≤ 30		0.2
Densidad del líquido saturado	≤ 30		0.2
Densidad de vapor saturado	≤ 30		0.4
Componentes secundarios: H ₂ , CO, He y H ₂ O			
Densidad	≤ 30	Véase el rango de validez de la tabla 2.14.	0.2
	> 30		0.5

Tabla 2.16b. Incertidumbres expandidas ($k = 2$) de la EoS GERG-2008 respecto a diferentes propiedades termodinámicas en diferentes condiciones.

Magnitud	p / MPa	T / K		Incertidumbre / %.	
Mezclas binarias - Funciones binarias específicas (BS), generalizadas (G), no (No) de discrepancia					
	0 - 30	$1.2 \leq T/T_r \leq 1.4$	BS	0.1	
	0 - 30	$1.2 \leq T/T_r \leq 1.4$	G	0.1 - 0.2	
Densidad (gas)	0 - 30	$1.2 \leq T/T_r \leq 1.4$	No	0.5 - 1	
	0 - 30	$1.4 \leq T/T_r \leq 2.2$	BS	0.1	
	0 - 30	$1.4 \leq T/T_r \leq 2.2$	G	0.1	
	0 - 30	$1.4 \leq T/T_r \leq 2.2$	No	0.3 - 0.5	
	0 - 20	$1.2 \leq T/T_r \leq 1.4$	BS	0.1	
	0 - 20	$1.2 \leq T/T_r \leq 1.4$	G	0.5	
Velocidad del sonido (gas)	0 - 20	$1.2 \leq T/T_r \leq 1.4$	No	1	
	0 - 20	$1.4 \leq T/T_r \leq 2.2$	BS	0.1	
	0 - 20	$1.4 \leq T/T_r \leq 2.2$	G	0.3	
	0 - 20	$1.4 \leq T/T_r \leq 2.2$	No	0.5	
			100 - 140	BS	0.1 - 0.2
			100 - 140	G	0.2 - 0.5
Densidad del líquido saturado		100 - 140	No	0.5 - 1	
	0 - 40	$T/T_r \leq 0.7$	BS	0.1 - 0.3	
	0 - 40	$T/T_r \leq 0.7$	G	0.2 - 0.5	
Densidad (líquida)	0 - 40	$T/T_r \leq 0.7$	No	0.5 - 1	
	Gas natural de calidad de gasoducto en el rango normal				
Densidad (gas)	≤ 35	250 - 450		0.1	
Densidad (líquida)	≤ 40	100 - 140		0.1 - 0.5	
Densidad del líquido saturado		100 - 140		0.1 - 0.3	
Velocidad del sonido (gas)	≤ 12	250 - 270		0.1	
	≤ 20	270 - 450		0.1	
	12 - 20	250 - 270		0.2 - 0.3	
	20 - 30	250 - 450		0.2 - 0.3	
	Diferencias de entalpía (gas)	≤ 20	250 - 350		0.2 - 0.5
Diferencias de entalpía (líquida)				0.5 - 1	
Capacidades caloríficas isobáricas e isocóricas (gas y líquido)				1 - 2	

Magnitud	p / MPa	T / K		Incertidumbre / %.
Gas natural de calidad intermedia en el rango normal				
Densidad (gas)	≤ 30	280 - 350	$M \leq 26$	≤ 0.1
	≤ 30	280 - 350	$M > 26$	$\leq (0.1 - 0.3)$
Mezclas similares al gas natural en todo el rango de aplicación				
Densidad (gas)	0 - 70	60 - 700		0.2 - 0.5

CAPÍTULO 3

Caracterización termodinámica de mezclas binarias (CH₄ + He) por velocidad del sonido

3.1. INTERÉS DE ESTAS MEZCLAS	100
3.2. COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS.....	103
3.3. RESULTADOS.....	104
3.4. TABLA DE INCERTIDUMBRES	115
3.5. DISCUSIÓN	117

3.1. INTERÉS DE ESTAS MEZCLAS

El helio está recibiendo mucha atención en la actualidad. Este gas noble es muy utilizado en aplicaciones médicas, científicas, aeroespaciales y electrónicas, por lo que se espera que su demanda impulse la oferta en los próximos años, con grandes incrementos en los precios [126] como se muestra en el gráfico 3.1 para los Estados Unidos, pero puede extrapolarse al resto de países. Existe en dos isótopos naturales, He-3 y He-4, pero como la concentración de He-3 es muy pequeña, desde (10^{-8} hasta 10^{-5}) %, este trabajo siempre supone que todo el gas helio estudiado está formado por He-4. El átomo de helio tiene el volumen más pequeño, la segunda masa más ligera y es químicamente inerte (de interés para su uso en aplicaciones de sustentación). No se congela a una temperatura cercana al cero kelvin, y se licua a 4.2 K bajo presión atmosférica, el punto de ebullición más bajo de todos los gases (de interés para las aplicaciones de refrigeración criogénica como, por ejemplo, la investigación criogénica, la refrigeración de los superimanes de los aceleradores de investigación, la refrigeración de los dispositivos de imágenes por resonancia magnética...). Además, su conductividad térmica es seis veces mayor que la de los otros gases y el helio se difunde muy fácilmente a través de materiales sólidos (de interés para la industria electrónica como, por ejemplo, para la producción de fibra de vidrio). Y también, es el único gas que puede purgar y presurizar los tanques (sistema de propulsión) de los cohetes utilizados en la industria aeroespacial y militar. Adicionalmente, el helio es de interés científico por su estado superfluido de alta conductividad térmica sin viscosidad cuando está por debajo de 2.2 K (la temperatura de *transición- λ*) [127] y por ser un estándar para el desarrollo de la escala internacional de temperatura ITS-90 en varios rangos [80], [81].

Este recurso finito se obtiene de yacimientos de gas natural, pero sólo cuando la concentración es superior al 0.2 %, la recuperación del gas natural mediante métodos criogénicos y de destilación o plantas de licuefacción es económicamente viable, aunque los yacimientos de gas natural que contienen helio pueden tener concentraciones de hasta un 7 % o más [128]. El helio está formado por las *partículas α* emitidas por la desintegración radiactiva del uranio y el torio en las rocas granitoides de la corteza terrestre, que se combinan con los electrones en su trayectoria ascendente y normalmente escapan a la atmósfera y luego al espacio exterior, ya que el helio no queda atrapado gravitatoriamente (su concentración en la atmósfera terrestre es sólo de 0.0005 %). Sin embargo, bajo las condiciones de un basamento granitoide rico en uranio y torio, que esté fracturado para proporcionar vías de escape para el helio y la existencia de rocas sedimentarias porosas sobre él, cubiertas por un sello impermeable de halita o anhidrita, el gas de helio puede acumularse. Por lo tanto, no todos los depósitos de gas natural contienen helio, sólo aquellos que cumplen con los requisitos de una barrera de halita o anhidrita.

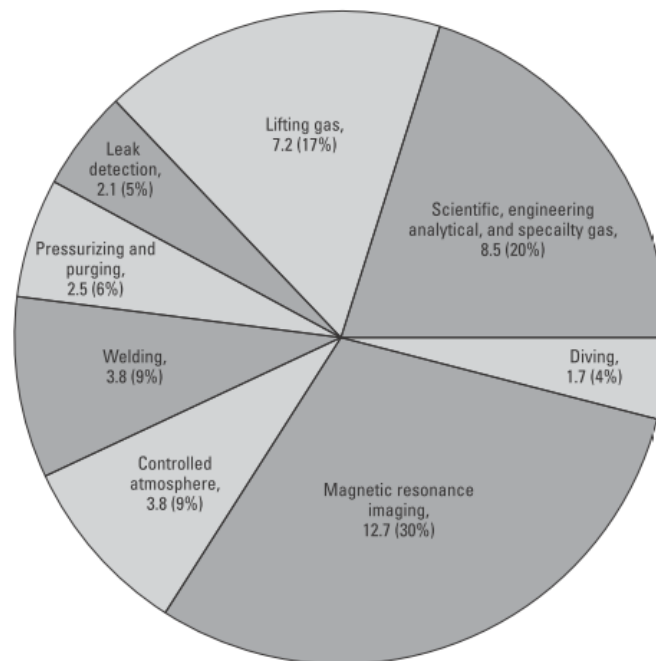
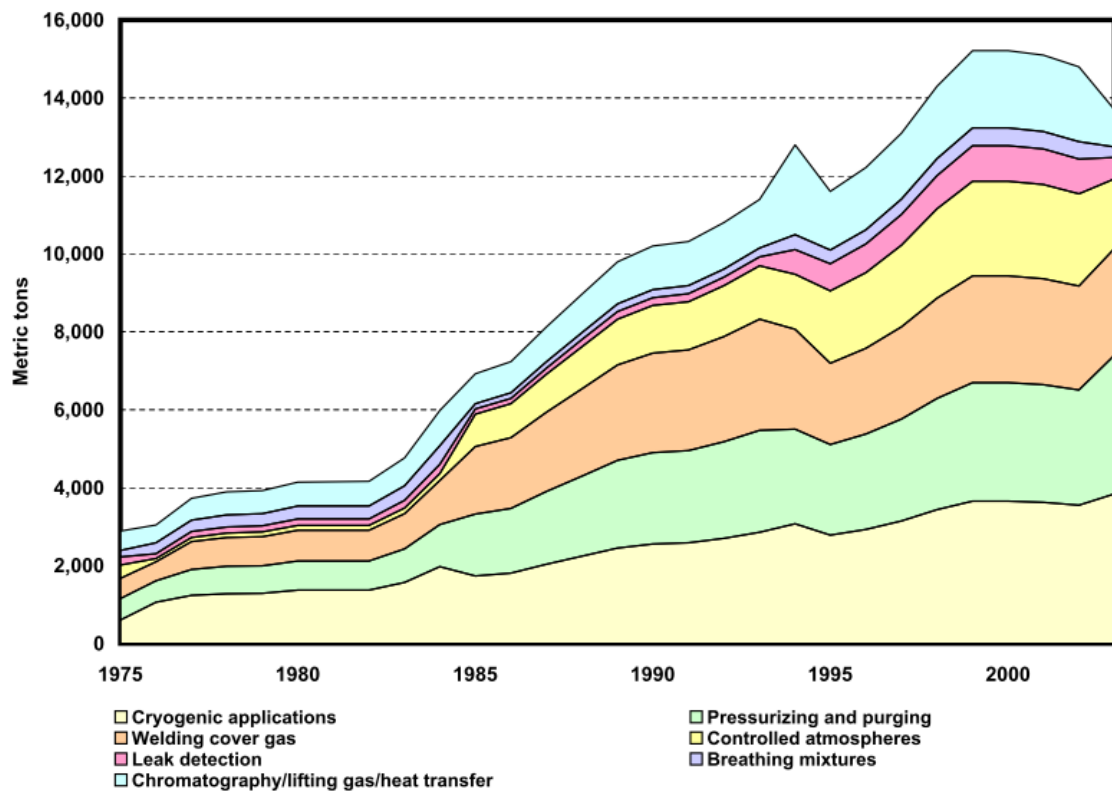


Figura 3.1. Usos del helio [6]. Figura superior: consumo aparente en función del tiempo en Estados Unidos desde 1975 hasta 2005 en toneladas métricas. Figura inferior: consumo estimado de helio en los Estados Unidos en 2015 por aplicación en millones de metros cúbicos.

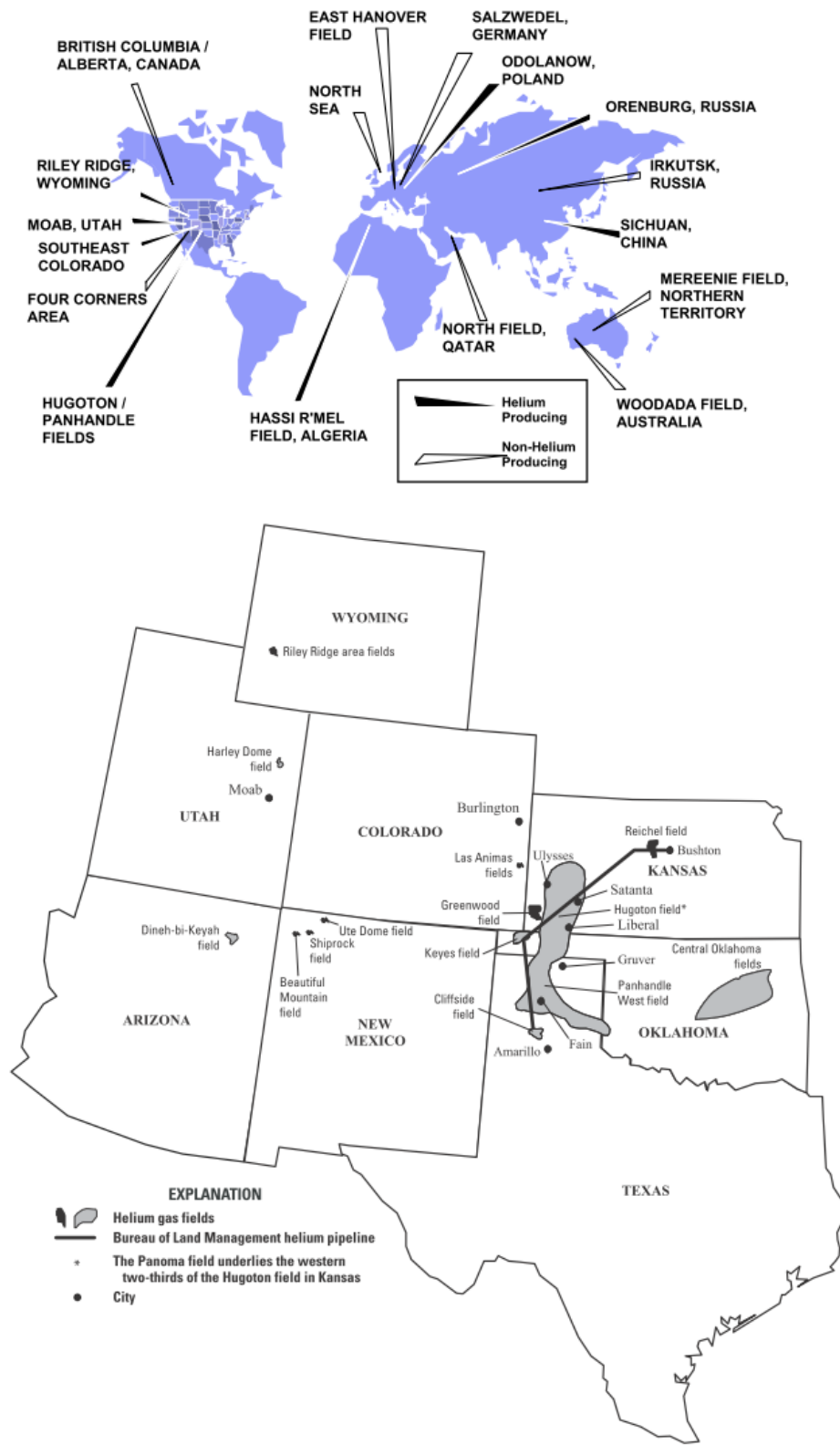


Figura 3.2. Reservorios de gas natural portadores de helio. Figura superior: en todo el mundo (estimaciones a 2006). Figura inferior: Estados Unidos (estimaciones a 2016).

Los recursos de helio en 2006 se estimaron en 20 600 millones de metros cúbicos en los Estados Unidos (incluyendo el helio de los depósitos de gas natural y las reservas de helio), 10 100 millones de metros cúbicos en Qatar, 8 200 millones de metros cúbicos en Argelia, 6 800 millones de metros cúbicos en Rusia, 2 000 millones de metros cúbicos en Canadá y 1 100 millones en China. [126] como se muestra en la figura 3.2. Según la producción de helio en 2016, el 57 % es obtenido por los Estados Unidos, el 28 % por Qatar, el 9 % por Argelia, el 3 % por Australia, el 2 % por Rusia y el 1 % por Polonia [6].

Por lo tanto, son necesarios modelos termodinámicos precisos de mezclas de los principales componentes del gas natural con helio para el diseño de los procesos de recuperación del helio y de las etapas de transporte, almacenamiento y licuefacción de este. Por ello, este capítulo se centra en el estudio de mezclas metano + helio.

3.2. COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS

La tabla 3.1 muestra la composición y su incertidumbre para las dos mezclas binarias (CH₄ + He) estudiadas en esta tesis, con fracciones molares nominales de (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (0.90 CH₄ + 0.10 He), respectivamente. Los puntos críticos teóricos calculados a partir de NIST RefProp 9.1 [83] son: $T_c = 194.24$ K, $p_c = 6.4381$ MPa y $\rho_c = 160.19$ kg·m⁻³ para la mezcla binaria (0.95 CH₄ + 0.05 He) y $T_c = 196,25$ K, $p_c = 8.2372$ MPa y $\rho_c = 163.12$ kg·m⁻³ para la mezcla binaria (0.90 CH₄ + 0.10 He).

Tabla 3.1. Composición molar e incertidumbre expandida ($k = 2$) de las mezclas binarias (CH₄ + He) estudiadas en esta tesis.

Composición	(0.95 CH ₄ + 0.05 He) BAM n°: 8036-150126		(0.90 CH ₄ + 0.10 He) BAM n°:8069-150127	
	$x_i \cdot 10^2$ / mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2$ / mol/mol	$x_i \cdot 10^2$ / mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2$ / mol/mol
Metano	95.0015	0.0092	89.9933	0.0083
Helio-4	4.9985	0.0014	10.0067	0.0017

3.3. RESULTADOS

Los datos experimentales de la velocidad del sonido $w(p,T)$ a partir de las frecuencias de resonancia corregidas por el modelo acústico descrito en la sección 2.4 para las dos mezclas binarias (CH₄ + He) se representan en la figura 3.3 y se enumeran en las tablas 3.2 y 3.3, junto con las estimaciones de la velocidad del sonido de las EoS de referencia AGA8-DC92 y GERG-2008 y las desviaciones relativas de los datos experimentales con respecto a los modelos de referencia a las temperaturas $T = (273.16, 300, 325, 350 \text{ y } 375) \text{ K}$ y presiones $p = (0.5 \text{ a } 20) \text{ MPa}$. Los valores de la ecuación de estado AGA8-DC92 han sido calculados usando el software NIST RefProp 9.1 [83] y los de la ecuación de estado GERG-2008 utilizando el software CoolProp [86].

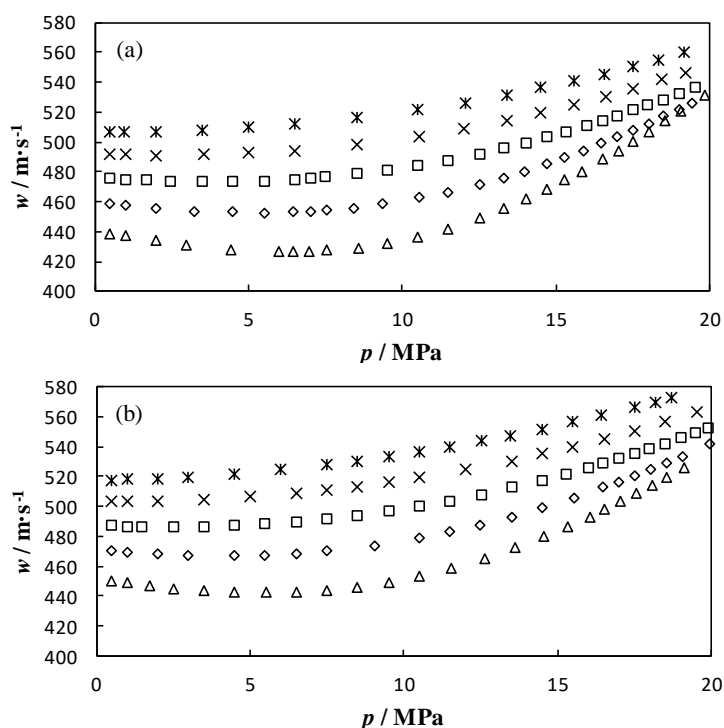


Figura 3.3. Velocidad del sonido $w(p,T)$ en función de la presión para mezclas binarias (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) a temperaturas: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.

Tabla 3.2. Velocidades del sonido experimentales con sus correspondientes incertidumbres expandidas ($k = 2$) y comparación con la EoS AGA8-DC92 EoS y GERG-2008 para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) con la composición especificada en la tabla 3.1.

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 273.16 \text{ K}$					
0.49533	438.872	439.010	438.974	-0.031	-0.023
1.01024	437.114	437.130	437.061	-0.004	0.012
2.01057	433.899	433.810	433.635	0.021	0.061
2.98884	431.215	431.020	430.714	0.045	0.116
4.42328	428.279	427.940	427.378	0.079	0.211
5.98410	426.789	426.290	425.378	0.117	0.332
6.47585	426.753	426.210	425.175	0.127	0.371
6.97239	426.958	426.360	425.205	0.140	0.412
7.52433	427.475	426.820	425.536	0.153	0.456
8.58946	429.444	428.660	427.135	0.183	0.541
9.52381	432.263	431.390	429.668	0.202	0.604
10.52348	436.501	435.550	433.635	0.218	0.661
11.50605	441.941	440.940	438.865	0.227	0.701
12.53237	449.010	447.960	445.773	0.234	0.726
13.31689	455.316	454.280	452.049	0.228	0.723
14.04039	461.811	460.800	458.579	0.219	0.705
14.72231	468.484	467.520	465.352	0.206	0.673
15.29918	474.531	473.610	471.518	0.194	0.639
15.85321	480.648	479.780	477.784	0.181	0.599
16.51590	488.342	487.550	485.679	0.162	0.548
17.03223	494.578	493.850	492.099	0.147	0.504
17.53263	500.832	500.160	498.519	0.134	0.464
18.00923	506.918	506.320	504.794	0.118	0.421
18.55186	514.011	513.510	512.105	0.098	0.372
19.08831	521.156	520.770	519.485	0.074	0.322
19.87071	531.762	531.590	530.473	0.032	0.243
$T = 300.00 \text{ K}$					
0.48364	458.745	459.060	459.029	-0.069	-0.062
0.98569	457.694	457.930	457.856	-0.052	-0.035
1.99598	455.802	455.940	455.772	-0.030	0.007
3.21273	454.098	454.120	453.811	-0.005	0.063

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 300 \text{ K}$					
4.47517	453.091	453.010	452.502	0.018	0.130
5.51326	452.955	452.750	452.061	0.045	0.198
6.46078	453.379	453.090	452.221	0.064	0.256
7.01185	453.899	453.560	452.583	0.075	0.291
7.54296	454.596	454.210	453.130	0.085	0.323
8.43077	456.229	455.750	454.503	0.105	0.380
9.34419	458.509	457.950	456.543	0.122	0.431
10.53354	462.721	461.820	460.202	0.195	0.547
11.49983	466.769	465.810	464.035	0.206	0.589
12.50669	471.789	470.790	468.862	0.212	0.624
13.30529	476.352	475.330	473.294	0.215	0.646
13.99831	480.716	479.700	477.567	0.212	0.659
14.69891	485.507	484.490	482.284	0.210	0.668
15.30186	489.916	488.930	486.654	0.202	0.670
15.90160	494.558	493.600	491.276	0.194	0.668
16.49104	499.360	498.440	496.077	0.185	0.662
17.00462	503.740	502.840	500.459	0.179	0.656
17.52499	508.329	507.480	505.079	0.167	0.644
18.01263	512.777	511.97	509.563	0.158	0.631
18.51484	517.493	516.73	514.330	0.148	0.615
19.01097	522.290	521.56	519.176	0.140	0.600
19.44713	526.603	525.91	523.542	0.132	0.585
$T = 325.00 \text{ K}$					
0.47957	476.043	476.330	476.296	-0.060	-0.053
0.97932	475.453	475.660	475.601	-0.044	-0.031
1.67736	474.762	474.880	474.767	-0.025	-0.001
2.45546	474.189	474.220	474.034	-0.007	0.033
3.48142	473.831	473.720	473.408	0.023	0.089
4.48607	473.854	473.640	473.202	0.045	0.138
5.51015	474.344	474.030	473.440	0.066	0.191
6.49807	475.287	474.880	474.132	0.086	0.244
7.00128	475.958	475.500	474.669	0.096	0.271
7.49852	476.746	476.240	475.328	0.106	0.298
8.51246	478.751	478.150	477.078	0.126	0.351

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 325 \text{ K}$					
9.50390	481.247	480.570	479.338	0.141	0.398
10.50173	484.313	483.560	482.177	0.156	0.443
11.46917	487.817	487.000	485.483	0.168	0.481
12.51699	492.249	491.350	489.680	0.183	0.525
13.29503	495.908	494.980	493.210	0.187	0.547
14.01107	499.577	498.630	496.765	0.190	0.566
14.71621	503.462	502.510	500.550	0.189	0.582
15.30860	506.936	505.980	503.942	0.189	0.594
16.00260	511.232	510.280	508.157	0.187	0.605
16.55219	514.814	513.860	511.675	0.186	0.613
17.00200	517.854	516.910	514.669	0.183	0.619
17.51314	521.429	520.490	518.193	0.180	0.624
17.96077	524.657	523.720	521.383	0.179	0.628
18.52073	528.846	527.900	525.504	0.179	0.636
19.02448	532.708	531.770	529.332	0.176	0.638
19.53617	536.749	535.810	533.332	0.175	0.641
$T = 350.00 \text{ K}$					
0.47677	491.904	492.480	492.458	-0.117	-0.112
0.98581	491.679	492.170	492.118	-0.100	-0.089
1.98848	491.412	491.780	491.669	-0.075	-0.052
3.55771	491.722	491.850	491.592	-0.026	0.026
5.00545	492.679	492.680	492.252	0.000	0.087
6.52087	494.522	494.390	493.759	0.027	0.155
8.53732	498.362	498.080	497.163	0.057	0.241
10.53433	503.830	503.400	502.209	0.085	0.323
12.03182	509.021	508.510	507.125	0.100	0.374
13.41811	514.869	514.090	512.540	0.152	0.454
14.51942	519.931	519.110	517.425	0.158	0.484
15.59913	525.360	524.520	522.702	0.160	0.509
16.62592	530.933	530.090	528.151	0.159	0.527
17.51164	536.049	535.220	533.176	0.155	0.539
18.43731	541.708	540.890	538.736	0.151	0.552
19.23698	546.808	546.030	543.781	0.142	0.557
20.02005	551.995	551.260	548.926	0.133	0.559

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 350 \text{ K}$					
20.96589	558.461	557.840	555.399	0.111	0.551
$T = 375.00 \text{ K}$					
0.50808	506.893	507.720	507.706	-0.163	-0.160
0.97030	506.945	507.690	507.658	-0.147	-0.141
1.99494	507.226	507.830	507.748	-0.119	-0.103
3.48611	508.112	508.570	508.380	-0.090	-0.053
4.99434	509.679	510.000	509.657	-0.063	0.004
6.50740	511.941	512.130	511.623	-0.037	0.062
8.53451	516.241	516.150	515.390	0.018	0.165
10.52641	521.645	521.410	520.409	0.045	0.237
12.04093	526.636	526.300	525.118	0.064	0.289
13.43239	531.867	531.470	530.122	0.075	0.329
14.50969	536.352	535.900	534.433	0.084	0.359
15.60939	541.303	540.810	539.218	0.091	0.387
16.57330	545.933	545.420	543.721	0.094	0.407
17.51813	550.715	550.210	548.405	0.092	0.421
18.32191	555.023	554.490	552.593	0.096	0.440
19.19812	559.901	559.360	557.362	0.097	0.456

(¹) Incertidumbres expandidas ($k = 2$): $U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 200 \text{ Pa}$; $U(T) = 4 \text{ mK}$; $U_r(w) = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabla 3.3. Velocidades experimentales del sonido con sus correspondientes incertidumbres expandidas ($k = 2$) y comparación con AGA8-DC92 EoS y GERG-2008 EoS para (0.90 CH₄ + 0.10 He) mezcla con la composición especificada en la tabla 3.1.

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 273.16 \text{ K}$					
0.49107	449.799	449.824	449.743	-0.006	0.012
0.99340	448.499	448.414	448.234	0.019	0.059
1.70533	446.820	446.598	446.256	0.050	0.126
2.48493	445.245	444.879	444.325	0.082	0.207
3.49042	443.670	443.131	442.250	0.122	0.321
4.49837	442.685	441.980	440.714	0.160	0.447
5.50571	442.375	441.510	439.815	0.196	0.582
6.49302	442.801	441.787	439.648	0.230	0.717
7.50809	444.067	442.909	440.314	0.261	0.852
8.48165	446.196	444.850	441.837	0.303	0.987
9.52113	449.338	447.920	444.496	0.317	1.089
10.52230	453.420	451.897	448.121	0.337	1.182
11.53033	458.538	456.940	452.863	0.350	1.253
12.63771	465.332	463.687	459.359	0.355	1.300
13.63337	472.451	470.812	466.352	0.348	1.308
14.53678	479.702	478.104	473.621	0.334	1.284
15.35091	486.780	485.310	480.891	0.303	1.225
16.04141	493.253	491.859	487.554	0.283	1.169
16.53703	498.116	496.788	492.596	0.267	1.121
17.04809	503.308	502.058	498.003	0.249	1.065
17.54776	508.548	507.380	503.477	0.230	1.007
18.05910	514.054	512.988	509.251	0.208	0.943
18.53662	519.322	518.360	514.786	0.186	0.881
19.11694	525.878	525.050	521.676	0.158	0.805
$T = 300.00 \text{ K}$					
0.48233	469.850	470.254	470.173	-0.086	-0.069
1.00098	469.176	469.430	469.254	-0.054	-0.017
1.98554	468.062	468.151	467.764	-0.019	0.064
2.98462	467.344	467.265	466.621	0.017	0.155
4.48726	467.101	466.799	465.691	0.065	0.303
5.49005	467.577	467.123	465.665	0.097	0.411

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 300 \text{ K}$					
6.49483	468.590	468.001	466.174	0.126	0.518
7.50143	470.201	469.470	467.270	0.156	0.627
9.02642	473.764	472.889	470.139	0.185	0.771
10.50357	478.718	477.639	474.401	0.226	0.910
11.50501	482.859	481.686	478.149	0.244	0.985
12.49205	487.560	486.333	482.525	0.252	1.043
13.50538	493.085	491.777	487.718	0.266	1.100
14.49513	499.048	497.738	493.462	0.263	1.132
15.51452	505.799	504.516	500.053	0.254	1.149
16.48981	512.809	511.577	506.975	0.241	1.151
16.99359	516.634	515.433	510.776	0.233	1.147
17.51091	520.691	519.531	514.832	0.223	1.138
18.01162	524.748	523.627	518.900	0.214	1.127
18.52305	529.002	527.936	523.193	0.202	1.110
19.04285	533.448	532.436	527.691	0.190	1.091
19.95515	541.498	540.610	535.890	0.164	1.046
$T = 325.00 \text{ K}$					
0.47390	486.997	487.870	487.796	-0.179	-0.164
0.97685	486.836	487.483	487.327	-0.133	-0.101
1.47754	486.663	487.183	486.935	-0.107	-0.056
2.48156	486.492	486.847	486.389	-0.073	0.021
3.48642	486.705	486.884	486.182	-0.037	0.108
4.48552	487.280	487.311	486.336	-0.006	0.194
5.48725	488.283	488.151	486.878	0.027	0.289
6.48473	489.677	489.415	487.830	0.054	0.379
7.48333	491.535	491.125	489.221	0.083	0.473
8.49739	493.863	493.332	491.106	0.108	0.561
9.49423	496.639	495.974	493.441	0.134	0.648
10.49266	499.871	499.100	496.271	0.154	0.725
11.47531	503.566	502.648	499.545	0.183	0.805
12.50025	507.854	506.848	503.476	0.198	0.870
13.50338	512.522	511.447	507.827	0.210	0.925
14.49345	517.559	516.452	512.601	0.214	0.967
15.29358	521.983	520.826	516.797	0.222	1.003

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 325 \text{ K}$					
15.99451	526.061	524.892	520.715	0.223	1.027
16.48464	529.048	527.862	523.585	0.225	1.043
16.99220	532.230	531.044	526.668	0.223	1.056
17.52021	535.657	534.466	529.991	0.223	1.069
17.99545	538.814	537.640	533.081	0.218	1.075
18.49030	542.215	541.036	536.395	0.218	1.085
18.99341	545.758	544.582	539.862	0.216	1.092
19.50394	549.411	548.272	543.479	0.208	1.091
19.90577	552.384	551.238	546.393	0.208	1.097
$T = 350.00 \text{ K}$					
0.48940	503.045	504.350	504.286	-0.259	-0.246
0.99000	503.092	504.278	504.142	-0.235	-0.208
1.98152	503.391	504.360	504.058	-0.192	-0.132
3.47680	504.312	505.062	504.454	-0.148	-0.028
4.99327	506.115	506.520	505.545	-0.080	0.113
6.48403	508.509	508.719	507.344	-0.041	0.230
7.48758	510.596	510.640	508.986	-0.009	0.316
8.49370	513.012	512.931	510.995	0.016	0.395
9.50208	515.827	515.599	513.384	0.044	0.476
10.50314	518.950	518.618	516.134	0.064	0.546
11.99627	524.334	523.809	520.944	0.100	0.651
13.49805	530.471	529.855	526.631	0.116	0.729
14.49821	535.040	534.332	530.881	0.133	0.783
15.50500	539.958	539.191	535.521	0.142	0.829
16.49997	545.162	544.332	540.451	0.152	0.872
17.49527	550.647	549.797	545.712	0.155	0.904
18.50851	556.568	555.678	551.392	0.160	0.939
19.50930	562.670	561.784	557.305	0.158	0.963
20.35239	568.049	567.144	562.510	0.160	0.985
$T = 375.00 \text{ K}$					
0.48089	517.606	519.915	519.867	-0.444	-0.435
0.97452	518.004	520.079	519.972	-0.399	-0.378
1.97777	518.720	520.611	520.360	-0.363	-0.315
2.98245	519.779	521.415	520.993	-0.314	-0.233

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 375 \text{ K}$					
4.47476	521.686	523.122	522.401	-0.275	-0.137
5.99390	524.499	525.502	524.436	-0.191	0.012
7.48290	527.662	528.478	527.050	-0.154	0.116
8.48587	530.296	530.846	529.168	-0.104	0.213
9.49486	533.164	533.525	531.596	-0.068	0.295
10.49061	536.220	536.461	534.288	-0.045	0.362
11.48169	539.605	539.671	537.260	-0.012	0.436
12.49983	543.464	543.266	540.619	0.036	0.526
13.46461	547.302	546.946	544.082	0.065	0.592
14.47474	551.755	551.080	547.997	0.122	0.686
15.49262	556.408	555.531	552.234	0.158	0.756
16.43996	560.926	559.923	556.431	0.179	0.808
17.48972	566.340	565.063	561.358	0.226	0.887
18.17166	569.916	568.550	564.709	0.240	0.922
18.70492	572.844	571.355	567.409	0.261	0.958

(*) Incertidumbres expandidas ($k = 2$): $U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 200 \text{ Pa}$; $U(T) = 4 \text{ mK}$; $U_r(w) = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El coeficiente adiabático γ^{pg} , la capacidad térmica isocórica molar C_v^{pg} y la capacidad térmica isobárica molar C_p^{pg} en el límite de presión cero, así como, el segundo coeficiente del virial acústico β_a y el tercer coeficiente del virial acústico γ_a se presentan en la tabla 3.4 con sus correspondientes incertidumbres expandidas ($k = 2$) y en comparación con las EoS AGA8-DC92 y GERG-2008 para las dos mezclas binarias (CH₄ + He) a temperaturas $T = (273.16, 300, 325, 350 \text{ y } 375) \text{ K}$.

Tabla 3.4. Coeficiente adiabático γ^{pg} , capacidad calorífica isocórica C_v^{pg} , capacidad calorífica isobárica C_p^{pg} , segundo coeficiente acústico del virial β_a y tercer coeficiente acústico del virial γ_a derivados de los datos de la velocidad del sonido con su correspondiente incertidumbre expandida ($k = 2$) y comparación con las EoS AGA8 y GERG-2008. El superíndice pg indica propiedad de gas ideal.

T / K	γ^{pg}_{exp}	$U_r(\gamma^{pg}) / \%$	$(\gamma^{pg}_{exp} - \gamma^{pg}_{GERG}) / \gamma^{pg}_{GERG} / \%$	$(\gamma^{pg}_{exp} - \gamma^{pg}_{AGA}) / \gamma^{pg}_{AGA} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)				
273.16	1.32035	0.018	-0.091	-0.095
300.00	1.30866	0.017	-0.19	-0.20
325.00	1.29816	0.018	-0.16	-0.17
350.00	1.28512	0.020	-0.29	-0.29
375.00	1.27305	0.019	-0.32	-0.31
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)				
273.16	1.32967	0.018	-0.071	-0.071
300.00	1.31712	0.017	-0.24	-0.24
325.00	1.30419	0.017	-0.39	-0.39
350.00	1.29040	0.019	-0.56	-0.56
375.00	1.27442	0.019	-0.89	-0.89
	$C_v^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$U_r(C_v^{pg}) / \%$	$(C_v^{pg}_{exp} - C_v^{pg}_{GERG}) / C_v^{pg}_{GERG} / \%$	$(C_v^{pg}_{exp} - C_v^{pg}_{AGA}) / C_v^{pg}_{AGA} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)				
273.16	25.954	0.077	0.39	0.39
300.00	26.937	0.074	0.83	0.84
325.00	27.886	0.079	0.73	0.75
350.00	29.162	0.089	1.3	1.3
375.00	30.450	0.085	1.5	1.5
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)				
273.16	25.220	0.070	0.29	0.28
300.00	26.218	0.071	0.98	0.99
325.00	27.333	0.071	1.7	1.7
350.00	28.631	0.084	2.5	2.5
375.00	30.298	0.086	4.2	4.2
	$C_p^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$U_r(C_p^{pg}) / \%$	$(C_p^{pg}_{exp} - C_p^{pg}_{GERG}) / C_p^{pg}_{GERG} / \%$	$(C_p^{pg}_{exp} - C_p^{pg}_{AGA}) / C_p^{pg}_{AGA} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)				
273.16	34.269	0.082	0.30	0.29

	$C_p^{pg} /$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$U_r(C_p^{pg}) /$ %	$(C_p^{pg,exp} -$ $C_p^{pg,GERG}) / C_p^{pg,GERG} / \%$	$(C_p^{pg,exp} -$ $C_p^{pg,AGA}) / C_p^{pg,AGA} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)				
300.00	35.252	0.074	0.64	0.64
325.00	36.201	0.077	0.57	0.57
350.00	37.476	0.091	1.0	1.0
375.00	38.765	0.088	1.2	1.2
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)				
273.16	33.535	0.072	0.22	0.21
300.00	34.533	0.075	0.75	0.75
325.00	35.647	0.073	1.3	1.3
350.00	36.946	0.087	1.9	1.9
375.00	38.613	0.088	3.3	3.3
	$\beta_a / m^3 \cdot mol^{-1}$	$U_r(\beta_a) / \%$	$(\beta_{a,exp} - \beta_{a,GERG}) / \beta_{a,GERG} / \%$	$(\beta_{a,exp} - \beta_{a,AGA}) / \beta_{a,AGA} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)				
273.16	$-384.3 \cdot 10^{-7}$	0.88	-6.0	-4.3
300.00	$-242.7 \cdot 10^{-7}$	0.69	-13	-11
325.00	$-151.5 \cdot 10^{-7}$	1.2	-17	-15
350.00	$-68.3 \cdot 10^{-7}$	4.7	-34	-31
375.00	$-25.9 \cdot 10^{-7}$	6.9	-26	-21
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)				
273.16	$-283.9 \cdot 10^{-7}$	0.92	-13	-8.7
300.00	$-161.0 \cdot 10^{-7}$	1.1	-24	-18
325.00	$-76.6 \cdot 10^{-7}$	2.4	-40	-31
350.00	$-12.4 \cdot 10^{-7}$	24	-78	-70
375.00	$42.2 \cdot 10^{-7}$	4.5	677	145
	$\gamma_a /$ $(m^3 \cdot mol^{-1})^2$	$U_r(\gamma_a) / \%$	$(\gamma_{a,exp} - \gamma_{a,GERG}) / \gamma_{a,GERG} / \%$	$(\gamma_{a,exp} - \gamma_{a,AGA}) / \gamma_{a,AGA} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)				
273.16	$58.4 \cdot 10^{-10}$	4.8	-3.0	-3.4
300.00	$367.2 \cdot 10^{-11}$	2.4	-30	-35
325.00	$42.9 \cdot 10^{-10}$	2.4	-15	-21
350.00	$38.5 \cdot 10^{-10}$	5.1	-20	-27
375.00	$559.2 \cdot 10^{-11}$	1.3	20	8.5
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)				
273.16	$47.8 \cdot 10^{-10}$	3.9	-4.2	-14

	$\frac{\gamma_a}{(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2}$	$U_r(\gamma_a) / \%$	$(\gamma_{a,\text{exp}} - \gamma_{a,\text{GERG}}) / \gamma_{a,\text{GERG}} / \%$	$(\gamma_{a,\text{exp}} - \gamma_{a,\text{AGA}}) / \gamma_{a,\text{AGA}} / \%$
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)				
300.00	$367.2 \cdot 10^{-11}$	2.6	-22	-30
325.00	$38.7 \cdot 10^{-10}$	2.6	-14	-23
350.00	$43.0 \cdot 10^{-10}$	4.0	-0.3	-12
375.00	$485.0 \cdot 10^{-11}$	1.6	17	1.2

3.4. TABLA DE INCERTIDUMBRES

La incertidumbre relativa expandida ($k = 2$) de la velocidad del sonido $U_r(w)$ se describe en la tabla 3.5 y toma las contribuciones de la temperatura, la presión, la composición del gas, la calibración del radio interno, el error de ajuste de la frecuencia a la ecuación (2.27) y la dispersión de los modos acústicos considerados en los valores promedio de la velocidad del sonido presentados. La $U_r(w)$ total es de 230 partes en 10^6 . La mayor contribución a este término se debe a la incertidumbre de la calibración del radio a partir de las medidas acústicas en argón, que proviene de la incertidumbre expandida del 0.02 % de la EoS del argón [94]. En el caso de las propiedades derivadas de la velocidad del sonido, U_r es siempre mejor que 0.02 % para γ^{pg} , que 0.08 % para C_v^{pg} , que 0.1 % para C_p^{pg} , entre (0.6 - 8) % para β_a y entre (1.5 - 6) % para γ_a .

Tabla 3.5. Tabla de incertidumbre para las medidas de la velocidad del sonido. Factor de cobertura $k = 1$.

Fuente	Magnitud	Contribución a la incertidumbre de la velocidad del sonido, $10^6 \cdot u_r(w) / (m \cdot s^{-1}) / (m \cdot s^{-1})$	
<i>Incertidumbres en los puntos de estado</i>			
Temperatura	Calibración	0.002 K	
	Resolución	$7.2 \cdot 10^{-7}$ K	
	Repetibilidad	$5.6 \cdot 10^{-5}$ K	
	Gradiente (a través de los hemisferios)	$4.0 \cdot 10^{-3}$ K	
	Suma	0.005 K	5.0
Presión	Calibración	$(7.5 \cdot 10^{-5} \cdot p + 2 \cdot 10^{-4})$ MPa	
	Resolución	$2.9 \cdot 10^{-5}$ MPa	
	Repetibilidad	$1.22 \cdot 10^{-5}$ MPa	
	Suma	$(1.2 \cdot 10^{-4} \text{ to } 8.4 \cdot 10^{-4})$ MPa	5.1
Composición del gas	Pureza	$8.3 \cdot 10^{-7}$ kg/mol	
	Masa molar	$7.0 \cdot 10^{-7}$ kg/mol	
	Suma	$1.1 \cdot 10^{-6}$ kg/mol	34.8
<i>Radio de la cavidad</i>			
Radio a partir de la velocidad del sonido en Ar	Temperatura	$1.5 \cdot 10^{-9}$ m	
	Presión	$1.6 \cdot 10^{-10}$ m	
	Composición del gas	$4.1 \cdot 10^{-9}$ m	
	Ajuste de la frecuencia	$4.9 \cdot 10^{-7}$ m	
	Regresión en función de p	$1.7 \cdot 10^{-6}$ m	
	Ecuación de estado	$2.3 \cdot 10^{-6}$ m	
	Dispersión de los modos	$2.9 \cdot 10^{-6}$ m	
	Suma	$4.2 \cdot 10^{-6}$ m	105.7
<i>Ajuste y corrección de la frecuencia de resonancia</i>			
	Ajuste de la frecuencia	0.001 Hz	2.6
	Dispersión de los modos	$1.8 \cdot 10^{-2} m \cdot s^{-1}$	46.2
	Suma de todas las contribuciones a w		117.0
	$10^6 \cdot U_r(w) / (m \cdot s^{-1}) / (m \cdot s^{-1}) (k = 2)$		230

3.5. DISCUSIÓN

Los datos de la velocidad del sonido se determinan a partir de la media de los modos acústicos radiales (0,2), (0,3) y (0,4), omitiendo los modos (0,5) y (0,6) para todas las isothermas. Como puede verse en la figura 3.4 a $T = 273.16$ K, las anchuras mitad relativas en exceso de los modos acústicos (0,5) y (0,6) son claramente mayor que la de los otros modos en todo el rango de presión, lo que indica que el modelo acústico utilizado para analizar los datos no describe completamente el proceso acústico de la resonancia para estos modos y, por esta razón, se desechan. Las anchuras mitad relativas en exceso para los modos (0,2), (0,3) y (0,4) siempre está muy por debajo de 50 partes en 10⁶, excepto para las presiones más bajas en las que el efecto de relajación vibracional se hace significativo y se debe aplicar la corrección de frecuencia descrita en el capítulo 2.4. Por otro lado, las anchuras mitad relativas en exceso de los modos (0,5) y (0,6) son superior a 200 partes en 10⁶ para cualquier presión en todas las isothermas. Por otra parte, a medida que se reduce la presión, la anchura mitad de las líneas de resonancia aumenta, principalmente debido a los fenómenos de relajación vibracional, lo que resulta en un peor ajuste a la ecuación (2.27), en el sentido de una mayor incertidumbre de la determinación de la frecuencia de resonancia. Por esta razón, se ha elegido un límite de 0.5 MPa como compromiso entre una presión suficientemente baja y una buena calidad de la señal acústica.

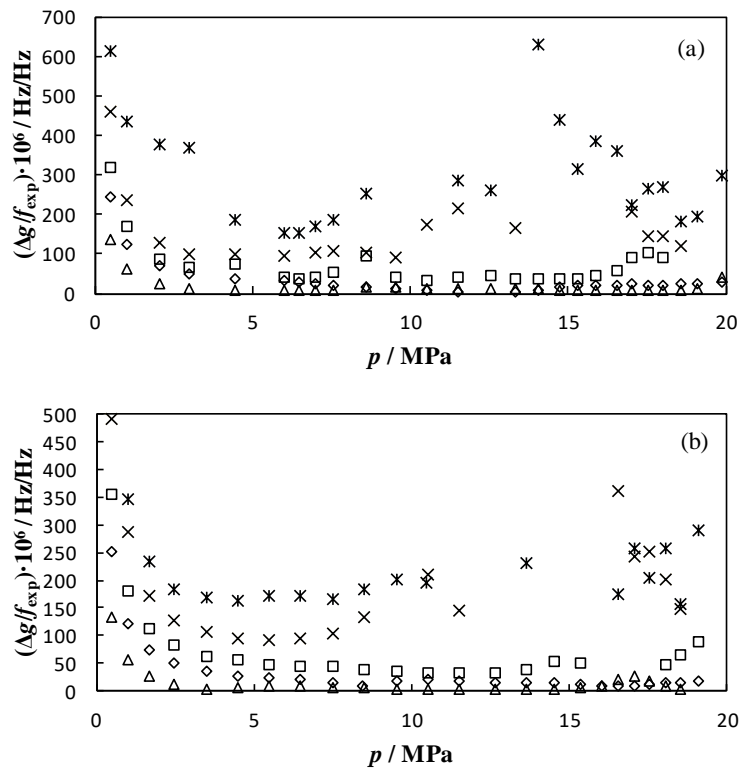


Figura 3.4. Anchuras mitad relativas en exceso ($\Delta g/f$) de los modos radiales en función de la presión a $T = 273.16\text{ K}$ para las mezclas binarias (a): $(0.95\text{ CH}_4 + 0.05\text{ He})$ y (b): $(0.90\text{ CH}_4 + 0.10\text{ He})$ y para los modos: \triangle (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6).

La velocidad del sonido al cuadrado se ajusta a la expansión del virial estándar en presión dada por la ecuación (2.57). El orden de truncamiento se incrementa hasta que el valor cuadrático medio (RMS) de los residuos cae dentro de la incertidumbre relativa experimental media de la velocidad del sonido. Valores de los parámetros de regresión junto con sus incertidumbres estimadas por el método de Monte Carlo [101], [103] se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Parámetros del ajuste del cuadrado de la velocidad del sonido según la ecuación (2.57) y sus correspondientes incertidumbres expandidas ($k = 2$) determinadas por el método de Monte Carlo.

T / K	$A_0(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$	$A_1(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$	$A_2(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-2}$	$A_3(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-3}$	$A_4(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-4}$	$A_5(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-5}$
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)						
273.16	194207 ± 23	-328.6 · 10 ⁻⁵ ± 3.0 · 10 ⁻⁵	15.3 · 10 ⁻¹¹ ± 1.0 · 10 ⁻¹¹	5.1 · 10 ⁻¹⁸ ± 1.5 · 10 ⁻¹⁸	101.5 · 10 ⁻²⁶ ± 8.7 · 10 ⁻²⁶	-33.8 · 10 ⁻³³ ± 1.9 · 10 ⁻³³
300	211401 ± 19	-205.7 · 10 ⁻⁵ ± 1.4 · 10 ⁻⁵	94.7 · 10 ⁻¹² ± 3.0 · 10 ⁻¹²	144.6 · 10 ⁻¹⁹ ± 2.3 · 10 ⁻¹⁹	-253.7 · 10 ⁻²⁷ ± 5.8 · 10 ⁻²⁷	-
325	227180 ± 20	-127.4 · 10 ⁻⁵ ± 1.5 · 10 ⁻⁵	119.7 · 10 ⁻¹² ± 3.2 · 10 ⁻¹²	78.7 · 10 ⁻¹⁹ ± 2.5 · 10 ⁻¹⁹	-127.5 · 10 ⁻²⁷ ± 6.2 · 10 ⁻²⁷	-
350	242197 ± 33	-56.9 · 10 ⁻⁵ ± 2.6 · 10 ⁻⁵	105.7 · 10 ⁻¹² ± 5.6 · 10 ⁻¹²	63.5 · 10 ⁻¹⁹ ± 4.2 · 10 ⁻¹⁹	-12.1 · 10 ⁻²⁶ ± 1.0 · 10 ⁻²⁶	-
375	257061 ± 28	-21.4 · 10 ⁻⁵ ± 1.5 · 10 ⁻⁵	146.7 · 10 ⁻¹² ± 1.8 · 10 ⁻¹²	92.1 · 10 ⁻²⁰ ± 6.4 · 10 ⁻²⁰	-	-
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)						
273.16	203527 ± 20	-254.5 · 10 ⁻⁵ ± 2.3 · 10 ⁻⁵	143.5 · 10 ⁻¹² ± 7.4 · 10 ⁻¹²	98.6 · 10 ⁻¹⁹ ± 9.9 · 10 ⁻¹⁹	26.6 · 10 ⁻²⁶ ± 5.7 · 10 ⁻²⁶	-13.8 · 10 ⁻³³ ± 1.2 · 10 ⁻³³
300	221415 ± 21	-142.9 · 10 ⁻⁵ ± 1.6 · 10 ⁻⁵	112.8 · 10 ⁻¹² ± 3.4 · 10 ⁻¹²	110.6 · 10 ⁻¹⁹ ± 2.6 · 10 ⁻¹⁹	-204.6 · 10 ⁻²⁷ ± 6.6 · 10 ⁻²⁷	-
325	237511 ± 20	-67.3 · 10 ⁻⁵ ± 1.6 · 10 ⁻⁵	119.8 · 10 ⁻¹² ± 3.3 · 10 ⁻¹²	67.0 · 10 ⁻¹⁹ ± 2.5 · 10 ⁻¹⁹	-122.8 · 10 ⁻²⁷ ± 6.4 · 10 ⁻²⁷	-
350	253076 ± 32	-10.8 · 10 ⁻⁵ ± 2.5 · 10 ⁻⁵	127.7 · 10 ⁻¹² ± 5.2 · 10 ⁻¹²	34.8 · 10 ⁻¹⁹ ± 3.8 · 10 ⁻¹⁹	-60.7 · 10 ⁻²⁷ ± 9.2 · 10 ⁻²⁷	-
375	267796 ± 30	36.2 · 10 ⁻⁵ ± 1.6 · 10 ⁻⁵	135.1 · 10 ⁻¹² ± 2.1 · 10 ⁻¹²	97.5 · 10 ⁻²⁰ ± 7.4 · 10 ⁻²⁰	-	-

La profundidad de la curva cóncava de la velocidad del sonido en función de la presión para cada isoterma disminuye a medida que aumenta la temperatura, como se muestra en la figura 3.3. Por esta razón, se requiere un orden polinómico más bajo para ajustar los datos dentro de la incertidumbre para isotermas más altas. Se concluye que una ecuación del virial de quinto orden para $T = 273.16 \text{ K}$, un tercer orden para $T = 375 \text{ K}$ y un cuarto orden para el resto de las isotermas son las más adecuadas. La Figura 3.5 muestra los residuos en cada punto sin tendencias sistemáticas y el valor cuadrático medio RMS promedio de los residuos es de (52 y 49) partes en 10⁶ para las mezclas al (5 y 10) mol-% de He, respectivamente, que son cinco veces más bajos que $U_r(w) = 230$ partes en 10⁶.

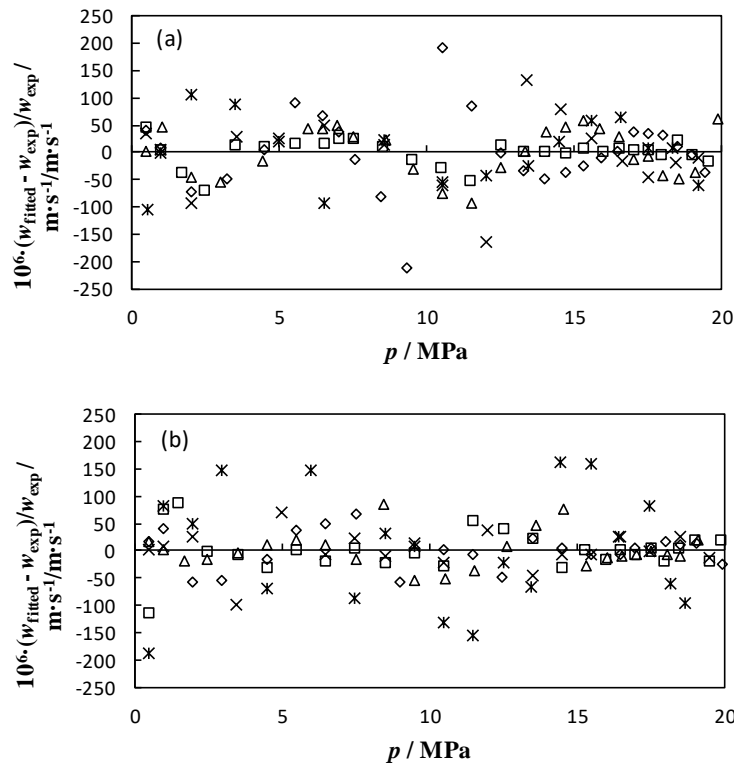


Figura 3.5. Análisis de residuos $\Delta w = (w_{\text{fitted}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$ en función de la presión de las medidas de la velocidad del sonido y de los valores ajustados por la ecuación (2.57), para las mezclas binarias (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) a las temperaturas: Δ 273,16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.

Las desviaciones relativas de las medidas de $w(p,T)$ con respecto a los valores calculados de las EoS AGA8-DC92 y GERG-2008 para las mezclas (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (0.90 CH₄ + 0.10 He) se muestran en las figuras 3.6 y 3.7, respectivamente. Casi todas las desviaciones están fuera de la incertidumbre experimental expandida de 230 partes en 10⁶ (0.023 %), pero la mayoría de las diferencias están dentro de la incertidumbre del modelo, que es de 2000 partes en 10⁶ (0.2 %) cuando se compara con la EoS AGA8 y, aproximadamente la mitad de los resultados concuerdan con la incertidumbre del modelo de 5000 partes en 10⁶ (0.5 %) con respecto a la EoS GERG-2008. En cualquier caso, este análisis depende en gran medida de la composición y la temperatura.

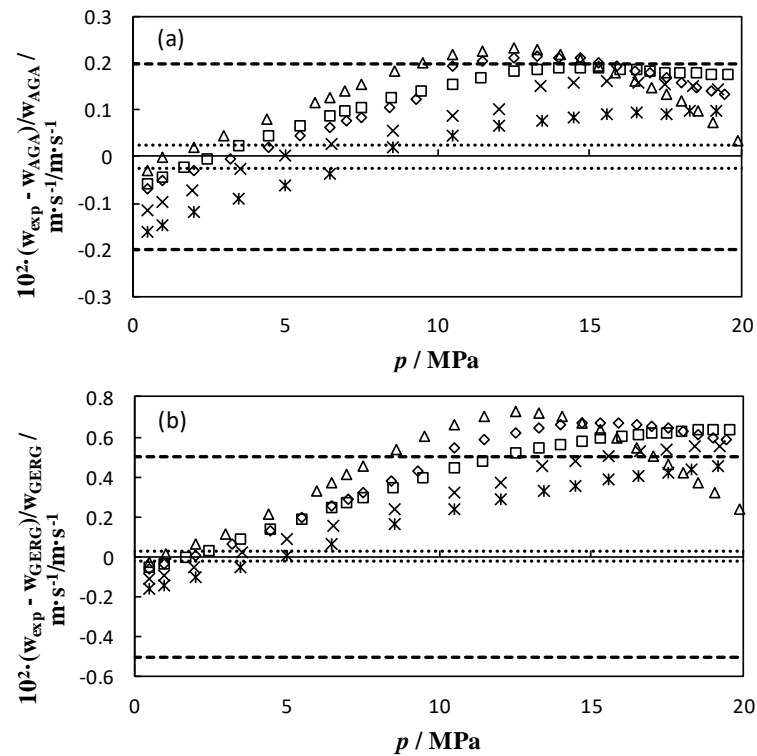


Figura 3.6. Desviaciones relativas $\Delta w = (w_{exp} - w_{EoS})/w_{EoS}$ en función de la presión de la mezcla binaria (0.95 CH₄ + 0.05 He) de los valores calculados a partir de (a): AGA8 EoS y b): GERG-2008 EoS, incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) en la velocidad del sonido como línea de puntos e incertidumbre de la EoS como línea discontinua a las temperaturas: Δ 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.

Según los modelos, la EoS AGA representa mejor las mezclas binarias estudiadas en esta tesis; las mayores desviaciones relativas son entre 3 veces para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) y 4 veces para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He) inferiores a las diferencias con respecto a la EoS GERG. Además, se explican más puntos dentro de la incertidumbre del modelo para la EoS AGA que para la EoS GERG para ambas composiciones, con una desviación media absoluta AAD que oscila entre (0.25 a 0.45) % para la EoS GERG y de (0.09 a 0.14) % para la EoS AGA en la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) y de (0.48 a 0.83) % para la EoS GERG y de (0.12 a 0.22) % para la EoS AGA en la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He). En cuanto a la temperatura y la presión, las desviaciones relativas entre los datos y los valores estimados de los modelos muestran un comportamiento casi lineal y las diferencias relativas aumentan con la temperatura a las presiones más bajas y disminuyen con la temperatura a las presiones más altas, excepción de la isoterma de 273.16 K que presenta un máximo en las desviaciones a un rango

intermedio de presión y un desacuerdo reducido con respecto a ambos modelos tanto a bajas como a altas presiones.

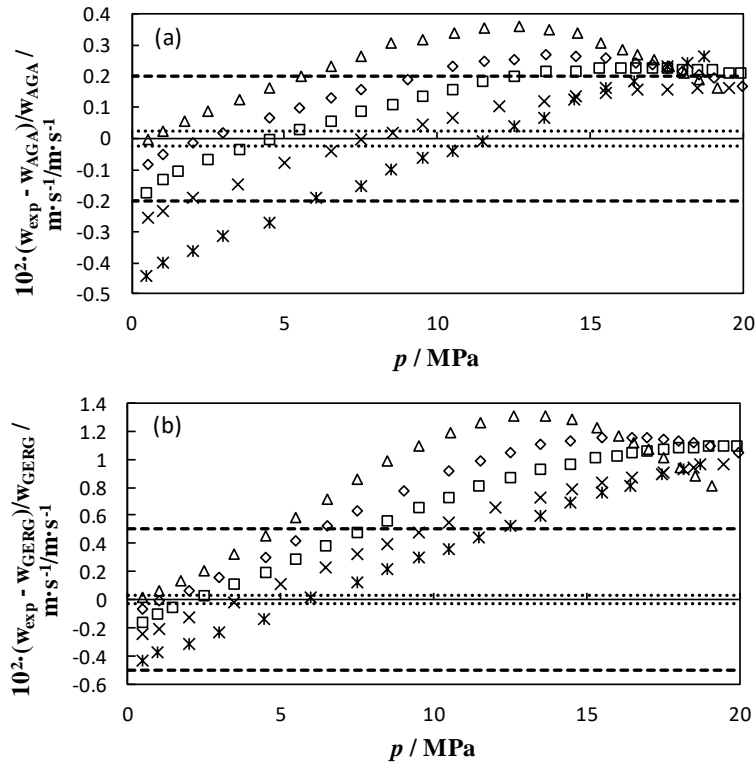


Figura 3.7. Desviaciones relativas $\Delta w = (w_{exp} - w_{EoS})/w_{EoS}$ en función de la presión de la mezcla binaria (0.90 CH₄ + 0.10 He) de los valores calculados a partir de (a): AGA8 EoS y b): GERG-2008 EoS, incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) en la velocidad del sonido como línea de puntos e incertidumbre de la EoS como línea discontinua a las temperaturas: Δ 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.

Por un lado, los datos experimentales se desvían entre (-0.15 hasta -0.02) % para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) y entre (-0.4 hasta -0.01) % para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He) a bajas presiones; por otro lado, las desviaciones relativas van desde (0.03 hasta 0.65) % para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) y desde (0.15 hasta 1.1) % para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He) a altas presiones, en comparación con la EoS AGA. Las diferencias máximas con respecto a la EoS GERG-2008 se registran en la isoterma más baja $T = 273.16$ K y $p = (12 - 15)$ MPa con valores que superan el 0.7 % para la mezcla de helio al 5 % y hasta el 1.3 % para la mezcla de helio al 10 %. Cuanto mayor es el contenido de helio en la mezcla, peor es la estimación de la velocidad del sonido calculada por los modelos. Mientras que para la mezcla con una cantidad nominal de helio del 5 %, casi todos los datos se encuentran dentro de la incertidumbre de la

ecuación de estado con pocas discrepancias en las presiones entre 10 y 15 MPa para las isothermas inferiores a 325 K, para la mezcla con un contenido molar nominal de helio del 10 % el desacuerdo resulta desde 7 MPa hacia presiones más altas en todas las isothermas, sobre todo cuando los datos se comparan con la EoS GERG. En general, ambos modelos sobreestiman el valor de la velocidad del sonido en estas mezclas para presiones inferiores a 5 MPa y lo subestiman por encima de estos puntos. Todas estas conclusiones se resumen para su comparación con otros trabajos en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Análisis estadístico de los datos de la velocidad del sonido con respecto a la EoS AGA8-DC92 y GERG-2008 para las tres mezclas binarias (CH₄ + He) de esta investigación.

	Experimental vs AGA / %				Experimental vs GERG / %			
	AAD	Bias	RMS	MaxD	AAD	Bias	RMS	MaxD
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)	0.12	0.091	0.13	0.19	0.38	0.36	0.43	0.61
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)	0.17	0.092	0.20	0.31	0.66	0.61	0.76	1.1

No existen datos en la bibliografía de la velocidad del sonido para las mezclas de metano + helio en el momento de realizar esta tesis. Pero las mismas muestras binarias de gas utilizadas en esta investigación también han sido empleadas en los trabajos recientes de Hernández-Gómez et al. [129], [130] donde se han realizado medidas precisas de datos de densidad a temperaturas entre (250 y 400) K y presiones de hasta 20 MPa con un densímetro de un solo flotador. Los resultados en densidad obtenidos por Hernández-Gómez et al. muestran algunas similitudes con nuestros resultados en velocidad del sonido en comparación con las EoS AGA8-DC92 y GERG-2008. Obtienen desviaciones relativas de magnitud similar a la determinada por este trabajo: sus diferencias relativas con respecto a la EoS AGA8 pueden ser también superiores al 0.1 % para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) y superar el límite del 0.2 % de la incertidumbre del modelo para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He); sus discrepancias relativas con respecto a la EoS GERG son aún mayores en densidad que en velocidad del sonido, con diferencias de hasta el 3 %. Por lo tanto, también concluyen que el modelo AGA8 funciona mejor que el modelo GERG y que las desviaciones relativas aumentan con el contenido molar de helio. Por el contrario, las desviaciones relativas de densidad tienden a converger a cero cuando la presión se reduce para todas las isothermas, mientras que las desviaciones relativas de velocidad del sonido aumentan claramente con la temperatura cuando se extrapola a baja presión para ambas mezclas. En cualquier caso, las diferencias en velocidad del sonido cercanas a la presión cero permanecen dentro de la incertidumbre del modelo AGA y GERG para todas las isothermas de ambas mezclas, aparte de la desviación relativa a $T = 375$

K para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He).

En última instancia, las discrepancias de presión cero en la velocidad del sonido se deben a las diferencias entre los valores derivados de C_p^{pg} (o C_v^{pg}) de nuestros valores experimentales de la velocidad del sonido y los valores predichos a partir de las ecuaciones (2.87) a (2.88) usadas por ambos modelos. Como se indica en la tabla 3.4 y en la figura 3.8, las desviaciones relativas en las capacidades caloríficas van de (0.3 a 1.2) % para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) y de (0.2 a 3.3) % para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He). Si consideramos la incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) en C_p^{pg} de 0.08 % y la incertidumbre expandida del modelo para una mezcla binaria de metano + helio de 0.1 %, estas discrepancias sólo son compatibles dentro de la incertidumbre para la isoterma más baja a $T = 273.16$ K. De acuerdo con nuestros datos, el desacuerdo con los modelos AGA y GERG significa que la ecuación (2.87) no es lo suficientemente buena como para describir las capacidades caloríficas como gas ideal para estas mezclas de grandes cantidades de helio, produciendo siempre un valor que es inferior a nuestros resultados experimentales.

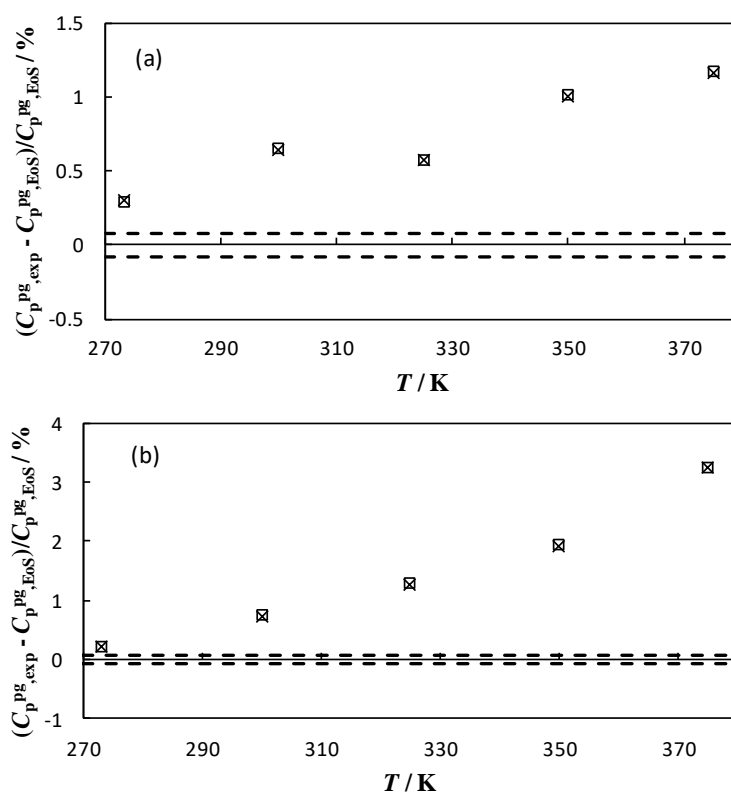


Figura 3.8. Desviaciones relativas $\Delta C_p^{pg} = (C_p^{pg,exp} - C_p^{pg,EoS})/C_p^{pg,EoS}$ en función de la temperatura de la mezcla binaria (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) a partir de los valores calculados con: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) como línea discontinua.

Para el segundo coeficiente acústico del virial β_a las desviaciones relativas toman valores de (-4 a -31) % para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) y de (-9 a -140) % para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He), como se muestra en la tabla 3.4 y en la figura 3.9. Los valores estimados por ambos modelos son siempre mayores que los datos medidos y las discrepancias son similares para ambas EoS, aumentando con la temperatura. Para el tercer coeficiente acústico del virial γ_a no hay una tendencia clara de las desviaciones, como demuestran los valores de la tabla 3.4 y la figura 3.10.

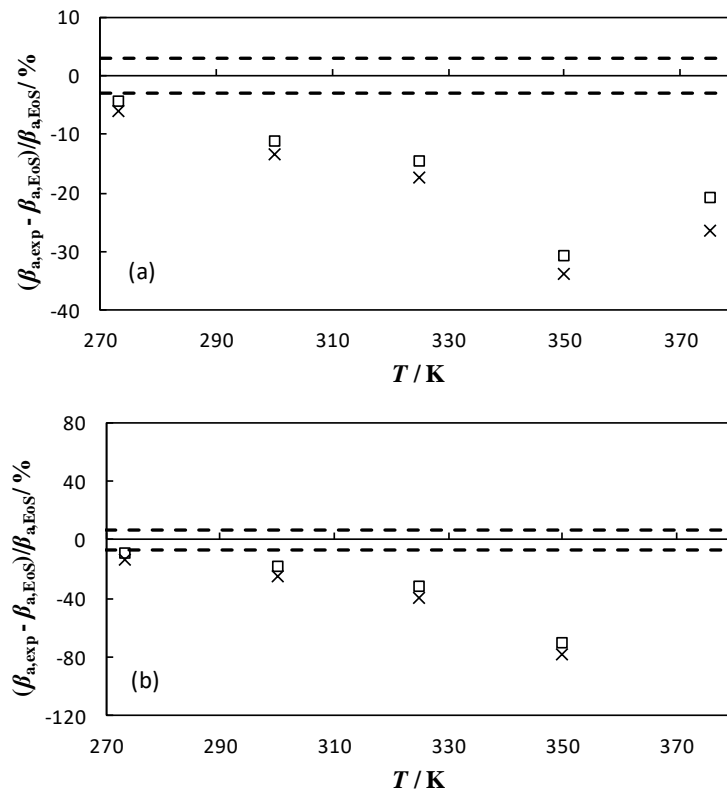


Figura 3.9. Desviaciones relativas $\Delta\beta_a = (\beta_{a,exp} - \beta_{a,EoS})/\beta_{a,EoS}$ en función de la temperatura de la mezcla binaria (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) a partir de los valores calculados con: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) como línea discontinua.

Excepto en el caso de $T = 273.16$ K, los desacuerdos están muy lejos de la incertidumbre experimental. Sin embargo, estas discrepancias relativamente altas de los coeficientes β_a y γ_a con respecto a los cálculos de los modelos AGA y GERG eran esperadas. Tanto la EoS AGA8-DC92 como la EoS GERG-2008 están diseñados para estimar las propiedades termodinámicas del gas natural de calidad de gasoducto y su aplicación está limitada a un rango de fracción molar para helio inferior a 0.005, que está muy lejos de los contenidos molares de interés en la

industria del helio y de las concentraciones nominales de 5 y 10 % estudiadas en este trabajo.

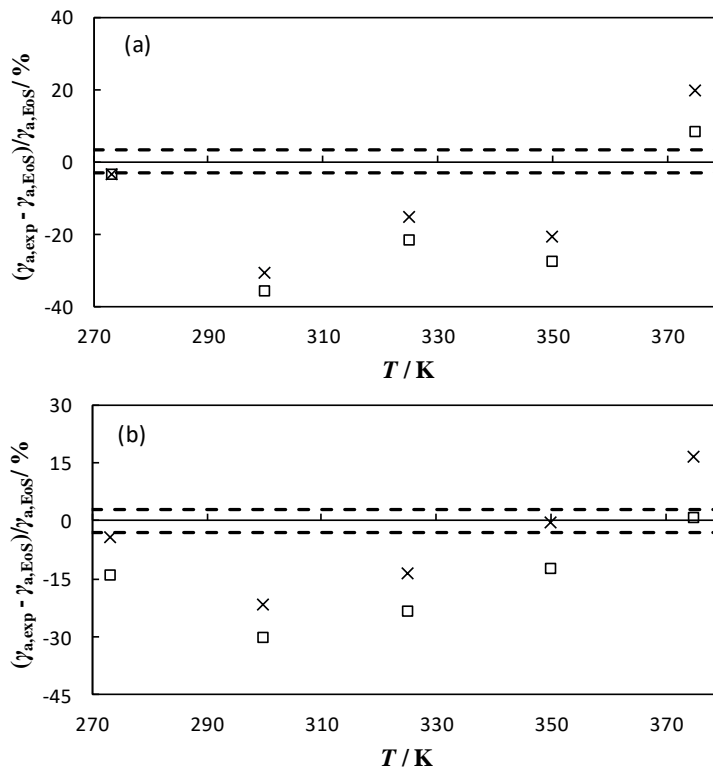


Figura 3.10. Desviaciones relativas $\Delta\gamma_a = (\gamma_{a,exp} - \gamma_{a,EoS}) / \gamma_{a,EoS}$ en función de la temperatura de la mezcla binaria (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) a partir de los valores calculados con: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) como línea discontinua.

Además, la EoS GERG-2008 sólo considera los datos de equilibrio vapor-líquido VLE para ajustar las interacciones binarias entre el metano y el helio debido a la falta de datos de densidad, velocidad del sonido, capacidad de calorífica isobárica u otras medidas de propiedades caloríficas o volumétricas de suficiente precisión disponibles en el momento en que esta EoS fue desarrollada. Por lo tanto, las interacciones binarias del metano con el helio sólo se describen mediante funciones reductoras ajustadas de temperatura y densidad, y no existe una función de discrepancia específica binaria ni una función de discrepancia generalizada para la EoS GERG-2008. Por estas razones, se espera que los coeficientes que describen el comportamiento de la velocidad del sonido con la presión no se obtengan correctamente por ambos modelos. Sin embargo, la EoS AGA8-DC92 funciona mejor reproduciendo la velocidad del sonido para las mezclas de este trabajo que la EoS GERG-2008. Parece que la formulación del modelo AGA8-DC92, que introduce las interacciones binarias a

través del segundo coeficiente volumétrico virial y el parámetro de mezcla en la densidad reducida, es más apropiada para predecir las propiedades termodinámicas de mezclas con un contenido molar fuera del rango de validez del modelo.

Siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2.7 se han estimado los segundos coeficientes del virial $B(T)$ a partir de los datos de la velocidad del sonido. En primer lugar, las capacidades caloríficas isobáricas de gas ideal C_p^{pg} obtenidas a partir de los datos de esta investigación y presentados en la tabla 3.4 han sido ajustadas a la ecuación (2.63), obteniendo:

$$\frac{C_p^{pg}}{R} = 3.939 + 5.25 \frac{(20.0 \cdot 10^2 / T)^2 e^{20.0 \cdot 10^2 / T}}{(e^{20.0 \cdot 10^2 / T} - 1)^2} \quad (3.1)$$

para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) y:

$$\frac{C_p^{pg}}{R} = 3.874 + 7.80 \frac{(220.1 \cdot 10^1 / T)^2 e^{220.1 \cdot 10^1 / T}}{(e^{220.1 \cdot 10^1 / T} - 1)^2} \quad (3.2)$$

para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He), con un valor cuadrático medio de los residuos de 0.094 %, justo dentro de la incertidumbre experimental del 0.1 % para ambas mezclas. Luego, los segundos coeficientes acústicos del virial han sido ajustados a la ecuación (2.62) para los potenciales intermoleculares de HCSW y LJ (12,6) que conducen a los parámetros de regresión (sin significado físico) listados en la tabla 3.8, con el valor cuadrático medio RMS de los residuos dentro de la media $U_i(\beta_a) = (5.7 \text{ y } 13) \%$ para las mezclas con (5 y 10) mol-% de helio, respectivamente.

Tabla 3.8. Parámetros del potencial de núcleo duro y pozo cuadrado (HCSW) y Lennard-Jones (LJ (12,6)) a partir del ajuste a los coeficientes acústicos del virial medidos para las mezclas (CH₄ + He).

	HCSW		LJ (12,6)	
	$\sigma_{sw} / \text{Å}$	$\epsilon_{sw} / \text{eV}$	$\sigma_{LJ} / \text{Å}$	$\epsilon_{LJ} / \text{eV}$
		(0.95 CH ₄ + 0.05 He)		
25.912	1.140	0.04678	3.647	0.01223
		(0.90 CH ₄ + 0.10 He)		
29.861	1.200	0.03344	3.687	0.01149

Los segundos coeficientes en densidad del virial se grafican en la figura 3.11 para ambas mezclas utilizando los parámetros de la tabla 3.8 y los resultados se comparan con los valores de la bibliografía de Hernández-Gómez et al. [130] y RefProp. Los valores estimados por ambos potenciales están en buen acuerdo entre sí como se esperaba, ya que $B(T)$ es casi independiente de la forma del potencial intermolecular. También se encuentran dentro de la incertidumbre de los valores indicados por [130] a partir de las medidas de la densidad de las mismas mezclas estudiadas en esta tesis y realizadas con un densímetro de un solo flotador, una de las configuraciones más precisas para la determinación de la densidad en muestras de gas. Los coeficientes clásicos estimados $B(T)$ muestran una tendencia similar según los resultados de la bibliografía cuando se extrapolan a temperaturas superiores a la isoterma máxima $T = 375$ K de esta investigación, pero los valores a partir del potencial HCSW tienden hacia valores más negativos que los valores del potencial de LJ (12,6) y la referencia experimental [130] a temperaturas inferiores a 280 K. Así, el valor cuadrático medio RMS de las desviaciones relativas entre los segundos coeficientes $B(T)$ de nuestros datos de velocidad del sonido y los valores estimados de $B(T)$ de la bibliografía [83] es mejor para el potencial de LJ (12,6) que para el potencial de HCSW: alrededor de (15 y 7.0) % según los valores de HCSW y LJ (12,6), respectivamente, para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (13 y 5.0) % con respecto a los valores de HCSW y LJ (12,6), respectivamente, para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He). Ambos resultados están dentro del promedio de $U_r(B) = (15 \text{ y } 31) \%$ para la mezcla con (5 y 10) mol-% de helio, respectivamente. La incertidumbre de $B(T)$ se determinó siguiendo el procedimiento de Monte Carlo sugerido por la guía GUM [103]. Cuando se compara con las estimaciones de RefProp de $B(T)$, el valor cuadrático medio RMS de las desviaciones relativas es ligeramente superior: (18 y 9.9) % según los resultados de HCSW y LJ (12,6), respectivamente, para la mezcla de 5 mol-% de He, y (20 y 13) % con respecto a los resultados de HCSW y LJ (12,6), respectivamente, para la mezcla de 10 mol-% de He.

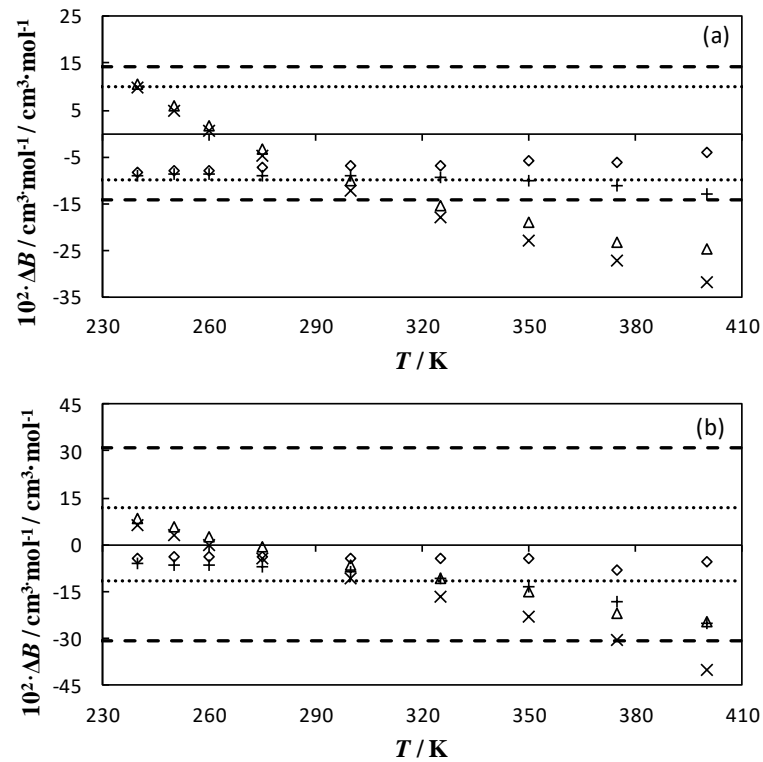


Figura 3.11. Desviaciones relativas $\Delta B = (B_{exp} - B_{ref})/B_{ref}$ en función de la temperatura de las mezclas (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) de los valores de la bibliografía de Hernández-Gómez et al [129], [130] con respecto a las predicciones de los potenciales Δ HCSW y \diamond LJ (12,6), y de los valores de RefProp [83] según las estimaciones del potencial \times HCSW y $+$ LJ (12,6). La línea de guiones ilustra la incertidumbre expandida ($k = 2$) de este trabajo, y la línea de puntos la incertidumbre expandida ($k = 2$) de la bibliografía.

Desafortunadamente, los resultados de los segundos coeficientes del virial de interacción en densidad $B_{12}(T)$ son menos satisfactorios. Se estiman a partir de los $B(T)$ experimentales y de los valores del metano puro B_{11} de la referencia EoS [131] y del helio puro B_{22} de la referencia EoS [125] por ecuación (2.81). El cálculo de la incertidumbre se realizó siguiendo la ley de propagación de la incertidumbre [101] y los resultados se muestran en la figura 3.12. Las líneas ilustran el segundo coeficiente de interacción $B_{12}(T)$ obtenido a partir del valor medio del segundo coeficiente $B(T)$ de los potenciales HCSW y LJ (12,6), la línea de guiones representa los valores para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) y la línea de puntos los valores para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He). Aunque $B_{12}(T)$ debe ser independiente de la composición del gas, ambas líneas de la figura 3.12 muestran que la precisión de los valores estimados de $B(T)$ a partir de nuestros datos de la velocidad del sonido no es lo suficientemente buena para lograr esta condición.

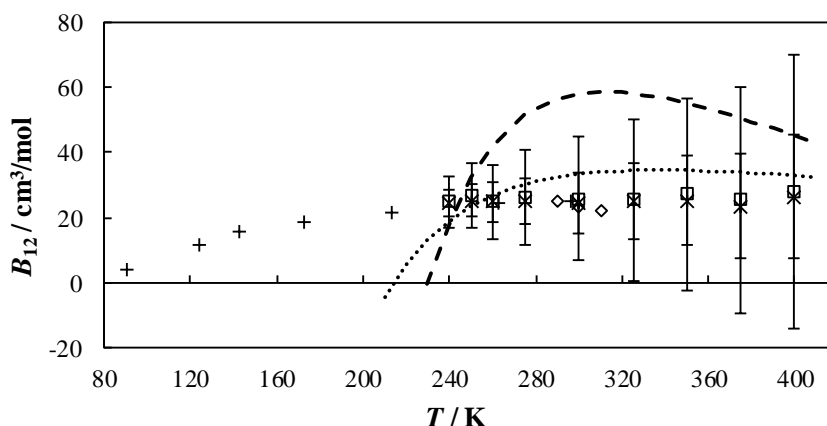


Figura 3.12. Segundos coeficientes de interacción del virial en densidad $B_{12}(T)$ en función de la temperatura para las mezcla binarias (CH₄ + He): línea de guiones a partir de los valores experimentales de la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He), línea de puntos a partir de los valores experimentales de la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He), \diamond Bignell y Dunlop [132], Elías et al [133], Hernández-Gómez et al para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) [130], Hernández-Gómez et al para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He) [130].

El coeficiente $B_{11}(T)$ del metano puro toma valores negativos altos que aumentan con la temperatura, mientras que el $B_{22}(T)$ del helio puro es débilmente dependiente de la temperatura y toma valores positivos pequeños en el rango de temperatura estudiado en la figura 3.12. La gran diferencia en el comportamiento de los coeficientes puros hace que la determinación de $B_{12}(T)$ a partir de la ecuación (2.81) sea muy sensible a las medidas experimentales de $B(T)$. Además, como la incertidumbre aumenta después de cada paso de derivación y $B_{12}(T)$ se obtiene después de un cálculo de derivación de tres etapas, la incertidumbre expandida ($k = 2$) de $B_{12}(T)$ alcanza valores de la misma magnitud que el propio coeficiente. A pesar de ello, los segundos coeficientes del virial de interacción $B_{12}(T)$ determinados a partir de nuestras medidas coinciden dentro de la incertidumbre con los resultados indicados por Hernández-Gómez et al. [130], Bignell y Dunlop [132] y Elías et al [133] para el sistema (CH₄ + He) a las temperaturas experimentales de esta investigación de (273.16 a 375) K.

Finalmente, para descartar que los desacuerdos presentados en este trabajo estén relacionados con un cambio de la masa molar del gas que llena el resonador durante el procedimiento de medida, se ha realizado una comprobación de la estabilidad de la muestra de gas con los resultados que se muestran en la figura 3.13.

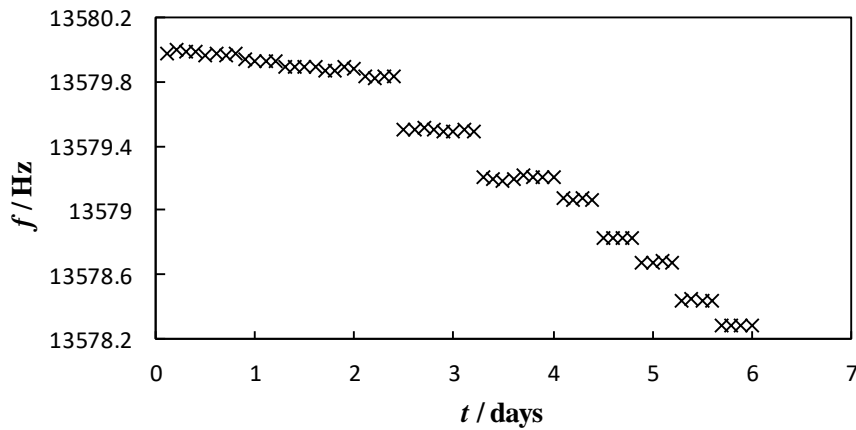


Figura 3.13. Medidas de la frecuencia en función del tiempo (en días) realizado para la evaluación de la estabilidad de las mezclas estudiadas. Corresponden al modo acústico (0,3) en $p \sim 5 \text{ MPa}$ y $T = 273,16 \text{ K}$ para la mezcla binaria (0.90 CH₄ + 0.10 He).

Aunque la velocidad del sonido es una propiedad termodinámica intensiva, una mayor adsorción en la pared de la cavidad resonante de uno de los componentes de la mezcla respecto al otro podría cambiar la masa molar de la mezcla y causar una desviación sistemática de nuestros resultados. Por esta razón, se registraron medidas en continuo del modo acústico (0,3) a la presión de la botella de gas en las condiciones más adversas, es decir, a la menor temperatura ($T = 273.16 \text{ K}$) y mayor contenido de helio (0.90 CH₄ + 0.10 He) durante una semana, que es el tiempo necesario para la determinación completa de cada isoterma. La máxima diferencia en la frecuencia de resonancia después de seis días fue de 1.7 Hz, lo que corresponde a un cambio de 126 partes en 10^6 y casi el doble de la contribución de la incertidumbre relativa expandida ($k = 2$) de la composición del gas a la incertidumbre de la velocidad del sonido. Bajo el supuesto de que el helio ha sido absorbido en mayor proporción que el metano en la pared de la cavidad y añadiendo este efecto a las 230 partes en 10^6 de la incertidumbre total, se obtiene una incertidumbre general expandida ($k = 2$) de 280 partes en 10^6 en $w(p,T)$, lo que no implica ningún cambio en la discusión de los resultados presentados anteriormente. Se espera un efecto menor del fenómeno de adsorción a temperaturas más altas o con menor contenido de helio.

CAPÍTULO 4

Caracterización termodinámica de mezclas binarias (CH₄ + H₂) por velocidad del sonido

4.1. INTERÉS DE ESTAS MEZCLAS	134
4.2. COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS.....	136
4.3. RESULTADOS.....	137
4.4. TABLA DE INCERTIDUMBRES	148
4.5. DISCUSIÓN	150

4.1. INTERÉS DE ESTAS MEZCLAS

El proceso de integración del hidrógeno en la red de gas natural ha sido tratado en algunos proyectos recientes [134], [135] como una manera prometedora de obtener una fuente de energía sostenible y rentable. De hecho, la inyección de hidrógeno en la red de gas natural alemana comenzó por primera vez en 2013 a escala industrial, con más de 2 kW·h de hidrógeno mezclado en los primeros años de funcionamiento. La adición de hidrógeno a los gasoductos de gas natural supone superar el importante inconveniente relacionado con los altos costes de una red de hidrógeno propia diseñada para el transporte y almacenamiento del hidrógeno hasta los usuarios finales. Los beneficios de la introducción de hidrógeno en el mix energético se muestran en la figura 4.1. Por un lado, la mezcla de hidrógeno reduce significativamente las emisiones de dióxido de carbono de las aplicaciones de gas natural cuando el hidrógeno se produce a partir de fuentes renovables, como en las unidades de electrólisis de agua alimentadas por el excedente de energía de las plantas de biomasa, eólicas, solares o de centrales nucleares (*power to gas*), o partir de la reforma con vapor de combustibles fósiles (carbón o gas natural) con sistemas de captura y almacenamiento de carbono. Por otro lado, el hidrógeno puede ser utilizado directamente en vehículos eléctricos de celdas de combustible y unidades de potencia estacionarias después de la extracción de la mezcla de gas natural con técnicas de adsorción por oscilación de presión, separación por membranas o separación electroquímica, mejorando la calidad del aire debido a la reducción del dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles producidos por el consumo tradicional de combustibles fósiles [136].

La mayoría de los trabajos de la bibliografía están de acuerdo en que una mezcla del 5 % en volumen de hidrógeno no requiere modificaciones de los componentes de las líneas de gas natural y que la concentración puede ser incrementada hasta (10 - 15) vol-% con modificaciones menores, como se muestra en la figura 4.2. Por lo que se refiere a los parámetros críticos de los quemadores y motores de gas, una mezcla de hidrógeno al 10 % reduce el índice de Wobbe en un 2.5 % con respecto a un gas natural sin hidrógeno, el número de metano del metano, biometano o gas natural licuado rico muestra más variabilidad entre estos combustibles que el efecto de la adición de hidrógeno, y se obtiene un aumento típico del 5 % en la velocidad de la llama laminar [137]. El proceso de combustión de motores de gas natural enriquecido con hidrógeno ha sido tratado para motores pequeños de alta velocidad [138] y para grandes motores de gas pobre a altas cargas específicas [139], llegando a las mismas conclusiones en lo que respecta al comportamiento de la combustión y las características de las emisiones: una reducción de los períodos de desarrollo y propagación de la llama debido a la menor energía de ignición y a la mayor velocidad de combustión del H₂ frente al CH₄, una mejora de la estabilidad de la combustión y la extensión del límite de fallo de

encendido, la existencia de preignición, y un aumento de las emisiones de NO_x debido a las mayores temperaturas de combustión, pero una disminución de las emisiones de hidrocarburos y formaldehído no quemados, con una eficiencia globalmente más elevada.

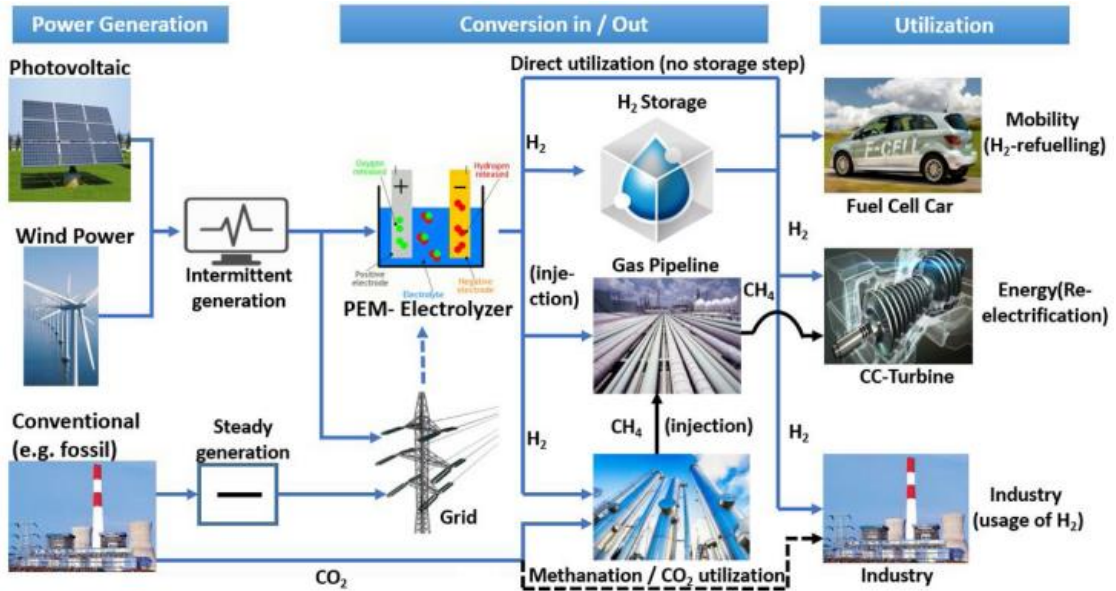


Figura 4.1. Diagrama esquemático del concepto Power to Gas de utilizar el H₂ como portador de energía [140].

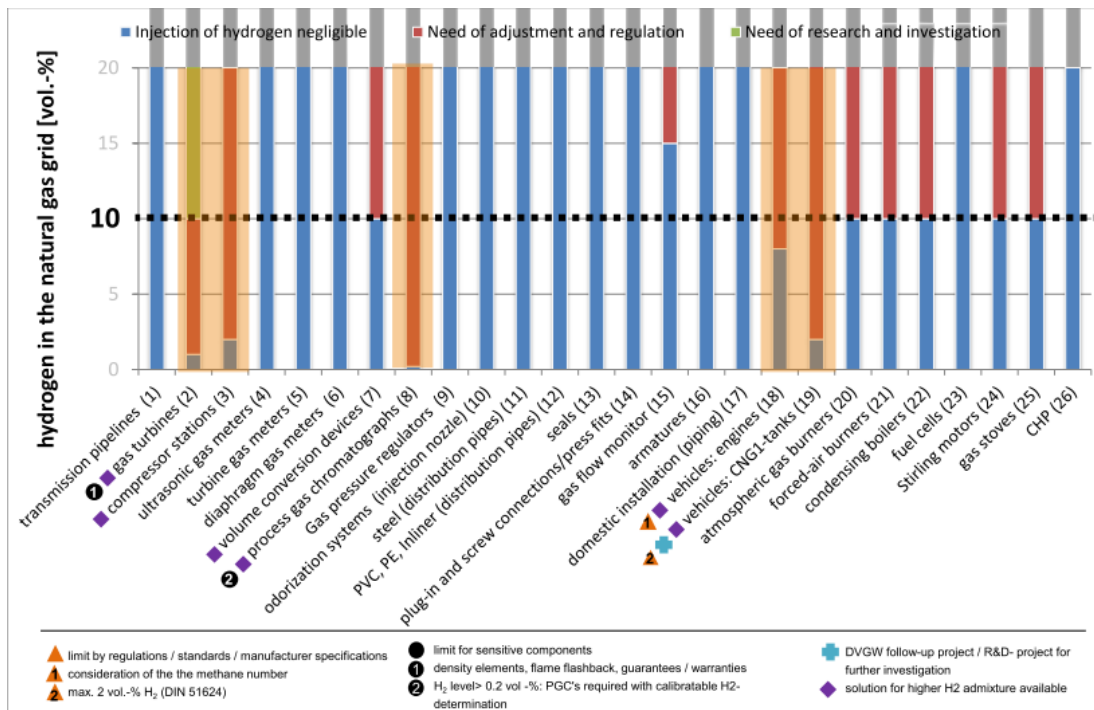


Figura 4.2. Resultados de las tolerancias de la inyección de H₂ en la red de gas natural en función de la concentración de hidrógeno en %-vol. Resultados preliminares del proyecto DVGW (Asociación Técnica y Científica Alemana para el Gas y el Agua) [141].

Por otra parte, los problemas relacionados con la seguridad, debido a que el hidrógeno tiene una gama más amplia de condiciones bajo las cuales podría inflamarse, y la durabilidad de los materiales, debido a que algunos tipos de aceros presentan fragilidad a las altas presiones de 140 bar de las líneas de transmisión, deben ser cuidadosamente estudiados [142]. Además, se han realizado diferentes investigaciones que simulan mediante un modelo matemático dinámico la inyección distribuida en la red de gas natural de hidrógeno proveniente del *power to gas*, con el objetivo de reducir los costes operativos y las emisiones de gases de efecto invernadero [143], [144], [145].

En cualquier caso, todos los estudios recomiendan una investigación caso por caso antes de introducir hidrógeno en los gasoductos de gas natural y, para ello, se requiere una estimación precisa de las propiedades termodinámicas de las mezclas de los componentes del gas natural con el hidrógeno. Por ello, este capítulo se centra en el estudio de mezclas metano + hidrógeno.

4.2. COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS

La tabla 4.1 muestra la composición y su incertidumbre para las tres mezclas binarias (CH₄ + H₂) estudiadas, con fracciones molares nominales de (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) y (0.50 CH₄ + 0.50 H₂), respectivamente. Los puntos críticos teóricos calculados a partir de RefProp 9.1 [83] son: $T_C = 190.94$ K, $p_C = 5.7057$ MPa y $\rho_C = 162.33$ kg·m⁻³ para la mezcla binaria (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), $T_C = 189.98$ K, $p_C = 6.7758$ MPa, y $\rho_C = 163.89$ kg·m⁻³ para la mezcla binaria (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), y $T_C = 161.68$ K, $p_C = 24.193$ MPa y $\rho_C = 183.35$ kg·m⁻³ para la mezcla binaria (0.50 CH₄ + 0.50 H₂).

Tabla 4.1. Composición molar e incertidumbre expandida ($k = 2$) de las mezclas binarias (CH₄ + H₂) estudiadas en esta tesis.

Composición	(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂) BAM n°: 988-160628		(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂) BAM n°: 989-160621		(0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂) BAM n°: 990-160614	
	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol
Metano	94.9914	0.0021	90.0034	0.0021	49.9678	0.0016
Hidrógeno (normal)	5.0086	0.0018	9.9966	0.0028	50.0322	0.0128

4.3. RESULTADOS

Los datos experimentales de la velocidad sonido $w(p,T)$ a partir de las frecuencias de resonancia corregidas por el modelo acústico descrito en la sección 2.4 para las tres mezclas binarias (CH₄ + H₂) se presentan en la figura 4.3 y en las tablas 4.2, 4.3 y 4.4, junto con la estimación de la velocidad del sonido a partir de las EoS de referencia AGA8-DC92 y GERG-2008 y las desviaciones relativas de los datos experimentales con respecto a los modelos de referencia, a las temperaturas $T = (273.16, 300, 325, 350 \text{ y } 375) \text{ K}$ y presiones $p = (0.5 \text{ a } 20) \text{ MPa}$. Los valores del modelo AGA8-DC92 han sido calculados usando el software NIST RefProp 9.1 [83] y los del modelo GERG-2008 utilizando el software CoolProp [86].

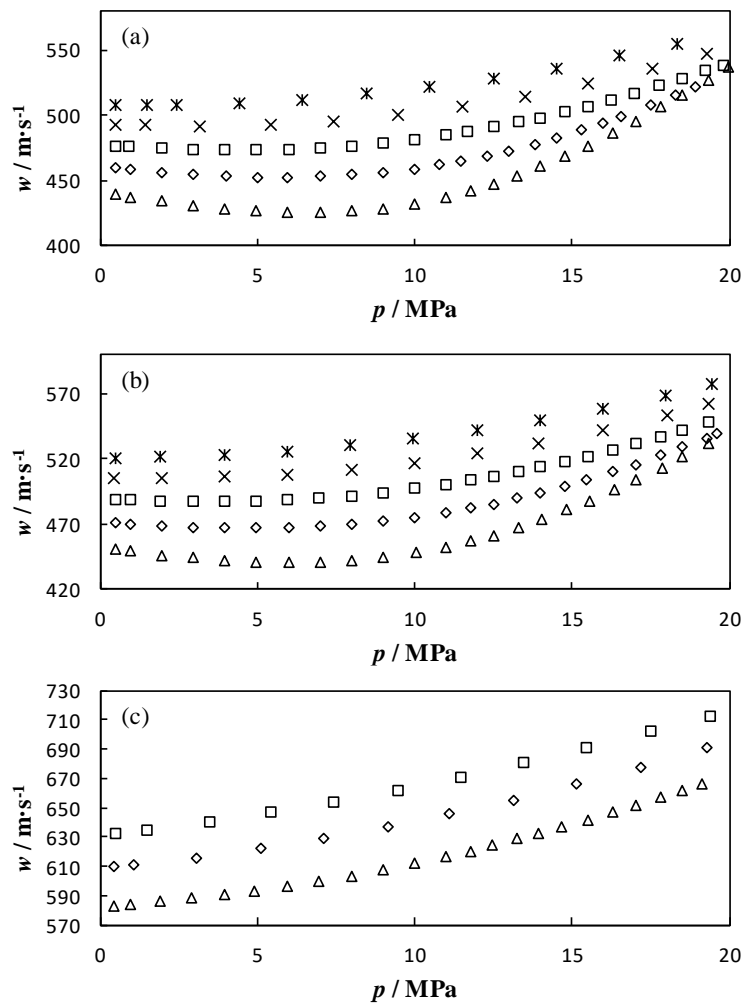


Figura 4.3. Velocidad del sonido $w(p,T)$ en función de la presión para las mezclas binarias (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) y (c): (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) a las temperaturas: \triangle 273,16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.

Tabla 4.2. Velocidades del sonido experimentales con sus correspondientes incertidumbres expandidas ($k = 2$) y comparación con las ecuaciones de estado AGA8-DC92 y GERG-2008 para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), de composición especificada en la tabla 4.1.

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 273.16 \text{ K}$					
0.48093	439.555	439.580	439.604	-57	-111
0.95352	437.751	437.746	437.778	11	-61
1.94476	434.234	434.185	434.233	113	2
2.95350	431.122	431.032	431.093	209	68
3.96005	428.587	428.456	428.527	306	140
4.96989	426.732	426.559	426.639	406	217
5.97188	425.699	425.481	425.575	512	291
6.99156	425.612	425.341	425.462	637	353
7.99623	426.620	426.288	426.450	779	399
8.98598	428.798	428.402	428.622	924	410
9.98461	432.303	431.841	432.133	1070	394
10.98657	437.223	436.702	437.071	1193	349
11.80487	442.323	441.761	442.187	1272	308
12.49109	447.348	446.764	447.230	1307	263
13.27182	453.873	453.285	453.786	1297	191
14.00158	460.724	460.146	460.670	1256	116
14.79487	468.949	468.390	468.929	1193	42
15.50366	476.905	476.388	476.935	1085	-63
16.31147	486.642	486.148	486.702	1016	-124
17.04491	495.995	495.529	496.087	940	-186
17.83195	506.482	506.060	506.621	834	-274
18.51570	515.940	515.536	516.095	784	-300
19.32866	527.447	527.125	527.673	611	-428
19.99010	536.983	536.761	537.290	414	-572
$T = 300.00 \text{ K}$					
0.49428	459.595	459.642	459.655	-102	-130
0.98708	458.435	458.441	458.464	-13	-63
1.97706	456.333	456.308	456.349	55	-34
2.98075	454.633	454.572	454.625	134	18
3.98305	453.416	453.319	453.382	214	76
4.98398	452.741	452.605	452.677	300	141

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 300.00 \text{ K}$					
5.97553	452.661	452.485	452.569	389	203
6.98800	453.252	453.026	453.129	499	272
7.98929	454.552	454.279	454.407	601	319
8.99078	456.625	456.301	456.462	710	357
9.97066	459.438	459.066	459.266	810	374
10.79807	462.444	462.034	462.269	887	378
11.48854	465.407	464.966	465.230	948	381
12.29517	469.388	468.922	469.215	994	368
12.97841	473.204	472.721	473.034	1022	359
13.81568	478.424	477.931	478.259	1032	345
14.51408	483.224	482.735	483.066	1013	327
15.30042	489.101	488.624	488.948	976	313
15.98613	494.622	494.156	494.465	943	317
16.55422	499.447	499.004	499.295	888	303
17.49614	507.934	507.535	507.789	786	285
18.29560	515.566	515.217	515.435	677	255
18.93451	521.922	521.617	521.805	585	224
$T = 325.00 \text{ K}$					
0.48110	476.861	477.013	477.027	-319	-348
0.93346	476.238	476.348	476.374	-231	-285
1.97447	475.041	475.086	475.136	-95	-200
2.97418	474.257	474.257	474.323	0	-139
3.97804	473.877	473.833	473.911	93	-72
4.97810	473.935	473.849	473.939	181	-8
5.98867	474.472	474.343	474.444	272	58
6.98692	475.502	475.331	475.449	360	112
8.00016	477.092	476.874	477.011	457	169
8.98548	479.182	478.920	479.082	547	210
9.99482	481.917	481.596	481.786	667	272
10.99361	485.201	484.838	485.058	749	295
11.69968	487.887	487.492	487.733	810	316
12.50938	491.329	490.908	491.170	858	323
13.29378	495.039	494.596	494.875	896	332
13.98088	498.584	498.130	498.419	911	331

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 325.00 \text{ K}$					
14.76786	502.989	502.521	502.814	931	348
15.49379	507.357	506.889	507.178	923	353
16.26660	512.321	511.863	512.140	895	354
16.99333	517.282	516.833	517.091	869	370
17.77873	522.940	522.509	522.737	825	388
18.48426	528.281	527.862	528.057	794	423
19.26238	534.431	534.028	534.181	755	468
19.81381	538.946	538.552	538.674	732	506
$T = 350.00 \text{ K}$					
0.47315	493.060	493.257	493.279	-399	-444
1.46058	492.495	492.614	492.671	-242	-358
3.17997	492.204	492.246	492.344	-85	-285
5.43052	493.408	493.341	493.473	136	-131
7.44669	496.149	495.984	496.146	333	7
9.48960	500.664	500.390	500.592	548	144
11.49720	506.859	506.496	506.745	717	224
13.52754	514.987	514.498	514.786	950	390
15.52198	524.663	524.120	524.420	1036	463
17.53712	536.081	535.528	535.798	1033	528
19.29931	547.308	546.780	546.983	966	593
$T = 375.00 \text{ K}$					
0.48389	508.279	508.580	508.616	-592	-662
1.46596	508.242	508.500	508.578	-507	-660
2.42463	508.491	508.680	508.792	-372	-591
4.44704	509.882	509.950	510.110	-133	-447
6.43509	512.456	512.430	512.628	51	-336
8.47427	516.501	516.320	516.551	351	-96
10.46544	521.750	521.470	521.741	537	17
12.51196	528.583	528.190	528.494	744	169
14.49418	536.523	536.060	536.386	864	255
16.49553	545.858	545.330	545.651	968	379

(*) Incertidumbres expandidas ($k = 2$): $U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 200 \text{ Pa}$; $U(T) = 4 \text{ mK}$; $U_r(w) = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabla 4.3. Velocidades del sonido experimentales con sus correspondientes incertidumbres expandidas ($k = 2$) y comparación con las ecuaciones de estado AGA8-DC92 y GERG-2008 para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), de composición especificada en la tabla 4.1.

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 273.16 \text{ K}$					
0.48194	450.857	450.940	450.980	-184	-272
0.97037	449.306	449.340	449.399	-76	-206
1.96211	446.443	446.420	446.484	52	-93
2.93736	444.065	443.990	444.066	169	-2
3.97724	442.109	441.990	442.066	269	98
4.97151	440.89	440.720	440.806	386	190
5.98632	440.405	440.180	440.285	511	273
6.99823	440.782	440.500	440.640	640	321
7.99875	442.098	441.750	441.954	788	327
9.00367	444.454	444.030	444.328	955	285
10.02703	447.999	447.490	447.909	1137	200
10.98665	452.421	451.840	452.384	1286	82
11.78485	456.927	456.300	456.944	1374	-36
12.50960	461.669	461.000	461.742	1451	-158
13.32894	467.762	467.070	467.905	1482	-305
14.04170	473.672	472.980	473.881	1463	-442
14.83328	480.873	480.190	481.154	1422	-584
15.54584	487.885	487.230	488.234	1344	-714
16.33184	496.164	495.540	496.579	1259	-836
17.02278	503.851	503.280	504.334	1135	-958
17.84943	513.514	513.010	514.066	982	-1074
18.52874	521.777	521.330	522.385	857	-1163
19.36566	532.266	531.920	532.971	650	-1322
20.19624	542.942	542.760	543.779	335	-1540
$T = 300.00 \text{ K}$					
0.47257	471.450	471.529	471.553	-168	-218
0.96683	470.549	470.573	470.609	-51	-126
1.95056	468.971	468.949	468.999	47	-60
2.96143	467.777	467.700	467.758	165	40
3.96670	467.050	466.926	466.989	266	131
4.97623	466.832	466.663	466.732	362	214

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 300.00 \text{ K}$					
5.98327	467.184	466.961	467.043	478	301
6.98692	468.134	467.859	467.965	588	360
7.99063	469.732	469.400	469.543	707	403
9.00822	472.045	471.656	471.851	825	412
10.00703	475.030	474.582	474.839	944	402
10.99218	478.679	478.182	478.508	1039	358
11.78796	482.165	481.618	482.000	1136	341
12.50687	485.706	485.129	485.562	1189	298
13.27081	489.808	489.284	489.763	1071	91
14.00767	494.223	493.699	494.216	1061	15
14.78674	499.314	498.792	499.338	1047	-48
15.46754	504.098	503.591	504.150	1007	-104
16.29921	510.361	509.874	510.435	955	-145
17.01472	516.086	515.630	516.179	884	-181
17.83146	522.980	522.570	523.093	785	-216
18.52538	529.139	528.754	529.244	728	-199
19.29316	536.226	535.878	536.323	649	-181
19.62633	539.385	539.054	539.478	614	-172
$T = 325.00 \text{ K}$					
0.48312	488.984	489.285	489.306	-615	-659
0.98432	488.534	488.770	488.807	-483	-559
1.93362	487.853	488.031	488.090	-365	-485
2.97481	487.481	487.598	487.670	-240	-387
3.97419	487.523	487.578	487.658	-113	-278
4.94673	487.942	487.954	488.043	-25	-207
5.95494	488.821	488.781	488.881	82	-122
6.97224	490.172	490.087	490.205	173	-67
7.99075	492.034	491.891	492.035	291	-2
8.97511	494.316	494.126	494.302	385	28
9.99517	497.209	496.964	497.182	493	54
10.98492	500.529	500.237	500.500	584	59
11.78936	503.613	503.278	503.578	666	70
12.50291	506.620	506.262	506.594	707	52
13.32487	510.424	510.032	510.397	769	52

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 325.00 \text{ K}$					
14.00386	513.823	513.413	513.801	799	44
14.79585	518.074	517.656	518.063	807	22
15.50781	522.168	521.739	522.155	822	24
16.29524	526.981	526.545	526.960	828	40
17.02539	531.692	531.262	531.666	809	48
17.82071	537.109	536.674	537.055	811	101
18.51169	542.020	541.598	541.947	779	135
19.33709	548.121	547.732	548.033	710	160
20.11588	554.076	553.758	554.003	574	132
$T = 350.00 \text{ K}$					
0.44374	505.544	505.967	505.994	-836	-889
1.93669	505.381	505.657	505.738	-546	-707
3.93160	506.182	506.350	506.467	-332	-563
5.94493	508.383	508.430	508.571	-92	-369
7.98214	512.128	512.042	512.218	168	-176
9.97305	517.281	517.110	517.338	331	-111
12.01615	524.223	523.935	524.226	550	-6
13.91129	532.096	531.738	532.080	673	30
16.00345	542.389	541.957	542.320	797	127
18.01956	553.756	553.310	553.637	806	215
19.35150	561.986	561.559	561.827	760	284
$T = 375.00 \text{ K}$					
0.49781	521.072	521.700	521.738	-1204	-1276
1.93382	521.677	522.140	522.250	-887	-1096
3.94102	523.391	523.710	523.877	-609	-928
5.94221	526.260	526.440	526.634	-342	-711
7.96357	530.320	530.410	530.635	-170	-594
9.94891	535.576	535.530	535.791	86	-401
11.96639	542.120	541.980	542.285	258	-304
13.98667	549.947	549.690	550.032	468	-155
16.00496	558.921	558.620	558.965	539	-79
18.00068	568.943	568.580	568.896	638	83
19.46940	576.959	576.590	576.849	640	191

(*) Incertidumbres expandidas ($k = 2$): $U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 200 \text{ Pa}$; $U(T) = 4 \text{ mK}$; $U_r(w) = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabla 4.4. Velocidades del sonido experimentales con sus correspondientes incertidumbres expandidas ($k = 2$) y comparación con las ecuaciones de estado AGA8-DC92 y GERG-2008 para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 H₂), de composición especificada en la tabla 4.1.

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 273.16 \text{ K}$					
0.45721	583.614	584.237	584.519	-1066	-1548
0.95085	584.503	584.876	585.218	-638	-1221
1.93270	586.262	586.393	586.828	-223	-964
2.90623	588.220	588.221	588.732	-2	-870
3.94951	590.645	590.543	591.135	173	-829
4.91880	593.214	593.039	593.716	295	-845
5.95601	596.418	596.071	596.858	582	-737
6.95309	599.744	599.337	600.251	679	-845
7.97987	603.595	603.059	604.126	889	-879
8.97883	607.646	607.026	608.261	1021	-1011
9.98797	612.083	611.376	612.794	1156	-1160
10.99779	616.861	616.068	617.676	1287	-1320
11.75580	620.707	619.809	621.560	1449	-1372
12.45490	624.386	623.424	625.301	1543	-1463
13.26532	628.839	627.808	629.822	1642	-1562
13.94759	632.736	631.658	633.776	1707	-1641
14.65163	636.907	635.779	637.991	1774	-1699
15.50359	642.123	640.965	643.265	1807	-1775
16.30589	647.214	646.041	648.396	1816	-1824
17.00825	651.820	650.635	653.013	1821	-1827
17.81280	657.284	656.063	658.435	1861	-1748
18.51126	662.098	660.915	663.251	1790	-1739
19.12728	666.438	665.298	667.578	1714	-1708
20.01618	672.844	671.785	673.946	1576	-1634
$T = 300.00 \text{ K}$					
0.43980	609.770	610.736	610.876	-1582	-1810
1.09278	611.355	611.975	612.191	-1013	-1366
3.03834	616.062	616.363	616.739	-488	-1098
5.12235	622.049	622.210	622.727	-259	-1088
7.13158	628.994	628.951	629.630	68	-1010
9.17651	637.026	636.897	637.778	203	-1179

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 300.00 \text{ K}$					
11.11824	645.659	645.423	646.511	366	-1318
13.15263	655.647	655.340	656.623	468	-1486
15.15777	666.391	666.057	667.458	501	-1599
17.17939	678.040	677.760	679.156	413	-1643
19.28692	690.989	690.861	692.070	185	-1561
$T = 325.00 \text{ K}$					
0.47781	632.470	634.021	634.117	-2446	-2597
1.47888	635.213	636.365	636.564	-1810	-2122
3.45866	640.871	641.675	642.006	-1253	-1767
5.45123	647.180	647.902	648.327	-1114	-1770
7.44679	654.364	654.997	655.516	-966	-1758
9.47230	662.418	663.046	663.665	-947	-1879
11.45379	671.099	671.712	672.419	-913	-1963
13.46500	680.807	681.272	682.032	-683	-1796
15.47644	691.054	691.567	692.308	-742	-1811
17.51623	702.078	702.717	703.328	-909	-1777
19.41718	712.964	713.716	714.075	-1054	-1555

(*) Incertidumbres expandidas ($k = 2$): $U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 200 \text{ Pa}$; $U(T) = 4 \text{ mK}$; $U_r(w) = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Los resultados del coeficiente adiabático γ^{pg} , la capacidad calorífica isocórica molar C_v^{pg} , la capacidad calorífica isobárica molar C_p^{pg} , el segundo coeficiente acústico del virial β_a y el tercer coeficiente acústico del virial γ_a se presentan en la tabla 4.5 con sus correspondientes incertidumbres expandidas ($k = 2$) y comparadas con las EoS AGA8-DC92 y GERG-2008 para las tres mezclas binarias (CH₄ + H₂) a las temperaturas $T = (273.16, 300, 325, 350 \text{ y } 375) \text{ K}$.

Tabla 4.5. Coeficiente adiabático γ^{pg} , capacidad calorífica isocórica C_V^{pg} , capacidad calorífica isobárica C_p^{pg} , segundo coeficiente acústico del virial β_a , y tercer coeficiente acústico del virial γ_a derivados de los datos de la velocidad del sonido con su correspondiente incertidumbre expandida ($k = 2$) y comparación con las ecuaciones de estado AGA8 y GERG-2008. El superíndice pg indica propiedad de gas ideal.

T / K	γ_{exp}^{pg}	$U_T(\gamma^{pg}) / \%$	$(\gamma_{exp}^{pg} - \gamma_{AGA}^{pg}) / \gamma_{AGA}^{pg} / \%$	$(\gamma_{exp}^{pg} - \gamma_{GERG}^{pg}) / \gamma_{GERG}^{pg} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂)				
273.16	1.31684	0.018	0.0087	0.0021
300.00	1.30628	0.017	-0.027	-0.027
325.00	1.29493	0.015	-0.081	-0.080
350.00	1.28340	0.020	-0.10	-0.10
375.00	1.27189	0.019	-0.11	-0.11
(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)				
273.16	1.31972	0.017	-0.056	-0.069
300.00	1.30992	0.015	-0.048	-0.051
325.00	1.29811	0.015	-0.16	-0.16
350.00	1.28666	0.020	-0.19	-0.19
375.00	1.27495	0.019	-0.23	-0.23
(0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂)				
273.16	1.35072	0.013	-0.24	-0.31
300.00	1.34159	0.018	-0.34	-0.36
325.00	1.33093	0.020	-0.54	-0.55
$C_V^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$U_T(C_V^{pg}) / \%$	$(C_V^{pg}_{exp} - C_V^{pg}_{AGA}) / C_V^{pg}_{AGA} / \%$	$(C_V^{pg}_{exp} - C_V^{pg}_{GERG}) / C_V^{pg}_{GERG} / \%$	
(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂)				
273.16	26.242	0.078	-0.035	-0.0091
300.00	27.147	0.070	0.11	0.11
325.00	28.191	0.070	0.36	0.35
350.00	29.338	0.095	0.47	0.46
375.00	30.580	0.092	0.51	0.52
(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)				
273.16	26.006	0.067	0.23	0.28
300.00	26.828	0.066	0.20	0.21
325.00	27.891	0.064	0.68	0.68
350.00	29.005	0.090	0.85	0.85
375.00	30.240	0.093	1.07	1.08

$C_v^{pg} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$U_r(C_v^{pg}) / \%$	$(C_v^{pg, \text{exp}} - C_v^{pg, \text{AGA}}) / C_v^{pg, \text{AGA}} / \%$	$(C_v^{pg, \text{exp}} - C_v^{pg, \text{GERG}}) / C_v^{pg, \text{GERG}} / \%$
(0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂)			
273.16	23.707	0.051	0.91
300.00	24.341	0.071	1.3
325.00	25.125	0.078	2.2
$C_p^{pg} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$U_r(C_p^{pg}) / \%$	$(C_p^{pg, \text{exp}} - C_p^{pg, \text{AGA}}) / C_p^{pg, \text{AGA}} / \%$	$(C_p^{pg, \text{exp}} - C_p^{pg, \text{GERG}}) / C_p^{pg, \text{GERG}} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂)			
273.16	34.556	0.080	-0.027
300.00	35.462	0.073	0.088
325.00	36.505	0.071	0.28
350.00	37.653	0.096	0.36
375.00	38.894	0.093	0.40
(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)			
273.16	34.320	0.070	0.17
300.00	35.142	0.068	0.16
325.00	36.206	0.066	0.52
350.00	37.319	0.096	0.66
375.00	38.555	0.093	0.83
(0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂)			
273.16	32.021	0.053	0.68
300.00	32.655	0.073	1.0
325.00	33.439	0.078	1.6
$\beta_a / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$U_r(\beta_a) / \%$	$(\beta_{a, \text{exp}} - \beta_{a, \text{AGA}}) / \beta_{a, \text{AGA}} / \%$	$(\beta_{a, \text{exp}} - \beta_{a, \text{GERG}}) / \beta_{a, \text{GERG}} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂)			
273.16	$-434.1 \cdot 10^{-7}$	1.3	2.4
300.00	$-286.7 \cdot 10^{-7}$	1.2	-1.6
325.00	$-181.5 \cdot 10^{-7}$	1.8	-5.8
350.00	$-97.4 \cdot 10^{-7}$	4.3	-12.5
375.00	$-43.1 \cdot 10^{-7}$	6.0	-0.1
(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)			
273.16	$-344.1 \cdot 10^{-7}$	1.0	-2.6
300.00	$-221.2 \cdot 10^{-7}$	1.4	-4.2
325.00	$-121.7 \cdot 10^{-7}$	1.6	-13
350.00	$-50.0 \cdot 10^{-7}$	8.0	-23

	$\beta_a / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$U_r(\beta_a) / \%$	$(\beta_{a,\text{exp}} - \beta_{a,\text{AGA}}) / \beta_{a,\text{AGA}} / \%$	$(\beta_{a,\text{exp}} - \beta_{a,\text{GERG}}) / \beta_{a,\text{GERG}} / \%$
(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)				
375.00	$2.3 \cdot 10^{-7}$	102	-231	-65
(0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂)				
273.16	$107.5 \cdot 10^{-7}$	1.2	30	13
300.00	$166.5 \cdot 10^{-7}$	1.9	21	11
325.00	$218.6 \cdot 10^{-7}$	1.6	21	13
	$\gamma_a / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2$	$U_r(\gamma_a) / \%$	$(\gamma_{a,\text{exp}} - \gamma_{a,\text{AGA}}) / \gamma_{a,\text{AGA}} / \%$	$(\gamma_{a,\text{exp}} - \gamma_{a,\text{GERG}}) / \gamma_{a,\text{GERG}} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂)				
273.16	$82.0 \cdot 10^{-10}$	7.6	34	-
300.00	$57.4 \cdot 10^{-10}$	4.9	0.070	-
325.00	$49.9 \cdot 10^{-10}$	5.6	-9.3	-
350.00	$45.0 \cdot 10^{-10}$	6.2	-16	-
375.00	$56.3 \cdot 10^{-10}$	1.8	8.3	-
(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)				
273.16	$55.1 \cdot 10^{-10}$	5.1	-2.8	-
300.00	$49.2 \cdot 10^{-10}$	4.9	-8.0	-
325.00	$40.8 \cdot 10^{-10}$	2.7	-21	-
350.00	$43.2 \cdot 10^{-10}$	6.0	-13	-
375.00	$518.4 \cdot 10^{-11}$	1.7	6	-
(0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂)				
273.16	$221.1 \cdot 10^{-11}$	2.8	-23	-
300.00	$19.2 \cdot 10^{-10}$	9.2	-31	-
325.00	$12.7 \cdot 10^{-10}$	17	-54	-

4.4. TABLA DE INCERTIDUMBRES

La incertidumbre relativa expandida ($k = 2$) de la velocidad del sonido $U_r(w)$ se describe en la tabla 4.6 y tiene en cuenta las contribuciones de la temperatura, la presión, la composición del gas, la calibración del radio interno, el error de ajuste de frecuencia a la ecuación (2.27) y la dispersión de los modos acústicos considerados en el promedio de los valores de la velocidad del sonido presentados. La $U_r(w)$ total es de 220 partes en 10^6 , con la incertidumbre del radio interno como el término más significativo resultante de la incertidumbre expandida del 0.02 % de la EoS del argón [94]. Para las propiedades derivadas, la incertidumbre relativa expandida (k

= 2) de γ^{pg} es mejor que el 0.02 %, inferior al 0.1 % para C_v^{pg} y C_p^{pg} , y entre el (1 y 8) % y entre el (2 y 9) % para β_a y γ_a , respectivamente.

Tabla 4.6. Tabla de incertidumbre para las medidas de la velocidad del sonido. Factor de cobertura $k = 1$.

Fuente	Magnitud	Contribución a la incertidumbre de la velocidad del sonido, $10^6 \cdot u_r(w) / (m \cdot s^{-1}) / (m \cdot s^{-1})$	
Temperatura	Calibración	0.002 K	
	Resolución	$7.2 \cdot 10^{-7}$ K	
	Repetibilidad	$4.2 \cdot 10^{-5}$ K	
	Gradiente (a través de los hemisferios)	$1.0 \cdot 10^{-3}$ K	
	Suma	$2.3 \cdot 10^{-3}$ K	3.4
Presión	Calibración	$(7.5 \cdot 10^{-5} \cdot p + 2 \cdot 10^{-4})$ MPa	
	Resolución	$2.9 \cdot 10^{-5}$ MPa	
	Repetibilidad	$2.3 \cdot 10^{-5}$ MPa	
	Suma	$(1.2 \text{ to } 8.3) \cdot 10^{-4}$ MPa	4.8
Composición del gas	Pureza	$7.5 \cdot 10^{-7}$ kg/mol	
	Masa molar	$1.7 \cdot 10^{-7}$ kg/mol	
	Suma	$7.7 \cdot 10^{-7}$ kg/mol	27.2
	Temperatura	$1.5 \cdot 10^{-9}$ m	
Radio a partir de la velocidad del sonido en Ar	Presión	$1.6 \cdot 10^{-10}$ m	
	Composición del gas	$4.1 \cdot 10^{-9}$ m	
	Ajuste de la frecuencia	$4.9 \cdot 10^{-7}$ m	
	Regresión en función de p	$1.7 \cdot 10^{-6}$ m	
	Ecuación de estado	$2.3 \cdot 10^{-6}$ m	
	Dispersión de los modos	$2.9 \cdot 10^{-6}$ m	
	Suma	$4.2 \cdot 10^{-6}$ m	98.8
Ajuste de la frecuencia	0,024 Hz	1.4	
Dispersión de los modos	$1.8 \cdot 10^{-2} m \cdot s^{-1}$	32.8	
Suma de todas las contribuciones a w		108.3	
$10^6 \cdot U_r(w) / (m \cdot s^{-1}) / (m \cdot s^{-1}) (k = 2)$		220	

4.5. DISCUSIÓN

Los datos de la velocidad del sonido a cada temperatura y presión se obtienen como el promedio de los valores individuales de la ecuación (2.34) para cada modo acústico radial porque este procedimiento es más robusto que estimar $w(p,T)$ a partir de un solo modo, pero no se han utilizado todos los modos medidos. Como muestra la figura 4.4, la anchura mitad relativa en exceso $\Delta g/f$ de los modos (0,5) y (0,6) para las mezclas (0.05 CH₄ + 0.95 H₂) y (0.10 CH₄ + 0.90 H₂) y del modo (0,4) para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) es aproximadamente de 4 a 5 veces mayor que la $\Delta g/f$ de los otros modos. Esto indica que el modelo acústico descrito en el capítulo 2.4 para tratar los datos experimentales no es suficiente para describir el comportamiento de estos modos y, por esta razón, se excluyen del cálculo final de $w(p,T)$. Sospechamos que el gran valor de $\Delta g/f$ de los modos descartados se debe a que están próximos al modo de respiración mecánico de la cavidad y a que el modelo para el acoplamiento del fluido y el movimiento de la cavidad aplicado no tiene en cuenta las modificaciones de la geometría de perfecta esfericidad debida a la unión entre los hemisferios, los zócalos de los transductores y, más notablemente, el ensamblaje del que se sujeta la cavidad acústica. Por otra parte, el incremento de la anchura mitad de resonancia mientras se reduce la presión debido a los efectos de la capa límite térmica y la relajación vibracional supone que la incertidumbre en la determinación de la frecuencia de resonancia es mayor porque se obtiene un error mayor al ajustar la señal a la ecuación (2.27). Después de algunas pruebas, se llegó al compromiso de realizar medidas reduciendo la presión hasta 0.5 MPa como máximo.

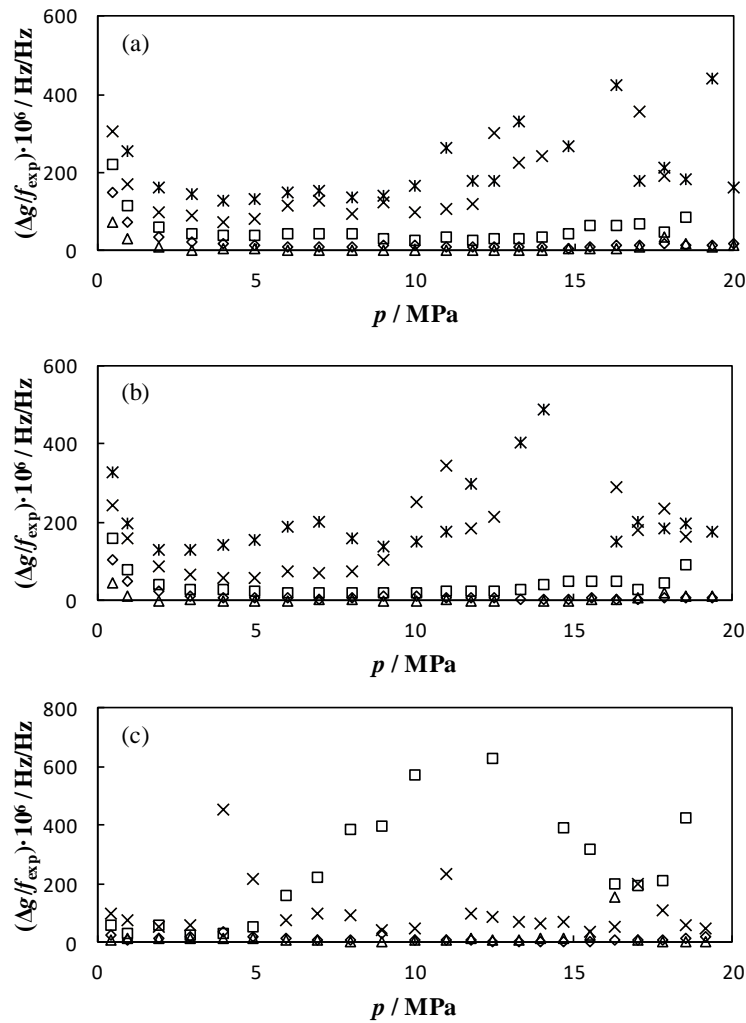


Figura 4.4. Anchuras mitad relativas en exceso ($\Delta g/f$) en función de la presión debidas a la relajación vibracional de los modos radiales a $T = 273.16 \text{ K}$ para las mezcla binarias (a): $(0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ H}_2)$, (b): $(0.90 \text{ CH}_4 + 0.10 \text{ H}_2)$ y (c): $(0.50 \text{ CH}_4 + 0.50 \text{ H}_2)$; y los modos: \triangle (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6).

La velocidad del sonido al cuadrado determinada después de la corrección de la frecuencia y la reducción de los datos se ajusta a la ecuación acústica del virial (2.57). El orden polinómico de la ecuación acústica del virial se incrementa de acuerdo con el criterio de que la media cuadrática RMS de los residuos permanezca dentro de la incertidumbre experimental, el test del valor p indicado en el análisis de varianza (ANOVA) muestre que todos los parámetros de regresión son significativos, y que no se encuentre evidencia de una tendencia o patrón sistemático en los residuos y, por lo tanto, éstos se distribuyan aleatoriamente tal y como se muestra en la figura 4.5 para la mezcla binaria $(0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ H}_2)$. Se obtienen gráficas de residuos similares para las otras dos mezclas estudiadas en esta tesis, con valores RMS de los residuos por debajo de 39 partes en 10^6 y dentro de la incertidumbre experimental.

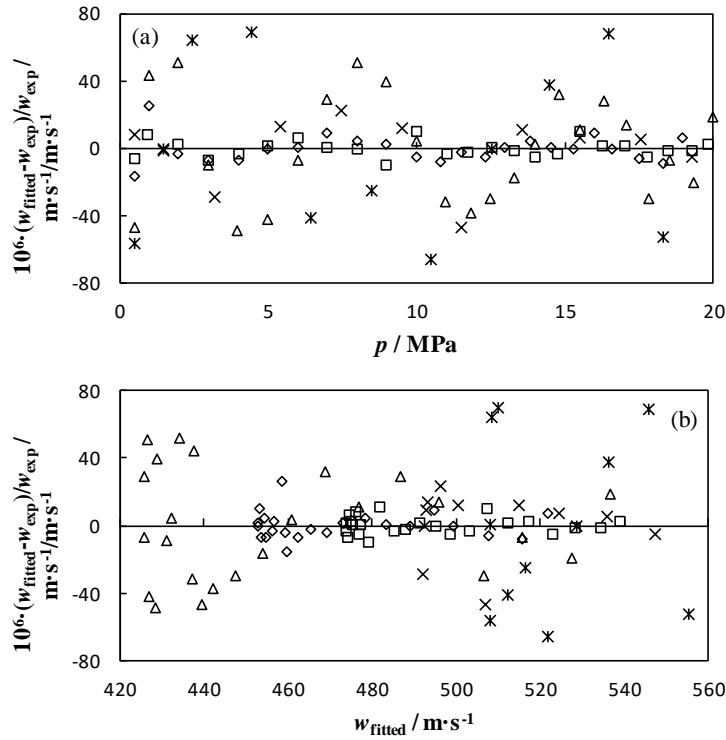


Figura 4.5. Gráficos de residuos $\Delta w = (w_{fitted} - w_{exp})/w_{exp}$ (a): en función de la presión (la variable independiente) y (b): en función de la velocidad del sonido ajustada a partir de los coeficientes de la ecuación (2.57), para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) a las temperaturas $T = \triangle 273.16$ K, $\diamond 300$ K, $\square 325$ K, $\times 350$ K, $*$ 375 K.

Los coeficientes de regresión a la ecuación (2.57) se dan en la tabla 4.7 junto con su incertidumbre estimada por el método de Monte Carlo [103]. El cálculo se realizó asumiendo distribuciones normales para las funciones de densidad de probabilidad de las magnitudes y debe tenerse en cuenta que la incertidumbre de los parámetros de ajuste crece junto con el orden creciente de la ecuación del virial. A medida que la temperatura aumenta, la dependencia con la presión de la velocidad del sonido es menos aguda y por esta razón se requiere un orden polinómico más bajo. Se concluye que para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) se requiere un orden seis para $T = 273.16$ K, un orden cinco para $T = (300$ y $325)$ K, un orden cuatro para $T = 350$ K, y un orden tres para $T = 375$ K; para (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) mezcla se necesita un quinto orden para $T = (273.16$ y $300)$ K, un cuarto orden para $T = (325$ y $350)$ K, y un tercer orden para $T = 375$ K; y para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) se requiere un cuarto orden para todas las isothermas.

Tabla 4.7. Parámetros de ajuste del cuadrado de la velocidad del sonido con respecto a la ecuación (2.57) y sus correspondientes incertidumbres expandidas ($k = 2$) determinadas por el método de Monte Carlo.

T / K	$A_0(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$	$A_1(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$	$A_2(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-2}$	$A_3(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-3}$	$A_4(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-4}$	$A_5(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-5}$	$A_6(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-6}$
(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂)							
273.16	194963 ± 29	-372.7 · 10 ⁻⁵ ± 4.9 · 10 ⁻⁵	23.2 · 10 ⁻¹¹ ± 2.4 · 10 ⁻¹¹	-10.9 · 10 ⁻¹⁸ ± 4.8 · 10 ⁻¹⁸	25.510 ⁻²⁵ ± 4.7 · 10 ⁻²⁵	-9.4 · 10 ⁻³² ± 2.1 · 10 ⁻³²	8.6 · 10 ⁻⁴⁰ ± 3.7 · 10 ⁻⁴⁰
300	212402 ± 25	-244.1 · 10 ⁻⁵ ± 2.9 · 10 ⁻⁵	159.5 · 10 ⁻¹² ± 9.6 · 10 ⁻¹²	4.7 · 10 ⁻¹⁸ ± 1.3 · 10 ⁻¹⁸	39.4 · 10 ⁻²⁶ ± 7.6 · 10 ⁻²⁶	-13.7 · 10 ⁻³³ ± 1.6 · 10 ⁻³³	-
325	228104 ± 25	-153.2 · 10 ⁻⁵ ± 2.8 · 10 ⁻⁵	139.0 · 10 ⁻¹² ± 8.7 · 10 ⁻¹²	5.5 · 10 ⁻¹⁸ ± 1.1 · 10 ⁻¹⁸	5.1 · 10 ⁻²⁶ ± 6.1 · 10 ⁻²⁶	-4.0 · 10 ⁻³³ ± 1.2 · 10 ⁻³³	-
350	243462 ± 41	-81.5 · 10 ⁻⁵ ± 3.5 · 10 ⁻⁵	122.9 · 10 ⁻¹² ± 7.8 · 10 ⁻¹²	53.9 · 10 ⁻¹⁹ ± 6.2 · 10 ⁻¹⁹	-9.1 · 10 ⁻²⁶ ± 1.6 · 10 ⁻²⁶	-	-
375	258514 ± 39	-35.7 · 10 ⁻⁵ ± 2.1 · 10 ⁻⁵	147.8 · 10 ⁻¹² ± 2.7 · 10 ⁻¹²	113.6 · 10 ⁻²⁰ ± 9.7 · 10 ⁻²⁰	-	-	-
(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)							
273.16	204726 ± 24	-310.2 · 10 ⁻⁵ ± 3.1 · 10 ⁻⁵	16.1 · 10 ⁻¹¹ ± 1.1 · 10 ⁻¹¹	5.8 · 10 ⁻¹⁸ ± 1.5 · 10 ⁻¹⁸	76.2 · 10 ⁻²⁶ ± 9.1 · 10 ⁻²⁶	-26.1 · 10 ⁻³³ ± 1.9 · 10 ⁻³³	-
300	223173 ± 24	-197.9 · 10 ⁻⁵ ± 2.7 · 10 ⁻⁵	150.4 · 10 ⁻¹² ± 8.5 · 10 ⁻¹²	6.8 · 10 ⁻¹⁸ ± 1.1 · 10 ⁻¹⁸	10.0 · 10 ⁻²⁶ ± 6.1 · 10 ⁻²⁶	-6.1 · 10 ⁻³³ ± 1.2 · 10 ⁻³³	-
325	239590 ± 22	-107.9 · 10 ⁻⁵ ± 1.7 · 10 ⁻⁵	123.7 · 10 ⁻¹² ± 3.6 · 10 ⁻¹²	73.1 · 10 ⁻¹⁹ ± 2.8 · 10 ⁻¹⁹	-124.3 · 10 ⁻²⁷ ± 7.2 · 10 ⁻²⁷	-	-
350	255745 ± 43	-43.9 · 10 ⁻⁵ ± 3.6 · 10 ⁻⁵	127.6 · 10 ⁻¹² ± 7.9 · 10 ⁻¹²	43.0 · 10 ⁻¹⁹ ± 6.2 · 10 ⁻¹⁹	-7.4 · 10 ⁻²⁶ ± 1.6 · 10 ⁻²⁶	-	-
375	271518 ± 43	2.0 · 10 ⁻⁵ ± 2.1 · 10 ⁻⁵	144.9 · 10 ⁻¹² ± 2.5 · 10 ⁻¹²	82.7 · 10 ⁻¹⁹ ± 8.5 · 10 ⁻¹⁹	-	-	-
(0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂)							
273.16	339922 ± 25	160.8 · 10 ⁻⁵ ± 2.0 · 10 ⁻⁵	151.0 · 10 ⁻¹² ± 4.1 · 10 ⁻¹²	47.2 · 10 ⁻¹⁹ ± 3.1 · 10 ⁻¹⁹	-110.5 · 10 ⁻²⁷ ± 7.6 · 10 ⁻²⁷	-	-
300	370796 ± 52	247.5 · 10 ⁻⁵ ± 4.7 · 10 ⁻⁵	11.8 · 10 ⁻¹¹ ± 1.1 · 10 ⁻¹¹	39.8 · 10 ⁻¹⁹ ± 8.3 · 10 ⁻¹⁹	-9.7 · 10 ⁻²⁶ ± 2.1 · 10 ⁻²⁶	-	-
325	398504 ± 63	322.4 · 10 ⁻⁵ ± 5.3 · 10 ⁻⁵	6.9 · 10 ⁻¹¹ ± 1.2 · 10 ⁻¹¹	54.3 · 10 ⁻¹⁹ ± 9.2 · 10 ⁻¹⁹	-13.1 · 10 ⁻²⁶ ± 2.4 · 10 ⁻²⁶	-	-

Las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 muestran las desviaciones relativas de $w(p,T)$ con respecto a los modelos AGA8-DC92 y GERG-2008 para las mezclas binarias (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) y (0.50 CH₄ + 0.50 H₂), respectivamente. Sólo las diferencias entre los datos y

ambos modelos se explican dentro de la incertidumbre experimental $U_r(w) = 220$ partes en 10^6 (0.022 %) para $T = (273.16, 300 \text{ y } 325) \text{ K}$ a presiones inferiores a 8 MPa para la mezcla con una fracción de 0.05 molar de hidrógeno y para $T = (273.16 \text{ y } 300) \text{ K}$ a presiones inferiores a 6 MPa para la mezcla con una fracción de 0.10 molar de hidrógeno. En cualquier otro caso, las discrepancias superan este límite.

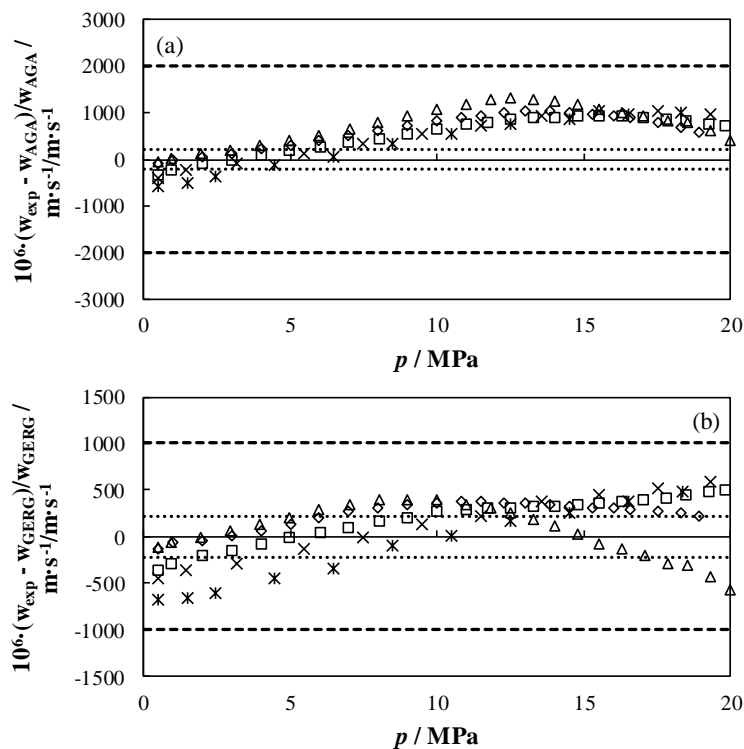


Figura 4.6. Desviaciones relativas $\Delta w = (w_{exp} - w_{EoS})/w_{EoS}$ en función de la presión para la mezcla binaria (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) con respecto a los valores calculados a partir de (a): AGA8 EoS y b): GERG-2008 EoS, incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) de la velocidad del sonido como línea de puntos e incertidumbre de la EoS como línea a trazos a las temperaturas: \triangle 273,16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.

A parte de esto, las desviaciones coinciden con la incertidumbre de los modelos en velocidad del sonido del 0.2 % para la EoS AGA y del 0.1 % para la EoS GERG para todos los puntos medidos, excepto con respecto a la comparación con la EoS GERG para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 H₂). Mientras que para la mezcla de fracción molar 0.50 de hidrógeno las diferencias con respecto al modelo AGA cambian de valores positivos a negativos al reducirse la presión y se mantienen dentro de la incertidumbre del 0.2 % de la EoS, las discrepancias según la EoS GERG siguen una curva sinusoidal siempre negativa fuera de la incertidumbre del modelo del

0.1 %. Se esperaba que la EoS GERG funcionara mejor que la EoS AGA para esta mezcla, debido a que su composición se encuentra dentro del rango de composición de (0.15 a 0.75) mol/mol de los datos utilizados para ajustar la función binaria específica de discrepancia para el sistema metano + hidrógeno, y no al revés.

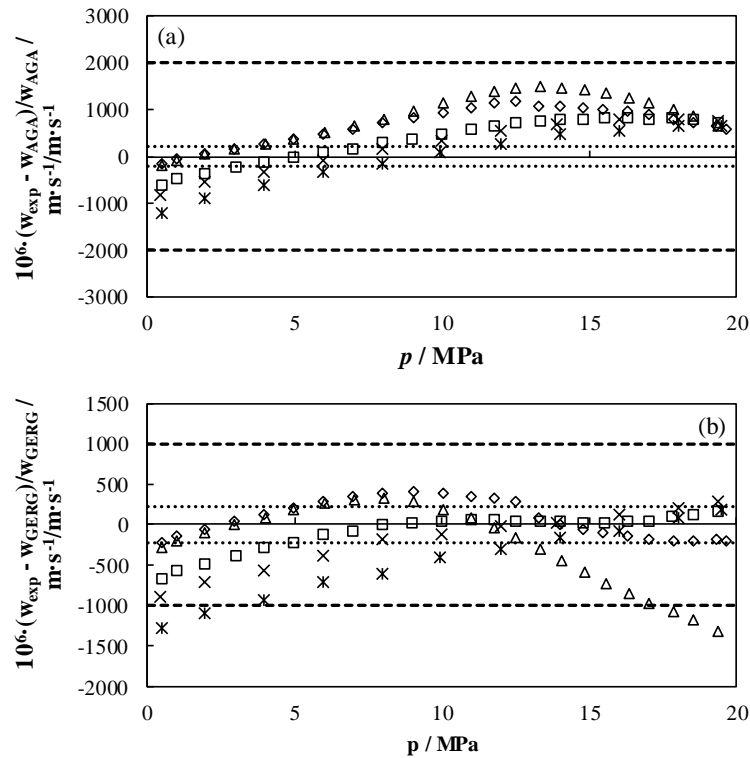


Figura 4.7. Desviaciones relativas $\Delta w = (w_{exp} - w_{EoS})/w_{EoS}$ en función de la presión de la mezcla binaria (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) con respecto a los valores calculados a partir de (a): AGA8 EoS y b): GERG-2008 EoS, incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) en la velocidad del sonido como línea de puntos e incertidumbre de la EoS como línea a trazos a las temperaturas: \triangle 273,16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.

En cuanto al comportamiento con la temperatura y la presión, las desviaciones relativas aumentan a medida que la isoterma es mayor hacia presiones bajas, pasando de diferencias negativas a positivas a medida que la presión aumenta y siguiendo un patrón relativamente plano, salvo la excepción mencionada anteriormente. Además, la dependencia con la temperatura de las discrepancias se hace más pronunciada para concentraciones más altas de hidrógeno. Según los modelos, las tendencias de la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) son similares a las de la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) para ambas EoS. Un vistazo a la tabla 4.8 también revela que la EoS GERG produce mejores resultados que la EoS AGA, con una desviación media

absoluta AAD de 0.03 % y valores cuadráticos medios RMS de 0.04 % que son la mitad de los de la ecuación AGA para las mezclas con una fracción de hidrógeno de 0.5 y 0.10 molar. Sin embargo, para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) la EoS AGA es más satisfactoria que la EoS GERG. Aunque los patrones son similares, cuanto más alto es el contenido de hidrógeno en la mezcla, peor son las estimaciones de la velocidad del sonido calculadas por ambos modelos cuando se comparan con los datos de esta tesis. En el límite de baja presión, las desviaciones se extienden desde (-0.01 hasta -0.06) % para la mezcla de hidrógeno al 5 % y desde (-0.02 hasta -0.12) % para la mezcla de hidrógeno al 10 % cuando se toma la EoS GERG como referencia y desde (-0.1 hasta -0.25) % para la mezcla de hidrógeno al 50 % cuando se toma la EoS AGA como referencia. En el límite de alta presión, las diferencias varían desde (-0.06 hasta 0.06) % para la mezcla de hidrógeno al 5 % y desde (-0.15 hasta 0.03) % para la mezcla de hidrógeno al 10 % cuando se toma la ecuación GERG como referencia y desde (-0.10 hasta 0.15) % para la mezcla de hidrógeno al 50 % cuando se toma la ecuación AGA como referencia.

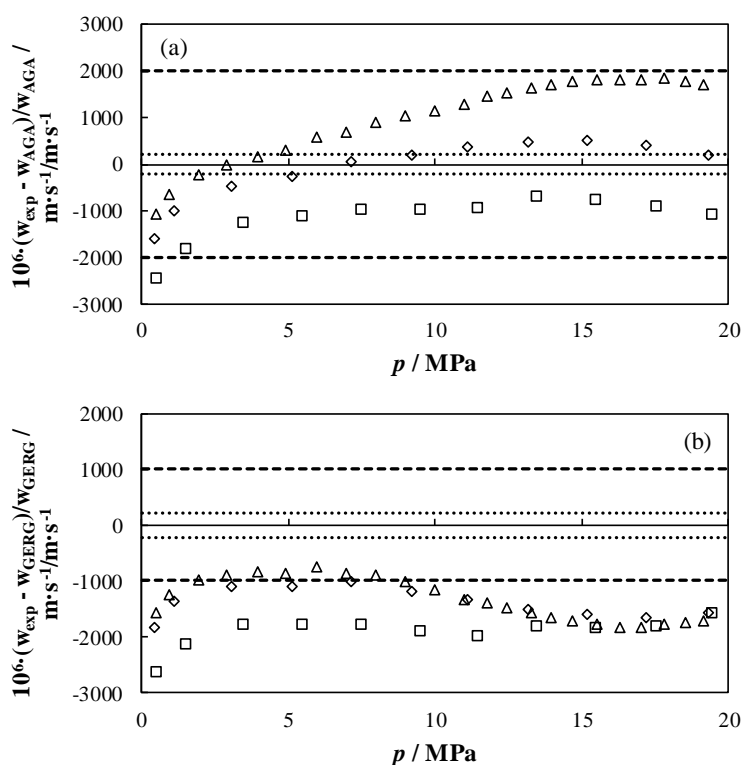


Figura 4.8. Desviaciones relativas $\Delta w = (w_{exp} - w_{EoS})/w_{EoS}$ en función de la presión de la mezcla binaria (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) con respecto a los valores calculados a partir de (a): AGA8 EoS y b): GERG-2008 EoS, incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) en la velocidad del sonido como línea de puntos e incertidumbre de la EoS como línea a trazos a las temperaturas: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K.

Tabla 4.8. Análisis estadístico de los datos de la velocidad del sonido con respecto a las ecuaciones AGA8-DC92 y GERG-2008 para las tres mezclas binarias (CH₄ + H₂) de esta investigación.

	Experimental vs AGA / %				Experimental vs GERG / %			
	AAD	Bias	RMS	MaxD	AAD	Bias	RMS	MaxD
(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂)	0.063	0.053	0.072	0.11	0.029	0.009	0.033	0.054
(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)	0.063	0.041	0.071	0.11	0.034	-0.020	0.044	0.096
(0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂)	0.095	-0.008	0.11	0.20	0.15	-0.15	0.16	0.21

En el momento de escribir este trabajo no se encuentran datos sobre la velocidad del sonido en la bibliografía para mezclas binarias de metano + hidrógeno en fase gaseosa. Pero, las mismas mezclas analizadas en esta investigación han sido estudiadas recientemente por Hernández-Gómez et al presentando datos precisos y en un amplio rango para la densidad en fase gaseosa [146]. Esta es medida mediante un densímetro de un solo flotador en el rango de temperaturas $T = (240 \text{ a } 350) \text{ K}$ y de presiones $p = (1 \text{ a } 20) \text{ MPa}$ con resultados que muestran algunas similitudes con nuestros hallazgos. Las desviaciones relativas en la densidad son del mismo orden de magnitud que las diferencias relativas en la velocidad del sonido en las mismas condiciones y aunque las tendencias no son similares, coinciden en que las discrepancias según ambos modelos están dentro de la incertidumbre de ambas ecuaciones de estado para temperaturas superiores a 270 K y también en que las desviaciones relativas no se aproximan a cero a bajas presiones, aunque en el caso de la densidad están siempre dentro de la incertidumbre experimental. Sin embargo, la discusión de [146] también presenta algunas disparidades con nuestros resultados. Las desviaciones relativas de la densidad son casi idénticas tanto para la EoS AGA como para la EoS GERG en las tres mezclas, mientras que obtenemos que el modelo GERG se comporta mejor para la mezcla de hidrógeno al (5 y 10) % y el modelo AGA claramente se comporta mejor para la mezcla de hidrógeno al 50 % en velocidad del sonido. De hecho, las desviaciones relativas en la densidad de la EoS GERG para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) presentan los valores más bajos de las tres muestras de gas y permanecen dentro de la incertidumbre del modelo. El desacuerdo de los datos de densidad con la EoS de referencia se manifiesta a temperaturas de (240 y 250) K hacia altas presiones para las mezclas con contenido de hidrógeno del (5 y 10) %, en un rango fuera de los puntos explorados en esta tesis para la velocidad del sonido.

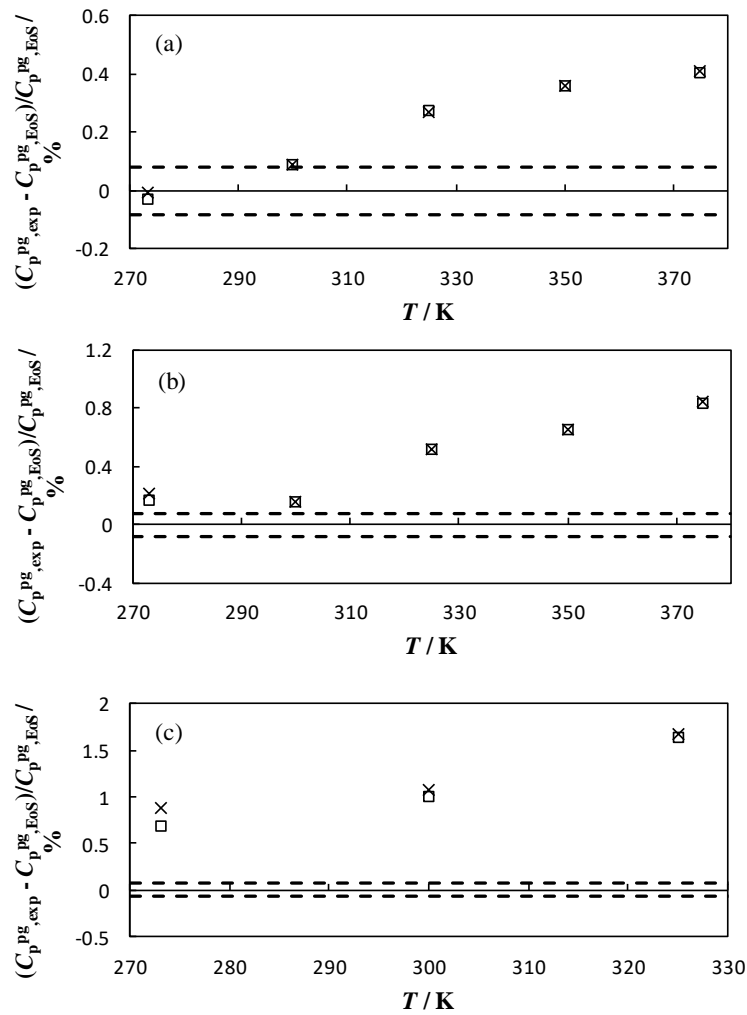


Figura 4.9. Desviaciones relativas $\Delta C_p^{pg} = (C_p^{pg,exp} - C_p^{pg,EoS})/C_p^{pg,EoS}$ en función de la temperatura de la mezcla binaria (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) y (c): (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) a partir de los valores calculados con: □ AGA8-DC92 EoS, × GERG-2008 EoS. Incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) como línea a trazos.

La tabla 4.5 y la figura 4.9 muestran que las desviaciones relativas entre las capacidades de caloríficas derivadas como gas ideal C_p^{pg} (o C_v^{pg}) de los datos de la velocidad del sonido de este trabajo y las predicciones calculadas a partir de los modelos de referencia AGA8-DC92 y GERG-2008 oscilan entre (-0.03 a 0.5) % para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), entre (0.2 a 1.1) % para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) y entre (0.7 a 2.2) % para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 H₂), con una incertidumbre expandida experimental ($k = 2$) de 0.08 %. Los resultados de C_p^{pg} se ajustan a la ecuación (2.63):

$$\frac{C_p^{pg}}{R} = 3.9592 + 4.63 \frac{(193.3 \cdot 10^1 / T)^2 e^{193.3 \cdot 10^1 / T}}{(e^{193.3 \cdot 10^1 / T} - 1)^2} \quad (4.1)$$

Para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) y:

$$\frac{C_p^{pg}}{R} = 3.950 + 4.97 \frac{(200.0 \cdot 10^1 / T)^2 e^{200.0 \cdot 10^1 / T}}{(e^{200.0 \cdot 10^1 / T} - 1)^2} \quad (4.2)$$

para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), con un valor cuadrático medio RMS de los residuos no superior al 0.04 % y dentro de la incertidumbre experimental relativa expandida ($k = 2$).

La incertidumbre de la EoS en la capacidad calorífica de gas ideal para estas mezclas es la suma de la incertidumbre de C_p^{pg} para el metano puro, que es mejor que un 0.07 %, como se obtiene de la comparación con los datos de la velocidad del sonido de Lemming y Goodwin [113], y la incertidumbre de C_p^{pg} para el hidrógeno puro, que permanece dentro del 0.02 % para el rango de temperatura de esta investigación [122]. Así, las diferencias relativas en las propiedades de los gases ideales, que son casi independientes del modelo utilizado para evaluar nuestros datos, se explican dentro de la precisión combinada de nuestros resultados experimentales y las predicciones de la EoS sólo para las dos isothermas más bajas $T = (273.16 \text{ y } 300) \text{ K}$ para las mezclas del (5 y 10) % de contenido de hidrógeno. Para el resto de las situaciones, las desviaciones aumentan con la temperatura y el contenido de hidrógeno fuera de la incertidumbre, con los modelos subestimando los valores experimentales y produciendo estimaciones que superan la precisión del 0.1% declarada por la EoS AGA y GERG en la capacidad calorífica para estas mezclas binarias.

El segundo y tercer coeficiente acústico virial β_a y γ_a también se presentan en la tabla 4.5 y figura 4.10. Las desviaciones relativas de β_a según la EoS GERG oscilan entre (-8 a 3) % para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), entre (-14 a -2) % para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) y entre (11 a 13) % para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 H₂), con valores similares, pero de una magnitud dos veces superior a la de EoS AGA. Las diferencias y la incertidumbre aumentan con la temperatura y el modelo sobrepredice nuestros datos para las mezclas con (5 y 10) % de contenido de hidrógeno y subestima nuestros resultados para la mezcla al 50 % de hidrógeno. En cualquier caso, las discrepancias no se explican dentro de la incertidumbre relativa experimental expandida ($k = 2$) entre (1 hasta 8) %. Los resultados de β_a a $T = 375 \text{ K}$ para la mezcla con 10 % de contenido de hidrógeno no se consideran en la discusión, porque su valor es tan cercano a cero que es difícil determinarlo con baja incertidumbre.

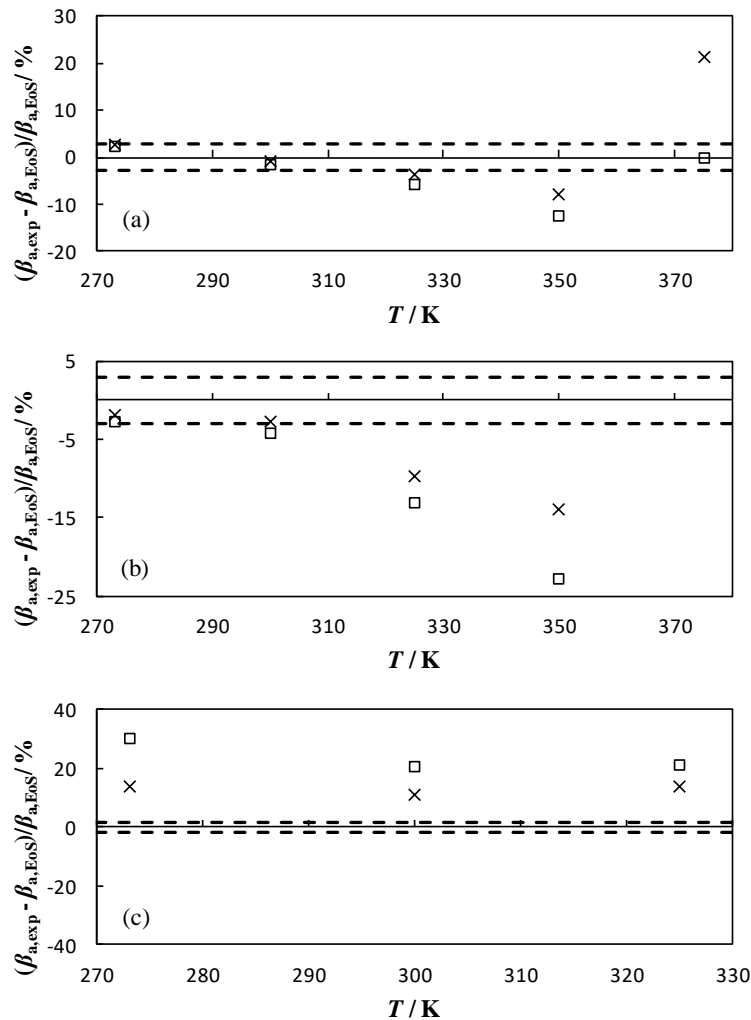


Figura 4.10. Desviaciones relativas $\Delta\beta_a = (\beta_{a,exp} - \beta_{a,EoS})/\beta_{a,EoS}$ en función de la temperatura de la mezcla binaria (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) y (c): (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) a partir de los valores calculados con: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) como línea a trazos.

Las desviaciones relativas de γ_a se muestran en la tabla 4.5 y en la figura 4.11. Sólo se realiza una evaluación con respecto a la EoS AGA porque las predicciones de la EoS GERG calculadas utilizando el software de propiedades termodinámicas de referencia RefProp 9.1 son erróneas. Los desacuerdos van desde el -54 % a $T = 325$ K para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) hasta el 34 % a $T = 273.16$ K para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), sin un comportamiento claro en función de la temperatura o del contenido de hidrógeno y alejado de la incertidumbre

expandida experimental ($k = 2$) entre (2 a 17) %.

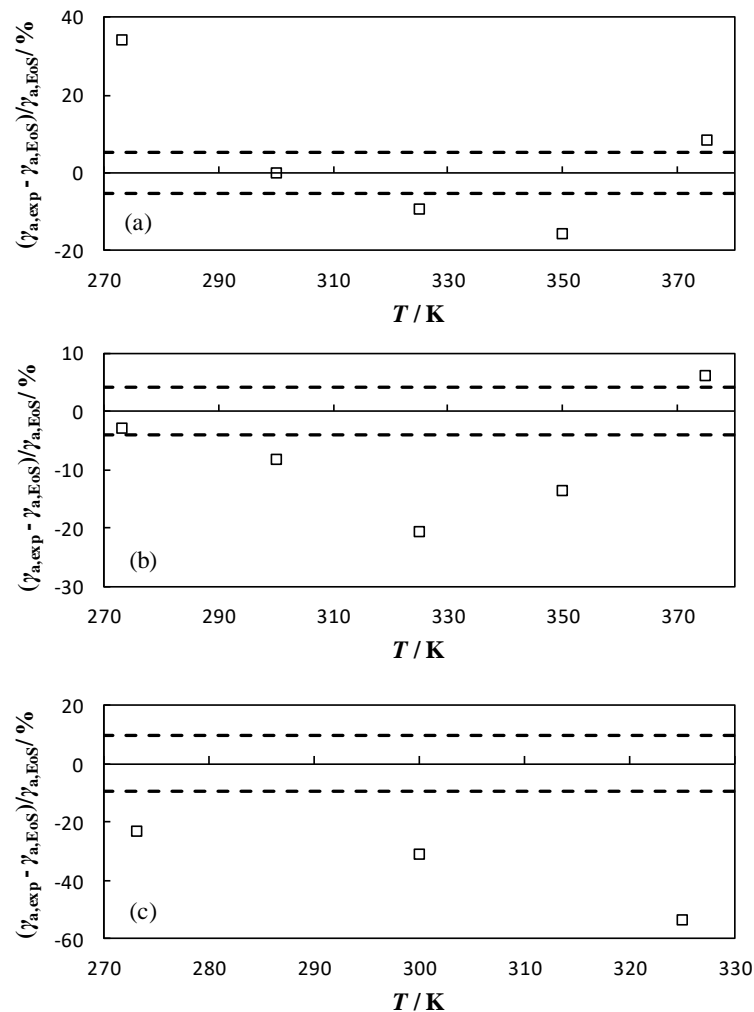


Figura 4.11. Desviaciones relativas $\Delta\gamma_a = (\gamma_{a,exp} - \gamma_{a,EoS})/\gamma_{a,EoS}$ en función de la temperatura de la mezcla binaria (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) y (c): (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) a partir de los valores calculados con: \square AGA8-DC92 EoS. Incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) como línea a trazos.

Esta situación para ambos coeficientes acústicos podría explicarse teniendo en cuenta que para las mezclas con (5 y 10) % de contenido de hidrógeno, los datos experimentales de la región de fase gaseosa utilizada para ajustar la interacción entre metano + hidrógeno sólo consideran puntos con una fracción molar superior a 0.15 de hidrógeno en ambos modelos de referencia. Esta interacción se realiza a través de las funciones reductoras de temperatura y densidad y la adición de una función binaria específica de discrepancia. Para la mezcla con un contenido de hidrógeno del 50 % el alto desacuerdo es más inesperado porque los datos de $p\rho T$ de regresión

de la interacción sí cubren esta composición, aunque el rango de composición de aplicación del modelo GERG establece una fracción molar máxima de 0.4 de hidrógeno en el gas natural de calidad intermedia. En cualquier caso, el desarrollo de una función binaria específica en la EoS GERG para esta mezcla binaria representa una mejora respecto a la ecuación AGA, con predicciones que son el doble de buenas según nuestros datos.

La tabla 4.9 muestra los parámetros de regresión de los potenciales intermoleculares HCSW y LJ (12,6) obtenidos a partir del proceso de ajuste descrito por las ecuaciones (2.62) a (2.72) en el capítulo 2.7 combinados con la representación de C_p^{ps} dadas en las ecuaciones (4.1) y (4.2), y los resultados de β_a presentados en la tabla 4.5. Estos coeficientes producen los segundos coeficientes del virial en densidad $B(T)$ y los segundos coeficientes de interacción del virial en densidad $B_{12}(T)$ de las figuras 4.12 y 4.13, respectivamente. El valor cuadrático medio RMS de los residuos para ambos potenciales es de (1.3 y 2.2) % para las mezclas (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) y (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), respectivamente, y dentro de la incertidumbre media relativa expandida ($k = 2$) $U_r(\beta_a) = 3.0$ %. La figura 4.12 compara los resultados de $B(T)$ de este trabajo con los valores más actualizados de la bibliografía de Hernández-Gómez et al. [146], que se han determinado para las mismas mezclas aquí descritas y con una incertidumbre tan baja que no se ha representado.

Tabla 4.9. Parámetros de los potenciales de núcleo duro y pozo cuadrado (HCSW) y Lennard-Jones (LJ (12,6)) ajustados a los segundos coeficientes del virial acústicos medidos para las mezclas (CH₄ + H₂).

	HCSW		LJ (12,6)	
	g	$\epsilon_{sw} / \text{eV}$	$\sigma_{LJ} / \text{Å}$	$\epsilon_{LJ} / \text{eV}$
$\sigma_{sw} / \text{Å}$		(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂)		
27.272	1.165	0.04249	3.734	0.01241
		(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)		
28.233	1.197	0.03544	3.682	0.01192

Los resultados de cada potencial coinciden entre sí y con Hernández-Gómez et al, ambos dentro de la incertidumbre estimada por el método de Monte Carlo para nuestros hallazgos, representada por una línea de trazos cortos para el potencial de HCSW y una línea de trazos largos para el potencial de LJ (12,6). Aunque las predicciones de ambos potenciales son cercanas cuando se extrapola a temperaturas superiores a la isoterma experimental máxima de T

= 375 K, los resultados del potencial de HCSW tienden a ser más negativos que los del potencial de LJ y la bibliografía [146] hacia temperaturas por debajo de 270 K. Este comportamiento también se refleja al comparar con las estimaciones de RefProp 9.1, y por esta razón el acuerdo es mejor para el potencial de LJ, con un RMS de las desviaciones relativas respecto a la EoS GERG de (8.7 y 8.6) % para el potencial HCSW y (1.5 y 2.4) % para el potencial de LJ (12,6), y dentro de la incertidumbre relativa expandida ($k = 2$) $U_r(B) = (27.5$ y $37.8)$ %, para las mezclas (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) y (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), respectivamente.

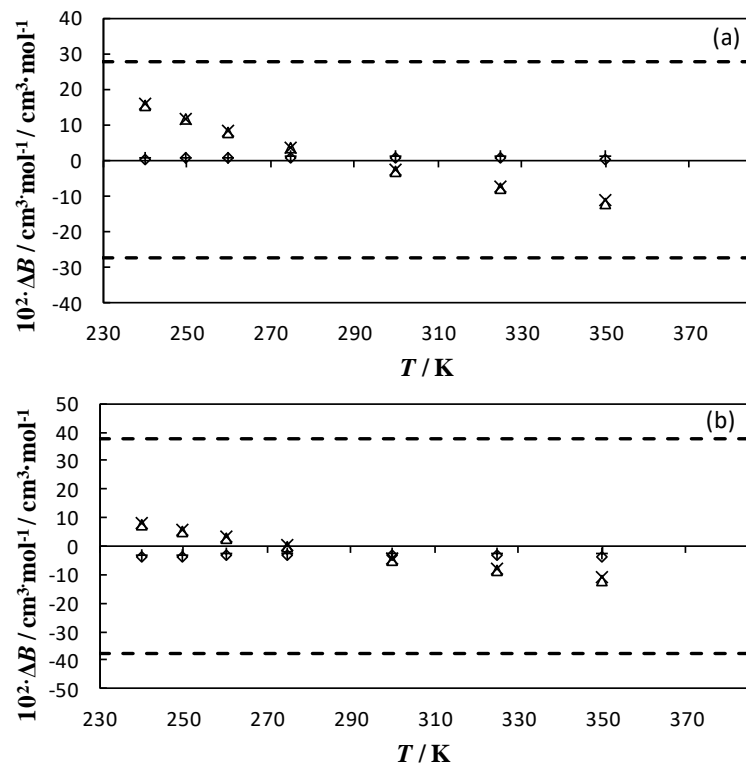


Figura 4.12. Desviaciones relativas $\Delta B = (B_{exp} - B_{ref})/B_{ref}$ en función de la temperatura para las mezclas (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) y (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) de los valores de la bibliografía de Hernández-Gómez et al. [146] con respecto a las deducciones de los potenciales de Δ HCSW y \diamond LJ (12,6), y de RefProp [83] según las derivaciones del potencial \times HCSW y $+$ LJ (12,6). La línea a guiones ilustra la incertidumbre expandida ($k = 2$) de este trabajo.

El promedio de $B_{12}(T)$ obtenido por la ecuación (2.62) del potencial de HCSW y LJ (12,6) se representa en la figura 4.13 como una línea sólida, junto con los segundos coeficientes del virial de interacción en densidad de la EoS AGA (línea a puntos), la EoS GERG (línea a guiones), y los valores de la bibliografía de Mueller et al [147], Mihara et al [148] y Hernández-Gómez et al [146]. La incertidumbre de los coeficientes derivados de nuestros datos

de la velocidad del sonido aumenta después de cada paso del proceso de derivación como es característico del procedimiento de Monte Carlo, llegando a ser del mismo orden de magnitud que los valores finales. La determinación del coeficiente de interacción B_{12} es muy sensible al coeficiente de mezcla B debido a que los segundos coeficientes del virial B_{11} y B_{22} de metano puro e hidrógeno son muy diferentes. B_{11} es negativo y disminuye con una fuerte dependencia hacia bajas temperaturas, mientras que B_{22} toma valores positivos disminuyendo con una tendencia más suave. Por lo tanto, aunque todos los resultados casi convergen a la temperatura más alta, para temperaturas por debajo de 270 K hay muchas discrepancias. Los resultados de B_{12} de esta investigación están de acuerdo con los datos de Mihara et al para $320 < T/K$, con los datos precisos de Hernández-Gómez et al para $260 < T/K < 325$ y muestran una tendencia similar a las predicciones de la EoS AGA hacia bajas temperaturas, pero con valores de menor magnitud. Sin embargo, los datos de Mueller et al presentan un patrón diferente y también las estimaciones de las EoS AGA y GERG, que son casi iguales a $250 < T/K$, están más en línea con los datos de Hernández-Gómez et al que con los nuestros a temperaturas superiores a 350 K.

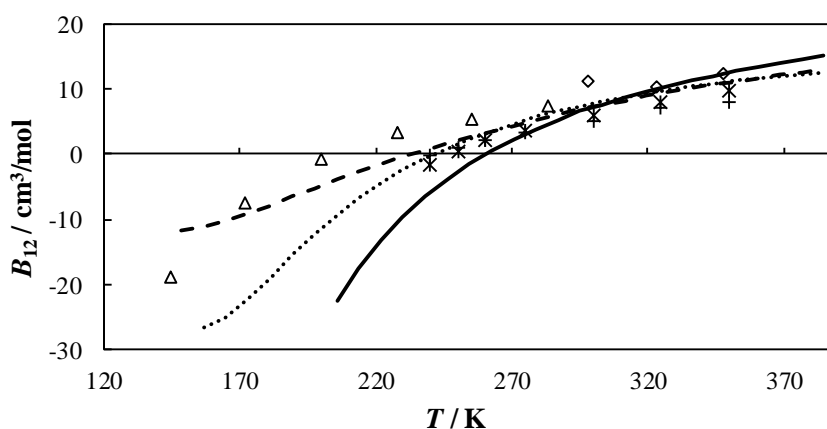


Figura 4.13. Segundos coeficientes de interacción del virial $B_{12}(T)$ en densidad en función de la temperatura por la mezcla binaria (CH₄ + H₂): línea sólida a partir de los valores experimentales, línea a puntos a partir de la EoS AGA8-DC92, línea a trazos a partir de la EoS GERG-2008, \triangle Mueller, Leland y Kobayashi [147]; Mihara, Sagara, Arai y Saito [148]; Hernández-Gómez et al para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) [146]; Hernández-Gómez et al para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) [146].

Finalmente, se realizaron pruebas para comprobar la estabilidad de la muestra de gas durante las medidas de este trabajo con los resultados que se muestran en la figura 4.14. Una posible fuente de errores sistemáticos en la determinación de la velocidad intensiva del sonido surge de

la posible diferente adsorción en la pared de la cavidad de uno de los componentes de la mezcla con respecto al otro, presentando un cambio de la masa molar de la mezcla. Por ello, se realizó un registro continuo de la frecuencia de resonancia del modo acústico (0,3) a la presión de la botella de gas y a la isoterma más baja ($T = 273.16$ K) para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) durante una semana, que es el tiempo necesario para la determinación completa de cada isoterma. La diferencia máxima de frecuencia después de ocho días fue de 0.38 Hz, lo que corresponde a un cambio de 28 partes en 10⁶, es decir, es del orden de la mitad de la contribución de la incertidumbre relativa expandida ($k = 2$) de la composición del gas a la incertidumbre de la velocidad del sonido. Por lo tanto, este efecto se descarta. Obsérvese que se espera un efecto menor del fenómeno de adsorción a temperaturas más altas o con menor contenido de hidrógeno.

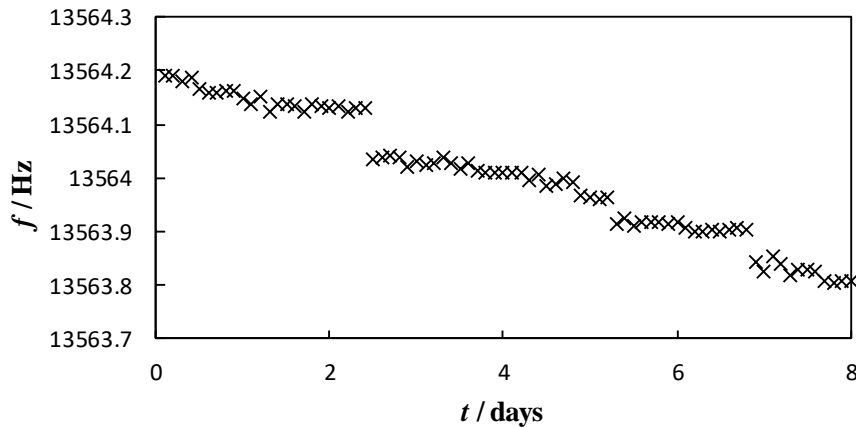


Figura 4.14. Medidas de la frecuencia en función del tiempo (en días) realizado para la evaluación de la estabilidad de las mezclas estudiadas. Corresponden al modo acústico (0,3) en $p \sim 7$ MPa y $T = 273.16$ K para la mezcla binaria (0.90 CH₄ + 0.10 H₂).

CAPÍTULO 5

Caracterización termodinámica de biogases multicomponentes por velocidad del sonido

5.1. INTERÉS DE ESTAS MEZCLAS	168
5.2. COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS.....	170
5.3. RESULTADOS.....	171
5.4. TABLA DE INCERTIDUMBRES	177
5.5. DISCUSIÓN	181

5.1. INTERÉS DE ESTAS MEZCLAS

La sostenibilidad energética está basada en la búsqueda de fuentes de energía que sustituyan a los combustibles fósiles convencionales, más baratas y que reduzcan las emisiones de CO₂ a la atmósfera; en las últimas décadas han surgido mezclas similares al gas natural, como el biogás, como una posible alternativa [149]. El biogás se produce a partir de la fermentación anaerobia, proceso bacteriano microbiológico en ausencia de oxígeno, de la materia orgánica en digestores de biogás, con una alta variabilidad de su composición final relacionada con la diversidad del sustrato orgánico del que se obtiene. La biomasa puede tener diferentes orígenes: residuos sólidos orgánicos procedentes de vertederos, lodos de depuradoras o residuos o subproductos de la industria alimentaria y de los sectores agrícola y ganadero. El biogas resultante se compone principalmente de CH₄ ((50 a 60) %), CO₂ ((40 a 50) %) y otros gases como N₂, CO, O₂, H₂, H₂O, o NH₃; con impurezas relevantes de H₂S (hasta 4000 partes en 10⁶) y siloxanos ((0 a 20) mg·m⁻³). Por esta razón, antes de su integración en la red de gas natural es obligatorio que el biogás en bruto se convierta en el llamado biometano mediante un proceso denominado *upgrading*, con una composición final de CH₄ > 95 %, CO₂ < 2 %, H₂S < 15 mg·m⁻³ y siloxanos inferiores a 10 mg·m⁻³ como mínimo. Los métodos de purificación del proceso de *upgrading* cubren: eliminación de CO₂ mediante lavado con agua o disolventes orgánicos, carbón activo, separación por membranas, técnicas criogénicas; desulfuración por método microaerófilo, técnica biológica externa o adición de sales de hierro, especialmente para biogás de origen animal; deshumidificación por condensación a través de intercambiadores de calor refrigerados; y eliminación de siloxanos por adsorción en carbón activo. Los principales problemas relacionados con estos compuestos son: a - la reducción del poder calorífico de la mezcla de combustible debido a la presencia de CO₂ y H₂O, b - la existencia de corrosión y de emisiones de SO_x a la atmósfera causando problemas de lluvia ácida por la presencia de H₂O y H₂S, c - la formación de hidratos de clatrato (estructuras cristalina de agua que se asemejan al hielo y que atrapan el CH₄ y el CO₂ en su interior) bloqueando las líneas de transmisión y provocando su ruptura y d - la formación de silicatos que causan desgaste por abrasión por la termólisis de los siloxanos en el proceso de combustión. En cualquier caso, el nivel requerido de purificación lo impone la aplicación final del biogás, admitiendo más impurezas si se usa para la producción de energía eléctrica en turbinas de gas, que como combustible para los vehículos [150] o para su inyección en la red de gas natural. Como se muestra en la figura 5.1, la producción de biogás en la Unión Europea en 2016 alcanzó los 16.1 Mtoe (tonelada equivalente de petróleo), con una generación de energía eléctrica a partir de biogás de 62.5 TW·h [151]. En cuanto al origen, la mayor parte del biogás procede de plantas diseñadas específicamente para la recuperación de energía incluyendo granjas, plantas de transformación industrial de alimentos y plantas de metanización de residuos domésticos, a las que se añade el

uso de cultivos energéticos para mejorar la parte metanogénica de la reacción de fermentación, pero que están limitadas por la legislación (hasta un 60 % en Alemania, por ejemplo). Por países, los mayores productores son Alemania con 8 Mtoe (9346 digestores de biogás con una capacidad eléctrica de 4.5 GW), Reino Unido con 2.4 Mtoe e Italia con 2 Mtoe. Sin embargo, la producción de biometano en la Unión Europea en 2016 fue sólo de 17 264 GW·h, como se muestra en la figura 5.2. Alemania es también el país con la mayor tasa de aumento de la producción de biometano (+900 GW·h), que en su mayoría se introdujo en la red de gas natural [152].

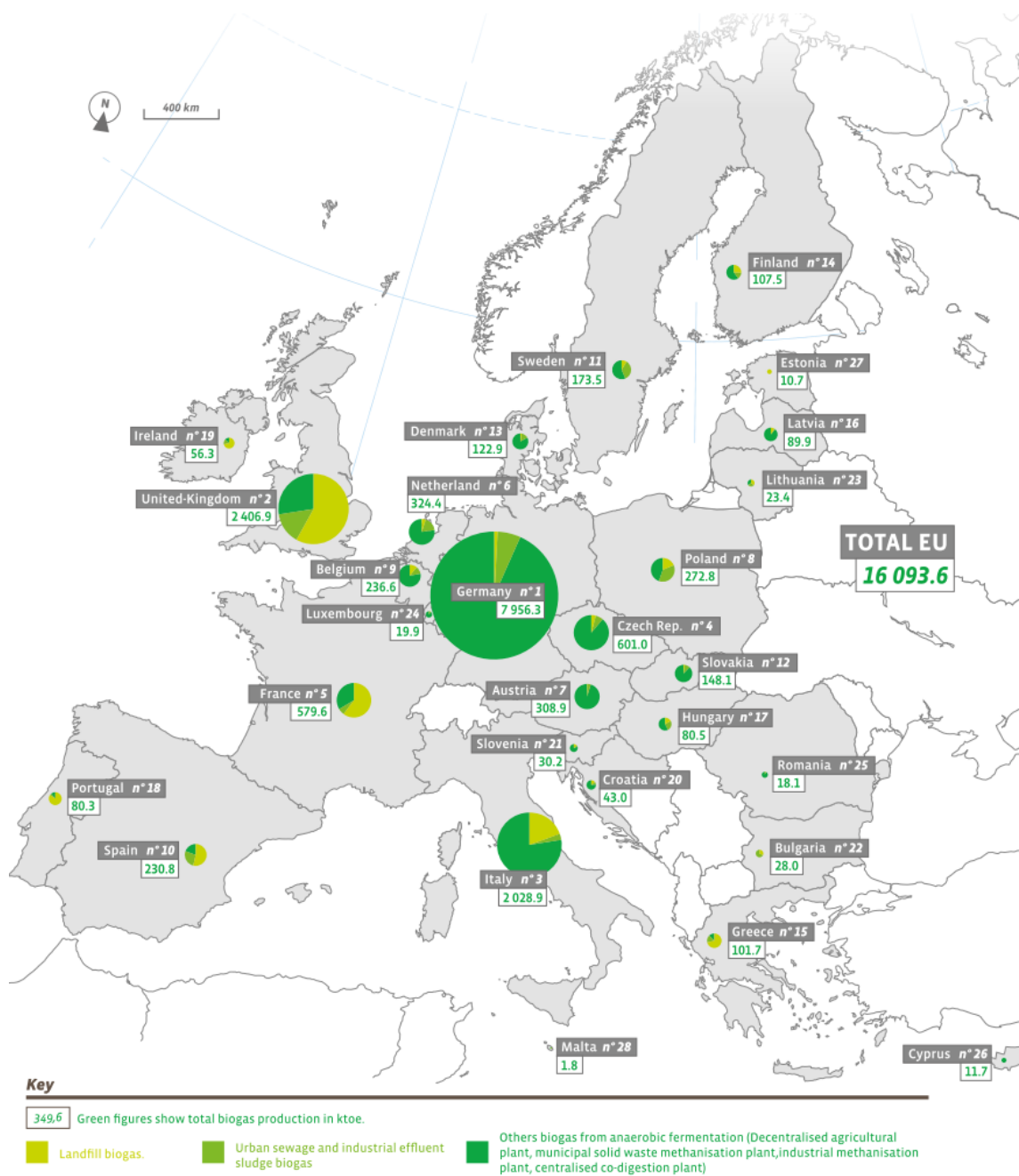


Figura 5.1. Producción total de biogás en la Unión Europea por países en 2016 [151].

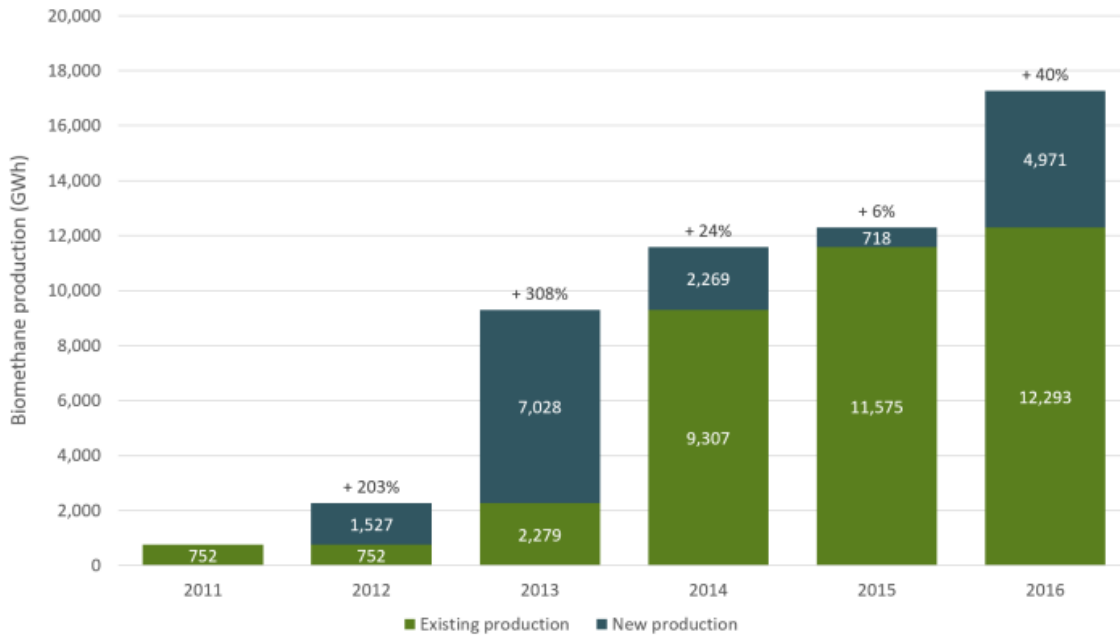


Figura 5.2. Producción total de biometano en la Unión Europea por países en 2016 [152].

Para contribuir aún más a la implementación del biogás mediante su introducción en las líneas de transporte existentes y en las aplicaciones de gas natural que cumplan las especificaciones de la regulación vigente, es necesario evaluar la precisión y proporcionar datos fiables para mejorar los modelos termodinámicos utilizados para calcular y diseñar la extracción, transporte, almacenamiento, distribución y normas de calidad de las mezclas tipo biogás.

5.2. COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS

La tabla 5.1 muestra la composición con su incertidumbre para la mezcla de biogás sintético cuaternario estudiada, con fracciones molares nominales (0.50 CH₄ + 0.35 CO₂ + 0.10 N₂ + 0.05 CO). Los puntos críticos teóricos calculados a partir de RefProp 9.1 [83] son: $T_c = 224.72$ K, $p_c = 8.93$ MPa and $\rho_c = 406.26$ kg·m⁻³.

Tabla 5.1. Composición molar e incertidumbre expandida ($k = 2$) de la mezcla de biogás sintético estudiada en esta tesis (CEM n°: 51859).

Composición	$x_i \cdot 10^2 / \text{mol/mol}$	$U(x_i) \cdot 10^2 / \text{mol/mol}$
CO	4.9899	0.0050
CO ₂	35.1484	0.0023
N ₂	10.0138	0.0040
CH ₄	49.8478	0.0069

Y en la tabla 5.2 se muestra la composición con su incertidumbre para las tres mezclas de biogás multicomponente denominadas *Biogás bruto*, *Biogás lavado* y *Bio-Metano*, de la planta de biometanización del vertedero de Valdemingómez (Madrid, España). Las fracciones molares nominales son: (0.60 CH₄ + 0.39 CO₂ + trazas) para el *Biogás Bruto*, (0.73 CH₄ + 0.26 CO₂ + trazas) para el *Biogás Lavado* y (0.96 CH₄ + 0.2 CO₂ + 0.1 N₂ + trazas) para el *Bio-Metano*. Se han detectado rastros de etano, propano, butano e isobutano en fracciones molares inferiores a 0.000001.

Tabla 5.2. Composición molar e incertidumbre estándar ($k = 1$) de las tres mezclas tipo biogás de la planta de biometanización del vertedero de Valdemingómez.

Composición	<i>Biogás bruto</i>		<i>Biogás lavado</i>		<i>Bio-Metano</i>	
	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$u(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$u(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$u(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol
Metano	60.4143	0.0048	72.8740	0.0058	96.4945	0.0077
Dióxido de carbono	39.1972	0.0016	26.4027	0.0011	1.8560	0.0001
Monóxido de carbono	0.0010	0.0003	0.0010	0.0003	0.0010	0.0003
Oxígeno	0.0010	0.0003	0.4044	0.0001	0.2997	0.0001
Nitrógeno	0.2011	0.0001	0.2021	0.0001	1.3478	0.0003
Hidrógeno	0.0010	0.0003	0.0010	0.0003	0.0010	0.0003
Pentano	0.0212	0.0061	0.0213	0.0061	-	-
isoPentano	0.0210	0.0061	0.0211	0.0061	-	-
Hexano	0.0187	0.0054	0.0188	0.0054	-	-
Sulfuro de hidrógeno	0.1227	0.0021	0.0530	0.0004	-	-

5.3. RESULTADOS

Los datos experimentales de la velocidad del sonido $w(p,T)$ a partir de las frecuencias de resonancia corregidas por el modelo acústico descrito en el apartado 2.4 se presentan para la mezcla de biogás sintético multicomponente en la figura 5.3 y en la tabla 5.3 y para los tres biogases obtenidos de la planta de biometanización del vertedero de Valdemingómez en la figura 5.4 y la tabla 5.4, respectivamente. Las tablas incluyen las estimaciones de la velocidad del sonido de los modelos de referencia AGA8-DC92 y GERG-2008 EoS y las desviaciones relativas de los datos experimentales con respecto a dichos modelos a las temperaturas $T =$

(273, 300 y 325) K y presiones de hasta 12 MPa para el biogás sintético y hasta 1.0 MPa para los tres biogases de la planta de biometanización. Los valores de la velocidad del sonido de las EoS se han calculado utilizando el software RefProp 9.1 [83].

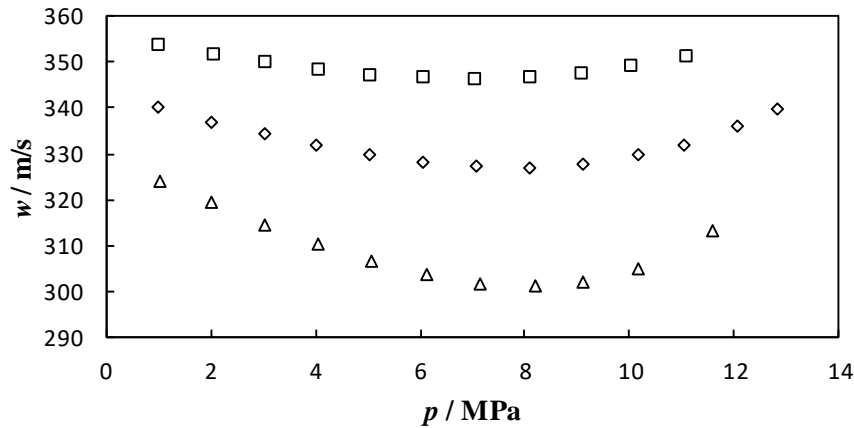


Figura 5.3. Velocidad del sonido $w(p,T)$ en función de la presión de la mezcla de biogás sintético cuaternario a las temperaturas: \triangle 273 K, \diamond 300 K, \square 325 K.

Tabla 5.3. Velocidades experimentales del sonido con sus correspondientes incertidumbres expandidas ($k = 2$) y comparación con las EoS AGA8-DC92 and GERG-2008 para el biogás sintético de composición presentada en la tabla 5.1.

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{GERG}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{AGA}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$
$T = 273.00 \text{ K}$					
11.58554	313.359	314.440	3452	314.441	3453
10.16146	305.042	305.732	2263	305.733	2266
9.12678	301.941	302.475	1767	302.476	1772
8.18703	300.997	301.439	1466	301.440	1471
7.15493	301.643	302.005	1200	302.006	1204
6.11850	303.664	303.955	959	303.956	961
5.06461	306.764	306.985	721	306.986	724
4.05548	310.444	310.600	501	310.600	502
3.03923	314.647	314.744	308	314.744	309
2.01508	319.240	319.286	145	319.287	147
1.02067	323.915	323.952	114	323.953	116

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{GERG}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{AGA}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$
$T = 300.00 \text{ K}$					
12.82619	339.69	339.77	230	339.770	233
12.07444	336.039	336.091	157	336.092	159
11.02994	332.10	332.08	-62	332.081	-59
10.16067	329.708	329.685	-71	329.685	-69
9.10441	327.872	327.851	-66	327.851	-64
8.07929	327.116	327.095	-65	327.096	-61
7.06146	327.249	327.221	-87	327.222	-84
6.06208	328.121	328.077	-135	328.078	-131
5.05043	329.638	329.570	-207	329.571	-205
4.02858	331.715	331.615	-300	331.616	-299
3.01959	334.211	334.077	-402	334.077	-401
2.01035	337.063	336.906	-466	336.907	-463
1.00419	340.187	340.035	-445	340.036	-443
$T = 325.00 \text{ K}$					
11.09448	351.323	351.244	-222	351.245	-221
10.03509	349.125	348.989	-390	348.99	-387
9.08158	347.714	347.584	-374	347.585	-371
8.09449	346.843	346.712	-379	346.713	-375
7.05510	346.522	346.385	-396	346.385	-395
6.05611	346.743	346.589	-444	346.59	-441
5.04315	347.438	347.264	-502	347.265	-499
4.04485	348.54	348.34	-582	348.342	-579
3.03120	350.034	349.808	-646	349.809	-644
2.03790	351.820	351.573	-702	351.574	-700
1.01113	353.96	353.70	-720	353.704	-719

(*) Incertidumbres expandidas ($k = 2$): $U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 200 \text{ Pa}$; $U(T) = 4 \text{ mK}$; $U_r(c) = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

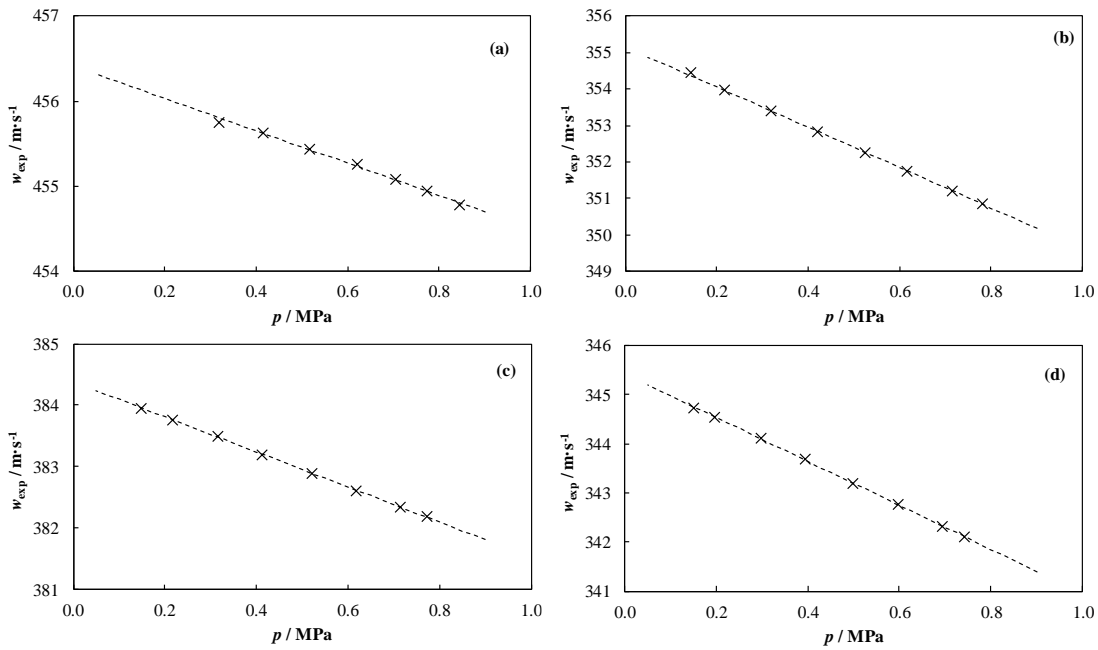


Figura 5.4. Velocidad del sonido $w(p,T)$ en función de la presión de los tres biogases de un proceso real de producción de biometano: (a) Bio-Metano a $T = 325$ K, (b) Biogás lavado a $T = 273$ K, (c) Biogás lavado a $T = 325$ K y (d) Biogás bruto a $T = 300$ K. La línea discontinua representa el ajuste a la ecuación acústica del virial como se describe en la sección de discusión.

Tabla 5.4. Velocidades experimentales del sonido con sus correspondientes incertidumbres ampliadas ($k = 2$) y comparación con la EoS GERG-2008 a $T = (273, 300$ y $325)$ K para tres biogases de un proceso de producción de biometano real, con las composiciones presentadas en la tabla 5.2.

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{AGA}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{GERG}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$
<i>Biogas bruto a $T = 300.00$ K</i>					
0.74302	342.108	342.188	342.163	234	161
0.69614	342.318	342.393	342.370	217	149
0.59837	342.756	342.821	342.801	190	132
0.50091	343.182	343.250	343.234	197	149
0.39619	343.684	343.712	343.700	81	46
0.29868	344.107	344.144	344.136	108	84
0.19898	344.533	344.586	344.583	154	144
0.15288	344.737	344.792	344.790	159	155

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{AGA}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{GERG}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$
<i>Biogas lavado a $T = 273.00 \text{ K}$</i>					
0.78036	350.855	350.895	350.879	115	69
0.71455	351.216	351.256	351.239	113	64
0.61725	351.753	351.790	351.772	107	55
0.52538	352.260	352.296	352.277	101	46
0.42046	352.840	352.875	352.855	99	42
0.31978	353.397	353.432	353.411	98	40
0.21686	353.963	354.002	353.981	111	52
0.14440	354.444	354.404	354.384	-111	-169
<i>Biogas lavado a $T = 325.00 \text{ K}$</i>					
0.77172	382.184	382.177	382.135	-19	-129
0.71425	382.346	382.331	382.289	-41	-149
0.61857	382.603	382.589	382.549	-36	-141
0.52221	382.890	382.851	382.812	-102	-204
0.41324	383.197	383.150	383.113	-122	-219
0.31511	383.490	383.422	383.387	-178	-269
0.21595	383.765	383.699	383.666	-172	-258
0.14771	383.957	383.891	383.860	-172	-254
<i>Biometano at $T = 325.00 \text{ K}$</i>					
0.84447	454.778	454.751	454.791	-59	28
0.77356	454.943	454.881	454.919	-135	-52
0.70564	455.077	455.007	455.043	-153	-75
0.62046	455.260	455.167	455.200	-205	-133
0.51741	455.434	455.364	455.394	-154	-88
0.41480	455.629	455.563	455.590	-145	-86
0.32008	455.750	455.750	455.774	0	53

(*) Incertidumbres expandidas ($k = 2$): $U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 200 \text{ Pa}$; $U(T) = 4 \text{ mK}$; $U_r(c) = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El coeficiente adiabático γ^{pg} , la capacidad calorífica isocórica molar C_v^{pg} y la capacidad calorífica isobárica molar C_p^{pg} en el límite de presión cero, así como, el segundo coeficiente del virial acústico β_a y el tercer coeficiente del virial acústico γ_a se presentan en la tabla 5.5 para la mezcla de biogás sintético multicomponente y en la tabla 5.6 para los tres biogases obtenidos de la planta de biometanización del vertedero de Valdemingómez. Los resultados se enumeran

con sus correspondientes incertidumbres expandidas ($k = 2$) y se comparan con las EoS AGA8-DC92, GERG-2008 y Peng-Robinson (PR) a las temperaturas $T = (273, 300 \text{ y } 325) \text{ K}$.

Tabla 5.5. Coeficiente adiabático γ^{pg} , capacidad calorífica isocórica C_v^{pg} , capacidad calorífica isobárica C_p^{pg} , segundo coeficiente acústico del virial β_a y tercer coeficiente acústico del virial γ_a derivados de los datos de la velocidad del sonido con su correspondiente incertidumbre relativa expandida ($k = 2$) y comparación con las EoS AGA8, GERG-2008 y Peng-Robinson (PR) para la mezcla de biogás sintético multicomponente. El superíndice pg indica propiedad de gas ideal.

T / K	γ^{pg}	$U_r(\gamma^{pg}) / \%$	$(\gamma^{pg}_{exp} - \gamma^{pg}_{GERG}) / \gamma^{pg}_{GERG} / \%$	$(\gamma^{pg}_{exp} - \gamma^{pg}_{AGA}) / \gamma^{pg}_{AGA} / \%$	$(\gamma^{pg}_{exp} - \gamma^{pg}_{PR}) / \gamma^{pg}_{PR} / \%$
273.00	1.31826	0.063	-0.05	-0.05	-0.05
300.00	1.30848	0.061	0.02	0.014	0.02
325.00	1.29974	0.053	0.11	0.11	0.11
	$C_v^{pg} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$U_r(C_v^{pg}) / \%$	$(C_v^{pg}_{exp} - C_v^{pg}_{GERG}) / C_v^{pg}_{GERG} / \%$	$(C_v^{pg}_{exp} - C_v^{pg}_{AGA}) / C_v^{pg}_{AGA} / \%$	$(C_v^{pg}_{exp} - C_v^{pg}_{PR}) / C_v^{pg}_{PR} / \%$
273.00	26.125	0.26	0.19	0.21	0.19
300.00	26.953	0.26	-0.08	-0.06	-0.08
325.00	27.739	0.23	-0.50	-0.48	-0.50
	$C_p^{pg} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$U_r(C_p^{pg}) / \%$	$(C_p^{pg}_{exp} - C_p^{pg}_{GERG}) / C_p^{pg}_{GERG} / \%$	$(C_p^{pg}_{exp} - C_p^{pg}_{AGA}) / C_p^{pg}_{AGA} / \%$	$(C_p^{pg}_{exp} - C_p^{pg}_{PR}) / C_p^{pg}_{PR} / \%$
273.00	34.439	0.27	0.15	0.16	0.15
300.00	35.267	0.26	-0.06	-0.05	-0.06
325.00	36.054	0.24	-0.38	-0.37	-0.39
	$\beta_a / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$U_r(\beta_a) / \%$	$(\beta_{a,exp} - \beta_{a,GERG}) / \beta_{a,GERG} / \%$	$(\beta_{a,exp} - \beta_{a,AGA}) / \beta_{a,AGA} / \%$	$(\beta_{a,exp} - \beta_{a,PR}) / \beta_{a,PR} / \%$
273.00	$-67.9 \cdot 10^{-6}$	1.6	-0.85	-5.5	-8.5
300.00	$-48.3 \cdot 10^{-6}$	2.7	-5.0	-10	-13
325.00	$-363.6 \cdot 10^{-7}$	2.5	-3.3	-8.9	-11
	$\gamma_a / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2$	$U_r(\gamma_a) / \%$	$(\gamma_{a,exp} - \gamma_{a,GERG}) / \gamma_{a,GERG} / \%$	$(\gamma_{a,exp} - \gamma_{a,AGA}) / \gamma_{a,AGA} / \%$	$(\gamma_{a,exp} - \gamma_{a,PR}) / \gamma_{a,PR} / \%$
273.00	$32.4 \cdot 10^{-10}$	20	-	-130	-470
300.00	$24.3 \cdot 10^{-10}$	39	-	-180	-570
325.00	$38.8 \cdot 10^{-10}$	11	-	-64	-270

Tabla 5.6. Coeficiente adiabático γ^{pg} , capacidad calorífica isocórica C_v^{pg} , capacidad calorífica isobárica C_p^{pg} , segundo coeficiente acústico del virial β_a y tercer coeficiente acústico del virial γ_a derivados de los datos de la velocidad del sonido con su correspondiente incertidumbre relativa expandida ($k = 2$) y comparación con las EoS AGA8 y GERG-2008 para los tres biogases obtenidos en la planta de biometanización del vertedero de Valdemingómez (Madrid, España). El superíndice pg indica propiedad de gas ideal (perfecto).

	Z_{exp}	$U_r(Z_{exp}) / \%$	$(Z_{exp} - Z_{GERG})/Z_{GERG} / \%$	$(Z_{exp} - Z_{AGA})/Z_{AGA} / \%$
<i>Biogás bruto a T = 300.00 K</i>				
γ^{pg}_{exp}	1.29578	0.060	-0.03	-0.04
$C_v^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	28.110	0.26	0.14	0.17
$C_p^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	36.425	0.27	0.11	0.13
$\beta_a / m^3 \cdot mol^{-1}$	$-641.7 \cdot 10^{-7}$	0.78	-1.8	-0.64
<i>Biogás lavado a T = 273.00 K</i>				
γ^{pg}_{exp}	1.30928	0.069	-0.02	-0.02
$C_v^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	26.883	0.29	0.10	0.10
$C_p^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	35.20	0.30	0.07	0.08
$\beta_a / m^3 \cdot mol^{-1}$	$-699.9 \cdot 10^{-7}$	0.63	-1.8	-1.7
<i>Biogás lavado a T = 325.00 K</i>				
γ^{pg}_{exp}	1.28827	0.069	0.05	0.04
$C_v^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	28.843	0.31	-0.21	-0.19
$C_p^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	37.16	0.32	-0.17	-0.15
$\beta_a / m^3 \cdot mol^{-1}$	$-399.9 \cdot 10^{-7}$	1.4	-1.4	-0.45
<i>Biometano a T = 325.00 K</i>				
γ^{pg}_{exp}	1.29282	0.035	-0.01	-0.01
$C_v^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	28.395	0.15	0.03	0.10
$C_p^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	36.709	0.16	0.03	0.09
$\beta_a / m^3 \cdot mol^{-1}$	$-224.7 \cdot 10^{-7}$	3.9	-7.7	-9.0

5.4. TABLA DE INCERTIDUMBRES

La incertidumbre relativa expandida ($k = 2$) en la velocidad del sonido $U_r(w)$ se presenta en las tablas 5.7 y 5.8 para el biogás sintético y las tres mezclas de un proceso de producción de biogás real, respectivamente. La incertidumbre global considera siete contribuciones debidas a la temperatura y la presión de los puntos de estado, la composición del gas de muestra, la calibración del radio de la cavidad resonante a partir de la velocidad del sonido en argón, el ajuste de la frecuencia de resonancia, la desviación estándar media de las velocidades del sonido obtenida a partir de cada modo acústico y la anchura mitad en exceso estimada del

modelo acústico. Este último término cuantifica dentro de la incertidumbre en la velocidad del sonido nuestro conocimiento incompleto de la cavidad resonante, es decir, qué tan bien el modelo acústico mostrado en la sección 2.4 describe el comportamiento acústico del resonador. Para la mezcla sintética, la corrección molecular vibracional no se ha aplicado a las frecuencias acústicas siguiendo la justificación dada en el apartado 2.4, y por esta razón se introduce en la incertidumbre global de la velocidad del sonido. Sin embargo, para los tres biogases de la planta de biometanización sí se ha tenido en cuenta esta corrección, aunque despreciando la contribución de los compuestos en menor concentración. Nótese que $U_r(w)$ toma un valor de 200 partes en 10^6 para el biogás sintético (la calibración del radio es la principal contribución) y un valor de 326 partes en 10^6 para las tres mezclas del proceso de producción de biogás (en este caso, la composición es el término dominante).

En el caso de las propiedades derivadas de la muestra de biogás sintético, sus incertidumbres ampliadas relativas ($k = 2$) son siempre mejores que el 0.06 % para γ^{pg} , mejores que el 0.26 % para C_v^{pg} y C_p^{pg} , no peores que el 1.6 % a 273 K, que el 2.8 % a 300 K y que el 2.4 % a 325 K para β_a y entre el (10 y el 40) % para γ_a . La alta $U_r(\gamma_a)$ se explica porque la estimación de la incertidumbre de los parámetros de ajuste crece muy rápidamente junto con el orden creciente de la ecuación del virial, de 1 parte en 10^4 a 1 parte en 10, de manera que $u_r(A_2(T))$ afecta significativamente a la incertidumbre de γ_a .

Tabla 5.7. Tabla de incertidumbres para las medidas de la velocidad del sonido del biogás sintético. Factor de cobertura $k = 1$.

Fuente	Magnitud	Contribución a la incertidumbre de la velocidad del sonido, $10^6 \cdot u_r(w) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
<i>Incertidumbres en los puntos de estado</i>		
Temperatura	Calibración	0.002 K
	Resolución	$7.2 \cdot 10^{-7}$ K
	Repetibilidad	$5.6 \cdot 10^{-5}$ K
	Gradiente (a través de los hemisferios)	$3.3 \cdot 10^{-4}$ K
	Suma	0.002 K
Presión	Calibración	$(7.5 \cdot 10^{-5} \cdot p + 2 \cdot 10^{-4})$ MPa
	Resolución	$2.9 \cdot 10^{-5}$ MPa
	Repetibilidad	$4.0 \cdot 10^{-5}$ MPa
	Suma	$(5.9 \cdot 10^{-4} \text{ to } 1.5 \cdot 10^{-4})$ MPa
Composición del gas	Pureza	$1.2 \cdot 10^{-6}$ kg/mol
	Masa molar	$7.3 \cdot 10^{-7}$ kg/mol
	Suma	$1.4 \cdot 10^{-6}$ kg/mol
<i>Radio de la cavidad</i>		
Radio a partir de la velocidad del sonido en Ar	Punto de estado + Ajuste de la frecuencia + Dispersión de modos	$3.3 \cdot 10^{-6}$ m
	Regresión en función de p	$7.9 \cdot 10^{-7}$ m
	Velocidad del sonido a partir de la EoS de referencia	$4.0 \cdot 10^{-6}$ m
	Suma	$5.5 \cdot 10^{-6}$ m
<i>Ajuste y corrección de la frecuencia de resonancia</i>		
Ajuste de frecuencia	0.97 Hz	53.6
Dispersión de los modos	$4.5 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	13.7
Anchura mitad en exceso relativa	$3.0 \cdot 10^{-5} \text{ Hz/Hz}$	16.4
Suma de todas las contribuciones a w		99.0
$10^6 \cdot U_r(w) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) (k = 2)$		200

Tabla 5.8. Tabla de incertidumbres para las medidas de la velocidad del sonido de las tres mezclas a partir de un proceso real de producción de biogás. Factor de cobertura $k = 1$.

Fuente	Magnitud	Contribución a la incertidumbre de la velocidad del sonido, $10^6 \cdot u_r(w) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
<i>Incertidumbres en los puntos de estado</i>		
Temperatura	Calibración	0.002 K
	Resolución	$7.2 \cdot 10^{-7}$ K
	Repetibilidad	$3.4 \cdot 10^{-4}$ K
	Gradiente (a través de los hemisferios)	$5.6 \cdot 10^{-3}$ K
	Suma	0.006 K
Presión	Calibración	$(7.5 \cdot 10^{-5} \cdot p + 2 \cdot 10^{-4})$ MPa
	Resolución	$2.9 \cdot 10^{-5}$ MPa
	Repetibilidad	$2.7 \cdot 10^{-5}$ MPa
	Suma	$(1.1 \cdot 10^{-4} \text{ to } 8.1 \cdot 10^{-4})$ MPa
Composición del gas	Pureza	$6.2 \cdot 10^{-6}$ kg/mol
	Masa molar	$1.6 \cdot 10^{-6}$ kg/mol
	Suma	$6.6 \cdot 10^{-6}$ kg/mol
<i>Radio de la cavidad</i>		
Radio a partir de la velocidad del sonido en Ar	Punto de estado + Ajuste de la frecuencia + Dispersión de modos	$3.4 \cdot 10^{-6}$ m
	Regresión en función de p	$2.1 \cdot 10^{-7}$ m
	Velocidad del sonido a partir de la EoS de referencia	$4.0 \cdot 10^{-6}$ m
	Suma	$5.4 \cdot 10^{-6}$ m
<i>Ajuste y corrección de la frecuencia de resonancia</i>		
Ajuste de la frecuencia	1.63 Hz	20.3
Dispersión de los modos	$9.5 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	24.0
Suma de todas las contribuciones a w		162.8
$10^6 \cdot U_r(w) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) (k = 2)$		326

5.5. DISCUSIÓN

Biogás sintético cuaternario

Para calcular el valor medio de $w(p,T)$ en cada estado no se han utilizado todos los modos acústicos de simetría radial, sino que usado como criterio las anchuras mitad relativas en exceso $\Delta g/f$ representadas en la figura 5.5. El modo (0,5) debe ser descartado de los cálculos a $T = 273$ K, porque $\Delta g/f$ es muy alto en todo el rango de presiones. Además, el modo (0,6) debe eliminarse de los cálculos, ya que $\Delta g/f$ no tiende a desaparecer con una presión decreciente. Por las mismas razones, los modos (0,5) y (0,6) también se excluyen en $T = 300$ K y el modo (0,6) en $T = 325$ K.

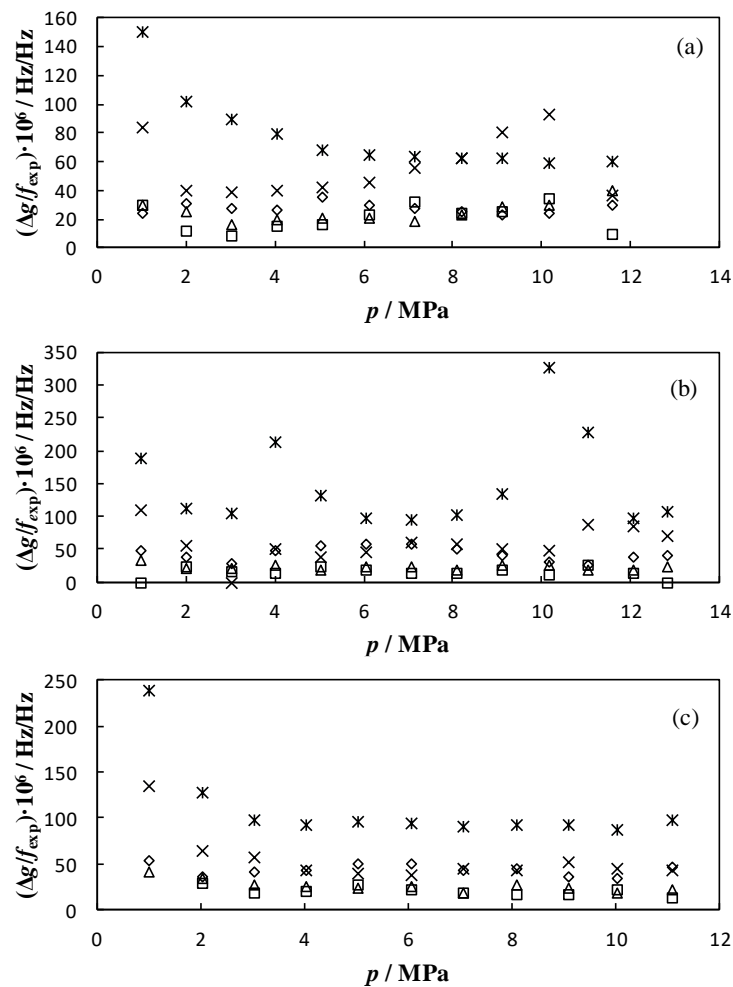


Figura 5.5. Las anchuras mitad relativas en exceso $\Delta g/f$ de los modos radiales en función de la presión para la mezcla de biogás sintético y modos \diamond (0,2), \square (0,3), \triangle (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6), a temperaturas (a): $T = 273$ K, (b): $T = 300$ K y (c): $T = 325$ K.

En la tabla 5.9, se muestran los parámetros de ajuste del cuadrado de la velocidad del sonido (que se corrigen para especificarlas a la misma isoterma de referencia) a la ecuación acústica del virial. Se determinó el valor cuadrático medio RMS de los n residuos de la velocidad del sonido ajustada en comparación con la experimental para elegir el orden de truncamiento de la expansión en serie en presión, con el criterio de que el valor RMS correspondiente se encuentre dentro de la incertidumbre de medida. Estos residuos entre los valores experimentales y los valores ajustados se muestran en la figura 5.6 en cada punto. Se concluye que es necesario un modelo acústico de cuarto orden para $T = 273$ K y $T = 300$ K y un tercer orden para $T = 325$ K. Incluir un término adicional es insignificante, como se muestra en la tabla 5.10 para los diferentes ajustes probados. La tabla 5.9 también contiene las incertidumbres expandidas de los parámetros calculadas mediante el método Monte Carlo, como se indica en [103].

Tabla 5.9. Parámetros de ajuste del cuadrado de la velocidad del sonido según la ecuación (2.57) y sus correspondientes incertidumbres ampliadas ($k = 2$).

T / K	$A_0(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$	$A_1(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$	$A_2(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-2}$	$A_3(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-3}$	$A_4(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-4}$
273	108147 ± 67	$(-323.3 \pm 5.3) \cdot 10^{-5}$	$(6.8 \pm 1.4) \cdot 10^{-11}$	$(-1.3 \pm 1.5) \cdot 10^{-18}$	$(113.1 \pm 5.4) \cdot 10^{-26}$
300	117961 ± 71	$(-228.4 \pm 6.2) \cdot 10^{-5}$	$(4.6 \pm 1.8) \cdot 10^{-11}$	$(7.6 \pm 2.0) \cdot 10^{-18}$	$(11.4 \pm 7.6) \cdot 10^{-26}$
325	126937 ± 66	$(-170.8 \pm 4.2) \cdot 10^{-5}$	$(67.4 \pm 7.4) \cdot 10^{-12}$	$(52.3 \pm 3.9) \cdot 10^{-19}$	-

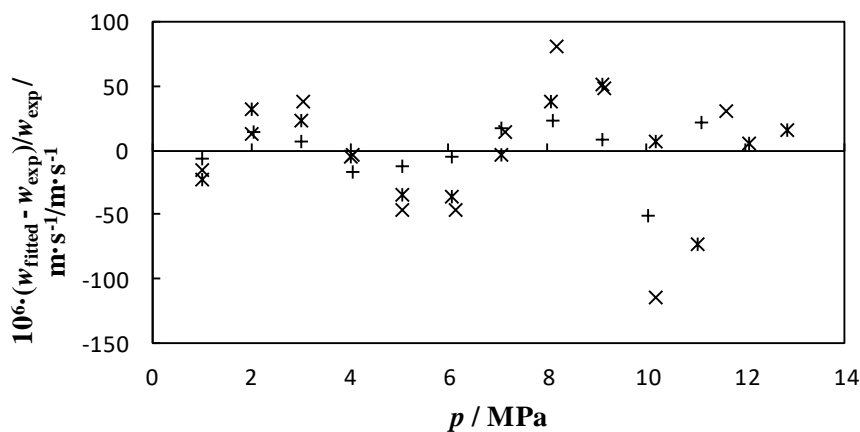


Figura 5.6. Análisis de residuos $\Delta w = (w_{fitted} - w_{exp})/w_{exp}$ en función de la presión de la velocidad del sonido medida y los valores ajustados por la ecuación (2.57), para la mezcla de biogás sintético a temperaturas $T = 273$ K (\times), $T = 300$ K ($*$), $T = 325$ K ($+$).

Tabla 5.10. Desviaciones estándar (σ) de los residuos para los diferentes ajustes probados a la ecuación acústica del virial.

T / K	$\sigma [(C_{\text{fitted}} - C_{\text{exp}})/C_{\text{exp}}] / \text{partes en } 10^6$			
	3 parámetros sin p^{-1} ^(a)	4 parámetros ^(b)	3 parámetros con p^{-1} ^(c)	5 parámetros ^(d)
273	4248.0	470.8	2634.8	54.4
300	1913.8	70.7	1131.4	34.8
325	546.2	22.0	290.9	21.6

^(a) $w^2(p, T) = A_2(T) \cdot p^2 + A_1(T) \cdot p + A_0(T)$; ^(b) $w^2(p, T) = A_3(T) \cdot p^3 + A_2(T) \cdot p^2 + A_1(T) \cdot p + A_0(T)$; ^(c) $w^2(p, T) = A_2(T) \cdot p^2 + A_1(T) \cdot p + A_0(T) + b(T) \cdot p^{-1}$; ^(d) $w^2(p, T) = A_4(T) \cdot p^4 + A_3(T) \cdot p^3 + A_2(T) \cdot p^2 + A_1(T) \cdot p + A_0(T)$.

En la figura 5.7 y en la tabla 5.3 se muestran las desviaciones relativas de las medidas $w(p, T)$ con respecto a los cálculos teóricos por la EoS GERG-2008. Las mayores diferencias se obtienen a alta presión ($p = 12$ MPa) y baja temperatura ($T = 273$ K), donde los resultados del modelo GERG-2008 sobreestiman en un orden de magnitud de 1 parte en 10^3 los datos de esta investigación. Luego se reducen hasta que se cancelan a presión y temperatura intermedias ($p \sim 6$ MPa y $T = 300$ K); para después, volver a aumentar a alta temperatura ($T = 325$ K) y baja presión ($p = 1$ MPa), donde en este caso el modelo GERG-2008 subestima nuestras medidas en aproximadamente 1 parte de 10^4 . Así, los órdenes de magnitud de las desviaciones de la EoS GERG-2008 están dentro del rango esperado y cuando se comparan las diferencias relativas de este estudio con las obtenidas en mezclas similares a partir de trabajos fiables, las desviaciones relativas medias absolutas (AAD) están dentro de 1 parte en 10^4 en un amplio rango de presiones y temperaturas y dentro de la incertidumbre del modelo de referencia. Por ejemplo, Estela-Uribe et al. [153] obtuvo un valor $\text{AAD} = 0.026\%$ (2.6 partes en 10^4) en la muestra $\{(1 - x) \cdot \text{CH}_4 + x \cdot \text{N}_2\}$ con $x = 0.5422$, similar a lo establecido para la mezcla de biogás sintético presentada en estas tesis: $\Delta_{\text{average}} = 0.062\%$ (6.2 partes en 10^4). Por lo tanto, por un lado, en los estados de presión y temperatura intermedios, las diferencias tienen un valor medio de $\sim 0.015\%$ y están dentro de la incertidumbre de medida, específicamente en $T = 300$ K y $p > 4$ MPa. Por otra parte, las desviaciones restantes están por encima de la incertidumbre de medida, pero se sitúan dentro de los intervalos de estimación previstos por la EoS GERG-2008, que son inferiores al 0.1 % para temperaturas que varían de (270 a 450) K a presiones de hasta 20 MPa y para temperaturas de (250 a 270) K a presiones de hasta 12 MPa. El desacuerdo se produce a $T = 273$ K por encima de 10 MPa, donde las desviaciones relativas en la velocidad del sonido superan el 0.3 %, muy lejos del límite estimado por el modelo GERG.

En la bibliografía no se encuentran datos sobre la velocidad del sonido en el caso de mezclas de biogases con un contenido de metano inferior al 60 % y con la presencia de monóxido de carbono en cantidades significativas. Sin embargo, el comportamiento de la velocidad del sonido obtenida es análogo al descrito en [154] para la densidad en una mezcla similar de biogás sintético realizada con un densímetro de flotador simple con suspensión magnética en comparación con la EoS GERG-2008. La desviación relativa toma un máximo a las temperaturas más bajas (~250 K) y a las presiones más altas (~12 MPa), disminuye y toma valores cercanos a cero en el rango de presión y temperatura medias y luego aumenta de nuevo, subestimando las medidas a temperaturas más altas (~375 K) y presiones más bajas (~1 MPa), como en nuestro trabajo. Sin embargo, en [154] se realizaron medidas a varias presiones por encima de las de nuestro experimento, donde se observó que el comportamiento se invertía. Las diferencias relativas entre los datos calculados y los datos experimentales siguieron una nueva tendencia, disminuyendo para las isotermas más bajas (250 K) y aumentando para las temperaturas más altas (375 K) para el rango de presión de (12 a 20) MPa. Asumimos que la velocidad del sonido a presiones superiores a las de esta investigación sigue la misma tendencia, ya que ambas propiedades termodinámicas, relacionadas por la ecuación (2.55), se tomaron como fuente fundamental de datos experimentales para modelar las correlaciones de la EoS GERG-2008.

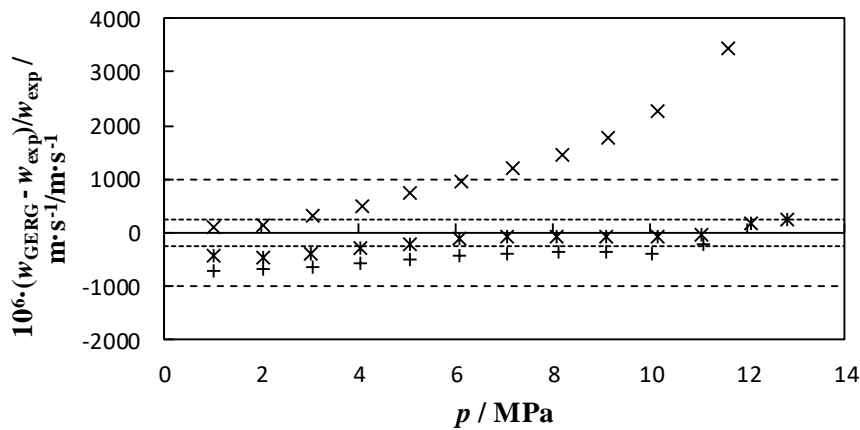


Figura 5.7. Desviaciones relativas $\Delta w = (W_{GERG-2008} - W_{exp})/W_{exp}$ en función de la presión, incertidumbre expandida ($k = 2$) como línea a puntos e incertidumbre del modelo GERG-2008 como línea a trazos a las temperaturas $T = 273 K$ (x), $T = 300 K$ (*), $T = 325 K$ (+).

Se puede observar que la extrapolación a la presión cero del cuadrado de la velocidad del sonido se realiza en un ajuste de (1 a 10) MPa que puede no ser una presión suficientemente

baja para garantizar una buena precisión en las propiedades como gas ideal. Sin embargo, la experiencia de investigaciones anteriores que utilizan esta técnica con nuestro equipo experimental ha demostrado que es necesario encontrar un equilibrio entre la disminución de la presión y la medida de una señal lo suficientemente fuerte como para obtener la mejor precisión. Por debajo de 1 MPa, la anchura mitad en exceso comienza a ser demasiado alta, como puede verse en la figura 5.5, lo que indica que los supuestos de nuestro modelo acústico no garantizan la calidad de los resultados presentados y, lo que es más importante, la señal del detector se vuelve tan gruesa que la incertidumbre de la medida aumenta significativamente. Teniendo esto en cuenta, si nos centramos en las propiedades determinadas a partir de $A_0(T)$, es decir, γ^{pg} , C_v^{pg} y C_p^{pg} , la correlación con una ecuación acústica virial de cuarto orden es más satisfactoria en $T = 300$ K que en $T = 273$ K o en $T = 325$ K, porque la desviación relativa cambia de (0.1 a 0.5) % a una diferencia relativa con los valores teóricos de (0.02 a 0.08) %, estando dentro de la incertidumbre de la medida en este último caso, tal como se informa en la tabla 5.5. De hecho, a medida que la temperatura aumenta, las desviaciones de γ^{pg} también tienden a aumentar, pasando de valores negativos a positivos (respectivamente, las desviaciones de C_v^{pg} y C_p^{pg} tienden a disminuir).

Para β_a , las desviaciones relativas entre los resultados calculados por cualquiera de las tres ecuaciones de estado y los medidos son muy similares y se sitúan en torno al (1-5) %, es decir, un orden de magnitud por encima de la incertidumbre de medida, pero de acuerdo con otros trabajos con la misma configuración y mezclas similares [93], [155]. Sin embargo, el cálculo de γ_a , realizado por el software Refprop 9.1, falla al determinar su valor utilizando la EoS GERG-2008, lo que parece ser un error del algoritmo de cálculo y, en cualquier caso, no un problema con el modelo. Además, la estimación teórica de γ_a dada por la EoS AGA8-DC92 o Peng-Robinson (PR) es insatisfactoria, puesto que las desviaciones son de alrededor del 100 % para AGA8-DC92 y superiores al 500 % para la EoS cúbica PR. Para ambos coeficientes acústicos del virial, todos los modelos sobreestiman los datos experimentales obtenidos en esta tesis, sea cual sea la isoterma.

Biogases multicomponentes procedentes de un proceso de biometanización

La velocidad del sonido para estas mezclas se ha determinado a partir del promedio de las frecuencias corregidas de acuerdo con el modelo acústico indicado en el apartado 2.4 de los modos acústicos radiales (0,2), (0,3), (0,4) y (0,5), descartando el modo (0,6) debido a su gran anchura mitad en exceso con respecto a los demás, tal como se muestra en la figura 5.8. Dado que las medidas se realizan en un rango de baja presión $p < 1.0$ MPa, las anchuras mitad de los picos de resonancia son más gruesos que 200 partes en 10^6 y ha sido obligatorio aplicar la

corrección de relajación vibracional a todos los puntos, a través de las frecuencias vibracionales del metano más los otros componentes predominantes.

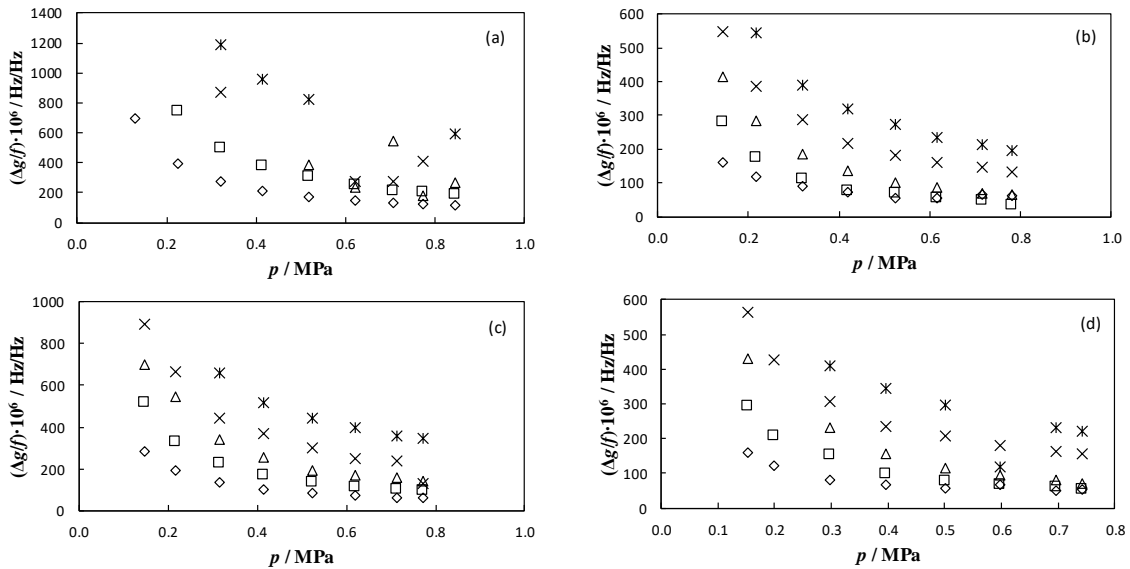


Figura 5.8. Anchuras mitad relativas en exceso ($\Delta g/f$) en función de la presión para los modos: Δ (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6), para los biogases de la planta de biometanización del vertedero de Valdemingómez (Madrid, España): (a) Biometano a $T = 325$ K, (b) Biogás lavado a $T = 273$ K, (c) Biogás lavado a $T = 325$ K y (d) Biogás bruto a $T = 300$ K.

Las medidas de la velocidad del sonido se han ajustado a la ecuación del virial acústica estándar (2.57), truncada después del primer orden, lo que es suficiente para reproducir los datos dentro de la incertidumbre como se muestra en la figura 5.9. El valor cuadrático medio RMS de los residuos es de 56 partes en 10^6 para la mezcla de *biometano* a 325 K, 84 partes en 10^6 para el *biogás lavado* a 273 K, 17 partes en 10^6 para el *biogás lavado* a 325 K y 31 partes en 10^6 para el *biogás bruto* a 300 K; todos ellos dentro de las 330 partes en 10^6 de incertidumbre experimental.

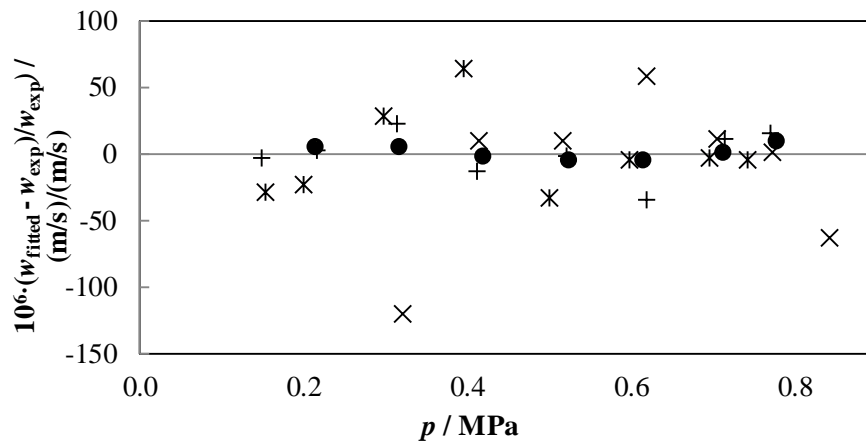


Figura 5.9. Análisis de residuos $\Delta w = (w_{\text{fitted}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$ en función de la presión de las velocidades del sonido medidas y de los valores ajustados por ecuación la (2.57): Biometano a 325 K (x), Biogás lavado a 273 K (●), Biogás lavado a 325 K (+) y Biogás bruto a 300 K (*).

La Figura 5.10 y la tabla 5.4 ilustran las desviaciones relativas de las medidas de la velocidad del sonido $w(p,T)$ con respecto a los dos modelos de referencia para mezclas similares a gas natural con calidad de gasoducto, GERG-2008 y AGA8-DC92. Todas las diferencias entre los datos experimentales y los estimados por las ecuaciones de estado están dentro de la incertidumbre experimental de esta investigación y también están dentro de la incertidumbre del modelo en la velocidad del sonido, que es de 0.2% para la EoS AGA8 y de 0.1% para la EoS GERG-2008, dado a un nivel de confianza del 95% (factor de cobertura $k = 2$) en el rango normal de aplicabilidad del gas natural. De hecho, la incertidumbre de la EoS declarada en $w(p,T)$ para estos sistemas de gas es bastante mayor que las diferencias entre los datos experimentales y los valores previstos: 3 veces mayor para el modelo GERG-2008 y 6 veces mayor para la ecuación AGA8. Sin embargo, están en muy buen acuerdo con ambos modelos, también para la mezcla de *Biogás bruto* con una fracción molar de dióxido de carbono por encima del límite del rango de aplicación para mezclas similares al gas natural. De los resultados anteriores para la mezcla de biogás sintético y los datos de otros trabajos con combustibles alternativos similares al gas natural [154], [155], [156] sabemos que las mezclas similares al gas natural con un contenido de dióxido de carbono superior a 0.3 mol/mol muestran desviaciones del modelo GERG-2008 que exceden la incertidumbre declarada a presiones a partir de 10 MPa.

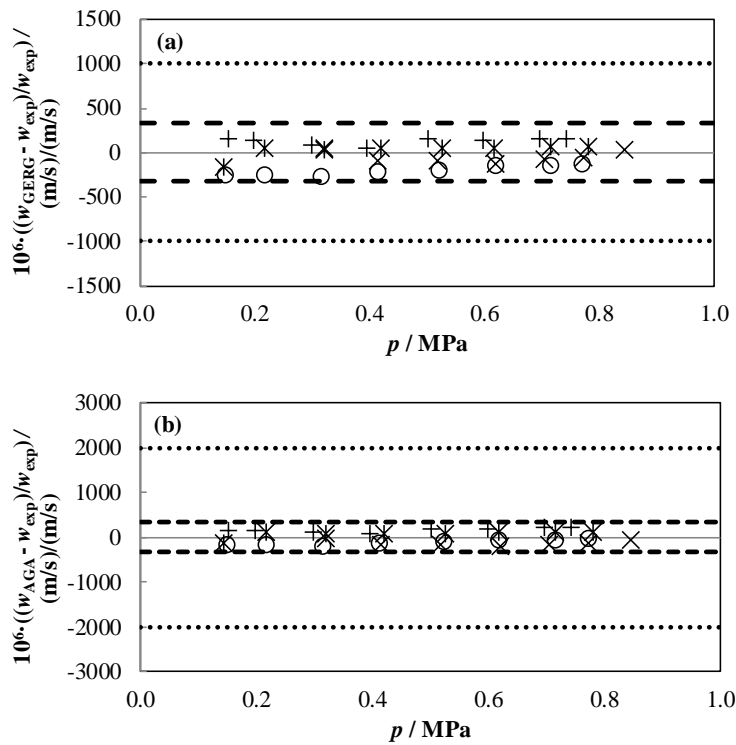


Figura 5.10. Desviaciones relativas de la velocidad del sonido $\Delta w = (w_{EoS} - w_{exp})/w_{exp}$ en función de la presión para la EoS GERG-2008 (a) y la EoS AGA8 (b), incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) como línea a trazos e incertidumbre del modelo como línea a puntos para el biometano a 325 K (\times), el biogás lavado a 273 K ($*$), el biogás lavado a 325 K (\circ) y el biogás bruto a 300 K ($+$).

La Tabla 5.6 enumera la comparación de las capacidades caloríficas como gas ideal derivadas y los segundos coeficientes acústicos del virial con respecto a los métodos AGA8-DC92 y GERG-2008. Las desviaciones relativas son similares para ambos modelos; no hay evidencia de que uno de ellos represente una mejora en los valores estimados sobre el otro. Las diferencias relativas absolutas medias AAB para C_{V}^{pg} y C_{p}^{pg} son de alrededor del 0.12 % y dentro de la incertidumbre expandida experimental ($k = 2$), estimada por el método de Monte Carlo [103], que es entre 2 y 4 veces más grande. Todos los valores calculados de C_{V}^{p} y C_{p}^{pg} subestiman los valores experimentales, excepto los resultados a $T = 325$ K para el *Biogás lavado*. Además, las discrepancias tienden a disminuir pasando de valores positivos a negativos a medida que aumenta la temperatura y, por otra parte, al aumentar el contenido molar de metano y reducirse el contenido molar de dióxido de carbono ambos modelos muestran una mejor concordancia con las medidas. Este resultado era esperado ya que la precisión de la velocidad del sonido y, por lo tanto, la precisión de las estimaciones de C_{V}^{pg} y C_{p}^{pg} , mejora para ambos modelos del 0.05 % para el CO_2 puro al 0.03 % para el CH_4 puro, en las condiciones de

temperatura y presión de esta investigación. Por otro lado, las desviaciones relativas para β_a no están de acuerdo con la incertidumbre expandida ($k = 2$), las cuales son del mismo orden de magnitud, pero dos veces mayores, no importa la mezcla que sea. Adicionalmente, ambos modelos sobreestiman los datos experimentales de β_a obtenidos para cualquier isoterma. Asumimos que este desacuerdo se debe a que el rango de presión que se ha podido estudiar en esta tesis no es lo suficientemente amplio como para obtener un valor preciso para β_a . La presión de trabajo máxima de 0.9 MPa viene impuesta por la pequeña cantidad de gas en la botella de muestra de 5L suministrada a 0.2 MPa después de la extracción de la planta de biogás. Por esta razón, sólo los ajustes a la ecuación (2.57) truncados después del primer orden producen parámetros que son significativos. Como el ajuste es a un polinomio de orden 1, el valor derivado de β_a debe ser tratado como aparente, y no como el valor real del segundo coeficiente del virial de estas mezclas.

Comparación con los datos de la bibliografía sobre gas natural

En la tabla 5.11 se presenta el estudio estadístico de los resultados obtenidos del biogás sintético y de las mezclas de *biogás bruto*, *biogás lavado* y *biometano* para su comparación con otros trabajos de referencia en el dominio de la velocidad del sonido en gases de tipo gas natural. Esto incluye los trabajos de Ewing y Goodwin [157], Labes et al [158], Younglove et al [159] y Costa Gomes y Trusler [160] entre otros. Ewing y Goodwin midieron la velocidad del sonido de una mezcla específica de gas natural con casi un 94% de metano en el rango de presión (0.064 a 6.1) MPa y a 255 K utilizando un resonador esférico. La incertidumbre expandida ($k = 2$) en la velocidad del sonido no es peor que 140 partes en 10^6 , y compararon los resultados con seis EoS: AGA8-85, AGA8-92, GERG-88, NGAS NIST, DDMIX y SUPERTRAPP. Las desviaciones relativas más bajas de los datos medidos con respecto a los valores estimados son las de la EoS NGAS, con diferencias entre (-320 y +260) partes en 10^6 , dentro de la incertidumbre de la EoS. Labes et al. realizaron medidas de dos mezclas de gas natural con composiciones porcentuales nominales (88.4 CH₄ + 5.2 C₂H₆ + 3.2 N₂ + trazas) y (89.6 CH₄ + 8.4 C₂H₆ + 1.2 C₃H₈ + trazas) a presiones entre (12 a 70) MPa en el rango de temperatura de (263 a 413) K con una técnica de pulso-eco. La incertidumbre experimental se estima en 600 partes en 10^6 . Los resultados se utilizan para probar ecuaciones cúbicas de estado, ecuación de cadena de rotores, SBR EoS, correlación Lee-Kesler y modelo AGA8. La mejor AAD de los datos experimentales a partir de valores calculados son los de Lee-Kesler (<1.0 %) y AGA8 (<0.7 %). Younglove et al llevaron a cabo determinaciones de la velocidad del sonido de cuatro gases naturales de los proveedores Gulf Coast, Amarillo, Statoil Dry Gas y Statoil Statvordgass. Los datos cubren el dominio de temperatura de (250 a 350) K y el rango

de presión hasta 10 MPa, utilizando un resonador cilíndrico. La incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) es de 500 partes en 10^6 y los resultados se comparan con los modelos NGAS NIST y AGA8. Ambos modelos coinciden con los valores experimentales dentro de la incertidumbre del modelo de 0.2 %; aparte de los datos en la isoterma más baja $T = 250$ K para presiones superiores a 5 MPa, donde las diferencias relativas superan la incertidumbre del modelo y cada EoS muestra un patrón de desviación diferente. Costa Gomes y Trusler realizaron medidas de velocidad de sonido en una mezcla sintética de cinco componentes ($0.80 \text{ CH}_4 + 0.10 \text{ N}_2 + 0.05 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.03 \text{ C}_3\text{H}_8 + 0.02 \text{ CO}_2$), a presiones entre (0.1 a 20) MPa y temperaturas de (250 a 350) K, con un resonador esférico. La incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) es de 300 partes en 10^6 , y los resultados se comparan con la EoS AGA8. Las desviaciones relativas están dentro de la incertidumbre del modelo de 0.2 % para temperaturas superiores a 275 K, pero el modelo falla a $T = 250$ K y $p > 5$ MPa, con diferencias de hasta el 1 %.

Tabla 5.11. Análisis estadístico de los datos de la velocidad del sonido con respecto a la EoS AGA8-DC92 y GERG-2008 para la mezcla de biogás sintético cuaternario y las mezclas de biogás bruto, biogás lavado y biometano estudiadas en esta tesis.

	Experimental vs AGA / partes en 10^6				Experimental vs GERG / partes en 10^6			
	AAD	Bias	RMS	MaxD	AAD	Bias	RMS	MaxD
Biogás sintético [$T = (273, 300$ y $325)$ K, $p = (1$ a $12)$ MPa]	622	182	762	3453	622	179	762	3452
Biometano a 325 K ($p = (0.1$ a $0.9)$ MPa)	122	-122	137	205	74	-51	80	133
Biogás lavado a 273 K ($p = (0.1$ a $0.9)$ MPa)	107	79	107	115	67	25	78	169
Biogás lavado a 325 K ($p = (0.1$ a $0.9)$ MPa)	105	-105	122	178	203	-203	210	269
Biogás bruto a 300 K ($p = (0.1$ a $0.9)$ MPa)	167	167	175	234	128	128	133	161

En general, nuestros resultados están de acuerdo con las conclusiones de estos trabajos anteriores. Nuestra incertidumbre expandida ($k = 2$) de 200 partes en 10^6 para la mezcla de biogás sintético y de 326 partes en 10^6 para las otras tres mezclas medidas, respectivamente, está en el mismo orden de magnitud que los datos de la bibliografía. Además, las referencias bibliográficas muestran que las diferencias relativas en términos de valores AAD o RMS se encuentran dentro de 1 partes en 10^3 cuando se comparan con los valores de las EoS

ampliamente utilizadas AGA y GERG, y por debajo del límite de incertidumbre de ambos modelos, aunque surgiendo discrepancias a temperaturas inferiores a 273 K y presiones superiores a 6 MPa, como se ilustra en los valores de MaxD de la tabla 5.11 y en las figuras 5.7 y 5.10.

CAPÍTULO 6

Determinación de la constante molar de los gases R en UVa-CEM

6.1. LA NECESIDAD DE UNA DETERMINACIÓN PRECISA DE R	194
6.2. MUESTRA DE GAS DE ARGÓN.....	198
6.3. DETERMINACIÓN ACÚSTICA DE R	199
6.4. RESULTADO E INCERTIDUMBRE DE R . COMPARACIÓN CON OTRAS DETERMINACIONES.....	204

6.1. LA NECESIDAD DE UNA DETERMINACIÓN PRECISA DE *R*

El Comité Internacional de Pesos y Medidas (CIPM) [161] y la Conferencia General sobre Pesos y Medidas (CGPM) [162] solicitaron al Comité de Datos para la Ciencia y la Tecnología (CODATA) un ajuste especial [104] para determinar los valores recomendados de las constantes universales para la definición revisada del Sistema Internacional de Unidades (SI) en 2018 [163] - [164] y entrando en vigor en 2019 [165]. Como se muestra en la tabla 6.1, la nueva definición implica que el Kilogramo, el Amperio, el Kelvin y el Mol se basarán en constantes universales de la naturaleza en lugar de en realizaciones materiales técnicamente difíciles e inestables con el tiempo de artefactos, como el Prototipo Internacional del Kilogramo, la corriente a través de dos conductores paralelos rectos de longitud infinita y sección transversal circular insignificante mantenidos en el vacío y colocados a 1 m de distancia, la temperatura de una celda del Punto Triple del Agua o la masa molar del carbono-12. La definición del Segundo, el Metro y la Candela ya se basan en constantes universales y el SI revisado sólo afecta a estas unidades en las ligaduras con las otras unidades.

Tabla 6.1. Comparación de las constantes de referencia para definir las unidades y sus incertidumbres relativas estándar u_r para el antiguo y el propuesto como nuevo SI en 2018.

Unidad	Símbolo	Constante de referencia	Valor	u_r con SI actual	u_r con nuevo SI
Segundo	s	Frecuencia de la radiación de la transición entre los dos niveles hiperfinos del estado fundamental del átomo ^{133}Cs / s^{-1}	9 192 631 770	exacto	exacto
Metro	m	Velocidad de la luz en vacío / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	299 792 458	exacto	exacto
Kilogramo	kg	Masa del prototipo internacional del kilogramo / kg	1	exacto	$1.0\cdot 10^{-8}$
		Planck Constant / $\text{J}\cdot\text{s}$	$6.626\ 070\ 15\cdot 10^{-34}$	$1.0\cdot 10^{-8}$	exacto
Amperio	A	Permeabilidad magnética del vacío / $\text{N}\cdot\text{A}^{-2}$	$4\pi\cdot 10^{-7}$	exacto	$2.3\cdot 10^{-10}$
		Carga elemental / C	$1.602\ 176\ 634\cdot 10^{-19}$	$5.2\cdot 10^{-9}$	exacto
Kelvin	K	Temperatura del punto triple del agua / K	273.16	exacto	$3.7\cdot 10^{-7}$
		Constante de Boltzmann / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	$1.380\ 649\cdot 10^{-23}$	$3.7\cdot 10^{-7}$	exacto
Mol	mol	Masa molar de ^{12}C / $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.012	exacto	$4.7\cdot 10^{-10}$
		Constante de Avogadro / mol^{-1}	$6.022\ 140\ 76\cdot 10^{23}$	$1.0\cdot 10^{-8}$	exacto
Candela	cd	Eficacia luminosa de la radiación monocromática de frecuencia $540\cdot 10^{12}$ Hz / $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$	683	exacto	exacto

El nuevo SI se definirá como aquel en el que:

- La frecuencia de la transición hiperfina desde el estado fundamental no perturbado del átomo de cesio $133 \Delta\nu(^{133}\text{Cs})_{\text{hfs}}$ es exactamente 9 192 631 770 Hz.
- La velocidad de la luz en el vacío c es exactamente 299 792 458 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.
- La constante de Planck h_P es exactamente $6.626\,070\,15\cdot 10^{-34}$ J·s.
- La carga elemental e es exactamente $1.602\,176\,634\cdot 10^{-19}$ C.
- La constante de Boltzmann k_B es exactamente $1.380\,649\cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹.
- La constante Avogadro N_A es exactamente $6.022\,140\,76\cdot 10^{23}$ mol⁻¹.
- La eficacia luminosa K_{cd} de la radiación monocromática de la frecuencia $540\cdot 10^{12}$ Hz es exactamente 683 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$.

Ahora, los artefactos materiales descritos anteriormente dejarán de tener un valor exacto y tendrán una incertidumbre asociada como se indica en la tabla 6.1, mientras que los valores numéricos de estas siete constantes de la definición no tendrán incertidumbre. Además, las nuevas ligaduras entre unidades serán:

- El Segundo no está relacionado con ninguna otra unidad.
- El Metro está relacionado con el Segundo.
- El Kilogramo está relacionado con el Segundo y el Metro.
- El Amperio está relacionado con el Segundo.
- El Kelvin está relacionado con el Segundo, el Metro y el Kilogramo.
- El Mol no está relacionado con ninguna otra unidad.
- La Candela está relacionada con el Segundo, el Metro y el Kilogramo.

Para lograr esta tarea es obligatorio conocer con suficiente precisión estas constantes universales de la naturaleza [166]. Y en el caso de la determinación de la constante de Boltzmann, a la que contribuye esta tesis, significa una incertidumbre estándar relativa del orden de 1 parte en 10^6 para asegurar que la mejor estimación de la temperatura del punto triple de agua se mantenga en 273.16 K después de la revisión de las unidades del SI [167]. El trabajo de esta tesis proporciona una actualización de la determinación de la constante molar de los gases R previamente medida por nuestro grupo [168] a través de la extrapolación a presión cero de las medidas de la velocidad del sonido en argón a la temperatura del punto triple del agua, $T_{\text{TPW}} = 273,16$ K, utilizando un nuevo resonador cuasiesférico de acero inoxidable recubierto de oro en su cara interior. Entonces, la constante de Boltzmann se obtiene por la relación directa:

$$k_B = \frac{R}{N_A} \quad (6.1)$$

donde el valor de referencia de la constante de Avogadro tiene una incertidumbre estándar relativa 100 veces inferior a las mejores realizaciones de la constante molar de los gases [169].

Además de la técnica empleada en esta tesis, la termometría acústica en gas (AGT), los otros métodos del arte para la determinación de la constante de Boltzmann son la termometría de constante dieléctrica en gas (DCGT), la termometría de ruido Johnson (JNT) y la termometría de ensanchamiento doppler (DBT) [170]:

- DCGT: la técnica se basa en la medida de la variación relativa de la capacidad de un condensador cilíndrico lleno de gas respecto a otro en vacío ($\varepsilon - \varepsilon_0$) a diferentes presiones p y en el T_{TPW} . Los datos se ajustan a una expansión del virial a partir del primer término (lineal) A_1 que describe el comportamiento ideal del gas:

$$A_1 = \left(\frac{A_\varepsilon}{RT_{TPW}} + \frac{\kappa_{eff}}{3} \right)^{-1} \quad (6.2)$$

donde A_ε es la polarizabilidad molar y κ_{eff} es la compresibilidad efectiva del condensador y se calcula a partir de las propiedades elásticas del material con el que está fabricado. Entonces el valor k_B se deduce de la relación A_ε/R como:

$$k_B = \frac{\alpha_0}{3\varepsilon_0} \bigg/ \frac{A_\varepsilon}{R} \quad (6.3)$$

con ε_0 la constante eléctrica del vacío y $\alpha_0 = 2.28151331 \cdot 10^{-41} \text{ C} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1}$ calculado *ab initio* con una incertidumbre relativa de 0.1 partes en 10^6 .

- JNT: el método es completamente electrónico y se basa en el ruido de voltaje (o corriente) fluctuante que aparece en un conductor eléctrico (el sensor es una resistencia) debido al movimiento térmico de los electrones y descrito por la ley de Nyquist a frecuencias inferiores a 10 MHz:

$$\langle V_T^2 \rangle = 4k_B T_{TPW} R_{el} \Delta f \quad (6.4)$$

donde V_T es el voltaje RMS del ruido de Johnson, R_{el} es la resistencia del resistor, y Δf es el ancho de banda. El ruido del voltaje es tan pequeño como $\sim 1.2 \text{ nV} \cdot \sqrt{\text{Hz}^{-1}}$ y aleatorio, lo que dificulta la determinación práctica de k_B con suficiente precisión. Para superar estos problemas se requiere una *fente de tensión de ruido de precisión cuántica* QVNS que se mantiene a temperaturas de $\sim 4 \text{ K}$ y se utiliza para calibrar la respuesta de ganancia y frecuencia de la configuración de ruido de Johnson, igualar las potencias de ruido de las dos fuentes para eliminar los efectos no lineales, igualar las impedancias de las dos fuentes de ruido, y reducir la sensibilidad a las formas de interferencia electromagnética. Además, tanto los sensores como el QVNS están

conectados a un correlador de conmutación, que elimina el ruido no correlacionado de los cables y amplificadores, la conmutación frecuente entre la fuente de ruido medida y una fuente de ruido de referencia elimina los efectos de las derivas en la ganancia y la respuesta de frecuencia del termómetro, y la conmutación tiene una definición implícita de cuatro cables para la resistencia de detección. En general, este ensamblaje permite medir la relación k_B/h_P y la determinación de k_B gracias a que h_P tiene una incertidumbre mucho menor.

- DBT: la implementación se basa en el perfil ampliado Doppler exhibido en la línea de absorción molecular de un gas relacionado con la distribución de velocidad de Maxwell-Boltzmann de las partículas del gas. A continuación, se obtiene k_B a partir de la anchura e-fold half-Doppler Δv_D como:

$$k_B = \frac{mc^2}{2T_{TPW}} \left(\frac{\Delta v_D}{v_0} \right)^2 \quad (6.5)$$

donde v_0 es la frecuencia central de la línea, c es la velocidad de la luz de la espectroscopia láser utilizada, y m es la masa molecular. Para extraer el componente Doppler del ancho de la línea de absorción, la forma de la línea se ajusta a un modelo físico cuya selección es crucial. Para el caso de una sola línea molecular roto-vibratoria a bajas presiones, el ensanchamiento Doppler es un perfil gaussiano. Pero las colisiones moleculares inducen una forma de línea general siguiendo un perfil de Voigt, convolución del Gaussiano con un perfil Lorentziano. Si se tienen en cuenta los efectos de estrechamiento dependientes de la velocidad y de Lamb-Dicke-Mössbauer, la suposición de colisiones moleculares duras o blandas da lugar a diferentes perfiles de Voigt.

En cuanto a las medidas acústicas de este trabajo, y tal y como se indica en nuestro trabajo anterior [168], la mayor contribución a la incertidumbre relativa estándar de 16 partes en 10^6 en la constante Boltzmann k_B surgió de la determinación por microondas del radio de la cavidad. Para superar esta limitación, se adquirió una nueva cavidad de resonancia acústica basada en un elipsoide triaxial de acero inoxidable recubierto de oro, en lugar de la esfera de acero inoxidable y desalineada utilizada anteriormente. A mayores, se han considerado algunas nuevas contribuciones a las correcciones de frecuencia de resonancia en nuestro modelo acústico, siguiendo el proceso de reducción de datos y ajuste de [36], [171].

6.2. MUESTRA DE GAS DE ARGÓN

El sistema de manipulación del gas consiste en una muestra de argón de Air Liquid Alphagaz de pureza molar $x_{\text{Ar}} = 0.999999$ que fluye a través de dos filtros Agilent Gas Clean de oxígeno y humedad diseñados para la cromatografía de gases, más una trampa universal Agilent Big Universal Trap específica para la purificación de argón, antes de entrar en la cavidad de resonancia. Este sistema es como el utilizado en nuestro anterior trabajo sobre la constante de Boltzmann [168], donde la única diferencia es la inclusión de una trampa universal de mayor capacidad. Así, la incertidumbre debida a las impurezas que cambian la masa molar media de la muestra es igual a nuestro experimento anterior. El proveedor declara para una fuente de gas de grado de investigación de argón los siguientes límites en pureza de la fracción molar x utilizando sus filtros: $x(\text{O}_2) \leq 5 \cdot 10^{-8}$, $x(\text{H}_2\text{O}) \leq 2 \cdot 10^{-7}$, $x(\text{N}_2) \leq 1 \cdot 10^{-7}$, $x(\text{CO}_2) \leq 1 \cdot 10^{-7}$, $x(\text{CO}) \leq 1 \cdot 10^{-7}$, $x(\text{C}_m\text{H}_n) \leq 1 \cdot 10^{-7}$, $x(\text{H}_2) \leq 2 \cdot 10^{-7}$. Y en base a esto, la cantidad de gases no nobles y la humedad de nuestro gas no debería ser significativa después de pasar por todos los filtros. Además, no hemos observado ningún efecto de contaminación progresiva según lo evaluado por la repetibilidad de cinco pruebas, a pesar de la condición de no flujo de nuestra instalación. Pero como los gases nobles no pueden filtrarse con esta configuración y en ausencia de un análisis químico, hemos tomado un límite superior del efecto de las impurezas basado en los estudios exhaustivos de la composición química del argón realizados por otros autores con el mismo proveedor de gas [36], [171]. En el peor de los casos puede haber fracciones de cantidad $x = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ de helio y $x = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ de neón, con concentraciones de criptón y xenón insignificantes, lo que puede resultar en un cambio de la masa molar media de argón M_{Ar} de 2.80 partes en 10^6 . Bajo el supuesto de que la probabilidad de tener impurezas es la misma en todo el rango de (0 a 2.8) partes en 10^6 , esta distribución de probabilidad rectangular produce una incertidumbre estándar relativa debido a impurezas de 0.8 partes en 10^6 en R .

Además, la determinación de las relaciones isotópicas de los tres isótopos estables del argón en nuestra muestra no ha sido posible. Sin embargo, considerando que el argón se obtiene mediante un proceso de licuefacción del aire, se ha supuesto un valor representativo $M_{\text{Ar}} = 0.039947798 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ a partir de las abundancias isotópicas estándar ^{40}Ar , ^{38}Ar y ^{36}Ar en el aire atmosférico a partir de la determinación más reciente [172] y los pesos atómicos M_{40} , M_{38} y M_{36} a partir de los valores recomendados de CODATA 2014 [169]. Para calcular la incertidumbre isotópica en nuestro valor de la masa molar, se han considerado dos contribuciones: una debido a las incertidumbres de las relaciones isotópicas [172] y otra de la variabilidad de estas proporciones basada en los estudios publicados en la bibliografía. Por un lado, la incertidumbre debida a la estimación de la relación isotópica del argón viene dada por:

$$\begin{aligned}
 u^2(M_{Ar}) &= \frac{1}{\left(1 + \frac{{}^{36}\text{Ar}}{{}^{40}\text{Ar}} + \frac{{}^{38}\text{Ar}}{{}^{40}\text{Ar}}\right)^4} \\
 &\times \left[\left(M_{40} - M_{38} - M_{36} \frac{{}^{36}\text{Ar}}{{}^{40}\text{Ar}} + M_{36} \frac{{}^{36}\text{Ar}}{{}^{40}\text{Ar}} \right)^2 u^2\left(\frac{{}^{38}\text{Ar}}{{}^{40}\text{Ar}} \right) \right. \\
 &\left. + \left(M_{40} - M_{36} - M_{36} \frac{{}^{38}\text{Ar}}{{}^{40}\text{Ar}} + M_{38} \frac{{}^{38}\text{Ar}}{{}^{40}\text{Ar}} \right)^2 u^2\left(\frac{{}^{36}\text{Ar}}{{}^{40}\text{Ar}} \right) \right] \quad (6.6)
 \end{aligned}$$

con una incertidumbre estándar relativa de 0.35 partes en 10^6 . Por otro lado, nuestra evaluación de la incertidumbre de la variabilidad de la composición isotópica del argón se basa en la diferencia entre nuestra estimación de la masa molar media y la determinada por trabajos representativos de termometría acústica en argón [36], [171], [173], [174], donde se han tenido en cuenta las últimas comparaciones de medidas isotópicas realizadas por el Instituto de Materiales y Medidas de Referencia (IRMM) y el Instituto Coreano de Investigación sobre Normas y Ciencias (KRISS) para actualizar este valor [169], [175], [176]. Después de algunos cálculos, concluimos que un límite superior de 2 partes en 10^6 obtenido de estas diferencias da un valor confiable de la variabilidad de la composición isotópica a través de botellas típicas de grado de investigación. Aplicando una distribución de probabilidad rectangular a este resultado y combinándolo con la incertidumbre de 0.35 partes en 10^6 de la estimación de la relación isotópica, se obtiene una incertidumbre estándar relativa de 1.2 partes en 10^6 . En total, la suma en cuadratura de las incertidumbres de las impurezas y la composición isotópica produce una contribución de 1.5 partes en 10^6 a la incertidumbre estándar de *R* a partir de nuestra estimación de la masa molar del argón.

6.3. DETERMINACIÓN ACÚSTICA DE *R*

El conjunto de datos acústicos para la redeterminación de *R* consiste en un total de 8 repeticiones tomadas a través de la isoterma a la temperatura del punto triple del agua T_{TPW} para 11 valores de presión de $p = (600 \text{ a } 60) \text{ kPa}$ para cada uno de los cinco primeros modos acústicos simétricos radiales (0,2), (0,3), (0,4), (0,5) y (0,6). Estas 352 medidas acústicas se realizaron simultáneamente con las medidas del radio interno de la cavidad mediante el procedimiento de resonancia de microondas descrito en la sección 2.5 con el nuevo diseño de la cavidad cuasiesférica bañada en oro descrito en la sección 2.2. Aunque una cavidad más grande mejoraría adicionalmente la caracterización del radio, la configuración actual del termostato limita la dimensión del resonador a una esfera de un cuarto de litro.

Aparte de esto, la configuración experimental acústica es la misma que se utiliza para todas las medidas de velocidad del sonido de esta tesis, pero el análisis de los datos acústicos para

obtener un valor de R presenta algunas peculiaridades, basadas en el modelo de perturbación acústica de [17], [38] y el procesamiento de datos descrito en [36], [171]. La ecuación de trabajo es la ecuación ideal para una cavidad de admitancia de pared cero y perfectamente esférica:

$$w(p, T_{TPW}) = \frac{2\pi a_{eq}(p, T_{TPW})}{v_{(0,n)}} (f_{(0,n)} - \Delta f) \quad (6.7)$$

donde w es la velocidad del sonido, $v_{(0,n)}$ es el cero de la primera derivada de la función esférica de Bessel de orden 0 con doce dígitos de precisión [177] y Δf son correcciones de frecuencia necesarias debidas a los siguientes fenómenos.

En primer lugar, la corrección de la capa límite térmica se ha aplicado con los tres términos debido a la igualdad de la temperatura del gas y de la pared (mucho mayor que las otras correcciones), el acomodamiento térmico imperfecto en la pared (efecto de salto de temperatura) y la penetración de la onda térmica en la pared de la cavidad:

$$\frac{\Delta f_{th}}{f} = - \left(\frac{\gamma - 1}{2a_{eq}} \right) \delta_{th} + \frac{\gamma - 1}{a_{eq}} l_{th} + \frac{\gamma - 1}{2a} \delta_{th,w} \frac{\kappa}{\kappa_w} \quad (6.8)$$

$$\frac{g_{th}}{f} = \frac{\gamma - 1}{2a_{eq}} \delta_{th} + \frac{\gamma - 1}{2a_{eq}} \delta_{th,w} \frac{\kappa}{\kappa_w} - \frac{1}{2} (\gamma - 1) (2\gamma - 1) \left(\frac{\delta_{th}}{a_{eq}} \right)^2 \quad (6.9)$$

con:

$$\delta_{th} = \left(\frac{\kappa}{\pi \rho C_p f} \right)^{1/2} \quad (6.10)$$

$$\delta_{th,w} = \left(\frac{\kappa_w}{\pi \rho_w C_{p,w} f} \right)^{1/2} \quad (6.11)$$

$$l_{th} = \frac{\kappa}{p} \left(\frac{\pi M T}{2R} \right)^{1/2} \frac{2-h}{h} \frac{1}{C_v M / R + 1/2} \quad (6.12)$$

donde γ es el coeficiente adiabático, κ y κ_w son la conductividad térmica del gas y la pared de la cavidad, respectivamente; M es la masa molar media, R es la constante de los gases, C_v es la capacidad calorífica isocórica molar, C_p y $C_{p,w}$ son las capacidades caloríficas isobáricas molares del gas y de la pared de la cavidad, respectivamente, ρ y ρ_w son las densidades del gas y de la pared, respectivamente, y h es el coeficiente de acomodación térmico. Las propiedades termodinámicas y de transporte del argón se han tomado de los ajustes polinómicos indicados en los suplementos de [178] porque son los cálculos *ab initio* más exactos, tal como se indica

en [179]. Las propiedades termodinámicas y de transporte del acero inoxidable de grado 316L se han tomado de las referencias [180] y [181]. Destacar que se aplica una corrección de segundo orden en g_{th} (último término en la segunda ecuación de (6.9)) para evitar la posibilidad de que la anchura mitad en excoes fuera negativa a presiones muy bajas, lo cual no tiene significado físico. El efecto de la capa de oro de la pared ha sido despreciado en el término correctivo de la penetración de la onda térmica en la cavidad debido al hecho de que el valor de $\delta_{th,w}$ estimado con las propiedades del oro de [182] es entre 4 y 6 veces mayor que el espesor de capa especificado por el fabricante de nuestra nueva cavidad. El mejor procedimiento para estimar el coeficiente de acomodación térmica es realizar un ajuste preliminar con $h = 1$ de la expresión del cuadrado de la velocidad del sonido siguiente:

$$\frac{w}{A_0} = 1 + A_1 p + A_2 p^2 + \frac{A_{-1}}{p} \quad (6.13)$$

y, suponiendo que el salto de temperatura varía como p^{-1} y es independiente del modo acústico, se puede deducir el valor de h como:

$$h = \frac{\lambda \sqrt{\frac{\pi m T_{TPW}}{2k_B}} A_0 (\gamma - 1)}{\lambda \sqrt{\frac{\pi m T_{TPW}}{2k_B}} A_0 (\gamma - 1) + A_{-1} a_{eq}} \quad (6.14)$$

Desafortunadamente, en nuestro caso este método no tuvo éxito porque obtuvimos una gran discrepancia entre el resultado de cada modo acústico, además de un valor promedio que está lejos de los valores normales entorno a 0.8. Así, el coeficiente h se ha obtenido finalmente de la bibliografía, bajo el supuesto de que la determinación de h depende del gas, pero no del metal [183]. El valor notificado para el acero inoxidable 304 recubierto de oro sin tratamiento en contacto con argón es $h = 0.92$ [90]. Se consideró el efecto de sustituir este valor por $h = 0.85$ [90], que se da en el caso de que el acero recubierto de oro se haya sometido a un tratamiento con plasma, en la incertidumbre global de la medida de R y se obtuvo una diferencia en R de menos de 0.7 partes en 10^6 . Por lo tanto, tiene poco impacto y la suposición de utilizar el valor anterior es aceptable.

Luego, se aplicó la corrección debida al acoplamiento del movimiento del fluido y de la cavidad comparando el resultado obtenido a partir del modelo de la teoría elástica para una vasija esférica isotrópica [91] sin el término de radiación porque nuestro aparato está rodeado de vacío, con el procedimiento de ajuste propuesto por Pitre et al [184]. En este caso toma una expresión con la misma forma funcional que [91] pero con la frecuencia de resonancia mecánica radial inferior de la cavidad (el modo de respiración), f_{br} , como un parámetro

ajustable. Este parámetro se obtiene minimizando la desviación estándar entre los coeficientes A''_1 para cada modo resultante de la regresión del cuadrado de la velocidad del sonido a la expresión:

$$\frac{w^2}{A_0''} = 1 + A_1'' p + A_2'' p^2 \quad (6.15)$$

después de corregir la frecuencia por el efecto del acomplamiento del movimiento del fluido con la pared estimado como:

$$\frac{\Delta f_{sh}}{f} = \frac{kp}{1 - \left(\frac{f_{(0,n)}}{f_{br}} \right)^2} \quad (6.16)$$

$$k = \frac{5a_{eq}}{6t\rho_w w_w^2} \quad (6.17)$$

donde t es el espesor de la pared y w_w es la velocidad longitudinal del sonido en el material de la pared [89] (tener en cuenta que la ecuación (6.17) sólo es válida para un gas ideal con una relación calorífica específica de 5/3, como el argón). Se obtuvo un valor de $f_{br} \approx 20500$ Hz, que se encuentra entre el modo (0,6) y (0,7) para nuestra cuasiesfera, y esto es lo que se esperaba porque ni el modo (0,6) ni el (0,7) eran claramente visibles en nuestra configuración durante el proceso de medida. Finalmente, elegimos el modelo de movimiento de la cavidad de Pitre et al [184] porque es el que da el mejor acuerdo en nuestro caso, en el sentido de se obtiene una menor dispersión entre modos.

Aparte, se han considerado las correcciones de la imperfección geométrica de la superficie de la cavidad: tubos, micrófonos y la forma cuasiesférica. El conducto de entrada de gas está compuesto por dos tubos en serie, el primero de radio $r_1 = 5 \cdot 10^{-4}$ m y longitud $L_1 = 3.8 \cdot 10^{-2}$ m taladrado en el borde de la cavidad y el segundo de radio $r_2 = 7 \cdot 10^{-4}$ m y longitud $L_2 = 2$ m conectado al sistema de llenado del gas y cerrado en el extremo por una válvula. El modelo seleccionado en este caso para estimar el desplazamiento en la frecuencia Δf_0 y la contribución a la anchura mitad g_0 de la resonancia debida al conducto es el equivalente a los "circuitos en T" para resistencias eléctricas, descrito en [75], [185]:

$$\frac{\Delta f_0 + ig_0}{f} = \frac{i\rho w}{4\pi a_{eq}^2 V_{(0,n)} Z_{in}} \quad (6.18)$$

donde la impedancia acústica de entrada del tubo de entrada Z_{in} depende de las propiedades del gas dentro del tubo, de las dimensiones del j^{th} conducto de área de la sección transversal $A_j = \pi r_j^2$ y de la impedancia terminal del tubo cerrado $Z_t \rightarrow \infty$:

$$Z_{in} = Z_{a1} + \frac{(Z_{a1} + Z_2)Z_{b1}}{(Z_{a1} + Z_2 + Z_{b1})} \quad (6.19)$$

$$Z_2 = Z_{a2} + \frac{(Z_{a2} + Z_t)Z_{b2}}{(Z_{a2} + Z_{b2} + Z_t)} \quad (6.20)$$

$$Z_{aj} = Z_{0j} \tanh\left(\frac{\Gamma_j L_j}{2}\right) \quad (6.21)$$

$$Z_{bj} = \frac{Z_{0j}}{\sinh(\Gamma_j L_j)} \quad (6.22)$$

$$Z_{0j} = \frac{\rho w / A_j}{\sqrt{(1 + (\gamma - 1) F_{thj})(1 - F_{vj})}} \quad (6.23)$$

$$\Gamma_j = i \left(\frac{2\pi f}{w} \right) \sqrt{\frac{1 + (\gamma - 1) F_{thj}}{1 - F_{vj}}} \quad (6.24)$$

$$F_{thj} = \frac{2J_1(K_{th} r_j)}{K_{th} r_j J_0(K_{th} r_j)} \quad (6.25)$$

$$F_{vj} = \frac{2J_1(K_v r_j)}{K_v r_j J_0(K_v r_j)} \quad (6.26)$$

$$K_{th} = \frac{1 - i}{\delta_{th}} \quad (6.27)$$

$$K_v = \frac{1 - i}{\delta_v} \quad (6.28)$$

$$\delta_{th} = \left(\frac{\kappa}{\pi \rho f C_p} \right)^{1/2} \quad (6.29)$$

$$\delta_v = \left(\frac{\eta}{\pi \rho f} \right)^{1/2} \quad (6.30)$$

donde κ y η son la conductividad térmica y la viscosidad de cizalladura del gas, respectivamente, y J_n son las funciones (cilíndricas) de Bessel de primera especie de orden n . La corrección del micrófono se debe a la presencia de los dos transductores acústicos. Sólo se aplica el modelo simple de corrección de la frecuencia presentado en [38], sin tener en cuenta la contribución a la anchura mitad:

$$\frac{\Delta f_{tr}}{f} = \frac{\rho w^2 X_m r_{tr}^2}{2a_{eq}^3} \quad (6.31)$$

$$X_m = \frac{V_h \kappa_T}{\gamma_{\text{eff}} \pi r_{\text{tr}}^2} \quad (6.32)$$

donde $r_{\text{tr}} = 1.5$ mm es el radio del transductor y $X_m / \text{m/Pa}$ es la complianza por unidad de área del transductor, estimada por el volumen de los orificios perforados en la placa posterior del transductor para aumentar su sensibilidad, V_h , y la compresibilidad isotérmica κ_T y el coeficiente adiabático efectivo $\gamma_{\text{eff}} = 1$ del gas atrapado entre el diafragma y la placa posterior. La corrección de la forma cuasiesférica es una corrección de segundo orden debida a la forma triaxial elipsoidal de la cavidad y se aplica a los valores propios acústicos añadiendo la magnitud [186]:

$$\frac{\Delta v_{\text{ell}}}{v_{(0,n)}} = \frac{1}{2} \frac{8}{135} (\varepsilon_1^2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_2^2) v_{(0,n)}^2 \quad (6.33)$$

donde ε_1 y ε_2 son los parámetros geométricos (excentricidades) determinados por medida de microondas según se describe en el apartado 2.5.

Finalmente, las frecuencias de resonancia acústica corregidas se referencian exactamente a la temperatura $T_{\text{TPW}} = 273.16$ K mediante:

$$f_{(0,n)}(p, T_{\text{TPW}}) = f_{(0,n)}(p, T_{\text{exp}}) \left(\frac{T_{\text{TPW}}}{T_{\text{exp}}} \right)^{1/2} \left(\frac{1 + \frac{\beta(T_{\text{TPW}})}{RT_{\text{TPW}}} p}{1 + \frac{\beta(T_{\text{exp}})}{RT_{\text{exp}}} p} \right)^{1/2} \quad (6.34)$$

donde $\beta(T)$ es el segundo coeficiente del virial acústico teórico y se convierten en el cuadrado de la velocidad del sonido utilizando la ecuación (6.7).

6.4. RESULTADO E INCERTIDUMBRE DE R. COMPARACIÓN CON OTRAS DETERMINACIONES

En cuanto a la determinación de la presión y temperatura del punto de medida, para este trabajo sólo se ha empleado el manómetro de 2 MPa, con una incertidumbre de calibración estándar de $u(p) = 3.75 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 100$ Pa, que contribuye con 0.14 partes en 10^6 a $u_r(R)$ cuando se extrapola a presión cero la velocidad del sonido. La repetibilidad durante el experimento es mejor que este valor, pero hemos asignado esta misma cantidad, por lo tanto, la medida de la presión da una contribución total a $u_r(R) = 0.2$ partes en 10^6 . Por otra parte, la resistencia termostatzada que se ha usado como referencia para el puente de corriente alterna fue sustituida por la de 25 Ω , con el mismo valor nominal que las SPRTs. De esta forma, se ha observado una diferencia máxima de 0.5 mK entre las sondas norte y sur, añadida en cuadratura

a la incertidumbre estándar de temperatura debido a la calibración de 0.1 mK (se ha observado una deriva de 0.1 mK después de la calibración de las SPRTs, de acuerdo con el histograma de estas sondas) y a la estabilidad de la temperatura a través de todas las repeticiones, que asciende a un máximo de 0.6 mK. En total, la medida de la temperatura estima $u_r(R) = 0.9$ partes en 10^6 .

Como se detalla en la sección 2.5, la dispersión de los valores del radio a presión cero para los diferentes modos se utiliza para estimar una de las contribuciones de la incertidumbre del radio a la constante molar de los gases *R*: la desviación estándar experimental de la media del radio a presión cero es de $8.65 \cdot 10^{-8}$ m, lo que significa una incertidumbre estándar relativa de 2.1 partes en 10^6 con respecto al radio y asciende a 4.3 partes en 10^6 con respecto a *R*. Existe un segundo término en la incertidumbre del radio que surge de la diferencia entre las anchuras mitad teóricas y experimentales, la anchura mitad en exceso, cuyo valor medio asciende a 1.3 partes en 10^6 , y se incluye en la tabla de incertidumbres contribuyendo con una incertidumbre estándar relativa de 2.7 partes en 10^6 a *R*. Y una tercera contribución debido al ajuste cuadrático del radio equivalente, que se deduce siguiendo el método de Monte Carlo para estimar la incertidumbre de los coeficientes de regresión y que resulta en 0.2 partes en 10^6 a *R*.

Finalmente, la velocidad del sonido al cuadrado con respecto a la presión se ajusta a la expresión del virial final:

$$w(p, T_{TPW})^2 = A_0 + A_1 p + A_2 p^2 + A_3 p^3 \quad (6.35)$$

donde $A_3 = 1.45 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-3}$ es un parámetro fijo tomado como el valor más exacto en argón [38]. La Tabla 6.2 muestra los parámetros de ajuste de la ecuación (6.35) y sus correspondientes incertidumbres que fueron estimadas mediante el método de Monte Carlo usando 10^5 iteraciones y funciones de densidad de probabilidad normal para las variables de entrada *p* y $w(p, T_{TPW})^2$.

Tabla 6.2. Parámetros de ajuste de la velocidad del sonido a la ecuación de tipo virial (6.35) y sus correspondientes incertidumbres. Valor medio y desviación típica de la media del parámetro A_0 .

Modo	$A_0 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$	$A_1 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \text{Pa}^{-1}$	$A_2 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \text{Pa}^{-2}$
(0,3)	94756.13 ± 0.17	$2.262 \cdot 10^{-4} \pm 1.6 \cdot 10^{-6}$	$5.37 \cdot 10^{-11} \pm 2.5 \cdot 10^{-12}$
(0,4)	94756.03 ± 0.17	$2.248 \cdot 10^{-4} \pm 1.6 \cdot 10^{-6}$	$5.26 \cdot 10^{-11} \pm 2.5 \cdot 10^{-12}$
(0,5)	94755.69 ± 0.17	$2.169 \cdot 10^{-4} \pm 1.6 \cdot 10^{-6}$	$5.64 \cdot 10^{-11} \pm 2.5 \cdot 10^{-12}$
\bar{A}_0	$94755.95 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$	$\sigma(\bar{A}_0)$	$0.13 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$

El modo acústico (0,2) se ha descartado del ajuste final porque el valor de la constante molar de los gases calculado a partir de él no está de acuerdo con los valores obtenidos a partir de los modos (0,3), (0,4) y (0,5). El parámetro A_0 para el modo (0,2) fue de $94757.29 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ que es 14 partes en 10^6 más alto que el promedio de los otros modos y fuera de nuestra incertidumbre declarada para R . Suponemos que el alto valor de la anchura mitad en exceso y la gran dispersión del modo (0,2) surgen de la ranura alrededor de la unión ecuatorial de los dos hemisferios de la cavidad que está terminada por un volumen parcialmente ocupado por la junta tórica, pudiendo actuar como un resonador de Helmholtz perturbando la frecuencia de resonancia de este modo más que la de los otros modos. Adicionalmente, las motivaciones para excluir los modos (0,6) y superiores de los cálculos se deben a la cercanía con el modo de respiración de la cavidad. Por lo tanto, se obtuvo un valor medio de $\bar{A}_0 = 94755.95 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ (utilizando los modos (0,3), (0,4) y (0,5)) con una desviación estándar experimental de la media, $\sigma(\bar{A}_0) = 0.13 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ y este valor da una contribución debido a la dispersión de los modos acústicos a $u_1(R)$ de 1.4 partes en 10^6 . La figura 6.1 muestra los residuales normalizados para los modos (0,3), (0,4) y (0,5) con un promedio de 0.5 partes en 10^6 y dentro de la incertidumbre del parámetro \bar{A}_0 de 1.8 partes en 10^6 .

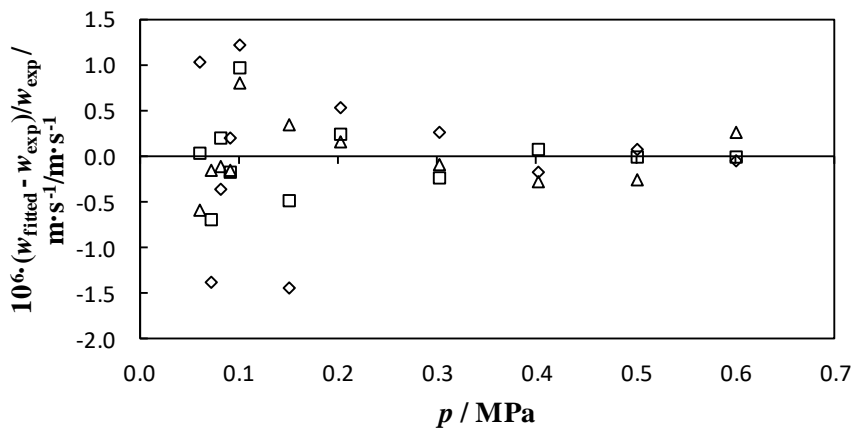


Figura 6.1. Residuos normalizados del ajuste de los datos a la ecuación (6.35) para los modos acústicos: \triangle (0,3), \diamond (0,4) y \square (0,5), a la T_{TPW} en función de la presión.

Además, la figura 6.2 muestra las anchuras mitad en exceso relativas, es decir, la anchura mitad medida g menos la suma de las estimaciones del modelo acústico de la capa límite térmica g_{th} , la corrección de los tubos, g_0 y la disipación viscotérmica clásica en el interior del fluido, g_{cl} definida como:

$$g_{cl} = f^3 \frac{\pi^2}{w^2} \left[\frac{4}{3} \delta_v^2 + (\gamma - 1) \delta_{th}^2 \right] \quad (6.36)$$

Como estimación de los límites de nuestro modelo acústico, consideramos el límite a presión cero obtenido ajustando las anchuras mitad en exceso, $\Delta g/f$, con una función cuadrática de la presión, es decir, la misma función que se utiliza para interpolar la velocidad del sonido al cuadrado. La ordenada en el origen de estos ajustes fue de -0.1 partes en 10^6 para el modo (0,3), 1.2 partes en 10^6 para el modo (0,4), y 4.3 partes en 10^6 para el modo (0,5) y su contribución a la incertidumbre de *R* como $2 \cdot \Delta g/f$ asciende a 3.7 partes en 10^6 .

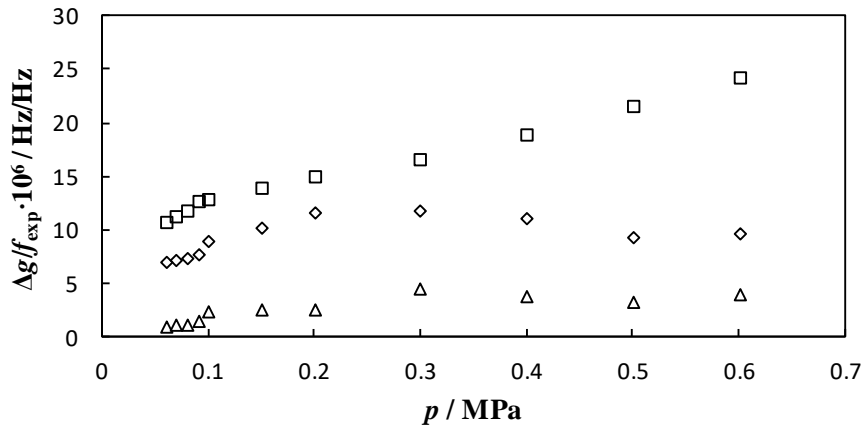


Figura 6.2. Anchuras mitad en exceso relativas $\Delta g/f$ para los modos acústicos: \triangle (0,3), \diamond (0,4) y \square (0,5), a la T_{TPW} en función de la presión.

Del valor medio de A_0 y utilizando que:

$$R = \frac{M_{Ar} A_0}{\gamma^{pg} T_{TPW}} \quad (6.37)$$

donde $\gamma^{pg} = 5/3$, $T_{TPW} = 273.16$ K y la masa molar del argón $M_{Ar} = 39.947798$ g·mol⁻¹ estimada como se indicó anteriormente, la constante molar de los gases determinada a partir de este trabajo es $R = (8.314449 \pm 0.000056)$ J·K⁻¹·mol⁻¹. Tomando el valor de referencia de la constante Avogadro como $N_A = (6.022140857 \pm 0.00000000074) \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ del CODATA 2014 [169], el valor derivado de la constante de Boltzmann $k_B = R/N_A$ de este trabajo es $k_B = (1.380647 \pm 0.000009) \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹. La tabla 6.3 muestra el resumen de las incertidumbres declaradas en esta tesis, estas contribuciones de incertidumbre están relacionadas con *R* como incertidumbres estándar relativas, obteniendo un total de 6.7 partes en 10^6 . Como se puede ver, las principales contribuciones a esta incertidumbre se deben a la determinación del radio

utilizando medidas de microondas que asciende a 4.7 partes en 10^6 y las medidas acústicas que ascienden a 4.4 partes en 10^6 , donde la principal contribución de 3.7 partes en 10^6 se debe a la anchura mitad en exceso relativa asociada con el límite de nuestro modelo acústico. La contribución de la incertidumbre de la masa molar del argón a *R* es de 1.5 partes en 10^6 , y las contribuciones debidas a las medidas de temperatura y presión son de 0.9 partes en 10^6 y 0.2 partes en 10^6 , respectivamente.

Tabla 6.3. Table de incertidumbres para la determinación de la constante molar de los gases *R*. Todas las contribuciones se estiman como incertidumbres estándar relativas.

Fuente	Magnitud	Contribution to <i>R</i> , $10^6 \cdot u_r(R)$ ($J \cdot K^{-1}$)/($J \cdot K^{-1}$)	Total $10^6 \cdot u_r(R)$
<i>Incertidumbres en los puntos de estado</i>			
Temperatura	Calibración	0.4	0.9
	Deriva	0.2	
	Estabilidad	0.6	
	Gradiente a través del resonador	0.5	
Presión	Calibración	0.14	0.2
	Repetibilidad	0.14	
Masa molar	Composición isotópica	1.2	1.5
	Impurezas	0.8	
<i>Radio de la cavidad</i>			
Radio a partir de microondas	Estadístico de la ordenada en el origen de a_{eq} respecto a la presión	0.2	4.7
	Dispersión de los modos a $p = 0$ Pa, $\sigma(\overline{a_{eq}})$	4.3	
	Anchura mitad en exceso relativa	2.0	
<i>Ajuste y correcciones de la frecuencia acústica</i>			
Frecuencia acústica	Ajuste de la frecuencia para la determinación de A_0	1.8	4.4
	Dispersión de los modos, $\sigma(\overline{A_0})$	1.4	
	Anchura mitad en exceos relativa	3.7	
	Coefficiente de acomodación térmica	0.7	
Suma de todas las contribuciones a <i>R</i>			6.7

La tabla 6.4 y la figura 6.3 muestran las desviaciones entre la medida R de esta tesis y los datos considerados relevantes para el ajuste del CODATA de 2014 y 2017 [104], [169]. Aunque nuestra incertidumbre es mayor que las determinaciones más recientes de R , el valor presentado en este documento se encuentra -1.4 partes en 10^6 por debajo del valor recomendado del CODATA 2014, aunque todavía dentro del rango consistente con él. Nuestro valor se consideró un dato de entrada del ajuste del CODATA 2017, pero se omitió en la media final debido a que, debido a su alta incertidumbre, el coeficiente de autosensibilidad obtenido, que es una medida de la influencia del dato en el ajuste, fue del 0.30 % y menor que el límite inferior del 1 %.

Tabla 6.4. Determinaciones de k_B consideradas como datos de entrada en los ajustes del CODATA 2014 y 2017 ordenados por su incertidumbre relativa.

	$k_B / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	$10^{-6} \cdot u_r(k_B) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	Método	Referencia
NPL79	1.38065600	8.4	Argon AGT: interferómetro cilíndrico de acero (radio interno: 0.015 m)	[187]
INRiM10	1.38064000	7.5	Helium AGT: resonador esférico de acero desalineado (2 L)	[79]
UVa/CEM17	1.38064670	6.7	Argon AGT: resonador triaxial elipsoidal de acero recubierto de oro (0.25 L)	[188]
NIST17	1.38064300	5.0	200 Ω Resistencia JNT	[189]
PTB15	1.38065090	4.0	Helio DCGT	[190]
NIM/NIST15	1.38065160	3.9	200 Ω Resistencia JNT	[191]
NIM13	1.38064760	3.7	Argon AGT: resonador cilíndrico de acero (longitud: 0.08 m; radio interno: 0.04 m)	[174]
NPL10	1.38064980	3.2	Argon AGT: resonador triaxial elipsoidal de cobre (0.5 L)	[36]
LNE9	1.38064970	2.7	Argon AGT: resonador triaxial elipsoidal de cobre (0.5 L)	[35]
NIM/NIST17	1.38064970	2.7	100 Ω Resistencia JNT	[192]
NIM17	1.38064840	2.0	Argon AGT: resonadores cilíndricos de acero y cobre (longitud: 0.08 m; radio interno: 0.04 m)	[45]
PTB17	1.38064820	1.9	Helio DCGT	[193]
NIST88	1.38065020	1.8	Argon AGT: resonador esférico de acero (3 L)	[38]

	$k_B / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	$10^{-6} \cdot u_r(k_B) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	Método	Referencia
LNE11	1.38064770	1.4	Argon AGT: resonador triaxial elipsoidal de cobre (0,5 L)	[171]
INRiM15	1.38065090	1.1	Helium AGT: resonador esférico de cobre desalineado (3 L)	[37]
LNE15	1.38064870	1.0	Helium AGT: resonador triaxial elipsoidal de cobre (0.5 L)	[194]
NPL13	1.38064753	0.9	Argon AGT: resonador triaxial elipsoidal de cobre (1 L)	[173], [175]
NPL17	1.38064862	0.7	Argon AGT: resonador triaxial elipsoidal de cobre (1 L)	[195]
LNE17	1.38064880	0.6	Helium AGT: resonador triaxial elipsoidal de cobre (3 L)	[196]

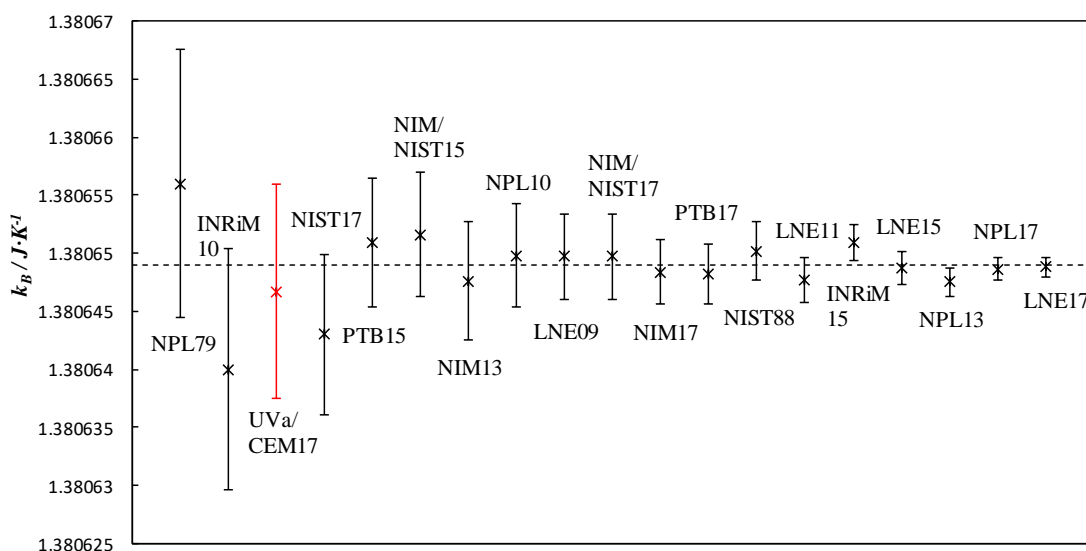


Figura 6.3. Comparación de la determinación de k_B a partir de esta tesis con los valores considerados como datos de entrada en el CODATA de 2014 y 2017 ordenados por su incertidumbre. El número a la derecha de cada nombre indica el año de publicación de cada obra: NPL79 [187], INRiM10 [79], UVa/CEM17 [188], NIST17 [189], PTB15 [190], NIM/NIST15 [191], NIM13 [174], NPL10 [36], LNE9 [35], NIM/NIST17 [192], NIM17 [45], PTB17 [193], NIST88 [38], LNE11 [171], INRiM15 [37], LNE15 [194], NPL13 [173], [175], NPL17 [195] y LNE17 [196]. La línea de puntos representa el valor de k_B del CODATA 2017 para la revisión del SI.

CAPÍTULO 7

Conclusiones

7.1. CONCLUSIONES	214
-------------------------	-----

7.1. CONCLUSIONES

La contribución científica de los resultados experimentales obtenidos en esta tesis con relación al conocimiento de las propiedades termofísicas de las mezclas binarias y multicomponentes similares al gas natural en el dominio de la velocidad del sonido y la evaluación del rendimiento de las ecuaciones de referencia de estado para estos sistemas se resume en la siguiente sección.

Caracterización termodinámica de mezclas binarias (CH₄ + He)

- Nuevos datos de la velocidad del sonido en dos mezclas binarias (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (0.90 CH₄ + 0.10 He) se midieron en el rango de presiones de (0.5 a 20) MPa a temperaturas (273.16, 300, 325, 350 y 375) K con una incertidumbre relativa global expandida ($k = 2$) de 230 partes en 10⁶.
- Las nuevas medidas se ajustaron a la ecuación acústica del virial y el coeficiente adiabático γ^{pg} ($U_r(\gamma^{pg}) = 0.02$ %), la capacidad calorífica isocórica de gas ideal C_v^{pg} ($U_r(C_v^{pg}) = 0.08$ %), la capacidad calorífica isobárica C_p^{pg} ($U_r(C_p^{pg}) = 0.1$ %), el segundo coeficiente acústico del virial β_a ($U_r(\beta_a) = (0.6 - 8)$ %) y el tercer coeficiente acústico del virial γ_a ($U_r(\gamma_a) = (1.5 - 6)$ %) se obtuvieron a partir de los parámetros de regresión.
- Los resultados de la velocidad del sonido se compararon con los modelos de referencia para mezclas similares al gas natural: AGA8-DC 92 y GERG-2008 EoS. Las desviaciones relativas del modelo a los datos experimentales están fuera de la incertidumbre experimental en la mayoría de las condiciones, pero concuerdan bien con la incertidumbre del modelo: $U_r(\text{AGA EoS}) = 0.2$ % y $U_r(\text{GERG EoS}) = 0.5$ %. AGA8-DC92 EoS funciona mejor que GERG-2008 EoS estimando la velocidad del sonido de acuerdo con los datos para las mezclas (CH₄ + He) de este trabajo. La desviación relativa media absoluta AAD oscila entre (0.25 a 0.45) % para la EoS GERG y entre (0.09 a 0.14) % para la EoS AGA en una mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) y entre (0.48 a 0.83) % para la EoS GERG y (0.12 a 0.22) % para la EoS AGA en una mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He). Así, a medida que aumenta el contenido molar del helio, los modelos cumplen peor con el acuerdo.
- La capacidad calorífica isocórica de gas ideal C_v^{pg} y la capacidad calorífica isobárica de gas ideal C_p^{pg} derivada de los datos de velocidad del sonido presentan desviaciones relativas superiores al 0.2 %, fuera de la incertidumbre del 0.1 % de los modelos AGA y GERG y de la incertidumbre experimental para ambas mezclas (CH₄ + He), aparte de los resultados a $T = 273,16$ K que son coherentes con las incertidumbres.

- El segundo coeficiente acústico del virial β_a difiere de los modelos en más del 4 % para (0.95 CH₄ + 0.05 He) y en más del 9 % para (0.90 CH₄ + 0.10 He), con valores inferiores a las estimaciones de la EoS en todas las isothermas.
- El tercer coeficiente acústico del virial γ_a no parece tener ningún patrón específico con respecto a las desviaciones relativas de los datos de las predicciones del modelo, con desacuerdos entre (-30 a +20) %.
- Además, el segundo coeficiente en densidad del virial $B(T)$ junto con el segundo coeficiente de interacción en densidad del virial $B_{12}(T)$ se obtuvieron a partir de los de velocidad del sonido con su correspondiente incertidumbre. Aunque los resultados derivados para $B(T)$ coinciden dentro de la incertidumbre con la bibliografía y los valores de RefProp 9.1, nuestros datos no son lo suficientemente precisos para estimar correctamente los coeficientes de interacción $B_{12}(T)$ para estas mezclas en estas condiciones.

Caracterización termodinámica de mezclas binarias (CH₄ + H₂)

- Nuevos datos de la velocidad del sonido de alta precisión para tres mezclas binarias (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) y (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) se han medido a $T = (273.16, 300, 325, 350 \text{ y } 375)$ K en el rango de presión $p = (0.5 \text{ hasta } 20)$ MPa, con una incertidumbre global relativa expandida de 220 partes en 10⁶.
- Los datos se ajustaron a la ecuación acústica del virial y se obtuvieron las propiedades de gas ideal y los coeficientes acústicos virales para cada temperatura: el coeficiente adiabático γ^{pg} con $U_r(\gamma^{pg}) = 0.02$ %, la capacidad calorífica isocórica como gas ideal C_v^{pg} con $U_r(C_v^{pg}) = 0.08$ %, la capacidad calorífica isobárica de gas ideal C_p^{pg} con $U_r(C_p^{pg}) = 0.08$ %, el segundo coeficiente acústico del virial β_a con $U_r(\beta_a) = (1 \text{ a } 8)$ %, y el tercer coeficiente acústico del virial γ_a , $U_r(\gamma_a) = (2 \text{ a } 17)$ %.
- Las medidas se compararon con la velocidad del sonido correspondiente de los modelos de referencia para mezclas similares al gas natural: AGA8-DC92 EoS y GERG-2008 EoS. Las desviaciones relativas están dentro de la incertidumbre experimental sólo para $T / \text{K} < 325$ y $p / \text{MPa} < 8$ para las mezclas de (5 y 10) % de contenido de hidrógeno, pero concuerdan bien dentro de la incertidumbre del modelo $U_r(\text{AGA EoS}) = 0.2$ % y $U_r(\text{GERG EoS}) = 0.1$ % para el resto de puntos, con la excepción de la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) cuando se compara con la ecuación de estado GERG. Para las otras dos mezclas de menor contenido de hidrógeno, GERG EoS se desempeña mejor que AGA EoS con desviaciones relativas medias absolutas AAD y valores cuadráticos medios RMS de (0.03 y 0.04) %, respectivamente, que son

la mitad de los del modelo AGA. Para la mezcla de 50% de contenido de hidrógeno, el modelo AGA proporciona mejores estimaciones con respecto a nuestros datos de la velocidad del sonido, con valores de AAD y RMS de (0.10 y 0.11) %, respectivamente. En cualquier caso, a medida que se incrementa el contenido molar de hidrógeno, las discrepancias son más dependientes de la temperatura, así como de mayor magnitud.

- Las desviaciones relativas en las capacidades caloríficas como gas ideal C_p^{pg} y C_v^{pg} están dentro de la incertidumbre de los valores experimentales de 0.08% más la incertidumbre del modelo, que es la combinación de $U_r(C_p^{pg}) = 0.07%$ para el metano puro y $U_r(C_p^{pg}) = 0.02%$ para el hidrógeno puro, a $T = (273.16 \text{ y } 300) \text{ K}$ sólo para las mezclas con un contenido de hidrógeno de (5 y 10) %. En cambio, para el resto de las condiciones las diferencias son superiores al 0.3 %, superando el margen del 0.1 % indicado por ambos modelos.
- Los segundos coeficientes acústicos del virial β_a se desvían más del 14 %. Las discrepancias aumentan con la temperatura y permanecen fuera del límite de incertidumbre experimental.
- Los terceros coeficientes acústicos del virial γ_a presentan un desacuerdo aún mayor, sin una tendencia clara con la temperatura o la composición, y fuera de las incertidumbres experimentales.
- Adicionalmente, los datos de la velocidad del sonido han sido empleados para derivar los segundos coeficientes del virial en densidad $B(T)$ junto con los de interacción $B_{12}(T)$ de las dos mezclas con menor contenido de hidrógeno, mediante un procedimiento de ajuste de potencial intermolecular. Aunque los resultados para $B(T)$ muestran una concordancia relativamente buena con los resultados de la bibliografía y los modelos y permanecen dentro de la incertidumbre experimental, no son lo suficientemente precisos para deducir correctamente los coeficientes de interacción $B_{12}(T)$ para estas mezclas.

Caracterización termodinámica de un biogás cuaternario sintético

- La velocidad del sonido en una mezcla cuaternaria sintetizada similar al biogás de ($\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO}$) se midió con incertidumbres expandidas mejores que $0.12 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (< 360 partes en 10^6), dentro del orden de magnitud de otros trabajos. Estos datos experimentales han sido ajustados a la ecuación acústica del virial.
- A continuación se derivaron algunas propiedades termodinámicas y se compararon con los cálculos de la ecuación de estado de referencia actual para nuestra mezcla, GERG-2008 utilizando RefProp 9.1: el coeficiente adiabático γ^{pg} que se desvía menos del 0.1

%, la capacidad calorífica isocórica como C_v^{pg} de gas ideal que difiere menos del 0.5 %, la capacidad calorífica isobárica como C_p^{pg} de gas ideal que discrepa menos del 0.4 % y el segundo coeficiente acústico virial β_a que discrepa menos del 5 %.

- El tercer coeficiente acústico virial γ_a se discute según los cálculos utilizando EoS AGA-8 y EoS Peng-Robinson además de EoS GERG-2008, obteniendo resultados dispares que no representan adecuadamente los datos experimentales en ninguna condición.
- El comportamiento de la velocidad del sonido es más cercano al modelado por GERG-2008 EoS a temperatura y presión intermedia ($p \sim 6$ MPa y $T = 300$ K), pero tiende suavemente a disentir tanto a baja temperatura como a alta presión ($p \sim 12$ MPa y $T = 273$ K) y en la situación opuesta, alta temperatura y baja presión ($p \sim 1$ MPa y $T = 325$ K), con desviaciones de hasta 1 parte en 10^3 . Esta es la misma tendencia que la descrita para la densidad de la misma mezcla y se espera que esta diferencia comience a disminuir con el aumento de la presión por encima de nuestro límite superior de 12 MPa, como en la investigación de la densidad.

Caracterización termodinámica de mezclas multicomponentes de biogás de una planta de biometanización

- Además, se han realizado medidas de velocidad de sonido $w(p,T)$ a temperaturas entre (273 y 325) K y presiones de hasta 0.9 MPa en tres mezclas de biogás diferentes con contenido molar de metano creciente, que representan etapas clave de la planta de biometanización del vertedero de Valdemingómez (Madrid, España) y con una incertidumbre en la velocidad del sonido de 326 partes en 10^6 .
- Los resultados han sido comparados con los modelos de propiedades de fluidos de referencia para mezclas similares al gas natural, GERG-2008 y AGA-8, con valores cuadráticos medios relativos RMS de las desviaciones mejores de (125 y 135) partes en 10^6 para los modelos GERG y AGA, respectivamente. Por lo tanto, hay un buen acuerdo en la velocidad del sonido.
- Estos datos han sido ajustados a la ecuación acústica del virial truncada después del primer orden con valores cuadráticos medios RMS de los residuos inferiores a 47 partes en 10^6 , dentro de la incertidumbre experimental.
- Las capacidades caloríficas isocóricas e isobáricas C_v^{pg} y C_p^{pg} de gas ideal y los segundos coeficientes del virial β_a se han deducido del ajuste y se han comparado con los modelos de referencia. Las desviaciones relativas entre los datos y los valores previstos están dentro de la incertidumbre para C_v^{pg} y C_p^{pg} : la capacidad calorífica

isocórica como gas ideal C_V^{pg} difiere menos de 0.2 % y la capacidad calorífica isobárica como gas ideal C_p^{pg} discrepa menos de 0.15 %, según ambos modelos. El segundo coeficiente acústico *aparente* del virial β_a presenta desviaciones entre (-0.5 hasta -9.0) % respecto a los valores calculados por los modelos.

- Por lo tanto, el estrecho rango de presión experimental en el que fue posible este estudio no nos ha permitido obtener valores exactos de los segundos coeficientes acústicos virales.
- Tanto el modelo GERG-2008 como el modelo AGA-8 muestran un buen rendimiento para las tres mezclas de biogás investigadas en un rango de presiones bajas.

Determinación actualizada de la constante molar de los gases R

- Se ha realizado una redeterminación de la constante molar de los gases R a partir de medidas de la velocidad del sonido en argón a la temperatura del punto triple del agua $T = 273.16$ K y extrapolación a presión cero utilizando un resonador acústico cuasiesférico que sirve, a su vez, como vasija hermética del gas a presión.
- La nueva cavidad está fabricada con una forma elipsoidal triaxial en acero inoxidable de grado 316L y recubierta de oro en su interior. Esta configuración ha sido demostrada como una de las mejores para la determinación del radio interno por resonancia de microondas a partir de los modos transversal eléctrico TE y transversal magnético TM.
- La medida por microondas con la nueva cavidad reduce a la mitad la incertidumbre en la determinación del radio interno de la misma, que es de hasta 4.7 partes en 10^6 y se debe principalmente a la dispersión a presión cero de los valores del radio obtenidos a partir de los diferentes modos de microondas.
- Las medidas acústicas se han realizado simultáneamente con las medidas de microondas a presiones $p = (60 \text{ a } 600)$ kPa. Después de la corrección y reducción de los datos a los modos acústicos (0,3), (0,4) y (0,5), el promedio de la ordenada de la expansión virial del cuadrado de la velocidad del sonido frente a la presión resulta en el valor $R = (8.314449 \pm 0.000056) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ con una incertidumbre relativa estándar global ($k = 1$) de 6.7 partes en 10^6 . La mayor contribución de la parte acústica a este valor proviene de las anchuras mitad en exceso, que suponen hasta 3.7 partes en 10^6 de la incertidumbre acústica global de 4.4 partes en 10^6 .
- El valor de la constante de Boltzmann k_B deducido de nuestra determinación de R es $k_B = (1.380647 \pm 0.00000009) \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ usando el valor de la constante de Avogadro $N_A = (6.022140857 \pm 0.000000074) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ del CODATA 2014.

- La desviación relativa con respecto al valor del CODATA 2014 es de -1.3 partes en 10^6 por debajo de su valor recomendado, pero en coherencia con él y con los resultados de los demás laboratorios de metrología, dentro de la mínima incertidumbre experimental lograda.

REFERENCIAS

- [1] European Commission. (2018, Sep.) 2050 Energy Strategy. [Online]. <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy-and-energy-union/2050-energy-strategy>
- [2] K E Starling and J L Savidge, "Compressibility factors of natural gas and other related hydrocarbon gases," vol. Report No. 8, no. 2nd ed., 1992.
- [3] "ISO 20765-1 - Natural gas - Calculations of thermodynamic properties Part 1: Gas phase properties for transmission and distribution applications," Genève, 2005.
- [4] O Kunz, R Klimeck, W Wagner, and M Jaeschke, "The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures," Düsseldorf, 2007.
- [5] O Kunz and W Wagner, "The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, pp. 3032-3091, 2012.
- [6] United States Geological Survey, "Helium statistics - Historical statistics for mineral and material commodities in United States," 2018.
- [7] A Maroufmashat and M Fowler, "Transition of Future Energy System Infrastructure through Power-to-Gas Pathways," *Energies*, vol. 10, no. 1089, 2017.
- [8] European Commission, "EU Energy in Figures - Statistical Pocketbook 2018," 2018.
- [9] X L Zhou, R G Moore, and G G King, "Understanding the Physical Phenomena of Pipeline Decompression," in *International Pipeline Conference - ASME - Volume 2*, 2000, pp. 1183 - 1191.
- [10] National Measurement System, "Good Practice Guide - The Calibration of Flow Meters," TUV NEL, Glasgow,.
- [11] J L de Medeiros, L de Oliveira, A Mendonça, and O de Queiroz, *Offshore Processing of CO₂-Rich Natural Gas with Supersonic Separator*. Switzerland: Springer, 2019.
- [12] A R H Goodwin and J P M Trusler, "Speed of Sound," in *Measurement of the Thermodynamic Properties of Single Phases.*: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2003, ch. 6.
- [13] J B Mehl and M R Moldover, "Precondensation phenomena in acoustic measurements," *J. Chem. Phys.*, vol. 77, no. 1, pp. 455 - 465, 1982.
- [14] J B Mehl and M R Moldover, "Spherical acoustic resonators," in *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1989.
- [15] M R Moldover, M Waxman, and M Greenspan, "Spherical acoustic resonators for temperature and thermophysical property measurements," *High Temp. High Press.*, vol. 11, pp. 75 - 86, 1979.
- [16] J B Mehl and M R Moldover, "Precision acoustic measurements with a spherical resonator: Ar and C₂H₄," *J. Chem. Phys.*, vol. 74, no. 7, pp. 4062 - 4077, 1981.
- [17] M R Moldover, J B Mehl, and M Greenspan, "Gas-filled spherical resonators - Theory and experiment," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 79, no. 2, pp. 253 - 272, 1986.
- [18] J B Mehl and M R Moldover, "Measurement of the ratio of the speed of sound to the

- speed of light," *Phys. Rev. A*, vol. 34, pp. 3341 - 3344, 1986.
- [19] M R Moldover, S J Boyes, C W Meyer, and A R H Goodwin, "Thermodynamic Temperatures of the Triple Points of Mercury and Gallium and in the Interval 217 K to 303 K," *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 104, pp. 11 - 46, 1999 -.
- [20] D C Ripple, D R Defibaugh, K A Gillis, and M R Moldover, "Primary acoustic thermometer for use up to 800 K," NMI van Swinden Laboratorium, Delft, TEMPMEKO 99 1999.
- [21] M B Ewing and J P M Trusler, "Primary acoustic thermometry between $T = 90$ K and $T = 300$ K," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 32, no. 9, pp. 1229 - 1255, 2000.
- [22] J S Brooks and R B Hallock, "Simple apparatus for concentration determinations in binary-gas mixtures," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 54, no. 9, pp. 1199 - 1201, 1983.
- [23] J P M Trusler, W A Wakeham, and M P Zarari, "Second and Third Interaction Virial Coefficients of the (Methane + Propane) System Determined from the Speed of Sound," *Int. J. Thermophys.*, vol. 17, no. 1, pp. 35 - 42, 1996.
- [24] A R H Goodwin and M R Moldover, "Thermophysical properties of gaseous refrigerants from speed of sound measurements. I. Apparatus, model, and results for R134a," *J. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 4, pp. 2741 - 2753, 1990.
- [25] M B Ewing, A R H Goodwin, M L McGlashan, and J P M Trusler, "Thermophysical properties of alkanes from speeds of sound determined using a spherical resonator," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 19, pp. 721 - 739, 1987.
- [26] M B Ewing and J P M Trusler, "Speeds of sound in CF_4 between 175 and 300 K measured with a spherical resonator," *J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 2, pp. 1106 - 1115, 1989.
- [27] M B Ewing and A R H Goodwin, "An apparatus based on a spherical resonator for measuring the speed of sound in gases at high pressures. Results for argon at temperatures between 255 K and 300 K and at pressures up to 7 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 24, no. 5, pp. 531 - 547, 1992.
- [28] M B Ewing and A R H Goodwin, "Speeds of sound, perfect-gas heat capacities, and acoustic virial coefficients for methane determined using a spherical resonator at temperatures between 255 K and 300 K and pressures in the range 171 kPa to 7.1 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 24, pp. 1257 - 1274, 1992.
- [29] S O Colgate, A Sivaraman, and K Reed, "Acoustical determination of ideal gas heat capacities of three C-8 compounds," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 60, pp. 191 - 203, 1990.
- [30] J P M Trusler and M Zarari, "The speed of sound and derived thermodynamic properties of methane at temperatures between 275 K and 375 K and pressures up to 10 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 24, pp. 973 - 991, 1992.
- [31] J P M Trusler, "The speed of sound in $(0.8\text{CH}_4 + 0.2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{g})$ at temperatures between 200 K and 375 K and amount-of-substance densities up to $5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 26, pp. 751 - 763, 1994.
- [32] A F Estrada-Alexanders and J P M Trusler, "Speed of sound in $(0.4\text{C}_2\text{H}_6 + 0.6\text{CO}_2)$ at temperatures between $T = 220$ K and $T = 450$ K and pressures up to $p = 1.2$ MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 31, pp. 685 - 695, 1999.
- [33] R A Perkins and M O McLinden, "Spherical resonator for vapor-phase speed of sound and measurements of RE347mcc and R1234ze(E)," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 91, pp. 43 - 61, 2015.

- [34] Y Kano, Y Kayukawa, K Fujii, and H Sako, "Ideal-Gas Heat Capacity for HFO-1234yf Determined from Speed-of-Sound Measurements," *Int. J. Thermophys.*, vol. 31, pp. 2051 - 2058, 2010.
- [35] L Pitre et al., "An improved acoustic method for the determination of the Boltzmann constant at LNE-INM/CNAM," *C. R. Physique*, vol. 10, pp. 835 - 848, 2009.
- [36] G Sutton, R Underwood, L Pitre, M de Podesta, and S Valkiers, "Acoustic Resonator Experiments at the Triple Point of Water First Results for the Boltzmann Constant and Remaining Challenges," *Int. J. Thermophys.*, vol. 31, pp. 1310-1346, 2010.
- [37] R M Gavioso et al., "A determination of the molar gas constant R by acoustic thermometry in helium," *Metrologia*, vol. 52, pp. S274-S304, 2015.
- [38] M R Moldover, J P M Tusler, T J Edwards, J B Mehl, and R S Davis, "Measurement of the Universal Gas Constant R Using a Spherical Acoustic Resonator," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, vol. 93, no. 2, pp. 85 - 144, 1988.
- [39] J J Hurly, "Thermophysical Properties of Gaseous CF₄ and C₂F₆ from Speed-of-Sound Measurements," *Int. J. Thermophys.*, vol. 20, no. 2, pp. 455 - 484, 1999.
- [40] B A Younglove and R D McCarty, "Speed of sound measurements for nitrogen gas at temperatures from 80 to 350 K and pressures to 1.5 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 12, pp. 1121 - 1128, 1980.
- [41] K A Gillis, "Thermodynamic Properties of Two Gaseous Halogenated Ethers from Speed of Sound Measurements," *Int. J. Thermophys.*, vol. 15, no. 5, 1994.
- [42] K A Gillis, "Thermodynamic Properties of Seven Gaseous Halogenated Hydrocarbons from Acoustic Measurements," *Int. J. Thermophys.*, vol. 18, no. 1, pp. 73 - 135, 1997.
- [43] Q Liu, X Feng, B An, and Y Duan, "Speed of Sound Measurements Using a Cylindrical Resonator for Gaseous Carbon Dioxide and Propene," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, pp. 2788 - 2798, 2014.
- [44] J T Zhang et al., "Cylindrical Acoustic Resonator for the Re-determination of the Boltzmann Constant," *Int. J. Thermophys.*, vol. 31, pp. 1273 - 1293, 2010.
- [45] X J Feng et al., "Determination of the Boltzmann constant with cylindrical acoustic gas thermometry: new and previous results combined," *Metrologia*, vol. 54, pp. 748-762, 2017.
- [46] C Carey, J Bradshaw, E Lin, and E H Carnevale, "Experimental determination of gas properties at high temperatures and/or pressures," Arnold Engineering Development Center, Tennessee, 1974.
- [47] A J Zuckerwar and W A Griffin, "Resonant tube for measurement of sound absorption in gases at low frequency/pressure ratios," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 68, no. 1, pp. 218 - 226, 1980.
- [48] D Bancroft, "Measurement of the Velocity of Sound in Gases," *Am. J. Phys.*, vol. 24, pp. 355 - 358, 1955.
- [49] J L Angerstein, "A Hemispherical Acoustic Resonator for the Measurement of the Speed of Sound in Gases," University College, London, PhD 1999.
- [50] C W Garland and R D Williams, "Low-frequency sound velocity near the critical point of xenon," *Phys. Rev. A*, vol. 10, no. 4, pp. 1328 - 1332, 1974.
- [51] G K Jarvis, K A Johnson, and S L Walmsley, "An annular resonator used to measure the speed of sound in gaseous fluoroalkanes - trifluoromethane and hexafluoroethane," *J.*

- Chem. Eng. Data*, vol. 41, pp. 222 - 230, 1996.
- [52] A J Buxton, "The Thermophysical Properties of Gases Determined using an Annular Acoustic Resonator," University College, London, PhD 1997.
- [53] B E Gammon, "The velocity of sound with derived state properties in helium at -175 to 150 °C with pressure to 150 atm," *J. Chem. Phys.*, vol. 64, no. 6, pp. 2556 - 2568, 1976.
- [54] M B Ewing, M L McGlashan, and J P M Trusler, "The speed of sound in gases - I. A cylindrical interferometer and the speed of sound in argon and krypton," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 17, pp. 549 - 559, 1985.
- [55] M C Henderson and L Peselnick, "Ultrasonic Velocity and Thermal Relaxation in Dry CO₂ at Moderate Pressures," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 29, pp. 1074 - 1080, 1957.
- [56] T J Quinn, A R Colclough, and T R D Chandler, "A new determination of the gas constant by an acoustical method," *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 283, no. A 1314, pp. 367 - 420, 1976.
- [57] B E Gammon and D R Douslin, "The velocity of sound and heat capacity in methane from near-critical to subcritical conditions and equation-of-state implications," *J. Chem. Phys.*, vol. 64, no. 1, 1976.
- [58] P J Kortbeek, N J Trappeniers, and S N Biswas, "Compressibility and Sound Velocity Measurements on N₂ up to 1 GPa," *Int. J. Thermophys.*, vol. 9, no. 1, pp. 103 - 116, 1988.
- [59] M Greenspan and C E Tschiegg, "Speed of Sound in Water by a Direct Method," *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 59, no. 4, pp. 249 - 254, 1957.
- [60] B A Younglove, "Speed of sound in fluid parahydrogen," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 38, pp. 433 - 438, 1965.
- [61] G C Straty, "Velocity of sound in dense fluid methane," *Cryogenics*, pp. 367 - 370, 1974.
- [62] P J Kortbeek, M J P Muringer, N J Trappeniers, and S N Biswas, "Apparatus for sound velocity measurements in gases up to 10 kbar: Experimental data for argon," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 56, no. 6, pp. 1269 - 1273, 1985.
- [63] P J Kortbeek and J A Schouten, "Measurements of the Compressibility and Sound Velocity in Methane up to 1 GPa," *Int. J. Thermophys.*, vol. 11, no. 3, pp. 455 - 466, 1990.
- [64] M R Moldover, K A Gillis, J J Hurly, J B Mehl, and J Wilhelm, "Acoustic Measurements in Gases," in *Modern Acoustical Techniques for the Measurement of Mechanical Properties*. London: Academic Press, 2001, ch. 10, pp. 377 - 427.
- [65] K A Gillis, J B Mehl, and M R Moldover, "Greenspan acoustic viscometer for gases," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 67, no. 5, pp. 1850 - 1857, 1996.
- [66] K A Gillis, J B Mehl, and M R Moldover, "Theory of the Greenspan viscometer," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 114, no. 1, pp. 166 - 173, 2003.
- [67] J Wilhelm, K A Gillis, J B Mehl, and M R Moldover, "An improved Greenspan acoustic viscometer," *Int. J. Thermophys.*, vol. 21, no. 5, pp. 983 - 997, 2000.
- [68] J J Hurly, K A Gillis, J B Mehl, and M R Moldover, "The viscosity of seven gases measured with a Greenspan viscometer," *Int. J. Thermophys.*, vol. 24, no. 6, pp. 1441 - 1474, 2003.
- [69] "ISO 6142-1 - Gas Analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures," Genève, 2015.

- [70] "ISO 6143 - Gas analysis - Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures," Genève, 2001.
- [71] "ISO 12963 - Gas analysis - Comparison methods for the determination of the composition of gas mixtures based on one- and two-point calibration," Genève, 2017.
- [72] J P M Trusler, *Physical Acoustics and Metrology of Fluids.*: Adam Hilger, 1991.
- [73] A B Bronwell and R E Beam, *Theory and Application of Microwaves.* New York and London: McGraw-Hill, 1947.
- [74] J B Mehl, "Acoustic resonance frequencies of deformed spherical resonators," vol. 71, no. 5, pp. 1109-1113, 1982.
- [75] J B Mehl, M R Moldover, and L Pitre, "Designing quasi-spherical resonators for acoustic thermometry," *Metrologia*, vol. 41, pp. 295-304, 2004.
- [76] F J Pérez-Sanz et al., "Progress towards an acoustic determination of the Boltzmann constant at CEM-UVa," *Metrologia*, vol. 52, pp. S257 - S262, 2015.
- [77] E F May, L Pitre, J B Mehl, M R Moldover, and J W Schmidt, "Quasi-spherical cavity resonators for metrology based on the relative dielectric permittivity of gases," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 75, no. 10, 2004.
- [78] R M Gavioso et al., "Progress Towards an Acoustic Measurement of the Molar Gas Constant at INRIM," *Int. J. Thermophys.*, vol. 28, pp. 1775 - 1788, 2007.
- [79] R M Gavioso et al., "A determination of the Boltzmann constant from speed of sound measurements in helium at a single thermodynamic state," *Metrologia*, vol. 47, pp. 387-409, 2010.
- [80] H Preston-Thomas, "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)," *Metrologia*, vol. 27, pp. 3-10, 1990.
- [81] H Preston-Thomas, "Erratum - The Internatioanl Temperature Scale of 1990 (ITS-90)," *Metrologia*, vol. 107, 1990.
- [82] J J Segovia et al., "An Apparatus Based on a Spherical Resonator for Measuring the Speed of Sound in Gases and for Determining the Boltzmann Constant," *Int. J. Thermophys.*, vol. 31, pp. 1294-1309, 2010.
- [83] E W Lemmon, M L Huber, and M O McLinden, "NIST Standard Reference Database 23: REFPROP, Version 9.1," *NIST Standard Reference Data Program*, 2013.
- [84] J B Mehl, "Analysis of resonance standing-wave measurements," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 64, no. 5, pp. 1523-1525, 1978.
- [85] M B Ewing and J P M Trusler, "On the analysis of acoustic resonance measurement," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 85, no. 4, pp. 1780-1782, 1989.
- [86] I H Bell, J Wronski, S Quoilin, and V Lemort, "Pure and pseudo-pure fluid thermophysical property evaluation and the open-source thermophysical property library CoolProp," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 2498-2508, 2014.
- [87] (2017, Jan.) Cryogenic Technologies Group. [Online]. https://trc.nist.gov/cryogenics/materials/304Stainless/304Stainless_rev.htm
- [88] (2017, Jan.) Solid Materials Database. [Online]. <https://supermagnet.sourceforge.io/solids/MetallicAlloys/SS304/rep/AISI304.pdf>
- [89] H M Ledbetter, W F Weston, and E R Naimon, "Low-temperature elastic properties of four austenitic stainless steels," *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 9, pp. 3855-3860, 1975.

- [90] W M Trott, J N Castañeda, J R Torczynski, M A Gallis, and D J Rader, "An experimental assembly for precise measurement of thermal accommodation coefficients," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 82, no. 035120, pp. 1-12, 2011.
- [91] J B Mehl, "Spherical acoustic resonator: Effects of shell motion," *J. Acoustic. Soc. Am.*, vol. 78, no. 2, pp. 782-788, 1985.
- [92] T Shimanouchi, "Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Consolidated Volume 1," *Nat. Stand. Ref. Data. Ser. - Nat. Bur. Stand.*, vol. 39, 1972.
- [93] F J Pérez-Sanz, J J Segovia, M Carmen Martín, D del Campo, and M A Villamañán, "Speeds of sound in (0.95 N₂ + 0.05 CO and 0.9 N₂ + 0.1 CO) gas mixtures at T = (273 and 325) K and pressure up to 10 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 79, pp. 224-229, 2014.
- [94] Ch Tegeler, R Span, and W Wagner, "A new equation of state for argon covering the fluid region for temperatures from the melting line to 700 K up to 1000 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 28, no. 3, pp. 779-850, 1999.
- [95] M B Ewing, J B Mehl, M R Moldover, and J P M Trusler, "Microwave Measurements of the Thermal Expansion of a Spherical Cavity," *Metrologia*, vol. 25, pp. 211-219, 1988.
- [96] R Underwood et al., "Dimensional characterization of a quasispherical resonator by microwave and coordinate measurement techniques," *Metrologia*, vol. 48, pp. 1-15, 2011.
- [97] R A Matula, "Electrical resistivity of Copper, Gold, Palladium, and Silver," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 8, no. 4, pp. 1147-1298, 1979.
- [98] R J Underwood et al., "Waveguide effects on quasispherical microwave cavity resonators," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 21, pp. 1-11, 2010.
- [99] J B Mehl, "Second-order electromagnetic eigenfrequencies of a triaxial ellipsoid I," *Metrologia*, vol. 46, pp. 554-559, 2009.
- [100] J B Mehl, "Second-order electromagnetic eigenfrequencies of a triaxial ellipsoid II," *Metrologia*, vol. 52, pp. 8227-8232, 2009.
- [101] JCGM, *Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*. Sèvres: Joint Committee for Guides in Metrology, Bureau International des Poids et Mesures BIPM, 2008.
- [102] J Meija et al., "Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)," vol. 88, no. 3, pp. 265-291, 2016.
- [103] JCGM, *Evaluation of Measurement Data - Supplement 1 to the "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" - Propagation of Distributions using a Monte Carlo Method*. Sèvres: Joint Committee for Guides in Metrology, Bureau International des Poids et Mesures BIPM, 2008.
- [104] P J Mohr, D B Newell, B N Taylor, and E Tiesinga, "Data and analysis for the CODATA 2017 special fundamental constants adjustment," *Metrologia*, vol. 55, pp. 125-146, 2018.
- [105] G. Ernst, G. Maurer, and E. Wiederuh, "Flow calorimeter for the accurate determination of the isobaric heat capacity at high pressure; results for carbon dioxide," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 21, pp. 53 - 65, 1989.
- [106] G. Ernst and U. E. Hochberg, "Flow-calorimetric results for the specific heat capacity C_p of CO₂, of C₂H₆, and of (0.5CO₂ + 0.5C₂H₆) at high pressures," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 21, pp. 407 - 414, 1989.

- [107] G. Ernst, B. Keil, and H. Wirbser, "Flow-calorimetric results for the massic heat capacity C_p and the Joule-Thomson coefficient of CH_4 , of $(0.85 \text{ CH}_4 + 0.15 \text{ C}_2\text{H}_6)$, and of a mixture similar to natural gas," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 33, pp. 601 - 613, 2001.
- [108] G C Maitland, M Rigby, E Brian Smith, and W A Wakeham, *Intermolecular Forces - Their Origin and Determination*, The International Series of Monographs on Chemistry ed. Oxford: Clarendon Press, 1981.
- [109] P Vargas, E Muñoz, and L Rodriguez, "Second virial coefficient for the Lennard-Jones potential," *Physica A*, vol. 290, pp. 92-100, 2001.
- [110] T Kihara, *Intermolecular Forces*.: John Wiley & Sons, 1978.
- [111] J P M Trusler, "Equation of State for Gaseous Propane Determined from the Speed of Sound," *Int. J. Thermophys.*, vol. 18, no. 3, pp. 635 - 654, 1997.
- [112] "ISO 20765-2 - Natural gas - Calculation of thermodynamic properties - Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense fluid) for extended ranges of application," Genève, 2015.
- [113] W Wagner and U Setzmann, "A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 20, no. 6, pp. 1061-1151, 1991.
- [114] R Klimeck, "Entwicklung einer Fundamentalgleichung für Erdgase für das Gas- und Flüssigkeitsgebiet sowie das Phasengleichgewicht," Fakultät für Maschinenbau - Ruhr-Universität, Bochum, Dissertation 2000.
- [115] R Span, E W Lemmon, R T Jacobsen, W Wagner, and A Yokozeki, "A reference equation of state for the thermodynamic properties of nitrogen for temperatures from 63.151 to 1000 K and pressures up to 2200 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 29, no. 6, pp. 1361-1433, 2000.
- [116] 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.
- [117] D Buecker and W Wagner, "A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures from the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 35, no. 1, pp. 205-266, 2006.
- [118] E W Lemmon, M O McLinden, and W Wagner, "Thermodynamic Properties of Propane. III. A Reference Equation of State for Temperatures from the Melting Line to 650 K and Pressures up to 1000 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, pp. 3141-3180, 2009.
- [119] R Span and W Wagner, "Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids," *Int. J. Thermophys.*, vol. 24, pp. 41-109, 2003.
- [120] D Buecker and W Wagner, "Reference Equations of State for the Thermodynamic Properties of Fluid Phase n-Butane and Isobutane," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 35, no. 2, pp. 929-1019, 2006.
- [121] E W Lemmon and R Span, "Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 51, pp. 785-850, 2006.
- [122] J W Leachman, R T Jacobsen, S G Penoncello, and E W Lemmon, "Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 38, no. 3, pp. 721-748, 2009.
- [123] R Schmidt and W Wagner, "A New Form of the Equation of State for Pure Substances and its Application to Oxygen," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 19, pp. 175-200, 1985.

- [124] W Wagner and A Pruss, "The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 31, no. 2, pp. 387-535, 2002.
- [125] D O Ortiz-Vega, K R Hall, J C Holste, V D Arp, and E W Lemmon, "Interim equation," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2013.
- [126] E M Smith, T W Goodwin, and J Schillinger, "Challenges to the Worldwide Supply of Helium in the Next Decade," *Advances in Cryogenic Engineering*, vol. 49 A, no. 710, pp. 119-138, 2003.
- [127] O Penrose and L Onsager, "Bose-Einstein Condensation and Liquid Helium," *Phys. Rev.*, vol. 104, no. 3, pp. 576-584, 1956.
- [128] T E Rufford, K I Chan, S H Huang, and E F May, "A Review of Conventional and Emerging Process Technologies for the Recovery of Helium from Natural Gas," *Adsorption Science and Technology*, vol. 32, no. 1, pp. 49-72, 2014.
- [129] R Hernández-Gómez, D Tuma, J J Segovia, and C R Chamorro, "Experimental determination of (p,r,T) data for binary mixtures of methane and helium," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 96, pp. 1-11, 2016.
- [130] R Hernández-Gómez, D Tuma, R Villamañán, and C R Chamorro, "Accurate experimental (p,r,T) and virial coefficients for the (methane and helium) binary system," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 101, pp. 168-179, 2016.
- [131] U Setzmann and W Wagner, "A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 20, no. 6, pp. 1061-1151, 1991.
- [132] C M Bignell and P J Dunlop, "Second Virial Coefficients for Fluoromethanes and their Binary Mixtures with Helium and Argon," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 38, pp. 139-140, 1993.
- [133] E Elias, H Hoang, and B Schramm, "Die zweiten Virialkoeffizienten von Helium-Gasmischungen im Bereich unterhalb Zimmertemperatur," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 90, pp. 342-351, 1986.
- [134] E Polman, J S Hans de Laat, W P Peereboom, B B Bouwman, and M H C Pulles, "Reduction of CO₂ emissions by adding hydrogen to natural gas," Apeldoorn, The Netherlands, IE/020726/Pln, 2003.
- [135] Z Zhou and D Ersoy, "Review Studies of Hydrogen Use in Natural Gas Distribution Systems," Des Plaines, EEUU, GTI Project Number 21029, 2010.
- [136] M W Melaina, O Antonia, and M Penev, "Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues," Golden, EEUU, NREL/TP-5600-51995, 2013.
- [137] K Atfeld and D Pinchbeck, "Admissible hydrogen concentrations in natural gas systems," ISSN 2192-158X, 2013.
- [138] F Ma et al., "Performance and emission characteristics of a turbocharged spark-ignition hydrogen-enriched compressed natural gas engine under wide open throttle operating conditions," *Int. J. Hydrogen. Energ.*, vol. 35, pp. 12502 - 12509, 2010.
- [139] B Korb, S Kawauchi, and G Wachtmeister, "Influence of hydrogen addition on the operating range, emissions and efficiency in lean burn natural gas engines at high specific loads," *Fuel*, vol. 164, pp. 410 - 418, 2016.
- [140] IEC - International Electrochemical Commission, "Electrical Energy Storage - Executive Summary," Genève, 2011.

- [141] G Müller-Syring, "Establishing a European understanding of admissible hydrogen concentration in the gas grid," Brussels, 2014.
- [142] W R Hoover, J J Iannucci, S L Robinson, J R Spingarn, and R E Stoltz, "Hydrogen compatibility of structural materials for energy storage and transmission," Springfield, 1980.
- [143] S Clegg and P Mancarella, "Integrated Modeling and Assessment of the Operational Impact of Power-to-Gas (P2G) on Electrical and Gas Transmission Networks," *IEEE Trans. Sustain. Energy*, vol. 6, no. 4, pp. 1234 - 1244, 2015.
- [144] G Guandalini, P Colbertaldo, and S Campanari, "Dynamic modeling of natural gas quality within transport pipelines in presence of hydrogen injections," *Applied Energy*, vol. 185, no. 2, pp. 1712 - 1723, 2017.
- [145] S Pellegrino, A Lanzini, and P Leone, "Greening the gas network - The need for modelling the distributed injection of alternative fuels," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 70, pp. 266 - 286, 2017.
- [146] R Hernández-Gómez, D Tuma, E Pérez, and C R Chamorro, "Accurate experimental (p,r,T) data for the introduction of hydrogen into the natural gas grid (II): thermodynamic characterization of the methane-hydrogen binary system from 240 to 350 K and pressures up to 20 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 63, pp. 1613 - 1630, 2018.
- [147] W H Mueller, T W Leland, and R Kobayashi, "Volumetric properties of gas mixtures at low temperatures and high pressures by the burnett method: hydrogen-methane system," *A. I. Ch. E. Journal*, vol. 7, no. 2, pp. 267-272, 1961.
- [148] S Mihara, H Sagara, Y Arai, and S Saito, "The compressibility factors of hydrogen - methane, hydrogen - ethane and hydrogen - propane gaseous mixtures," *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 10, no. 5, pp. 395-399, 1977.
- [149] B Flach, K Bendz, and S Lieberz, "EU Biofuels Annual - USDA Foreign Agricultural Service," 2014.
- [150] NGVA - Natural & Bio Gas Vehicle Association, "Statistical Report," Brussels, 2017.
- [151] EurObserv'ER, "BioGas Barometer," 2017.
- [152] EBA - European Biogas Association, "Annual Statistical Report of the European Biogas Association," 2017.
- [153] J F Estela-Uribe et al., "Speeds of sound in [(1-x)CH₄ + xN₂] with x = (0.10001, 0.19999, and 0.5422) at temperatures between 170 K and 400 K and pressures up to 30 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, pp. 929-937, 2006.
- [154] R Hernández-Gómez, T E Fernández-Vicente, M C Martín-González, M E Mondéjar, and C R Chamorro, "Integration of biogas in the natural gas grid: thermodynamic characterization of a biogas-like mixture," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 84, pp. 60-66, 2015.
- [155] F J Pérez-Sanz, M Carmen Martín, C R Chamorro, T Fernández-Vicente, and J J Segovia, "Heat capacities and acoustic virial coefficients for a synthetic coal mine methane mixture by speed of sound measurements at T = (273.16 and 250) K," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 97, pp. 137-141, 2016.
- [156] R Hernández-Gómez, D Tuma, M A Villamañán, M E Mondéjar, and C R Chamorro, "Accurate thermodynamic characterization of a synthetic coal mine methane mixture," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 68, pp. 253-259, 2014.
- [157] M B Ewing and A R H Goodwin, "Speeds of sound in a natural gas of specified

- composition at temperature 255 K and pressures in the range 64 kPa to 6.1 MPa," *J. Chem Thermodyn.*, vol. 25, pp. 1503-1511, 1993.
- [158] P Labes, J L Daridon, B Lagourette, and H Saint-Guirons, "Measurement and prediction of ultrasonic speed under high pressure in natural gases," *Int. J. Thermophys.*, vol. 5, pp. 803-819, 1994.
- [159] B A Younglove, N V Frederick, and R D McCarty, "Speed of sound data and related models for mixtures of natural gas constituents," *NIST Monograph*, vol. 178, 1993.
- [160] M F Costa Gomes and J P M Trusler, "The speed of sound in two methane-rich gas mixtures at temperatures between 250 K and 350 K at pressures up to 20 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 30, pp. 1121-1129, 1998.
- [161] International Committee for Weights and Measures, "Proceedings of the 106th meeting," Sèvres, 2017.
- [162] General Conference on Weights and Measures, "Draft Resolution A - 26th meeting of the CGPM," 2018.
- [163] (2018, Sep.) Bureau International des Poids et Mesures - On the future revision of the SI. [Online]. <http://www.bipm.org/en/measurement-units/rev-si/>
- [164] BIPM. (2017, Jan.) Bureau International des Poids et Mesures - Information for users about the proposed revision of the SI. [Online]. <https://www.bipm.org/utis/common/pdf/SI-statement.pdf>
- [165] (2017, Jan.) Joint CCM and CCU roadmap for the adoption of the revision of the International System of Units. [Online]. <https://www.bipm.org/utis/common/pdf/SI-roadmap.pdf>
- [166] (2017, Jan.) NIST - Universe's Constants Now Known with Sufficient Certainty to Completely Redefine the International System of Units. [Online]. <https://www.nist.gov/news-events/news/2016/11/universes-constants-now-known-sufficient-certainty-completely-redefine>
- [167] Consultative Committee for Thermometry. (2018, Sep.) Report of the 27th Meeting Recommendation CCT T1. [Online]. <https://www.bipm.org/utis/common/pdf/CC/CCT/CCT27.pdf>
- [168] F J Pérez-Sanz et al., "Progress towards an acoustic determination of the Boltzmann constant at CEM-UVa," *Metrologia*, vol. 52, pp. S257-S262, 2015.
- [169] P J Mohr, D B Newell, and B N Taylor, "CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 88, no. 3, pp. 1-73, 2016.
- [170] J Fischer and et al., "The Boltzmann project," *Metrologia*, vol. 55, pp. R1-R20, 2018.
- [171] Laurent Pitre et al., "Measurement of the Boltzmann Constant kB Using a Quasi-Spherical Acoustic Resonator," *Int. J. Thermophys.*, vol. 32, pp. 1825-1886, 2011.
- [172] J Y Lee et al., "A redetermination of the isotopic abundances of atmospheric Ar," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 70, pp. 4507 - 4512, 2006.
- [173] M de Podesta et al., "A low-uncertainty measurement of the Boltzmann constant," *Metrologia*, vol. 50, pp. 354-376, 2013.
- [174] H Lin et al., "Improved determination of the Boltzmann constant using a single, fixed-length cylindrical cavity," *Metrologia*, vol. 50, pp. 417-432, 2013.
- [175] M de Podesta et al., "Correction of NPL-2013 estimate of the Boltzmann constant for argon isotopic composition and thermal conductivity," *Metrologia*, vol. 52, pp. S353-

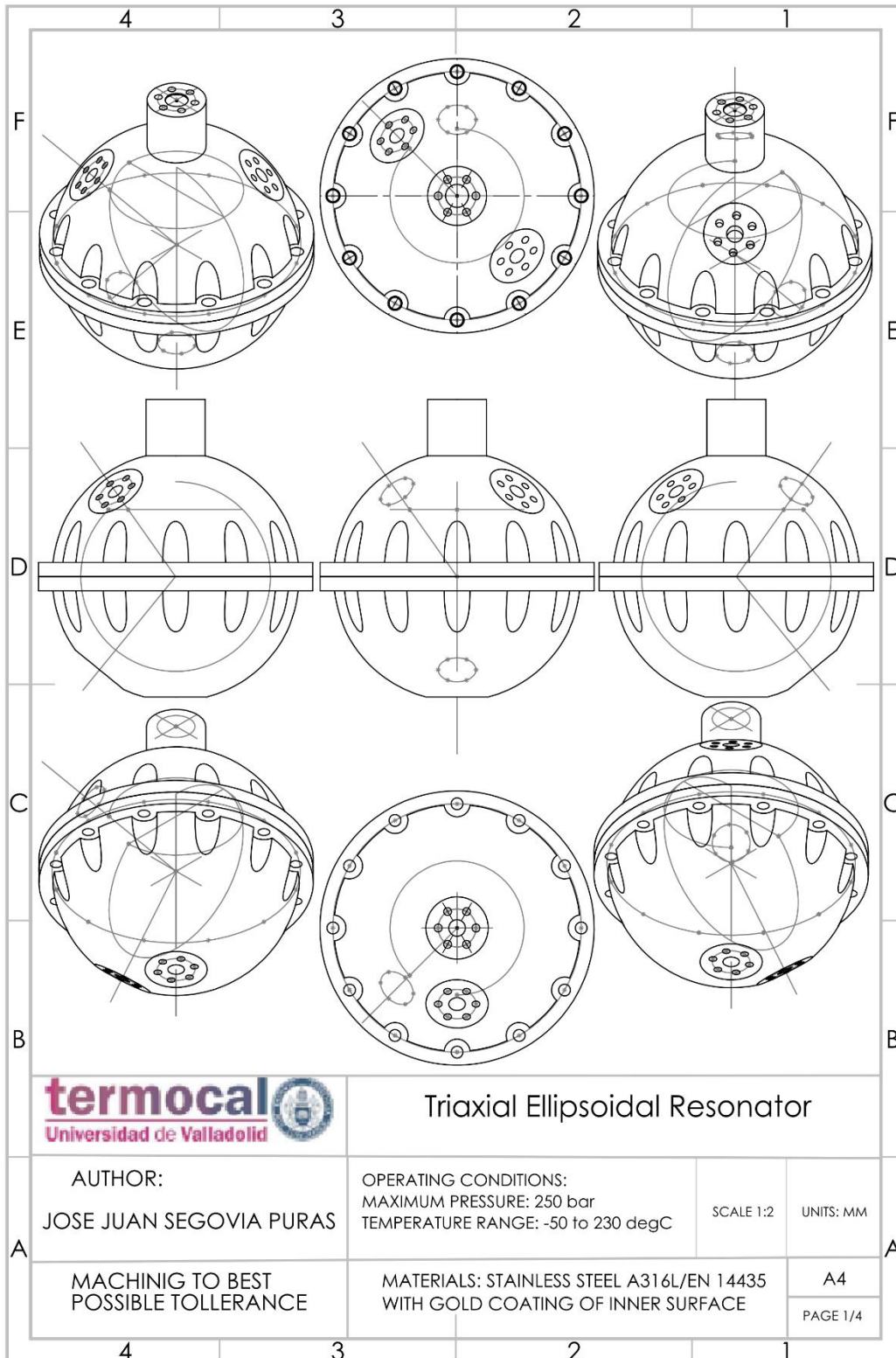
- S363, 2015.
- [176] I Yang et al., "Improving acoustic determinations of the Boltzmann constant with mass spectrometer measurements of the molar mass of argon," *Metrologia*, vol. 52, pp. S394-S409, 2015.
- [177] LTD Casio Computer Co. (2017, Jan.) Keisan Online Calculator. [Online]. <http://keisan.casio.com/exec/system/1180573472>
- [178] M R Moldover et al., "Acoustic gas thermometry," *Metrologia*, vol. 51, pp. R1-R19, 2014.
- [179] M R Moldover, R M Gavioso, and D B Newell, "Correlations among acoustic measurements of the Boltzmann constant," *Metrologia*, vol. 52, pp. S376-S384, 2015.
- [180] (2017, Jan.) Cryogenic Technologies Group. [Online]. http://cryogenics.nist.gov/MPropsMAY/316Stainless/316Stainless_rev.htm
- [181] (2017, Jan.) Solid Materials Database. [Online]. <https://supermagnet.sourceforge.io/solids/MetallicAlloys/SS316/rep/AISI316.pdf>
- [182] National Physical Laboratory. (2017, Jan.) Kaye & Laby Tables of Physical & Chemical constants. [Online]. http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/
- [183] F Sharipov and M R Moldover, "Energy accommodation coefficient extracted from acoustic resonator experiments," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 34, no. 6, pp. 061604-1-061604-7, 2016.
- [184] L Pitre, M R Moldover, and W L Tew, "Acoustic thermometry: new results from 273K to 77K and progress towards 4K," *Metrologia*, vol. 43, pp. 142-162, 2006.
- [185] K A Gillis, H Lin, and M R Moldover, "Perturbations from ducts on the modes of acoustic thermometers," *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 114, pp. 263 - 285, 2009.
- [186] J B Mehl, "Acoustic eigenvalues of a quasispherical resonator: second order shape perturbation theory for arbitrary modes," *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 112, no. 3, pp. 163-173, 2007.
- [187] A R Colclough, T J Quinn, and T R D Chandler, "An acoustic redetermination of the gas constant," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 368, pp. 125-139, 1979.
- [188] J J Segovia et al., "Updated determination of the molar gas constant R by acoustic measurements in argon at UVa/CEM," *Metrologia*, vol. 54, pp. 663-673, 2017.
- [189] N E Flowers-Jacobs et al., "A Boltzmann constant determination based on Johnson noise thermometry," *Metrologia*, vol. 54, pp. 730-737, 2017.
- [190] C Gaiser, T Zandt, and B Fellmuth, "Dielectric-constant gas thermometry," *Metrologia*, vol. 52, pp. S217-S226, 2015.
- [191] J Qu et al., "Improved Electronic Measurement of the Boltzmann constant by Johnson Noise Thermometry," *Metrologia*, vol. 52, pp. S242-S256, 2015.
- [192] J Qu et al., "An improved electronic determination of the Boltzmann constant by Johnson noise thermometry," *Metrologia*, vol. 54, pp. 549-558, 2017.
- [193] C Gaiser et al., "Final determination of the Boltzmann constant by dielectric-constant gas thermometry," *Metrologia*, vol. 54, pp. 280-289, 2017.
- [194] L Pitre et al., "Determination of the Boltzmann constant k from the speed of sound in helium gas at the triple point of water," *Metrologia*, vol. 52, pp. S263-S273, 2015.
- [195] M de Podesta et al., "Re-estimation of argon isotope ratios leading to a revised estimate

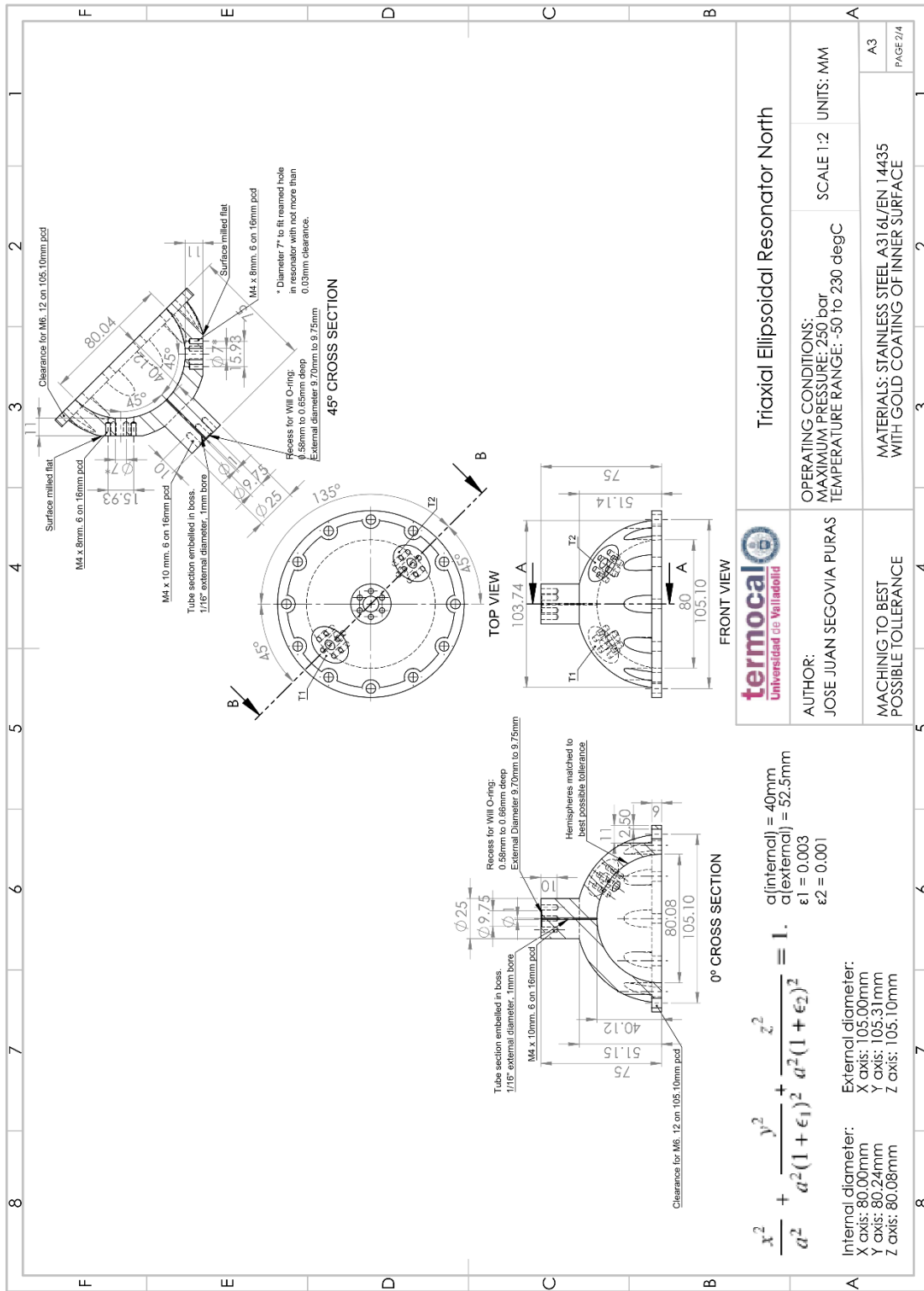
- of the Boltzmann constant," *Metrologia*, vol. 54, pp. 683-692, 2017.
- [196] L Pitre et al., "New measurement of the Boltzmann constant k by acoustic thermometry of helium-4 gas," *Metrologia*, vol. 54, pp. 856-873, 2017.

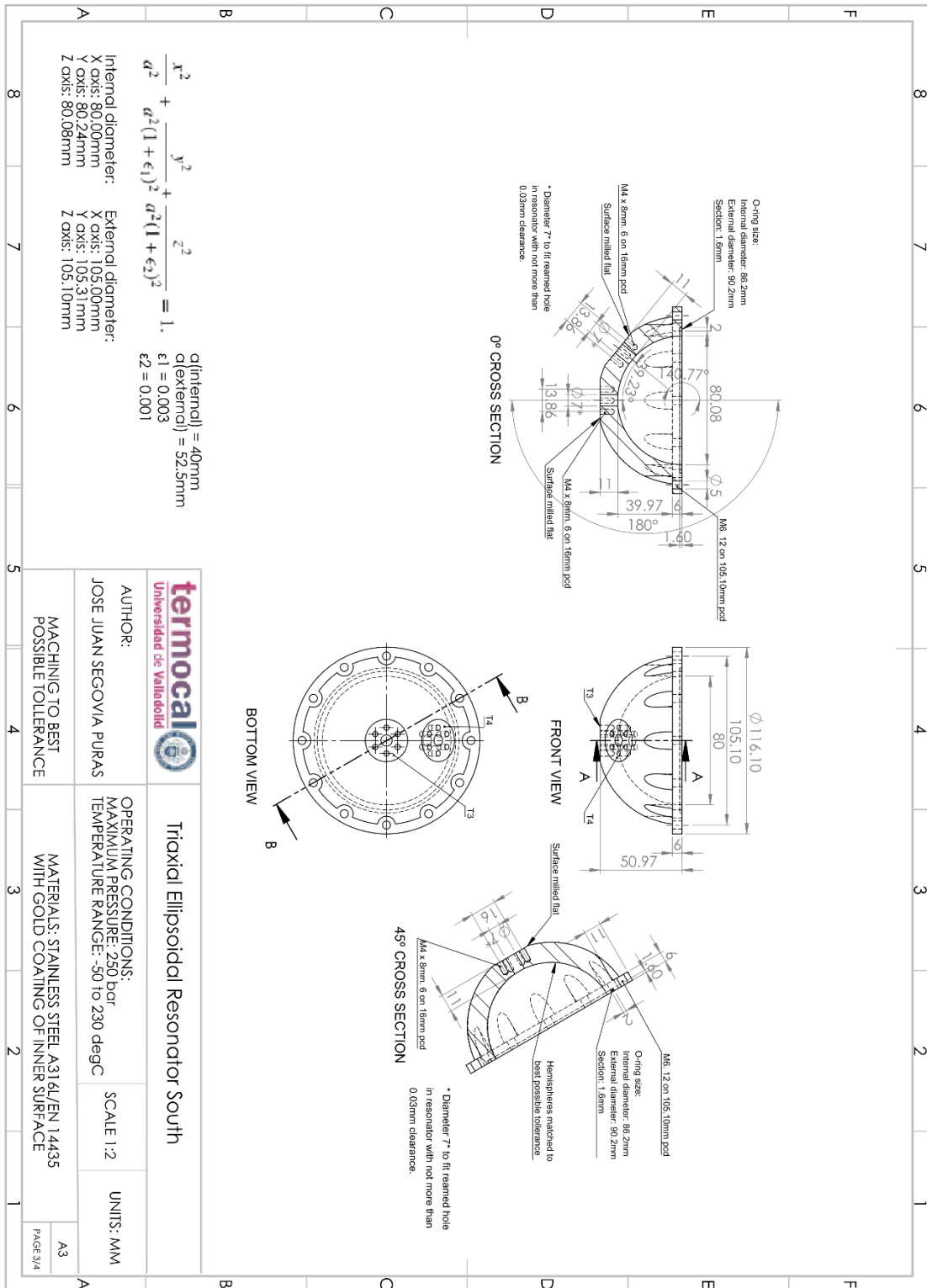
PLANOS TÉCNICOS

A.1. NUEVA CAVIDAD CUASIESFÉRICA.....	236
A.2. TRANSDUCTORES ACÚSTICOS	239

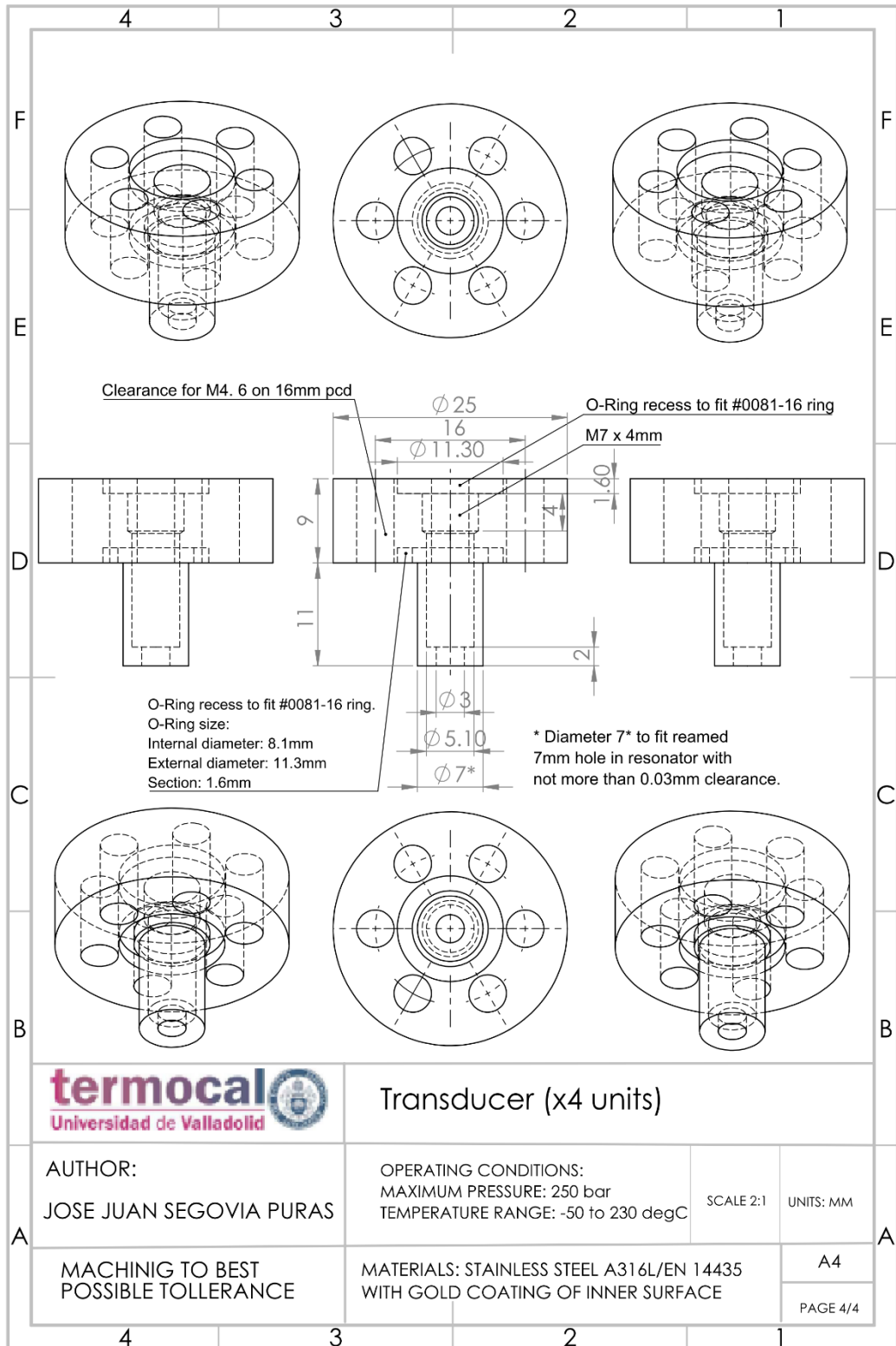
A.1. NUEVA CAVIDAD CUASIESFÉRICA







A.2. TRANSDUCTORES ACÚSTICOS



APÉNDICE

B.1. LISTA DE TABLAS	242
B.2. LISTA DE FIGURAS	247
B.3. PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS	256

B.1. LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Pureza, proveedor y parámetros críticos de los componentes puros utilizados para la realización de las mezclas binarias (CH₄ + He) en el BAM. 34

Tabla 2.2. Pureza, proveedor y parámetros críticos de los componentes puros utilizados para la realización de las mezclas binarias (CH₄ + H₂) en el BAM. 34

Tabla 2.3. Pureza, proveedor y parámetros críticos de los componentes puros utilizados para la realización de la mezcla de biogás sintético cuaternario en CEM. 34

Tabla 2.4. Composición molar a partir del análisis de GC, desviaciones relativas de la realización gravimétrica del control de GC y composición gravimétrica de la mezcla de validación para las mezclas binarias (CH₄ + He). 35

Tabla 2.5. Composición molar a partir del análisis de GC, desviaciones relativas de la realización gravimétrica del control de GC y composición gravimétrica de la mezcla de validación para las mezclas binarias (CH₄ + H₂). 36

Tabla 2.6. Parámetros de configuración específicos del sintetizador de ondas/generador de funciones HP 3225B. El resto de los parámetros están configurados por defecto. 54

Tabla 2.7. Parámetros de configuración específicos del amplificador SRS SR850 DSP Lock-In. El resto de los parámetros están configurados por defecto. 55

Tabla 2.8. Parámetros de configuración específicos del analizador de redes Agilent N5230C PNA-L. El resto de los parámetros están configurados por defecto. 56

Tabla 2.9. Expresiones para las correcciones de frecuencia Δf y anchuras mitad g calculadas por el modelo acústico para una cavidad esférica. 63

Tabla 2.10. Parámetros del radio interno a de la cavidad de resonancia en función de la temperatura y la presión y la incertidumbre relativa expandida (k = 2) respecto a la expresión de la presión: $a(T) = a_0(T) + a_1(T) \cdot p + a_2(T) \cdot p^2 + a_3(T) \cdot p^3$ 70

Tabla 2.11. Radio interno equivalente a_{eq} y su incertidumbre estándar de la cavidad de resonancia triaxial elipsoidal a T_{TPW} y a las presiones de las medidas acústicas. Los valores son el promedio de los modos de microondas TE_{11} , TM_{12} , TE_{12} , TM_{13} , TE_{13} . Y extrapolación a presión cero obtenida a partir de los diferentes modos de microondas. 75

Tabla 2.12. Rango de fracción molar para las 21 componentes incluidos en los modelos de mezcla AGA y GERG. 84

<i>Tabla 2.13. Incertidumbres expandidas ($k = 2$) de la EoS AGA8-DC92 con respecto al factor de compresibilidad Z, la velocidad del sonido w y la entalpía H.</i>	86
<i>Tabla 2.14. Ecuaciones de estado de fluido puro para los 21 componentes considerados en el modelo de mezcla en su forma estándar (estado del arte) y en la forma utilizada por la EoS GERG-2008.</i>	90
<i>Tabla 2.15. Resumen de los datos binarios experimentales utilizados para el desarrollo de la EoS GERG-2004.</i>	92
<i>Tabla 2.16a. Incertidumbres expandidas ($k = 2$) de la EoS GERG-2008 respecto a diferentes propiedades termodinámicas en diferentes condiciones.</i>	94
<i>Tabla 2.16b. Incertidumbres expandidas ($k = 2$) de la EoS GERG-2008 respecto a diferentes propiedades termodinámicas en diferentes condiciones.</i>	95
<i>Tabla 3.1. Composición molar e incertidumbre expandida ($k = 2$) de las mezclas binarias ($\text{CH}_4 + \text{He}$) estudiadas en esta tesis.</i>	103
<i>Tabla 3.2. Velocidades del sonido experimentales con sus correspondientes incertidumbres expandidas ($k = 2$) y comparación con la EoS AGA8-DC92 EoS y GERG-2008 para la mezcla ($0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ He}$) con la composición especificada en la tabla 3.1.</i>	105
<i>Tabla 3.3. Velocidades experimentales del sonido con sus correspondientes incertidumbres expandidas ($k = 2$) y comparación con AGA8-DC92 EoS y GERG-2008 EoS para ($0.90 \text{ CH}_4 + 0.10 \text{ He}$) mezcla con la composición especificada en la tabla 3.1.</i>	109
<i>Tabla 3.4. Coeficiente adiabático γ^{pg}, capacidad calorífica isocórica C_v^{pg}, capacidad calorífica isobárica C_p^{p}, segundo coeficiente acústico del virial β_a y tercer coeficiente acústico del virial γ_a derivados de los datos de la velocidad del sonido con su correspondiente incertidumbre expandida ($k = 2$) y comparación con las EoS AGA8 y GERG-2008. El superíndice pg indica propiedad de gas ideal.</i>	113
<i>Tabla 3.5. Tabla de incertidumbre para las medidas de la velocidad del sonido. Factor de cobertura $k = 1$.</i>	116
<i>Tabla 3.6. Parámetros del ajuste del cuadrado de la velocidad del sonido según la ecuación (2.57) y sus correspondientes incertidumbres expandidas ($k = 2$) determinadas por el método de Monte Carlo.</i>	119

<i>Tabla 3.7. Análisis estadístico de los datos de la velocidad del sonido con respecto a la EoS AGA8-DC92 y GERG-2008 para las tres mezclas binarias (CH₄ + He) de esta investigación.....</i>	123
<i>Tabla 3.8. Parámetros del potencial de núcleo duro y pozo cuadrado (HCSW) y Lennard-Jones (LJ (12,6)) a partir del ajuste a los coeficientes acústicos del virial medidos para las mezclas (CH₄ + He).....</i>	127
<i>Tabla 4.1. Composición molar e incertidumbre expandida (k = 2) de las mezclas binarias (CH₄ + H₂) estudiadas en esta tesis.....</i>	136
<i>Tabla 4.2. Velocidades del sonido experimentales con sus correspondientes incertidumbres expandidas (k = 2) y comparación con las ecuaciones de estado AGA8-DC92 y GERG-2008 para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), de composición especificada en la tabla 4.1.</i>	138
<i>Tabla 4.3. Velocidades del sonido experimentales con sus correspondientes incertidumbres expandidas (k = 2) y comparación con las ecuaciones de estado AGA8-DC92 y GERG-2008 para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), de composición especificada en la tabla 4.1.</i>	141
<i>Tabla 4.4. Velocidades del sonido experimentales con sus correspondientes incertidumbres expandidas (k = 2) y comparación con las ecuaciones de estado AGA8-DC92 y GERG-2008 para la mezcla (0.50 CH₄ + 0.50 H₂), de composición especificada en la tabla 4.1.</i>	144
<i>Tabla 4.5. Coeficiente adiabático γ^{pg}, capacidad calorífica isocórica C_v^{pg}, capacidad calorífica isobárica C_p^{pg}, segundo coeficiente acústico del virial β_a, y tercer coeficiente acústico del virial γ_a derivados de los datos de la velocidad del sonido con su correspondiente incertidumbre expandida (k = 2) y comparación con las ecuaciones de estado AGA8 y GERG-2008. El superíndice pg indica propiedad de gas ideal.</i>	146
<i>Tabla 4.6. Tabla de incertidumbre para las medidas de la velocidad del sonido. Factor de cobertura k = 1.</i>	149
<i>Tabla 4.7. Parámetros de ajuste del cuadrado de la velocidad del sonido con respecto a la ecuación (2.57) y sus correspondientes incertidumbres expandidas (k = 2) determinadas por el método de Monte Carlo.....</i>	153

<i>Tabla 4.8. Análisis estadístico de los datos de la velocidad del sonido con respecto a las ecuaciones AGA8-DC92 y GERG-2008 para las tres mezclas binarias ($CH_4 + H_2$) de esta investigación.</i>	157
<i>Tabla 4.9. Parámetros de los potenciales de núcleo duro y pozo cuadrado (HCSW) y Lennard-Jones (LJ (12,6)) ajustados a los segundos coeficientes del virial acústicos medidos para las mezclas ($CH_4 + H_2$).</i>	162
<i>Tabla 5.1. Composición molar e incertidumbre expandida ($k = 2$) de la mezcla de biogás sintético estudiada en esta tesis (CEM nº: 51859).</i>	170
<i>Tabla 5.2. Composición molar e incertidumbre estándar ($k = 1$) de las tres mezclas tipo biogás de la planta de biometanización del vertedero de Valdemingómez. ...</i>	171
<i>Tabla 5.3. Velocidades experimentales del sonido con sus correspondientes incertidumbres expandidas ($k = 2$) y comparación con las EoS AGA8-DC92 and GERG-2008 para el biogás sintético de composición presentada en la tabla 5.1.</i>	172
<i>Tabla 5.4. Velocidades experimentales del sonido con sus correspondientes incertidumbres ampliadas ($k = 2$) y comparación con la EoS GERG-2008 a $T = (273, 300$ y $325)$ K para tres biogases de un proceso de producción de biometano real, con las composiciones presentadas en la tabla 5.2.</i>	174
<i>Tabla 5.5. Coeficiente adiabático γ^{pg}, capacidad calorífica isocórica C_v^{pg}, capacidad calorífica isobárica C_p^{pg}, segundo coeficiente acústico del virial β_a y tercer coeficiente acústico del virial γ_a derivados de los datos de la velocidad del sonido con su correspondiente incertidumbre relativa expandida ($k = 2$) y comparación con las EoS AGA8, GERG-2008 y Peng-Robinson (PR) para la mezcla de biogás sintético multicomponente. El superíndice pg indica propiedad de gas ideal.</i>	176
<i>Tabla 5.6. Coeficiente adiabático γ^{pg}, capacidad calorífica isocórica C_v^{pg}, capacidad calorífica isobárica C_p^{pg}, segundo coeficiente acústico del virial β_a y tercer coeficiente acústico del virial γ_a derivados de los datos de la velocidad del sonido con su correspondiente incertidumbre relativa expandida ($k = 2$) y comparación con las EoS AGA8 y GERG-2008 para los tres biogases obtenidos en la planta de biometanización del vertedero de Valdemingómez (Madrid, España). El superíndice pg indica propiedad de gas ideal (perfecto).</i>	177
<i>Tabla 5.7. Tabla de incertidumbres para las medidas de la velocidad del sonido del biogás sintético. Factor de cobertura $k = 1$.</i>	179

<i>Tabla 5.8. Tabla de incertidumbres para las medidas de la velocidad del sonido de las tres mezclas a partir de un proceso real de producción de biogás. Factor de cobertura $k = 1$.</i>	180
<i>Tabla 5.9. Parámetros de ajuste del cuadrado de la velocidad del sonido según la ecuación (2.57) y sus correspondientes incertidumbres ampliadas ($k = 2$).</i>	182
<i>Tabla 5.10. Desviaciones estándar (σ) de los residuos para los diferentes ajustes probados a la ecuación acústica del virial.</i>	183
<i>Tabla 5.11. Análisis estadístico de los datos de la velocidad del sonido con respecto a la EoS AGA8-DC92 y GERG-2008 para la mezcla de biogás sintético cuaternario y las mezclas de biogás bruto, biogás lavado y biometano estudiadas en esta tesis. ...</i>	190
<i>Tabla 6.1. Comparación de las constantes de referencia para definir las unidades y sus incertidumbres relativas estándar u_r para el antiguo y el propuesto como nuevo SI en 2018.</i>	194
<i>Tabla 6.3. Table de incertidumbres para la determinación de la constante molar de los gases R. Todas las contribuciones se estiman como incertidumbres estándar relativas.</i>	208
<i>Tabla 6.4. Determinaciones de k_B consideradas como datos de entrada en los ajustes del CODATA 2014 y 2017 ordenados por su incertidumbre relativa.</i>	209

B.2. LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1. Diagrama esquemático de: a) resonador esférico de acero inoxidable [38], (b) resonador esférico de aleación de aluminio [27], c) resonador esférico de cobre [35].....</i>	20
<i>Figura 1.2. Diagrama esquemático de: a) resonador cilíndrico de Younglove et al [40], (b) resonador cilíndrico de Gillis et al [41], [42], (c) resonador cilíndrico de Liu et al [43].....</i>	21
<i>Figura 1.3. Diagrama esquemático de: a) resonador acústico hemisférico [49], b) resonador acústico anular [52].....</i>	22
<i>Figura 1.4a. Diagrama esquemático de: a) interferómetro cilíndrico utilizado por Ewing et al [54], b) interferómetro de acero inoxidable de Henderson et al [55].</i>	23
<i>Figura 1.4b. Diagrama esquemático de: c) interferómetro de latón de Quinn et al. [56], d) interferómetro cilíndrico utilizado por Gammon et al [57].....</i>	24
<i>Figura 1.5. Diagrama esquemático de las diferentes configuraciones de tiempo de vuelo: a) aparato pulso-eco utilizado por Greenspan et al [59], Younglove et al [60] y Straty et al [61]; b) celda ultrasónica de Kortbeck et al [62], [63].</i>	25
<i>Figura 1.6. Diagramas esquemáticos de diferentes resonadores acústicos para la medida de las propiedades de transporte: a) viscosímetro acústico Greenspan en forma de pesa [67], [68], b) resonador acústico cilíndrico en forma de panel de abeja para la determinación del número de Prandtl [64].</i>	27
<i>Figura 2.1. (a): espectro acústico y funciones de onda para un resonador esférico y (b): señal de resonancia como amplitud y fase de la presión acústica a una frecuencia de resonancia arbitraria.....</i>	41
<i>Figura 2.2. Funciones de onda de microondas en una cavidad esférica en el plano meridiano para (a): TE_{11} y b): Modos TM_{11}.</i>	44
<i>Figura 2.3. Diagrama esquemático e imagen de la cavidad de resonancia acústica dentro de la configuración del termostato: 1. Cavidad de resonancia esférica, 2. Transductores acústicos, 3. Termómetros de resistencia de platino estándar (SPRT), 4. Bloque de cobre, 5. Vasija interna, 6. Vasija externa, 7. Conducto de entrada de gas, 8. Conducto de vacío.</i>	45
<i>Figura 2.4. Diagrama esquemático e imágenes de la cavidad de resonancia elipsoidal triaxial dentro y fuera de la configuración del termostato: 1. Cavidad de resonancia; 2.</i>	

Antena de microondas; 3. Transductores acústicos; 4. Bloque de cobre; 5. Pantalla isotérmica; 6. Camisa de vacío; 7. Conducto de gas de entrada; 8. Conducto de vacío. 48

Figura 2.5. Esquema del colector de gas y del termostato en el que se aloja la cavidad de resonancia: 1. Cavidad acústica suspendida del bloque de cobre dentro de las carcasas isotérmica y de vacío; 2. Serpentín de enfriamiento; 3. Dewar de etanol; 4. Baño de enfriamiento; 5. Bomba turbomolecular; 6. Bomba centrífuga; 7. Transductor de presión de 20 MPa; 8. Transductor de presión de 2 MPa; 9. Bomba de vacío; 10. Botella con el gas de medida; 11. Regulador de presión; 12. Bomba de pistón manual; 13. Filtros purificadores de gas de humedad, hidrocarburos y oxígeno (solo utilizado en las medidas de la constante molar de los gases). 50

Figura 2.6. Imagen del montaje experimental completo: 1. Termostato de la cavidad de resonancia; 2. Pistón de gas de carga; 3. Botella de gas; 4. Bomba de vacío; 5. Sistema de válvulas; 6. Manómetro de presión de 2 MPa; 7. Manómetro de presión de 20 MPa; 8. Estándar de frecuencia de rubidio; 9. Indicadores de presión de vacío; 10. Analizador de redes vectorial; 11. Indicadores de presión del gas; 12. Amplificador Lock-In; 13. Generador de ondas; 14. Unidades de conmutación; 15. Multímetro; 16. Puente de corriente alterna; 17. Fuentes de alimentación para el circuito amplificador; 18. Fuentes de alimentación para las resistencias de calentamiento; 19. Ordenadores; 20. Bomba turbomolecular; 21. Baño térmico; 22. Bomba de vacío rotativa. 51

Figura 2.7. Diagrama esquemático de los transductores acústicos: 1. Carcasa del transductor, 2. Diafragma dieléctrico sólido, 3. Vástago de vidrio, 4. Placa posterior, 5. Resorte de contacto eléctrico, 6. Tornillo, 7. Cubierta. 52

Figura 2.8. Diagrama esquemático del circuito amplificador de alta impedancia de entrada de ganancia unidad que conduce el transductor detector acústico a través de un cable triaxial y proporciona señal al amplificador Lock-In a través de un cable coaxial. 53

Figura 2.9. Diagrama esquemático de las antenas de microondas: 1. Carcasa de la antena, 2. Cable de cobre con forma de triple lazo, 3. Aislante, 4. Cubierta. 56

Figura 2.10. Capturas de pantalla de una medida acústica para la mezcla de (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) a p = 1.0 MPa y T = 300 K: (a) software de localización para obtener las estimaciones de la frecuencia de resonancia y de la anchura mitad del modo (0,2), cercano al modo (3,1); (b) software de ajuste para medir la frecuencia de resonancia experimental y la anchura mitad del modo (0,2). 58

Figura 2.11. Capturas de pantalla de una medida de microondas con la cavidad cuasiesférica en aire a condiciones ambientales del triplete TE_{11} antes de insertarlo en el termostato: (a) software de localización para obtener estimaciones de las frecuencia de resonancia f_x^* , f_y^* , f_z^* ; (b) software de ajuste para medir las frecuencias de resonancia experimentales y anchuras mitad del triplete, con condiciones iniciales: Factor de frecuencia inicial 1 = f_x^*/f_y^* , Factor de frecuencia inicial 2 = 1.0, Factor de frecuencia inicial 3 = f_z^*/f_y^* , g inicial = 0.15. 60

Figura 2.12. Constantes de tiempo de relajación τ_{vib} derivadas de las anchuras mitad en exceso Δg en función de la presión debida a la relajación vibracional a $T = 273.16$ K para los modos radiales: Δ (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6) y las mezclas: (a) (0.95 CH_4 + 0.05 He); (b) (0.95 CH_4 + 0.05 H_2); (c) (CH_4 + N_2 + CO_2 + CO); (d) biometano de la planta de biometanización del vertedero de Valdemingómez en Madrid (España). 67

Figura 2.13. Correcciones de la frecuencia relativa total $\Delta f/f$ (a) y contribuciones a la anchura mitad relativa g/f (b) como función de la presión a $T = 273.16$ K para la mezcla binaria (0.95 CH_4 + 0.05 He) y para los modos radiales: Δ (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6). 68

Figura 2.14. Radio interno $a(p,T)$ de la cavidad de resonancia calibrado en argón en función de la presión a $T = 273.16$ K (\times), $T = 300$ K (\square), $T = 325$ K (\circ), $T = 350$ K (+) y $T = 375$ K ($*$). Los valores adicionales a $T = 300$ K (Δ) son las medidas de control realizadas en este trabajo. 70

Figura 2.15. Anchuras mitad relativas de exceso de microondas $(\Delta g/f)_{1n} = [(g_{exp} - g_{skin})/f]_{1n}$ para los modos: TE_{11} , TM_{12} , TE_{12} , TM_{13} , TE_{13} a la T_{TPW} en función de la frecuencia con la g_{skin} obtenida de la conductividad eléctrica σ deducida del modo TM_{11} y la ecuación (2.40). 72

Figura 2.16. Radio interno equivalente a_{eq} a T_{TPW} en función de la presión para cada modo de microondas: Δ TE_{11} , \diamond TM_{12} , \square TE_{12} , \times TM_{13} , $*$ TE_{13} 74

Figura 3.1. Usos del helio [6]. Figura superior: consumo aparente en función del tiempo en Estados Unidos desde 1975 hasta 2005 en toneladas métricas. Figura inferior: consumo estimado de helio en los Estados Unidos en 2015 por aplicación en millones de metros cúbicos. 101

Figura 3.2. Reservorios de gas natural portadores de helio. Figura superior: en todo el mundo (estimaciones a 2006). Figura inferior: Estados Unidos (estimaciones a 2016).

..... 102

Figura 3.3. Velocidad del sonido $w(p,T)$ en función de la presión para mezclas binarias (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) a temperaturas: Δ 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K. 104

Figura 3.4. Anchuras mitad relativas en exceso ($\Delta g/f$) de los modos radiales en función de la presión a $T = 273.16$ K para las mezclas binarias (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) y para los modos: Δ (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6)..... 118

Figura 3.5. Análisis de residuos $\Delta w = (w_{fitted} - w_{exp})/w_{exp}$ en función de la presión de las medidas de la velocidad del sonido y de los valores ajustados por la ecuación (2.57), para las mezclas binarias (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) a las temperaturas: Δ 273,16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K. 120

Figura 3.6. Desviaciones relativas $\Delta w = (w_{exp} - w_{EoS})/w_{EoS}$ en función de la presión de la mezcla binaria (0.95 CH₄ + 0.05 He) de los valores calculados a partir de (a): AGA8 EoS y b): GERG-2008 EoS, incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) en la velocidad del sonido como línea de puntos e incertidumbre de la EoS como línea discontinua a las temperaturas: Δ 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.121

Figura 3.7. Desviaciones relativas $\Delta w = (w_{exp} - w_{EoS})/w_{EoS}$ en función de la presión de la mezcla binaria (0.90 CH₄ + 0.10 He) de los valores calculados a partir de (a): AGA8 EoS y b): GERG-2008 EoS, incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) en la velocidad del sonido como línea de puntos e incertidumbre de la EoS como línea discontinua a las temperaturas: Δ 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.122

Figura 3.8. Desviaciones relativas $\Delta C_p^{pg} = (C_p^{pg,exp} - C_p^{pg,EoS})/C_p^{pg,EoS}$ en función de la temperatura de la mezcla binaria (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) a partir de los valores calculados con: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) como línea discontinua..... 124

Figura 3.9. Desviaciones relativas $\Delta \beta_a = (\beta_{a,exp} - \beta_{a,EoS})/\beta_{a,EoS}$ en función de la temperatura de la mezcla binaria (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) a partir de los valores calculados con: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) como línea discontinua..... 125

Figura 3.10. Desviaciones relativas $\Delta \gamma_a = (\gamma_{a,exp} - \gamma_{a,EoS})/\gamma_{a,EoS}$ en función de la temperatura de la mezcla binaria (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He)

a partir de los valores calculados con: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) como línea discontinua. 126

Figura 3.11. Desviaciones relativas $\Delta B = (B_{exp} - B_{ref})/B_{ref}$ en función de la temperatura de las mezclas (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) y (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) de los valores de la bibliografía de Hernández-Gómez et al [129], [130] con respecto a las predicciones de los potenciales Δ HCSW y \diamond LJ (12,6), y de los valores de RefProp [83] según las estimaciones del potencial \times HCSW y $+$ LJ (12,6). La línea de guiones ilustra la incertidumbre expandida ($k = 2$) de este trabajo, y la línea de puntos la incertidumbre expandida ($k = 2$) de la bibliografía. 129

Figura 3.12. Segundos coeficientes de interacción del virial en densidad $B_{12}(T)$ en función de la temperatura para las mezcla binarias (CH₄ + He): línea de guiones a partir de los valores experimentales de la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He), línea de puntos a partir de los valores experimentales de la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He), \diamond Bignell y Dunlop [132], Elías et al [133], Hernández-Gómez et al para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 He) [130], Hernández-Gómez et al para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 He) [130]..... 130

Figura 3.13. Medidas de la frecuencia en función del tiempo (en días) realizado para la evaluación de la estabilidad de las mezclas estudiadas. Corresponden al modo acústico (0,3) en $p \sim 5$ MPa y $T = 273,16$ K para la mezcla binaria (0.90 CH₄ + 0.10 He)..... 131

Figura 4.1. Diagrama esquemático del concepto Power to Gas de utilizar el H₂ como portador de energía [140]. 135

Figura 4.2. Resultados de las tolerancias de la inyección de H₂ en la red de gas natural en función de la concentración de hidrógeno en %-vol. Resultados preliminares del proyecto DVGW (Asociación Técnica y Científica Alemana para el Gas y el Agua) [141]..... 135

Figura 4.3. Velocidad del sonido $w(p,T)$ en función de la presión para las mezclas binarias (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) y (c): (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) a las temperaturas: Δ 273,16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K. 137

Figura 4.4. Anchuras mitad relativas en exceso ($\Delta g/f$) en función de la presión debidas a la relajación vibracional de los modos radiales a $T = 273.16$ K para las mezcla binarias (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) y (c): (0.50 CH₄ + 0.50 H₂); y los modos: Δ (0,2), (\diamond 0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6)..... 151

Figura 4.5. Gráficos de residuos $\Delta w = (w_{fitted} - w_{exp})/w_{exp}$ (a): en función de la presión (la variable independiente) y (b): en función de la velocidad del sonido ajustada a partir de los coeficientes de la ecuación (2.57), para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) a las temperaturas $T = \Delta$ 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K. 152

Figura 4.6. Desviaciones relativas $\Delta w = (w_{exp} - w_{EoS})/w_{EoS}$ en función de la presión para la mezcla binaria (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) con respecto a los valores calculados a partir de (a): AGA8 EoS y b): GERG-2008 EoS, incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) de la velocidad del sonido como línea de puntos e incertidumbre de la EoS como línea a trazos a las temperaturas: Δ 273,16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K. 154

Figura 4.7. Desviaciones relativas $\Delta w = (w_{exp} - w_{EoS})/w_{EoS}$ en función de la presión de la mezcla binaria (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) con respecto a los valores calculados a partir de (a): AGA8 EoS y b): GERG-2008 EoS, incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) en la velocidad del sonido como línea de puntos e incertidumbre de la EoS como línea a trazos a las temperaturas: Δ 273,16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K. 155

Figura 4.8. Desviaciones relativas $\Delta w = (w_{exp} - w_{EoS})/w_{EoS}$ en función de la presión de la mezcla binaria (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) con respecto a los valores calculados a partir de (a): AGA8 EoS y b): GERG-2008 EoS, incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) en la velocidad del sonido como línea de puntos e incertidumbre de la EoS como línea a trazos a las temperaturas: Δ 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K. 156

Figura 4.9. Desviaciones relativas $\Delta C_p^{pg} = (C_p^{pg,exp} - C_p^{pg,EoS})/C_p^{pg,EoS}$ en función de la temperatura de la mezcla binaria (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) y (c): (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) a partir de los valores calculados con: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) como línea a trazos. 158

Figura 4.10. Desviaciones relativas $\Delta \beta_a = (\beta_{a,exp} - \beta_{a,EoS})/\beta_{a,EoS}$ en función de la temperatura de la mezcla binaria (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) y (c): (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) a partir de los valores calculados con: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) como línea a trazos. 160

Figura 4.11. Desviaciones relativas $\Delta \gamma_a = (\gamma_{a,exp} - \gamma_{a,EoS})/\gamma_{a,EoS}$ en función de la temperatura de la mezcla binaria (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) y

(c): (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) a partir de los valores calculados con: □ AGA8-DC92 EoS. Incertidumbre experimental expandida (k = 2) como línea a trazos. 161

Figura 4.12. Desviaciones relativas $\Delta B = (B_{exp} - B_{ref})/B_{ref}$ en función de la temperatura para las mezclas (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) y (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) de los valores de la bibliografía de Hernández-Gómez et al. [146] con respecto a las deducciones de los potenciales de Δ HCSW y \diamond LJ (12,6), y de RefProp [83] según las derivaciones del potencial \times HCSW y $+$ LJ (12,6). La línea a guiones ilustra la incertidumbre expandida (k = 2) de este trabajo. 163

Figura 4.13. Segundos coeficientes de interacción del virial $B_{12}(T)$ en densidad en función de la temperatura para la mezcla binaria (CH₄ + H₂): línea sólida a partir de los valores experimentales, línea a puntos a partir de la EoS AGA8-DC92, línea a trazos a partir de la EoS GERG-2008, Δ Mueller, Leland y Kobayashi [147]; Mihara, Sagara, Arai y Saito [148]; Hernández-Gómez et al para la mezcla (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) [146]; Hernández-Gómez et al para la mezcla (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) [146]..... 164

Figura 4.14. Medidas de la frecuencia en función del tiempo (en días) realizado para la evaluación de la estabilidad de las mezclas estudiadas. Corresponden al modo acústico (0,3) en $p \sim 7$ MPa y $T = 273.16$ K para la mezcla binaria (0.90 CH₄ + 0.10 H₂). 165

Figura 5.1. Producción total de biogás en la Unión Europea por países en 2016 [151]. 169

Figura 5.2. Producción total de biometano en la Unión Europea por países en 2016 [152]..... 170

Figura 5.3. Velocidad del sonido $w(p,T)$ en función de la presión de la mezcla de biogás sintético cuaternario a las temperaturas: Δ 273 K, \diamond 300 K, \square 325 K. 172

Figura 5.4. Velocidad del sonido $w(p,T)$ en función de la presión de los tres biogases de un proceso real de producción de biometano: (a) Bio-Metano a $T = 325$ K, (b) Biogás lavado a $T = 273$ K, (c) Biogás lavado a $T = 325$ K y (d) Biogás bruto a $T = 300$ K. La línea discontinua representa el ajuste a la ecuación acústica del virial como se describe en la sección de discusión..... 174

Figura 5.5. Las anchuras mitad relativas en exceso $\Delta g/f$ de los modos radiales en función de la presión para la mezcla de biogás sintético y modos \diamond (0,2), \square (0,3), Δ (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6), a temperaturas (a): $T = 273$ K, (b): $T = 300$ K y (c): $T = 325$ K. 181

Figura 5.6. Análisis de residuos $\Delta w = (w_{fitted} - w_{exp})/w_{exp}$ en función de la presión de la velocidad del sonido medida y los valores ajustados por la ecuación (2.57), para la mezcla de biogás sintético a temperaturas $T = 273\text{ K}$ (\times), $T = 300\text{ K}$ (\ast), $T = 325\text{ K}$ (+)..... 182

Figura 5.7. Desviaciones relativas $\Delta w = (w_{GERG-2008} - w_{exp})/w_{exp}$ en función de la presión, incertidumbre expandida ($k = 2$) como línea a puntos e incertidumbre del modelo GERG-2008 como línea a trazos a las temperaturas $T = 273\text{ K}$ (\times), $T = 300\text{ K}$ (\ast), $T = 325\text{ K}$ (+)..... 184

Figura 5.8. Anchuras mitad relativas en exceso ($\Delta g/f$) en función de la presión para los modos: Δ (0,2), $(0, \diamond 3)$, $(\square 0,4)$, \times (0,5), \ast (0,6), para los biogases de la planta de biometanización del vertedero de Valdemingómez (Madrid, España): (a) Biometano a $T = 325\text{ K}$, (b) Biogás lavado a $T = 273\text{ K}$, (c) Biogás lavado a $T = 325\text{ K}$ y (d) Biogás bruto a $T = 300\text{ K}$ 186

Figura 5.9. Análisis de residuos $\Delta w = (w_{fitted} - w_{exp})/w_{exp}$ en función de la presión de las velocidades del sonido medidas y de los valores ajustados por ecuación la (2.57): Biometano a 325 K (\times), Biogás lavado a 273 K (\bullet), Biogás lavado a 325 K (+) y Biogás bruto a 300 K (\ast)..... 187

Figura 5.10. Desviaciones relativas de la velocidad del sonido $\Delta w = (w_{EoS} - w_{exp})/w_{exp}$ en función de la presión para la EoS GERG-2008 (a) y la EoS AGA8 (b), incertidumbre experimental expandida ($k = 2$) como línea a trazos e incertidumbre del modelo como línea a puntos para el biometano a 325 K (\times), el biogás lavado a 273 K (\ast), el biogás lavado a 325 K (O) y el biogás bruto a 300 K (+)..... 188

Figura 6.1. Residuos normalizados del ajuste de los datos a la ecuación (6.35) para los modos acústicos: Δ (0,3), \diamond (0,4) y \square (0,5), a la T_{TPW} en función de la presión... 206

Figura 6.2. Anchuras mitad en exceso relativas $\Delta g/f$ para los modos acústicos: Δ (0,3), \diamond (0,4) y \square (0,5), a la T_{TPW} en función de la presión. 207

Figura 6.3. Comparación de la determinación de k_B a partir de esta tesis con los valores considerados como datos de entrada en el CODATA de 2014 y 2017 ordenados por su incertidumbre. El número a la derecha de cada nombre indica el año de publicación de cada obra: NPL79 [187], INRiM10 [79], UVa/CEM17 [188], NIST17 [189], PTB15 [190], NIM/NIST15 [191], NIM13 [174], NPL10 [36], LNE9 [35], NIM/NIST17 [192], NIM17 [45], PTB17 [193], NIST88 [38], LNE11 [171], INRiM15 [37],

LNE15 [194], NPL13 [173], [175], NPL17 [195] y LNE17 [196]. La línea de puntos representa el valor de k_B del CODATA 2017 para la revisión del SI..... 210

B.3. PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS

Los resultados más relevantes de esta tesis se encuentran publicados en los siguientes artículos:

1. **Speeds of sound for a biogas mixture $\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO}$ from $p = (1-12)$ MPa at $T = (273., 300, \text{ and } 325)$ K measured with a spherical resonator;** Daniel Lozano-Martín, José J. Segovia, M. Carmen Martín, Teresa Fernández-Vicente, D. del Campo; *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 102, pp. 348-356, 2016. DOI: 10.1016/j.jct.2016.07.033.
2. **Updated determination of the molar gas constant R by acoustic measurements in argon at UVA-CEM;** J. J. Segovia, D. Lozano-Martín, M. C. Martín, C. R. Chamorro, M. A. Villamañán, E. Pérez, C. García Izquierdo, D. del Campo; *Metrologia*, vol. 54, pp. 663-673, 2017. DOI: 10.1088/1681-7575/aa7c47.
3. **Speeds of sound for $(\text{CH}_4 + \text{He})$ mixtures from $p = (0.5 \text{ to } 20)$ MPa at $T = (273.16 \text{ to } 375)$ K;** en proceso de publicación.
4. **Speed of sound for three binary $(\text{CH}_4 + \text{H}_2)$ mixtures from $p = (0.5 \text{ up to } 20)$ MPa at $T = (273.16 \text{ to } 375)$ K;** en proceso de publicación.
5. **Accurate experimental (p, ρ, T) data of natural gas mixtures for the assessment of reference equations of state when dealing with hydrogen-enriched natural gas;** Roberto Hernández-Gómez, Dirk Tuma, Daniel Lozano-Martín, César R. Chamorro; *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 21983-21998, 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.027.
6. **Speed of sound in gaseous cis-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(Z)) between 307 K and 420 K;** D. Lozano-Martín, D. Madonna Ripa, R. M. Gavioso; *International Journal of Refrigeration*, vol. 100, pp. 37-47, 2019. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2019.01.021.

Además, algunos resultados de esta tesis también se han presentado en conferencias nacionales e internacionales:

1. **ATPC 2016. The 11th Asian Thermophysical Properties Conference.** Yokohama, Japan. 2/10 - 6/10/2016.
Póster: Speed of sound measurements of methane with water; D. Lozano-Martín, M. C. Martín, C. R. Chamorro, D. del Campo, J. J. Segovia.
2. **ECTP 2017. 21th European Conference on Thermophysical Properties.** Graz, Austria. 3/09 - 08/09/2017.

Póster: Speed of sound measurements of biogas; D. Lozano-Martín, R. Hernández-Gómez, C. R. Chamorro, D. del Campo, J. J. Segovia.

3. **ECTP 2017. 21th European Conference on Thermophysical Properties.** Graz, Austria. 3/09 - 08/09/2017.

Póster: Experimental determination of (p, ρ , T) data for three binary mixtures of nitrogen and hydrogen; R Hernández-Gómez, D Tuma, D Lozano-Martín, M C Martín, C R Chamorro.

4. **ECOS 2018. 31st International Conference on Efficiency, Cost, optimization, Simulation and Environmental Impact of energy Systems.** Guimarães, Portugal. 17/06 - 21/06/2018.

Presentación oral: Characterization of biogas through speed of sound measurements, Daniel Lozano-Martín, Rodrigo Susial, César R. Chamorro, José J. Segovia.

5. **20th Symposium on Thermophysical Properties.** Boulder, Colorado, USA. 24/06 - 29/06/2018.

Póster: Speed of sound measurements of methane with helium; Daniel Lozano-Martín, Ángel Gómez-Hernández, Rodrigo Susial, Eduardo Pérez, César R. Chamorro, José J. Segovia, Dirk Tuma.

6. **20th Symposium on Thermophysical Properties.** Boulder, Colorado, USA. 24/06 - 29/06/2018.

Póster: Determination of the Boltzmann constant by acoustic measurements in argon; José J. Segovia, Daniel Lozano-Martín, M. Carmen Martín, César R. Chamorro, Miguel A. Villamañán, Eduardo Pérez, Carmen García-Izquierdo, Dolores del Campo.

7. **XVI Encuentro Inter-Bienal del Grupo Especializado de Termodinámica.** Santa Cruz (Oleiros, A Coruña), España, 16/09 - 18/09/2018.

Presentación oral: Caracterización termodinámica de mezclas CH₄ + H₂ mediante la velocidad del sonido para su introducción en la red de gas natural; Daniel Lozano-Martín, M. Carmen Martín, Miguel A. Villamañán, José J. Segovia.



Universidad de Valladolid

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ENERGÉTICA Y
FLUIDOMECÁNICA**

PhD THESIS:

**THERMODYNAMIC CHARACTERIZATION BY
SPEED OF SOUND OF BINARY AND
MULTICOMPONENT MIXTURES OF INTEREST
FOR THE GAS INDUSTRY**

Submitted by
DANIEL LOZANO MARTÍN

for the partial fulfillment of a Doctorate in Philosophy by the
University of Valladolid

Directed by:
Dr. JOSE JUAN SEGOVIA PURAS
Dr. CÉSAR R. CHAMORRO CAMAZÓN

Valladolid, July 2019

ABSTRACT

The present thesis aims to provide accurate experimental data in the form of the speed of sound of binary and multicomponent mixtures of great relevance to the natural gas industry by an acoustic resonance technique. These data aim to assess the performance and the uncertainty of the current reference thermodynamic models required for the design and control of the extraction, transport, storage and transmission stages for natural gas-like mixtures, and to provide new data as input of new correlations to improve these models.

This research provides accurate and wide range speed of sound data from a spherical resonator of two binary ($\text{CH}_4 + \text{He}$) mixtures at nominal helium content of 5 % and 10 % at pressures $p = (0.5 \text{ up to } 20) \text{ MPa}$ and temperatures $T = (273.16, 300, 325, 350 \text{ and } 375) \text{ K}$ with an overall expanded ($k = 2$) relative uncertainty of 230 parts in 10^6 ; of three binary ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) mixtures of (5, 10, and 50) % nominal hydrogen content in the domain of pressures $p = (0.5 \text{ up to } 20) \text{ MPa}$ and temperatures $T = (273.16, 300, 325, 350, \text{ and } 375) \text{ K}$ with an overall relative expanded ($k = 2$) uncertainty of 220 parts in 10^6 ; of a synthetic quaternary ($\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO}$) biogas mixture at $p = (1 \text{ to } 12) \text{ MPa}$ and $T = (273, 300 \text{ and } 325) \text{ K}$ with an expanded ($k = 2$) relative uncertainty of 165 parts in 10^6 and of three multicomponent biogases from a bio-methanation landfill plant denoted as *Raw Biogas*, *Washed Biogas*, and *Bio-Methane* at temperatures $T = (273, 300, \text{ and } 325) \text{ K}$ and pressures up to 1.0 MPa with an expanded ($k = 2$) relative uncertainty of 326 parts in 10^6 . In addition, during the realization of this thesis a new special adjustment of universal constants for the redefinition of the International System of Units (SI) was carried out by the Committee on Data for Science and Technology CODATA. We contribute to this project by a new determination of the molar gas constant R by our lab for the redefinition of the *kelvin*. A new gold-plated cavity was designed to reduce up to 39.2 % of the radius uncertainty contribution and finally a value of $R = (8.314449 \pm 0.000056) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ was obtained. The result was taken as input datum in the 2017 CODATA adjustment with a relative standard uncertainty of 6.7 parts in 10^6 .

The results are regressed to the acoustic virial equation and the adiabatic heat capacities γ^{pg} , isochoric heat capacities C_v^{pg} , and isobaric heat capacities C_p^{pg} as perfect gas, second β_a and third γ_a acoustic virial coefficients are obtained. Discussion of the density second virial coefficients $B(T)$ and interaction density virial coefficients $B_{12}(T)$ derived from the speed of sound data by regression to hard-core square well and Lennard-Jones intermolecular potentials are provided. The experimental findings are compared to the reference models for multicomponent natural gas-like mixtures, the AGA8-DC92 and GERG-2008 equations of state, and to the literature data when available.

TABLE OF CONTENTS

Nomenclature	10
1. Introduction	14
1.1. Framework and objectives of the thesis.....	15
1.2. Overview of the determination of speed of sound in gas phase	18
1.3. Structure of the thesis	27
2. Speed of sound measurement	30
2.1. Gas mixtures preparation.....	31
2.2. The acoustic resonator.....	36
Acoustic and microwave fundamentals for spherical cavities.....	36
Microwave fundamentals for spherical cavities	41
The spherical cavity.....	43
The quasi-spherical cavity	45
Pressure and temperature control	47
Acoustic and microwave generation/detection.....	50
2.3. Experimental procedure.....	56
Acoustic resonance measurement.....	56
Microwave resonance measurement.....	58
2.4. Data analysis: the acoustic model for spherical resonators	60
2.5. Dimensional calibration of the acoustic cavity in argon	67
Internal radius of the spherical cavity by acoustic measurements.....	67
Internal radius of the quasi-spherical cavity by microwave measurements	69
2.6. Uncertainty estimation of measurement	73
2.7. Determination of derived properties	76
2.8. Overview of reference models for comparison	80
AGA8-DC92.....	82
GERG-2008.....	84
3. Thermodynamic characterization of binary (CH₄ + He) mixtures by speed of sound	94
3.1. Interest of these mixtures.....	95
3.2. Mixture composition	98
3.3. Results	99
3.4. Uncertainty budget	110

3.5. Discussion.....	111
4. Thermodynamic characterization of binary (CH₄ + H₂) mixtures by speed of sound.....	127
4.1. Interest of these mixtures	128
4.2. Mixture composition.....	130
4.3. Results.....	130
4.4. Uncertainty budget.....	142
4.5. Discussion.....	144
5. Thermodynamic characterization of multicomponent biogases by speed of sound	161
5.1. Interest of these mixtures	162
5.2. Mixture composition.....	164
5.3. Results.....	165
5.4. Uncertainty budget.....	172
5.5. Discussion.....	175
Synthetic quaternary biogas.....	175
Multicomponent biogases from a bio-methanation process	179
Comparison with natural gas literature data	183
6. Determination of the molar gas constant <i>R</i> at UVa-CEM.....	186
6.1. The need for the accurate determination of <i>R</i>	187
6.2. Gas sample of argon	190
6.3. Acoustic determination	192
6.4. Result and uncertainty of <i>R</i> . Comparison with other determinations	197
7. Conclusions	205
References.....	212
Technical Drawings	225
A.1. New quai-spherical cavity	226
A.2. Acoustic transducers.....	229
Appendix.....	231
B.1. List of tables	232
B.2. List of figures.....	236
B.3. Publications related with the thesis.....	244

NOMENCLATURE

Symbols

a	Inner radius of the Cavity, m
b	Outer radius of the Cavity, m
B	Second virial coefficient, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
C	Third virial coefficient, $\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$
C_p	Isobaric heat capacity, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_{p,w}$	Isobaric heat capacity of the wall material, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
C_V	Isochoric heat capacity, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
E	Young's modulus, Pa
f	Resonance frequency, Hz
g	Resonance halfwidth, Hz Gravitational acceleration, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
h	Accommodation coefficient ($h = 1$ for mixtures of polyatomic gases)
h_p	Planck Constant, J·s
k	Coverage factor
k_B	Boltzmann Constant, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
m	Mass, kg
L	Duct length, m
M	Molar Mass, kg/mol
N	Number of components of a mixture
P	Pressure, MPa
r	Correlation coefficient
r_0	Duct radius, m
r_{tr}	Radius of the transducer, m
R	Molar gas constant, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
s	Standard deviation
T	Temperature, K
u	Standard uncertainty
U	Expanded uncertainty
V	Volume, m^3
V_h	Volume of the holes drilled in the transducer backplate, m^3
w	Speed of sound, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

w_w	Speed of sound in the wall material, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Z	Compressibility factor

Greek symbols

α	Reduced Helmholtz free energy Linear expansion coefficient, K^{-1}
β_a	2 nd acoustic virial coefficient, $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
Δ	Frequency perturbation, Hz
γ	Adiabatic coefficient
γ_a	3 rd acoustic virial coefficient, $\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$
γ_{eff}	Effective adiabatic coefficient
δ	Reduced density
η	Shear viscosity, $\text{Pa}\cdot\text{s}$
κ	Thermal conductivity, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
κ_w	Thermal conductivity of the wall material, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
κ_T	Isothermal compressibility, Pa^{-1}
ν	Degrees of freedom
ν_i	Molecular vibrational frequency, Hz
ρ	Density, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ_n	Molar density, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ_w	Density of the wall material, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
σ	Poisson's ratio
τ	Reduced temperature
τ_{vib}	Vibrational relaxation constant, s

Subscripts

0	Reference state
0n	Acoustic radial mode index
1	Component 1 of a binary mixture
2	Component 2 of a binary mixture
c	Critical parameter
exp	Experimental data
EoS	Calculated from an equation of state
n	Number of independent repeated observations

N	Total number of input quantities
r	relative

Superscripts

0, <i>pg</i>	Ideal gas behavior
r	Residual behavior

Abbreviations

AAD	Average absolute deviation
AGA	American Gas Association
AGT	Acoustic Gas Thermometry
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung - Federal Institute for Materials Research and Testing
Bias	Average deviation
CCS	Carbon Capture and Storage
CEM	Centro Español de Metrología - National Metrology Institute
CGPM	General Conference on Weights and Measures
CIPM	International Committee for Weights and Measures
CODATA	Committee on Data for Science and Technology
DBT	Doppler Broadening Thermometry
DCGT	Dielectric-Constant Gas Thermometry
ENAC	Spanish Institution of Accreditation (<i>Entidad Nacional de Acreditación</i>)
EoS	Equation of state
GERG	European Gas Research Group (<i>Groupe Européen de Recherches Gazières</i>)
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
INRiM	Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica - National Metrology Institute
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JNT	Johnson Noise Thermometry
KRISS	Korean Research Institute of Standards and Science
MaxD	Maximum relative deviation
NIM	National Institute of Metrology
NIST	National Institute of Standard and Technology
NPL	National Physics Laboratory
LNE	Laboratoire National de Métrologie et d'Essais - National Metrology Institute
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt - National Metrology Institute

SPRT	Standard platinum resistance thermometer
RMS	Root mean square
UVa	University of Valladolid

Chemical symbols

Ar	Argon
CH ₄	Methane
C ₂ H ₆	Ethane
C ₃ H ₈	Propane
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	Butane
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	Isobutane
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	Pentane
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	Isopentane
C ₆ H ₁₄	Hexane
C ₇ H ₁₆	Heptane
C ₈ H ₁₈	Octane
C ₉ H ₂₀	Nonane
C ₁₀ H ₂₂	Decane
CO	Carbon monoxide
CO ₂	Carbon dioxide
H ₂	Hydrogen
H ₂ O	Water
He	Helium
N ₂	Nitrogen
O ₂	Oxygen
H ₂ S	Hydrogen sulfide

CHAPTER 1

Introduction

1.1. Framework and objectives of the thesis.....	15
1.2. Overview of the determination of the speed of sound in gas phase.....	18
1.3. Structure of the thesis	27

1.1. FRAMEWORK AND OBJECTIVES OF THE THESIS

Today, the gas industry is facing a series of challenges, such as the rising global energy demand, the highly volatile prices at the market and the increasingly stringent environmental regulations. To overcome these issues, it is mandatory to: reduce costs in order to remain competitive by means of optimizing all the stages related to the gas extraction, purification, transport, storage, and consumption; seek for new energy sources especially of renewable origin to fulfill the energy strategic roadmaps, and improve the environmental footprint to meet the national standards concerning the water and energy expenditure and air pollution emissions. In the European Union, all the directives about these key points affecting the gas industry, are collected in the named European Horizons [1]. At this framework, thermodynamic models capable of predict the thermophysical properties of natural gas-like mixtures accurately and in a wide range are essential, on one hand, to maximize the efficiency of gas industry process and, on the other hand, to integrate environmentally sustainable and less carbon dioxide dependent energy gases which replace the conventional natural gas, in the short-medium term. This thesis aims to contribute to the development and validation of the current standard equations of state (EoS) widely used in the commercial process simulators and network planning tools by the gas industry, the American Gas Association AGA8-DC92 EoS [2], [3] and the Groupe Européen de Recherches Gazières GERG-2008 EoS [4], [5], by means of reliable experimental measurements of one of the most relevant thermodynamic property for the accurate thermophysical characterization of gas mixtures, the speed of sound.

We focus our effort in the thermodynamics study of three gas systems of great relevance for the gas industry. The first of them are the methane + helium mixtures. The helium consumption is predicted to overcome the production in the next years, following the huge demand by the medical centers to cooling the superconducting magnets that operate the magnetic resonance machines, and that it adds to the consumption of common applications of helium such as lifting and purging gas [6]. As the only source of helium are the natural gas reservoirs, the research on the improvement of the thermodynamic models, and hence, the experimental measurement of the thermophysical properties of these mixtures, used for the design of the extraction and separation operations of helium from the natural gas, is a good investment. The second of them are the methane + hydrogen mixtures. Conversion of electrical energy to hydrogen fuel by electrolyzer units and its injection in the current natural gas network for storing and distribution is a promising way of transition to a low-carbon energy system, and it is known as Power to Gas. There are different scenarios in which this concept is implemented with distinct efficiencies: hydrogen enrichment of natural gas for heating or electricity generation with lower CO₂ emissions, hydrogen blending into transportation fuels such as gasoline and diesel, hydrogen storage for use in gas turbines or combined cycle plants, underground hydrogen

storage for a long term need, hydrogen for fuel cell vehicles, or renewable natural gas production (methanation) from CO₂ obtained by carbon capture processes [7]. In any case, the thermodynamic study of this mixtures is crucial for the development of technical regulations, conformity assessment procedures and metrology of the Power to Gas technology. The last of them are the biogas mixtures. The introduction of this renewable energy gas into the natural gas infrastructure is already a fact, allowing to diminish the external energetic dependence, especially for the case of the European Union countries which must import up to 70 % of the natural gas consumed in their territory [8]. However, the variety of sources of the organic substrate to be gasified to obtain biogas, as well as its heterogeneity, results in gas mixtures of numerous components and impurities that require of precise characterization of their thermodynamic behavior to solve any possible technical issue that may arise during its implementation in broad operating conditions.

Apart from the interest of the speed of sound in a fluid as input data for the correlation of the interaction parameters or for the assessment of the accuracy and uncertainty of the thermodynamic models, this property plays also a key role in the following situations:

- The design of the pipelines to prevent the propagation of a fracture along the gas duct caused by a decompression [9]. As a pressure wave travels at the speed of sound, the pipelines must be designed in such a way that the speed of sound increases in the next fluid section of the transmission duct after a sensitive element causing a pipe fracture, thus preventing the propagation of the breakage. Also, the speed of sound is crucial to analysis the variations in pressures generated by changes in the operational status (surges), as pump start-ups, variations in demand, valve opening/closing, etc, that may cause deformations, ruptures, over stressing collapses and failures of pipelines and pumps, and which must be avoided using stronger pipes, bypasses, changing the valve movements, increasing the inertia of the pumps or installing surge vessels and pressure relief valves.
- The utilization of mass flow measurement devices as the sonic nozzles, also known as critical flow venturi nozzles [10]. These devices consist of a smooth rounded inlet section converging to a throat (minimum cross-section area A_t) and diverging along an exit cone. The flowrate dm/dt rises from the inlet up to its maximum at the throat, where it equals the magnitude of the speed of sound in that gas. In this way the outlet flowrate is independent of the outlet conditions and it is only a function of the inlet pressure p_{in} and temperature T_{in} according to the expression:

$$\frac{dm}{dt} = C_d C^* A_t \frac{p_{in}}{\sqrt{RT_{in}}} \approx \frac{p_{in}}{\sqrt{T_{in}}} \text{ where } C_d \text{ is the discharge coefficient and } C^* \text{ is the}$$

critical flow factor. Sonic nozzles are used as part of primary standards for calibrating other flow measurements apparatus, and for applications where steady inlet flow or a flow limit is required since a fixed upstream pressure and temperature fix the downstream mass and volumetric flows.

- Water and high-hydrocarbon removal from a raw natural gas flows by supersonic separators [11]. Supersonic separators are compact tubular devices like turbo-expanders, combining several stages: the swirling of the gas through a static blades arrangement, the cooling of the gas through expansion in a Laval nozzle where it accelerates up to supersonic speeds undergoing a deep pressure droop which leads to condensation of the target components, a cyclone gas/liquid separation of the droplets of the condensates produced before and a recompression through a diffuser. These instruments have some advantages over conventional processing natural gas techniques as glycol absorption or Joule-Thomson expansion: can achieve water and hydrocarbon removal simultaneously, remove more hydrocarbon than Joule-Thomson valves, are compacts, easy to install, and have low maintenance costs. On the other side, they need of high compression horsepower, as well as further functional test.

Furthermore, during this thesis a new correlation of the Boltzmann constant was projected at 2016 by the Committee on Data for Science and Technology (CODATA) in the framework of the redefinition of the Système International d'unités (SI) only based on fundamental physical constants. As one of the most promising methods for its determination with low uncertainty is the acoustic resonance, we decide to contribute to this task by a new determination of the Boltzmann constant to improve our previous measurement using a new cavity design, similar to that developed by the leading national institutes of metrology.

Thus, the specific objectives of this thesis are listed as follows:

- Calibration and verification of the experimental setup, including the pressure and temperature sensors, and the internal radius of the resonance cavity by acoustic and microwave measures in argon.
- Elaboration of the spreadsheets required for the data treatment and uncertainty analysis of the acoustic measures following the state of the art literature.
- Knowledge of the speed of sound, heat capacities and acoustic virial coefficients of binary ($\text{CH}_4 + \text{He}$), ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) and biogas multicomponent mixtures at different compositions and at the pressure range from (0.1 to 20) MPa and temperature range (273.16 to 375) K using an acoustic spherical resonator.
- Validation of the equations of state used in the gas industry AGA8-DC92 and GERG-2008 by means of a comparative analysis of the relative deviations with respect to the

experimental results, to study their predictive capabilities when describing the thermodynamic behavior of the mixtures.

- Study of the density virial coefficients deduced from the acoustic virial coefficients and heat capacities derived from the speed of sound measurements and comparison with literature data and models.
- Design of a new quasi-spherical gold coated cavity for the redetermination of the molar gas constant with acoustic and microwave measures in argon, within the Boltzmann project for updating the definition of the kelvin.
- Contribution to the expansion of the thermodynamic database with new accurate data required for the development of models and technical processes.

1.2. OVERVIEW OF THE DETERMINATION OF SPEED OF SOUND IN GAS PHASE

The technique for acoustic measurement (intensive thermodynamic property) in a gas sample varies according to the property you are interested in studying, the range of densities you are going to cover, the dispersion and attenuation presented by your fluid and the uncertainty range you are required to achieve. The state of art for the speed of sound determination is divided into three methods [12]:

- **Resonators**, or variable-frequency fixed-cavity steady-state techniques.
- **Interferometers**, or variable path-length fixed-frequency steady-state techniques.
- **Time of flight methods**, or transient techniques.

Resonance and interferometric techniques require an efficient reflection of the sound wave at the boundary between the fluid and the wall of the shell, i.e., a high mismatch of the acoustic impedances of the medium with respect to the wall. This is the case for a gas inside a metal shell. And for this reason, time of flights methods are preferred for liquids. However, remark that one source of dispersion and absorption relevant in resonators and interferometers that must be avoided by operating either at high frequencies or at pressures up to 70 % of the saturation pressure of the gas is the precondensation [13]. This effect is due to the mass transfer between the gas and the solid surface of the wall coated by a film of adsorbed vapor, produced by the evaporation and condensation of the gas through the temperature and pressure variation of the acoustic cycle.

Resonators

Resonance methods are the preferred for the most accurate determination of the speed of sound at low to moderate densities, because the boundary corrections are lower, and the operating frequencies are minor, which minimize the dispersion phenomena, especially for the spherical geometry with typical quality factors (ratio between the resonance frequency and the halfwidth of the resonance line) between 1500 and 15000, one order of magnitude higher than those of the cylindrical shape resonators; whereas cylindrical cavities are suitable for simple to fabricate and less costly shells, although with lower quality factors due to the minor surface-to-volume ratio and the presence of the viscous boundary layer, nonexistent for purely radial non-degenerate modes in spherical cavities [14]. Relative speed of sound uncertainties by resonance methods of 10^{-4} are achievable at densities up to $10^4 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ and better uncertainties of 10^{-5} are obtained for densities between $(50 \text{ to } 5\cdot 10^3) \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Additionally, for very low densities, below $50 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ for most of the gases, the broadening of the resonance halfwidth mainly because of the vibrational molecular relaxation is so high that resonators with annular geometry, which operates at very low frequencies, are recommended to overcome the drawback of the dispersion and absorption of the acoustic signal. Annular resonators are also of interest for speed of sound determination near the critical point where high absorption is also present, because in addition to operating at low frequencies they have small vertical height as well. After cavity fabrication and before welding of both hemispheres, the final dimensions are tested using a coordinate measuring machine. To know the speed of sound a dimensional characterization of the resonator is required in terms of pressure and temperature, this task is accomplished either by dilatometry with mercury, acoustic measures in a gas of well-known equation of state or microwave resonance.

Well-designed resonators have smooth inner surfaces with a small surface to volume ratio for maintaining the boundary corrections to frequency small, the wall of the cavity must be stiff and thick to reduce the perturbation by the coupling of the shell and the fluid motion during the acoustic wave, the transducers must have a small effective area and mechanical compliance similar to that of the wall, and ducts for inlet and outlet (if it is required) of the gas must also have small cross-section with a length and termination chosen to get high acoustic impedance and low flow impedance.

Current development of spherical acoustic resonators for the thermodynamic characterization of gases is based mainly on the works by Moldover et al [15], [16], [17]. Also, Mehl et al [18], Moldover et al [19], Ripple et al [20], and Ewing et al [21] demonstrated the good performance of spherical resonators as primary thermometers and these findings were applied to other goals, such as the determination of the composition of binary mixtures by Brooks et al [22] and

Trusler et al more recently [23], as well as the determination of thermophysical properties of pure fluids and mixtures. Spherical resonators have been made of brass [24], aluminum [25], [26], [27], [28], [29], stainless steel [30], [31], [24], [32], [33], [34], or copper [35], [36], [37] depending on the temperature and pressure range of operation, gas compatibility, and radius calibration by acoustic or microwave resonance. Three examples are shown in figure 1.1: a stainless-steel 316L bolted resonator with nominal internal radius of 89 mm and wall thickness about 19 mm [38], an aluminum alloy welded resonator with nominal internal radius of 40 mm and wall thickness of 10 mm [27], and a copper bolted resonator with internal radius of 50 mm and wall thickness of about 10 mm [35]. Stainless steel is more appropriate for high pressure ($p > 10$ MPa) and high temperature measures with resonators used as the pressure vessel because the shell-fluid motion coupling is inferior, aluminum alloys are for good performing resonators operating at lower pressures with pressure compensated cavities, and copper shells are the preferred when internal radius calibration is performed by microwave resonance and a low thermal gradient between hemispheres is mandatory.

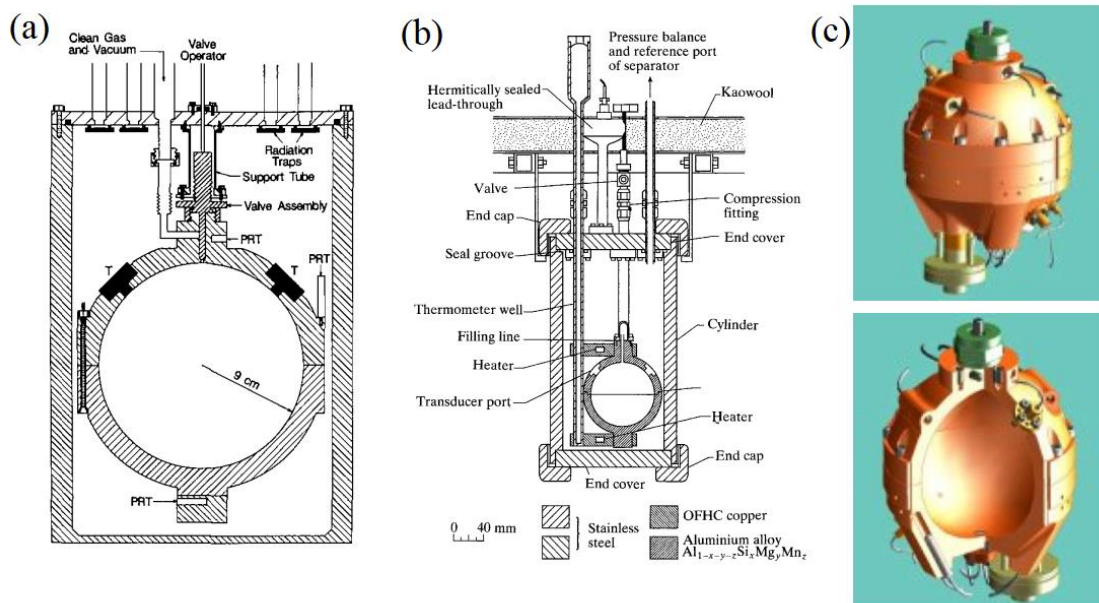


Figure 1.1. Schematic diagram of: (a) stainless-steel spherical resonator [38]; (b) aluminum alloy spherical resonator [27]; (c) copper spherical resonator [35].

Cylindrical acoustic resonators are lower resonance quality factor cavities, from which the speed of sound is determined from the lower order acoustic longitudinal, radial, azimuthal or a mixture of these modes, with transducers located in the end plates. Longitudinal modes are efficiently couple in any transducer position at the end plate, while transducers in the center of

the plate do not excite azimuthal modes but all the radial and longitudinal ones. The acoustic modes in cylindrical resonators can be non-degenerate or two-fold degenerate [39]. Three examples are shown in figure 1.2: a cylindrical cavity of inner length 67 mm and radius of 10 mm used by Younglove et al and operating at frequencies between (40 to 70) kHz [40], a cylindrical cavity of inner length 140 mm and radius of 32.5 mm used by Gillis et al and operating at frequencies between (1 to 8) kHz [41], [42], and a stainless steel cylindrical cavity of inner length of 80.7 mm and a radius of 40 mm used by Liu et al with piezoelectric transducers [43]. As well as the spherical geometry, cylindrical cavities have also been designed for metrological purposes by Zhang et al [44], [45]. Some extreme instruments were that of Carey et al [46] used to determine transport coefficients with small cylindrical cavities of internal radius between (2.5 to 6.3) mm, covering temperatures up to 1000 K and pressures up to 50 MPa; and that of Zuckerwar et al [47] for the sound absorption in air with a 17 m cylindrical cavity operating at low frequency-to-pressure ratios ($p < 10$ MPa, $T = (293 \text{ to } 394)$ K, and $f = (10 \text{ to } 2500)$ Hz).

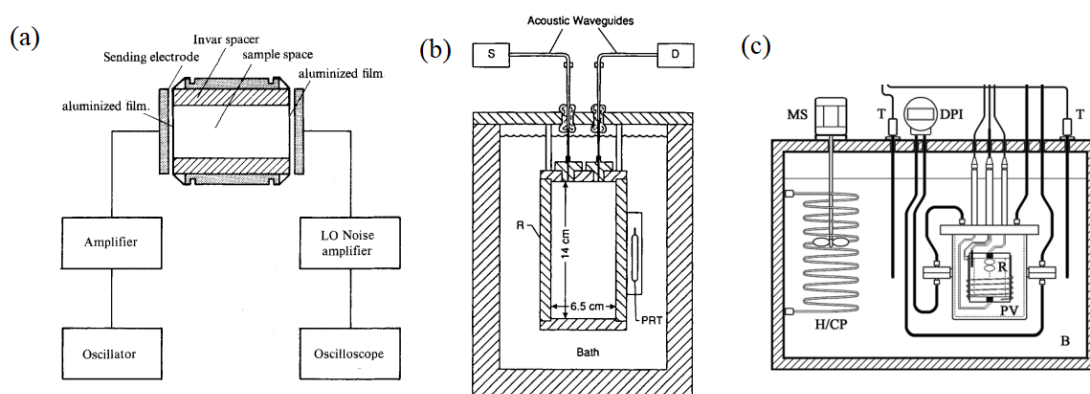


Figure 1.2. Schematic diagram of: (a) cylindrical resonator of Younglove et al [40]; (b) cylindrical resonator of Gillis et al [41], [42]; (c) cylindrical resonator of Liu et al [43].

Furthermore, alternative geometries emerged to solve some of the limitations of the classical spherical and cylindrical cavities. One of these constraints is related to the transducer position, which for the spherical resonators is in the walls of the cavity where the acoustic pressure is close to zero. For those cases of low signal to noise ratio, either at high pressure, because of the low sensibility of the transducer, or at low pressure, due to the vibrational molecular relaxation phenomena, positioning a duct coupled to a transducer in the center of the cavity where the acoustic pressure for radial modes is maximum would solve this problem. An additional benefit is that excitations of non-radial modes would be inefficient because its acoustic pressure at the center of the cavity is minimum. Unfortunately, the arisen perturbation from the tube is too high and complicated to model that this configuration is not practical [48]. Another possibility is a hemispherical cavity, where the transducer is located by a waveguide to the

center of a flat plate attached to the equator of the hemisphere, as that developed by Angerstein [49] and depicted in figure 1.3a. Successful results were obtained with this setup, including into the analysis the shear viscous boundary layer correction but omitting the shell-fluid motion coupling perturbation for which there is no theory.

As stated above, for measures of the speed of sound in vibrational relaxing gases and near the critical point, annular acoustic resonators achieve good results. The key point is that a very low operating frequency is required, but this means impractical large radius for spherical resonators and difficult to thermally stabilize or either long and thin or short and thick cylindrical resonators, both featuring poor surface to volume ratio (low quality factor) and unresolved (overlapping) modes. A possibility to overcome these problems is a circular or square section toroid, since increasing the ratio between the inner to outer radius of the annular resonator larger is the pathlength of the azimuthal modes (lower frequency) and shorter is the pathlength of the radial modes (higher frequency), avoiding the overlapping of key resonances lines and getting resolved modes. Garland et al [50] and Jarvis et al [51] have used this kind of apparatus for near critical point measurements, and Buxton has study this resonators for speed of sound determination in vibrational relaxing gases [52], developing the cavity depicted in figure 1.3b.

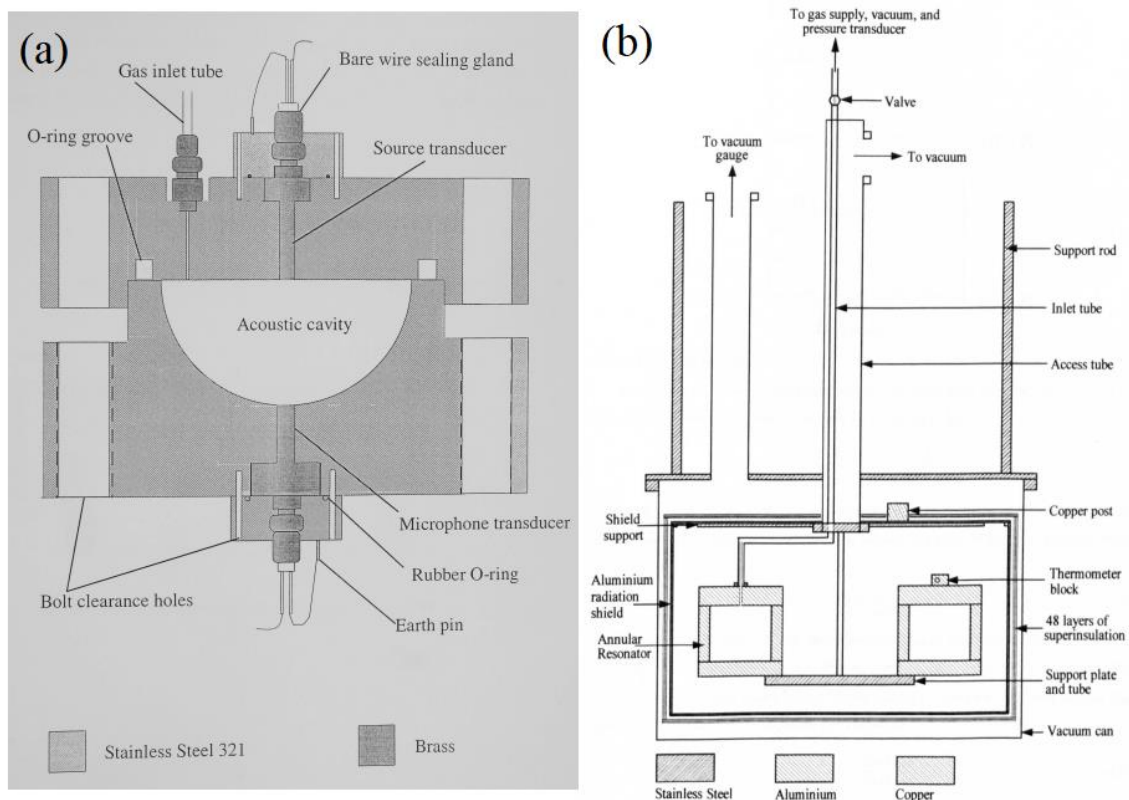


Figure 1.3. Schematic diagram of: (a) hemispherical acoustic resonator [49]; (b) annular acoustic resonator [52].

Interferometers

Interferometric methods are less sensitive to the precondensation phenomena are more adequate for the study of the speed of sound near the saturation curve or across the phase boundary, both operating at high and low frequencies with a double or single transducer configuration and an appropriate ratio of the transducer diameter to the acoustic cell diameter to minimize diffraction and guided mode corrections. Cylindrical interferometers with double transducer operating at high frequencies of about 500 kHz are suitable for speed of sound determination with relative uncertainties of 10^{-5} at these conditions and in liquids [53].

By using interferometers, the speed of sound is determined directly, but they require of a complex mechanical sealed system to accurately move the reflector. Four examples are given in figure 1.4: a double-transducer cylindrical cavity used by Ewing et al operating at frequencies higher than 10 kHz and pathlengths about 100 mm [54], a single-transducer (0.3 to 7) MHz stainless steel interferometer with pathlengths of 75 mm used by Henderson et al [55], a single-transducer 5.6 kHz brass interferometer with pathlengths of 150 mm utilized by Quinn et al [56], and a double-transducer 500 kHz interferometer with pathlengths between (50 to 100) mm used by Gammon et al [57].

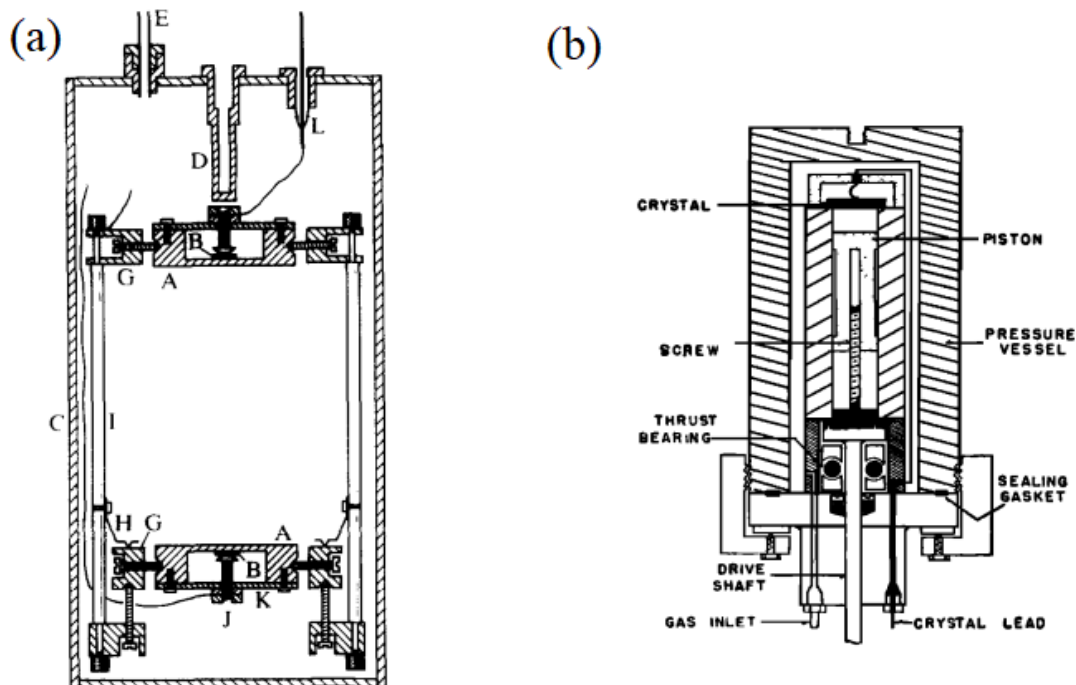


Figure 1.4a. Schematic diagram of: (a) cylindrical interferometer used by Ewing et al [54]; (b) stainless steel interferometer of Henderson et al [55].

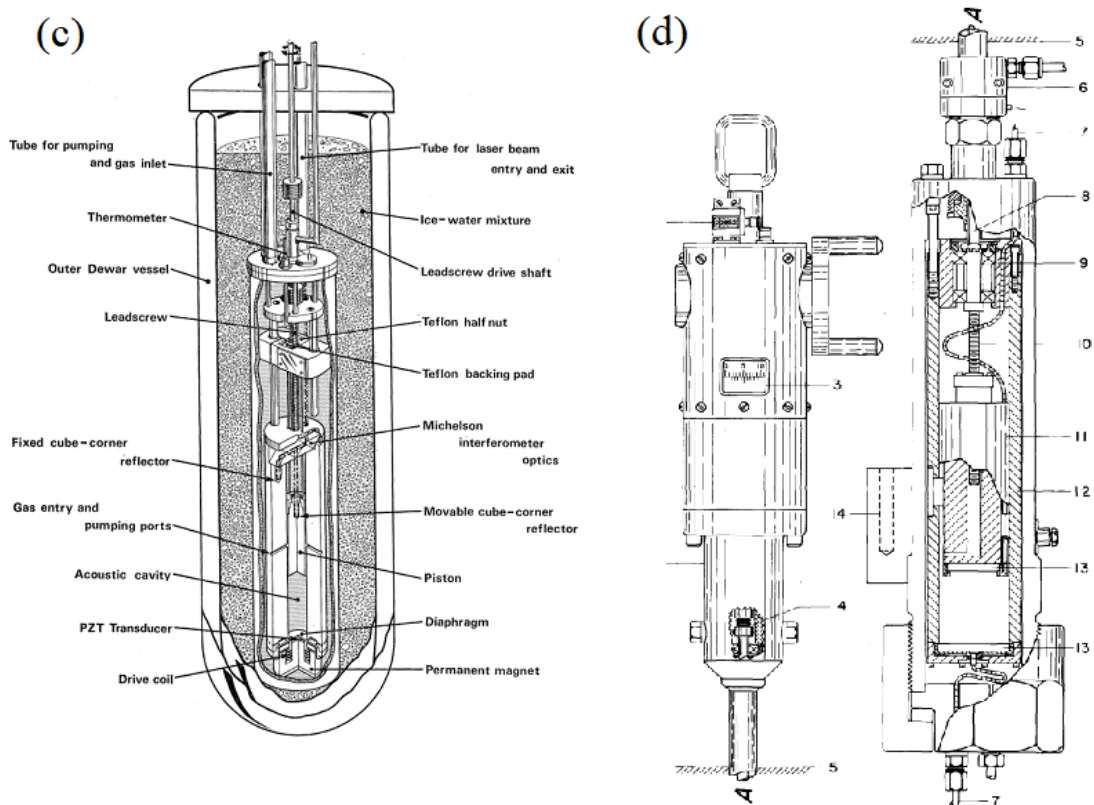


Figure 1.4b. Schematic diagram of: (c) brass interferometer of Quinn et al [56]; (d) cylindrical interferometer used by Gammon et al [57].

Time of flight methods

Time of flight techniques of high frequency offer more reliable results over the other methods at high densities, above $10^4 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ for most of the gases, since the effect of coupling of fluid oscillations within the cavity to oscillations of the resonance shell become too large to be accurately corrected, incurring into high dispersion and absorption of the speed of sound when the acoustic modes are close to the mechanical resonance modes of the shell with the same symmetry. The dimensional calibration of the pathlength of time of flight of the pulse-echo apparatus is performed by acoustic measures in a gas of well-known equation of state. Time of flight methods in the MHz range are more appropriate for the speed of sound measurements at these high densities with relative uncertainties of 10^{-4} [58]. Although this technique is more frequently used to determine the speed of sound in liquids, it has been successfully applied to dense gases, especially for absorption measurements at high frequencies where diffraction corrections by beam spreading are relatively small. The beam spreading arises from the phase advance of the sound wave relative to a plane wave across the same path. Normally the gas or liquid is contained within a rigid cylindrical cavity and the multiple reflections between two

transducers or one transducer and two reflectors at different pathlengths are the two preferential arrangements. Some examples are illustrated in figure 1.5: a double-transducer quartz pulse-echo apparatus with pathlength of 25.4 mm and pulse excitation of $0.1 \mu\text{s}$ used by Greenspan et al [59], Younglove et al [60], and Straty et al [61], and a single-transducer ultrasonic cell utilize by Kortbeck et al [62], [63]. Depending on the measurement procedure (constructive or destructive interference of consecutive pulses), both setups minimize the pulse shape distortion providing mechanization of reflectors is made to avoid undesirable echoes.

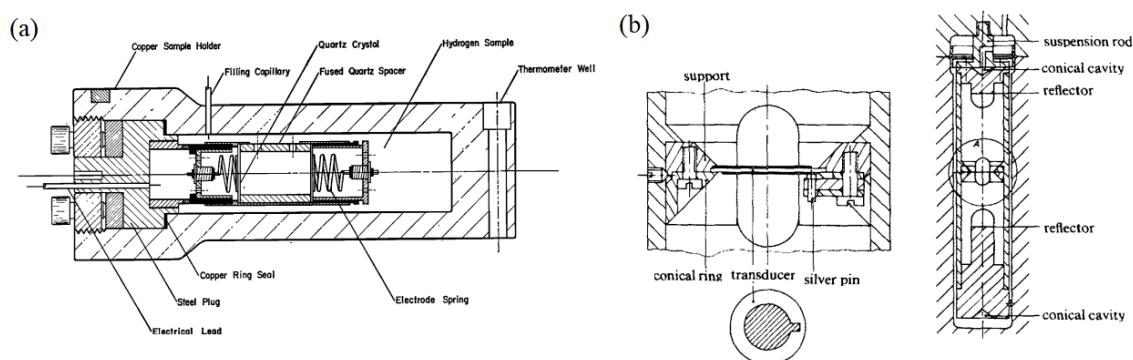


Figure 1.5. Schematic diagram of different time of flight setups: (a) pulse-echo apparatus used by Greenspan et al [59], Younglove et al [60], and Straty et al [61]; (b) ultrasonic cell of Kortbeck et al [62], [63].

Transport properties from acoustic measurements

Resonators with a proven acoustic model are used to measure transport properties from the different frequency, acoustic mode, and density dependence of the contributions to the halfwidth of the resonance line [64]. The viscosity and the thermal conductivity are obtained from the thermal and viscous penetration lengths of the boundary layer affecting the measured halfwidth, after subtraction of the other effects that contribute to this value, such as the transducers, filling gas ducts, vibrational relaxation (only in CO_2 and CH_4). These contributions are on the order of the $(\text{volume of the boundary layer})/(\text{volume of the cavity})$.

Cylindrical cavities are the preferred methods to accomplish this task as the thermal and viscous mechanisms can be separated by measuring different acoustic modes. Specially designed resonators for the accurate transport properties measurement are: dumbbell-shaped double Helmholtz resonators for the determination of the shear viscosity by an acoustic technique developed by Greenspan and Gillis et al [65], [66]; and honeycomb-shaped array of hexagonal ducts resonators used to measure the Prandtl number from the ratio of odd to even order longitudinal acoustic modes by Moldover et al [64]. From the Prandtl number, the viscosity, the density and the heat capacity of the gas, the thermal conductivity is deduced.

The dumbbell-shaped double Helmholtz resonator or Greenspan acoustic viscometer is a low-frequency and low-quality factor resonator in which the gas oscillates between two chambers connected by a duct. The low frequency leads to high values of the viscous penetration length in the duct which are used to measure the viscosity, reducing the requirement of a fine surface roughness of the internal area of the cavity; while the low-quality factor reduces the difficulty to calculate the other contributions to the halfwidth due to motion of the shell, vibrational relaxation, and transducer and duct perturbation, and also reduces the requirement of high temperature stability. For example, the Greenspan viscometer illustrated in figure 1.6a was tested in the pressure range (0.2 to 3.2) MPa, with quality factors between (20 to 200), and with a contribution of the thermal conductivity of the gas lower than 10 %, in Ar, He, CH₄, N₂, and Xe, featuring relative root mean square deviations of the viscosity according to the literature better than 0.5 %.

The honeycomb shaped resonator has an array of hexagonal ducts across its cross-section and at the middle of a cylindrical cavity, with a surface area five times larger than that of the cylinder, thus most of the sound attenuation of the longitudinal modes happens within the honeycomb. On a first approximation, the odd longitudinal modes are only damped by viscous boundary layer within the ducts, while the even modes are only damped by the thermal boundary layer within the ducts. The ratio of the quality factors is independent of the volume of the resonator and of the area of the honeycomb, leading to an expression of the Prandtl number related to the halfwidths. For example, the honeycomb-shaped resonator of figure 1.6b was used at pressures from (0.2 to 1.2) MPa, with quality factors of (50 to 300) in Xe, Ar, and SF₆, with estimated standard uncertainty of the Prandtl number on the order of 2% after calibration.

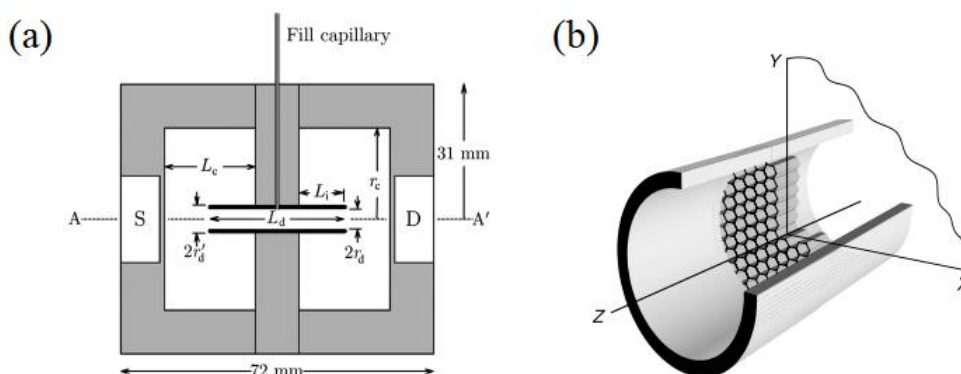


Figure 1.6. Schematic diagrams of different acoustic resonators for the measurement of transport properties: (a) dumbbell-shaped Greenspan acoustic viscometer [67], [68]; (b) honeycomb-shaped cylindrical acoustic resonator for the Prandtl number determination [64].

1.3. STRUCTURE OF THE THESIS

The general outline of this thesis is as follows:

Chapter 1 introduces this thesis showing the motivations for the realization of this work in the context of the future technical demands of the gas industry, showing how the knowledge of relevant thermophysical data as the speed of sound for gas mixtures is essential for the development of the gas industry. The specific objectives of this research related to the speed of sound are listed, together with an overview of the techniques to measure this property developed until the current day.

Chapter 2 describes all the aspects required to explain the results obtained: the gas mixtures preparation procedure, the equipment and experimental apparatus for the experimental determination at each temperature and pressure, focusing on the differences between the cavity used for the binary and multicomponent mixtures and the new resonance cavity designed for the molar gas constant R project, the measurement procedure and treatment of the raw data to get the speed of sound, the calibration of the setup by acoustic and microwave measurements, the uncertainty budget analysis, the equations and models concerning the derivation of perfect-gas heat capacities and acoustic and volumetric virial coefficients from speed of sound, and a description of the basis of the two reference equations of state for comparison of the data from this thesis: the American Gas Association AGA8-DC92 EoS and the Groupe Européen de Recherches Gazières GERG-2008 EoS.

Chapter 3, 4, and 5 present the experimental speed of sound $w(p,T)$ results and calculus for the gas mixtures ($\text{CH}_4 + \text{He}$), ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$), quaternary synthetic biogas and multicomponent biogases from a bio-methanation plant. Also, the comparison of the findings with respect to the reference models AGA8-DC92 and GERG-2008 and to the literature data when available is shown and discussed, with a description for the derived heat capacities as perfect-gas, acoustic virial coefficients and volumetric virial coefficients.

Chapter 6 presents the results of the update molar gas constant R determination performed in our lab for fulfillment with the request from the General Conference on Weights and Measures (CGPM) and International Committee for Weights and Measures (CIPM) to the Committee on Data for Science and Technology (CODATA) for the redefinition of the temperature unit, the *kelvin*, through this universal constant. Special care is taken to describe how a lower uncertainty value is achieved in this last measurement and comparison with the determination from other metrology laboratories is made.

And finally, **Chapter 7** lists the main contributions extracted from this thesis to the thermodynamic community in the conclusions section.

CHAPTER 2

Speed of sound measurement

2.1. Gas mixture preparation.....	31
2.2. The acoustic resonator	36
2.3. Experimental procedure.....	56
2.4. Data analysis: the acoustic model for spherical resonators.....	60
2.5. Dimensional calibration of the acoustic cavity in argon.....	67
2.6. Uncertainty estimation.....	73
2.7. Determination of derived properties	76
2.8. Overview of reference models for comparison.....	80

2.1. GAS MIXTURE PREPARATION

The work done in this thesis require the preparation of two binary ($\text{CH}_4 + \text{He}$) mixtures with nominal composition of (5 and 10) mol-%, and three binary ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) mixtures of nominal composition (5, 10, and 50) mol-% carried out by The Federal Institute for Material Research and Testing (Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung, BAM) and one synthetic quaternary biogas mixture of nominal composition ($0.50 \text{ CH}_4 + 0.35 \text{ CO}_2 + 0.10 \text{ N}_2 + 0.05 \text{ CO}$) prepared by The Spanish Center of Metrology (Centro Español de Metrología, CEM). All the gas sample were prepared by the gravimetric method following the standard procedure described in ISO 6142-1 [69] and validated by direct comparison with available traceable standard mixtures with the multi-point calibration procedure [70] or the single-point exact-match calibration method [71].

The gravimetric method for non-reacting gases is divided in five main steps:

- Fitting of target composition, uncertainty limits and pressure of the final mixture, assuring the chemical stability of the final mixture.
- Selection of the preparation method, avoiding intermediate mixtures that can cause a fire or explosion, the use of compressors that contaminate the sample and unexpected condensation that modified the composition.
- Calculation of the mass and uncertainty, according to the balance precision and the purity specified for the pure components, considering that the smaller the amount of substance the greater the uncertainty. The target mass value m_i of each component i are calculated from:

$$m_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^N x_j M_j} m_f \quad (2.1)$$

where x_i and x_j are the molar fractions, and M_i and M_j are the molar mass of components i and j , respectively; N is the number of components and m_f is the mass of the final mixture.

- Determination of the filling sequence, once the pressures of the intermediate steps of filling have been estimated by the proper equations of state. The procedure can be directly, in which the mass of each component id added sequentially to the evacuated cylinder and controlled at each filling step by weighing; by transference, in which small cylinders up to 75 mL are prepared separately with a high resolution balance and, after increasing pressure by heating, added to the evacuated cylinder; or by multi-dilution, in which premixture are previously prepared and added to other amounts of

gas by the direct method. The smallest mass that can be measured with acceptable uncertainty is about 2 g, in all the cases.

- Calculation of the mixture composition: once the gas sample is stabilized, the molar fractions of each component in the final mixture are calculated from:

$$x_i = \frac{\sum_{A=1}^P \left(\frac{x_{i,A} m_A}{\sum_{i=1}^N x_{i,A} M_i} \right)}{\sum_{A=1}^P \left(\frac{m_A}{\sum_{i=1}^N x_{i,A} M_i} \right)} \quad (2.2)$$

where P is the total number of pure or premixture gases, m_A is the mass of the pure or premixture gas A determined by weighting and $x_{i,A}$ is the molar fraction of component i in the pure or premixture gas A . Finally, the composition must be checked, usually by direct comparison with traceable standards by gas chromatography.

The (CH₄ + He) and (CH₄ + H₂) mixtures of BAM were synthesized in two steps: first a nearly equimolar parent mixture was prepared by pressure difference from the cylinder of the pure compounds and the target bottle and then diluted introducing a calculated molar amount of methane of (90 and 95) mol-% in two new cylinders. The components of the CEM mixture were introduced directly in the evacuated cylinder without the preparation of previous premixtures in the order: CO₂, CO, N₂, and CH₄. The mass gas was determined at each filling step using a high precision mechanical balance Voland model HCE 25 at BAM and Mettler-Toledo PR10003 at CEM, whereas the validation was performed by a multichannel gas chromatograph GC Siemens MAXUM II at BAM and Agilent 6890N at CEM with packed columns and thermal conductivity detectors TCDs specifically chosen for analysis of natural gas samples. The mixtures were supplied in aluminum cylinders of 10 dm³ at approximate pressures of 15 MPa and 5 dm³ at approximate pressure of 10 MPa from the BAM and CEM labs, respectively. They were homogenized by consecutive heating and rolling before shipping. No further purification was attempted but they were homogenized again by rolling prior to loading the resonator.

Tables 2.1, 2.2, and 2.3 show the purity, supplier, and critical parameters of the pure gas samples used at BAM and CEM for the preparation of all the gas mixtures studied in this thesis.

Table 2.1. Purity, supplier, and critical parameters of the pure components used for the realization of the binary ($\text{CH}_4 + \text{He}$) mixtures at BAM.

Components	Supplier	Purity / mol-%	T_c / K	p_c / MPa
Methane	Linde AG	≥ 99.9995	190.564	4.599
Helium-4	Linde AG	≥ 99.9999	5.195	0.228

Table 2.2. Purity, supplier, and critical parameters of the pure components used for the realization of the binary ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) mixtures at BAM.

Components	Supplier	Purity / mol-%	T_c / K	p_c / MPa
Methane	Linde AG	≥ 99.9995	190.564	4.599
Normal Hydrogen	Linde AG	≥ 99.9999	33.145	1.296

Table 2.3. Purity, supplier, and critical parameters of the pure components used for the realization of the quaternary synthetic biogas mixture at CEM.

Components	Supplier	Purity / mol-%	T_c / K	p_c / MPa
Methane	Praxair	≥ 99.9995	190.56	4.599
Carbon Dioxide	Air Liquide	≥ 99.9999	304.13	7.377
Nitrogen	Carbueros Metálicos	≥ 99.995	126.19	3.396
Carbon Monoxide	Praxair	≥ 99.998	132.86	3.494

Tables 2.4, and 2.5 show the gas chromatographic comparison with the validation mixtures for the gas mixtures prepared at BAM.

Table 2.4. Molar composition from the GC analysis, relative deviations of the gravimetric realization from the GC check and gravimetric composition of the validation mixture for the binary ($\text{CH}_4 + \text{He}$) mixtures.

Components	(0.95 CH_4 + 0.05 He) BAM n°: 8036-150126			(0.90 CH_4 + 0.10 He) BAM n°:8069-150127		
	Composition		Relative deviation from GC	Composition		Relative deviation from GC
	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol	%	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol	%
Methane	94.796	0.031	-0.22	90.019	0.040	0.03
Helium-4	4.9742	0.0085	-0.49	10.020	0.015	0.13
Validation mixture BAM n°: 7065-100105						
Components	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol				
Methane	90.4388	0.0092				
Helium-4	9.5599	0.0060				
Carbon Monoxide	0.0002158	0.0000002				
Carbon Dioxide	0.0002164	0.0000002				
Oxygen	0.0002139	0.0000002				
Argon	0.0002169	0.0000002				
Hydrogen	0.0002220	0.0000003				
Nitrogen	0.0002166	0.0000002				

Table 2.5. Molar composition from the GC analysis, relative deviations of the gravimetric realization from the GC check and gravimetric composition of the validation mixture for the binary ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) mixtures.

Components	(0.95 CH_4 + 0.05 H_2) BAM n°: 988-160628			(0.90 CH_4 + 0.10 H_2) BAM n°: 989-160621		
	Composition		Relative deviation from GC	Composition		Relative deviation from GC
	$x_i \cdot 10^2$ / mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2$ / mol/mol	%	$x_i \cdot 10^2$ / mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2$ / mol/mol	%
Methane	94.981	0.076	-0.010	89.991	0.087	-0.014
Normal Hydrogen	5.0055	0.0061	-0.062	10.003	0.018	0.067
Validation mixture BAM n°: 982-160704			Validation mixture BAM n°: 8016-150209			
Components	$x_i \cdot 10^2$ / mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2$ / mol/mol	$x_i \cdot 10^2$ / mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2$ / mol/mol		
Methane	94.9961	0.0036	89.9920	0.0022		
Normal Hydrogen	5.0035	0.0018	10.0076	0.0035		
Nitrogen	0.00019	0.00015	0.00019	0.00020		
Carbon Dioxide	0.000210	0.000087	0.00020	0.00011		
Oxygen	0.000013	0.000010	0.000014	0.000011		
Ethane	0.000003	0.000001	0.000003	0.000002		
Carbon Monoxide	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001		
Validation mixture BAM n°: 8017-140819						
Components	$x_i \cdot 10^2$ / mol/mol		$U(x_i) \cdot 10^2$ / mol/mol			
Methane	89.9816		0.0022			
Normal Hydrogen	10.0180		0.0035			
Nitrogen	0.00019		0.00020			
Carbon Dioxide	0.00020		0.00011			
Oxygen	0.000014		0.000013			
Ethane	0.000003		0.000002			
Carbon Monoxide	0.000001		0.000001			

Moreover, the GC results for the quaternary synthetic biogas mixture prepared at CEM with bottle number n°: 51859 were in the range of 5 % of the targeted composition from three calibration reference materials used following the multi-point calibration procedure.

2.2. THE ACOUSTIC RESONATOR

Acoustic fundamentals for spherical cavities

The thermodynamic equilibrium variables of pressure p , temperature T , and density ρ of the fluid are perturbed by the propagation of the acoustic wave; these acoustic contributions of small amplitude to the state variables are denoted as the acoustic pressure p_a , the acoustic temperature T_a , and the acoustic density ρ_a , respectively. The fluid is assumed to be at rest, so the fluid velocity v is the small acoustic quantity due only to the sound field. The fundamental assumptions of the linear acoustic theory are that acoustic variables are small enough to neglect squares, cross-products, and higher powers, and that local equilibrium is established instantaneously in the fluid. The fluid speed due to the acoustic wave can be separated in two components: a longitudinal one, v_l , which is irrotational ($\nabla \times v_l = 0$) and consequently it can be expressed in terms of a velocity potential $\Psi(r,t)$ at position r and time instant t as $v_l(r,t) = -\nabla\Psi(r,t)$, and a transversal one, v_r , that is rotational ($\nabla \cdot v_r = 0$). v_l takes into account the propagation (longitudinal) mode of the sound and it is proportional to ∇p_a , while v_r is not and it is ignored in the bulk of the fluid, but it must be considered in the interphase region between the wall and the fluid to satisfy the boundary conditions. Then, the acoustic pressure is expressed in terms of the velocity potential as $p_a(r,t) = \rho(\partial\Psi(r,t)/\partial t)$.

Within a closed cavity, the acoustic wave forms a standing wave when the forced frequency of this wave generated by a source coincides with one of the natural frequencies (normal modes of vibration) of the cavity, producing the resonance [72]. The time dependence is imposed by the acoustic source with the form $\chi(t) = e^{i\omega t}$ and for a simple harmonic wave is spatially uniform, thus the velocity potential can be separated as:

$$\Psi(r,t) = A\Phi(r)e^{i\omega t} \quad (2.3)$$

where A is the amplitude, $\omega = 2\pi f$ is the angular frequency, and $\Phi(r)$ is the wavefunction that gives the spatial variation of the wave. The explicit shape of $\Phi(r)$ is obtained from the infinite set of harmonic finite and continuous solutions to the complete solution of the wave equation:

$$\left[\nabla^2 + \left(\frac{1}{w} \right)^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \right] \Psi_N(r,t) = 0 \quad (2.4)$$

yielding the homogeneous Helmholtz wave equation:

$$\nabla^2 \Phi_N(r) = -k^2 \Phi_N(r) \quad (2.5)$$

with:

$$k = \left(\frac{\omega}{w} \right) - i\alpha \quad (2.6)$$

where $k = 2\pi\lambda$ is the propagation constant, w is the speed of sound, α is the absorption coefficient, and N represents the indices of a normal mode of the cavity. If the boundary surface S is of local reaction, the boundary radial condition is:

$$v_n(r_S) = \frac{p_a(r_S)y(r_S, \omega)}{\rho w} \quad (2.7)$$

where $v_n(r_S)$ is the component of the fluid velocity at position r_S on surface S normal to the surface, and $y(r_S, \omega)$ is the specific acoustic admittance (the inverse of the impedance) of the boundary at frequency ω . Thus, the boundary equation (2.7) implies:

$$\frac{\partial \Phi_N(r_S, \omega)}{\partial n} = -i \frac{\omega}{u} \Phi(r_S, \omega) y(r_S, \omega) \quad (2.8)$$

and restricts the propagation constants k to the discrete set of the propagation constants of the natural frequencies (normal modes of vibration) K_N of the cavity. The spatial distribution of the acoustic pressure $p_a(r|r_0, \omega)$ at frequency ω and position r by a source of strength S_ω at position r_0 inside the cavity results in:

$$p_a(r|r_0, \omega) = i\omega\rho S_\omega \sum_N \frac{\Phi_N(r, \omega)\Phi_N^*(r_0, \omega)}{V\Lambda_N [K_N^2(\omega) - k^2]} \quad (2.9)$$

where V is the volume of the cavity, and Λ_N is a normalization constant. Note that the detected response of the cavity is not in general in phase with the source excitation.

For a spherical cavity, using spherical coordinates (r, θ, φ) and separating $\Phi_N(r)$ as $\Phi(r) = R_N(r)P_N(\theta)Q_N(\varphi)$, the expression for the Helmholtz equation (2.5) is:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{rR} \frac{dR}{dr} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} &= 0 \\ \frac{d^2 P}{d\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{dP}{d\theta} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] P &= 0 \\ \frac{d^2 Q}{d\varphi^2} + m^2 Q &= 0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

where k^2 , $-l(l+1)$, and $-m^2$ are the separation constants for $R_N(r)$, $P_N(\theta)$, and $Q_N(\varphi)$, respectively. The solution to the angular components is combined in the spherical harmonics $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ as:

$$P_N(\theta)Q_N(\varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi) = [\cos(m\varphi) + \sin(m\varphi)] P_l^{|m|}(\cos\theta) \quad (2.11)$$

where $P_l^{|m|}(\cos \vartheta)$ are the associated Legendre polynomials of the first kind. This solution restricts the possible values of the indices to positive integers (and the zero) for l and integers in the range $-l$ to $+l$ for m . The solution to the radial term is given by the spherical Bessel function of order l :

$$R_N(r) = j_l(k_N r) \quad (2.12)$$

Then, the application of the boundary radial equation (2.8) under the assumption of homogeneous Neumann conditions of zero surface acoustic admittance and perfect geometry, i.e., with $y(r_s, \omega) = 0$, to a spherical cavity of internal radius $a(p, T)$ leads to:

$$\frac{d\Phi_N(r=a)}{dr} = 0 \rightarrow \frac{dj_l(k_N r=a)}{dr} = 0 \rightarrow k_N a = \nu_{ln} \quad (2.13)$$

where ν_{ln} is the zero of the spherical Bessel first derivative of the n -th mode of order l . The acoustic modes in a spherical resonator are denoted by the indices (l, n) with $l = 0, 1, 2, \dots; |m| = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, and $n = 1, 2, 3, \dots$. The wavefunction shapes are depicted in figure 2.1.a. They are sorted in two types: the radial modes, which are not degenerate and tend to concentrate the acoustic energy near the center of the sphere and the non-radial modes, which are $(2l + 1)$ -fold degenerate. Thus, the radial resonance modes ($l = 0$) are the preferred for accurate acoustic measurements in spherical resonators because, in addition to not being degenerated, they do not suffer from the effect of viscous boundary layer as its fluid motion is only normal to the cavity wall and its frequency is not affected on first order by a smooth geometrical distortion of the cavity sphericity that preserve volume.

In the ideal case, from equation (2.13) the resonance frequency f_{0n} and the halfwidth of the resonance line g_{0n} are obtained:

$$f_{0n} + ig_{0n} = \frac{w}{2\pi} (k_N + i\alpha) = \frac{w}{2\pi a} (\nu_{0n} + ia\alpha) \quad (2.14)$$

that leads to the expression that relates the experimental acoustic resonance frequency f_{0n} to the zero-frequency speed of sound $w(p, T)$ in the fluid:

$$w(p, T) = 2\pi \frac{a(p, T) f_{0n}}{\nu_{0n}} \quad (2.15)$$

In this situation, the only contribution to the experimental halfwidth g_{0n} is due to the classical viscothermal dissipation of acoustic energy in the fluid bulk:

$$\frac{g_{cl}}{f} = \frac{w}{2\pi f} \alpha = f^2 \frac{\pi^2}{w^2} \left[\frac{4}{3} \delta_s^2 + (\gamma - 1) \delta_{th}^2 \right] \quad (2.16)$$

where γ is the adiabatic coefficient and the thickness of the viscous boundary layer δ_s and the thickness of the thermal boundary layer δ_{th} in the fluid are:

$$\delta_s = \left(\frac{\eta}{\rho \pi f} \right)^{1/2} \quad (2.17)$$

$$\delta_{th} = \left(\frac{\kappa}{\pi \rho C_p f} \right)^{1/2} \quad (2.18)$$

with η being the shear viscosity, κ the thermal conductivity, ρ the mass density, and C_p the isobaric heat capacity of the fluid. The radial acoustic modes have the greatest quality factors $Q_{0n} = f_{0n}/(2g_{0n})$, and for signals with low background interference and high Q , measures of the amplitude (or phase) as function of frequency near the resonance are enough for the measurement of f_{0n} and g_{0n} , which are determined as the frequency of the maximum in amplitude and as the halfwidth at $1/\sqrt{2}$ the magnitude of the resonance line, as illustrated in figure 2.1b. Although, the more accurate and robust measurement procedure of the resonance, which is used in this thesis, is described in next section.

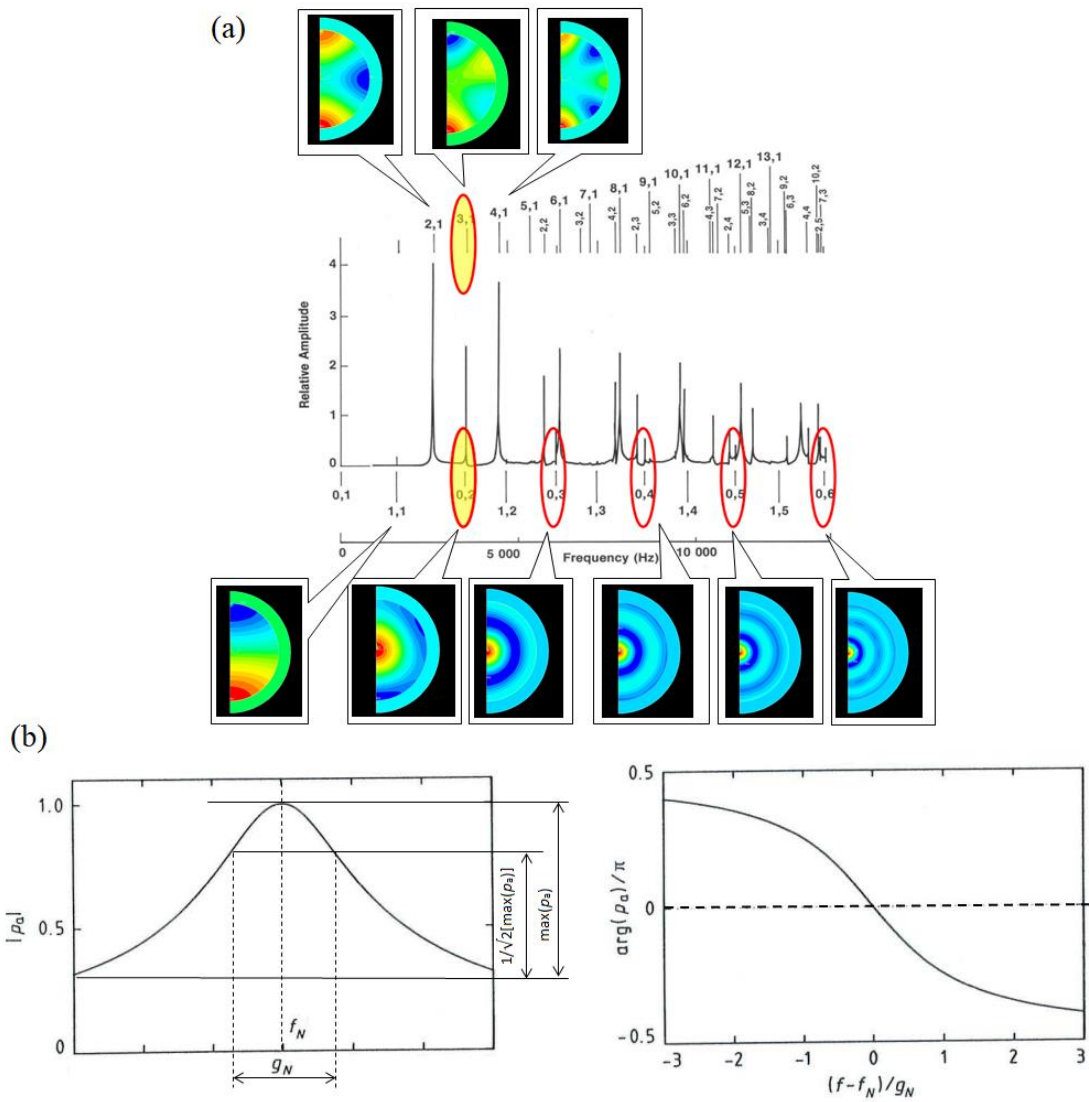


Figure 2.1. (a): acoustic spectrum and wavefunctions for a spherical resonator, and (b): resonance signal as amplitude (left figure) and phase (right figure) of the acoustic pressure at an arbitrary resonance frequency.

Microwave fundamentals for spherical cavities

The electromagnetic wave within a closed cavity also forms a standing wave, so that the resonance occurs when the forced frequency of this wave generated by a source coincides with the natural frequencies (normal modes of vibration) of the cavity [73]. The governing equations for an electromagnetic wave are the Maxwell equations:

$$\begin{aligned}
 \nabla \times \bar{E} &= -\frac{\partial \bar{B}}{\partial t} - \bar{M} \\
 \nabla \cdot \bar{D} &= \rho_{electric} \\
 \nabla \times \bar{H} &= \frac{\partial \bar{D}}{\partial t} + \bar{J} \\
 \nabla \cdot \bar{B} &= 0
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

where \bar{E} is the electric field, \bar{H} is the magnetic field, $\bar{D} = \varepsilon \bar{E}$ is the electric flux density, $\bar{B} = \mu \bar{H}$ is the magnetic flux density, \bar{M} is the (fictitious) magnetic current density, \bar{J} is the electric current density, $\rho_{electric}$ is the electric charge density, μ is the magnetic permeability and ε is the electric permittivity of the medium, respectively. After some calculus, it is shown that these expressions also lead to the Helmholtz wave equation for the spatial component of the wave:

$$\nabla^2 \Phi_N(r) = -k^2 \Phi_N(r) \tag{2.20}$$

where the propagation constant $k = (\omega/c)$ is inversely proportional to the speed of light $c = 1/\sqrt{\varepsilon\mu}$. For a spherical cavity, the solutions to the wave equation are the product of the spherical Bessel function of order l times the spherical harmonics:

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = (k_N r) j_l(k_N r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \tag{2.21}$$

The microwave modes within a spherical resonator are of two types: transverse magnetic TM, which have non-zero radial electric field on the surface of the spherical shell and null component of magnetic radial field in all the space, and transverse electric TE, which have vanishing radial electric field in all the space and non-zero transverse magnetic field on the surface of the sphere. Then, the electromagnetic modes in a spherical resonator are denoted by the indices TM_{ln} or TE_{ln} with $l = 0, 1, 2, \dots$; $|m| = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, and $n = 1, 2, 3, \dots$. Both TM and TE modes vanish if $l = 0$, thus the lowest resonant modes are for $l = n = 1$ and it does not exist non-degenerate modes, all modes are $(2l + 1)$ -fold degenerate.

For TM modes the expressions of the fields are:

$$\begin{aligned}
 E_r &= \frac{k^2}{r^2} l(l+1) [(kr) j_l(kr)] Y_{lm} \\
 E_\theta &= \frac{k}{r} \frac{\partial}{\partial(kr)} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta} \\
 E_\varphi &= \frac{k}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial(kr)} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \varphi} \\
 H_r &= 0 \\
 H_\theta &= \frac{i\omega \varepsilon}{r \sin \theta} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \varphi} \\
 H_\varphi &= -\frac{i\omega \varepsilon}{r} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta}
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

and for TE modes the expressions of the fields are:

$$\begin{aligned}
 E_r &= 0 \\
 E_\theta &= -\frac{i\omega \mu}{r \sin \theta} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \varphi} \\
 E_\varphi &= \frac{i\omega \mu}{r} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta} \\
 H_r &= \frac{k^2}{r^2} l(l+1) [(kr) j_l(kr)] Y_{lm} \\
 H_\theta &= \frac{k}{r} \frac{\partial}{\partial(kr)} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \theta} \\
 H_\varphi &= \frac{k}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial(kr)} [(kr) j_l(kr)] \frac{\partial Y_{lm}}{\partial \varphi}
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

with wavefunction shapes depicted in figure 2.2. For a spherical shell of radius a and perfectly electrically conductive surface, the boundary conditions imply that electric field must be purely normal and the magnetic field purely tangential at the surface, i.e. $E_\theta = E_\varphi = 0$ at $r = a$, which restricts the possible values of the propagation constant k_N to an infinite discrete set that obey:

$$\begin{aligned}
 j_l(k_N a) &= 0 \text{ for TE modes} \\
 \frac{\partial}{\partial(k_N r)} [(k_N r) j_l(k_N r)] \Big|_{r=a} &= 0 \text{ for TM modes}
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

As $k_N = \omega_N/c$ and $\omega_N = 2\pi f_N$, the ideal case resonance frequencies f_{ln} are:

$$f_{ln} = \frac{z_{ln} c}{2\pi a} \tag{2.25}$$

where z_{ln} are the eigenvalues of the Helmholtz equation corresponding to the successive roots of equation (2.24).

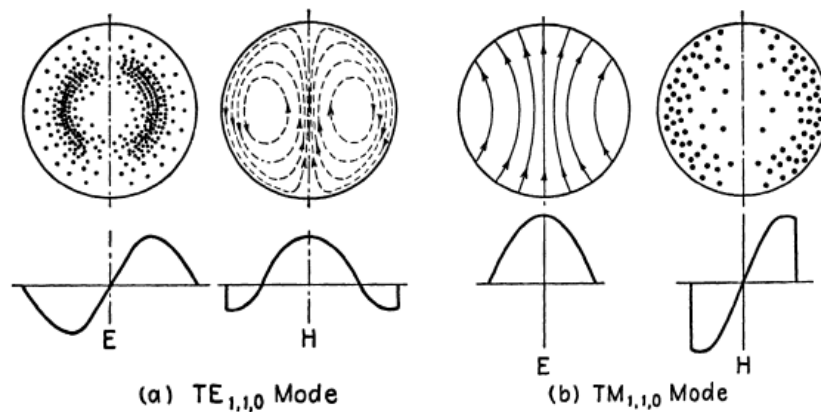


Figure 2.2. Microwave wavefunctions on a spherical cavity in the meridian plane for (a): TE_{11} , and (b): TM_{11} modes.

The spherical cavity

The spherical acoustic cavity was designed and made at Imperial College of London workshop in austenitic stainless-steel 321 grade by electron beam welding of two aligned hemispheres, following the basis of the works of Trusler and Ewing [26], [30]. The sphere has an internal nominal radius $a = 40$ mm and external nominal radius $b = 52.5$ mm. The halves were machined to best possible tolerance and polishing from a stainless-steel bar stock using a turret lathe. Geometrical imperfections of the acoustic cavity can be of two types: those due to machining errors that cause spheroidal distortions, hemispheres with unequal radii or misalignment [74], and those due to annular slits surrounding the transducers ports [14] or gaps in the equatorial junction of the hemispheres because the welding does not penetrate fully [17]. The welding penetrates until half of the wall thickness but, the equatorial junction gap and the other geometry imperfections are second order perturbations and they have been demonstrated to have a neglected effect on the radial acoustic modes of interest within the accuracy of this work [72], [14]. In both cases standard machining should cause imperfections lower than 1 part in 10^4 which is reflected in the speed of sound determination with an error better than 1 part in 10^6 according to a perfect sphere. The inlet gas duct of radius $r_0 = 0.8$ mm and length $L = 2.30$ m and the holes for the acoustic source and detector transducers are in the north hemisphere, while a tube of internal radius $r_0 = 0.8$ mm and length $L = 0.035$ m designed for measurements with gas flow but no longer in use is in the south hemisphere. Thus, the cavity serves as acoustic resonator and pressure-tight vessel. The transducers are located flush with the internal surface of the cavity, forming an angle of 90° between them and at 45° of the north pole each one, although a configuration with one transducer at the south pole and the other at $\arccos(\sqrt{3/5})$ with respect to it would be more suitable for avoiding the overlapping between the

lowest radial acoustic mode (0,2) and the degenerate (0,3) mode closer to it [75]. The sealing gaskets of the transducer ports and upper and lower gas ducts are made of Kalrez perfluoroelastomer. The experimental setup including the acoustic cavity, transducers and thermostat device is depicted in figure 2.3. This cavity was used for the speed of sound measures in the ($\text{CH}_4 + \text{He}$), ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$), synthetic biogas and biogases from a bio-methanation process reported in chapters 3, 4, and 5, respectively.

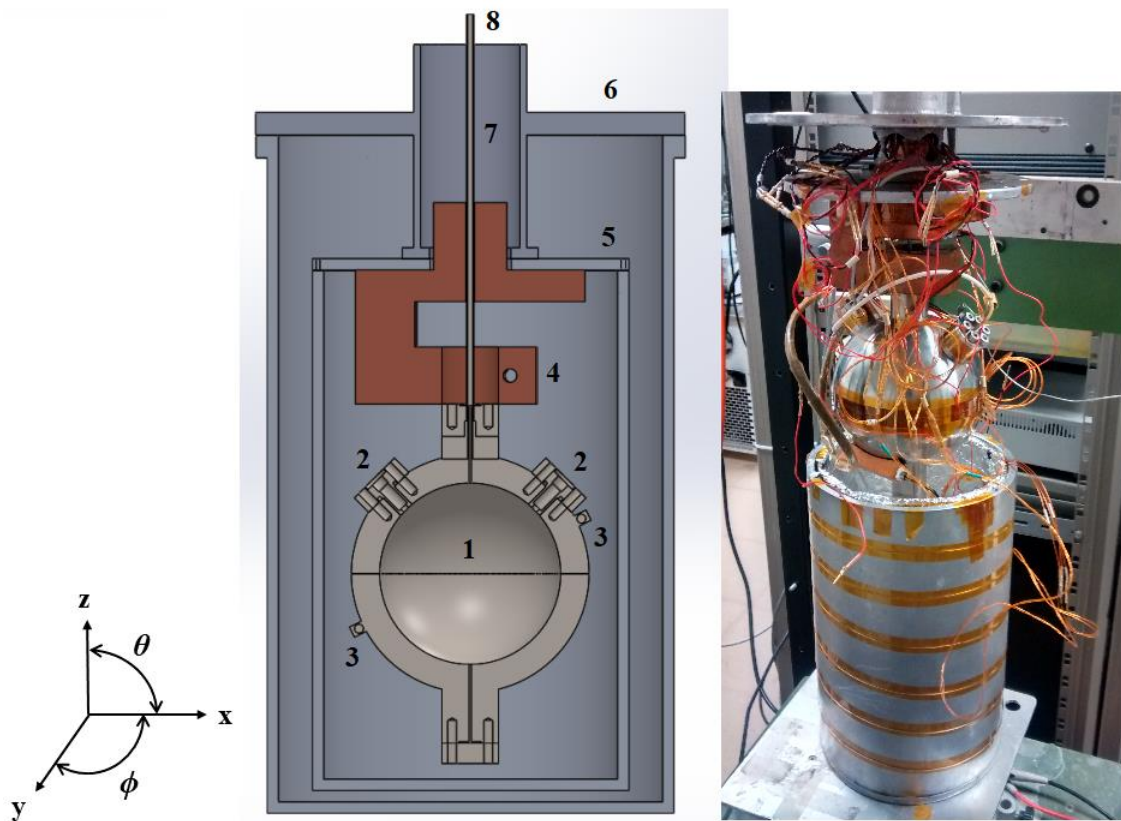


Figure 2.3. Schematic plot and picture of the acoustic resonance cavity within the thermostat setup: 1. Spherical resonance cavity, 2. Acoustic transducers, 3. Standard platinum resistance thermometers (SPRTs), 4. Copper block, 5. Internal shell, 6. External shell, 7. Gas inlet duct, 8. Tube to vacuum.

The quasi-spherical cavity

The first works related to the molar gas constant R determination project in our laboratory were conducted using a stainless-steel 0.25 L pressure-tight spherical cavity with the capability that the joined hemispheres by a flange in the equatorial plane could be misaligned up to 50 μm [76]. This configuration was required to carry out the dimensional characterization of the internal radius resonator by the most accurate technique, microwave resonance measurements, with the maximum precision thanks to the splitting of the degenerate microwave modes [77] due to the misalignment of the halves. This implementation was first suggested at the National Institute for Research on Metrology of Italy (INRiM) [78] as a similar approach to that of other researches that adopted an advanced quasi-spherical shape cavity with triaxial ellipsoid geometry [35], [36], but using a conventional machined spherical acoustic resonator. As the first test performed at INRiM on stainless steel cavities were promising [79], with a radius uncertainty contribution to $u_r(R)$ of 4.9 parts in 10^6 , the next progress was made with a new exhaustively designed and fabricated copper cavity [37]. Thus, the use of a material with lower electrical resistivity permitted the detection of thinner microwave resonance peaks, reducing the radius uncertainty characterization that affects $u_r(R)$ about one order of magnitude up to 0.52 parts in 10^6 . However, our efforts with this implementation were less satisfactory and the radius uncertainty contribution to the relative uncertainty of R were not better than 12 parts in 10^6 , with high dispersion between microwave modes and large excess halfwidths. For this reason, we decide to approach the task from a different perspective, with a triaxial ellipsoid resonator made of stainless steel but gold covered over its interior surface. On this way, we can accurately determine the geometrical dimension of the cavity (quasi-sphere of high electrical conductivity and no oxidizing material) for the determination of R and to use the same cavity for further measures of the speed of sound in gases at high pressure as stainless steel 0.25 L cavity.

The new resonance cavity has been designed according to the work developed in [75] and have been made by the mechanical department of DG-Technology Service s.r.l. in austenitic stainless-steel creep-free of grade 316L. It is coated internally, with a 15 μm film of gold (Au 24K) using a plasma treatment unit as part of a vacuum coater system. Although some optical effects are appreciable in the internal surface of the quasi-sphere due to the different way of the tool during the finishing, the surface roughness was reduced as much as possible, but avoiding electropolishing to not compromise the strict difference on the axis dimensions. Apart from that, the mating surfaces were lapped prior to assembly. Its geometrical shape is that of a triaxial ellipsoid with axes of length a , $a \cdot (1 + \varepsilon_1)$; $a \cdot (1 + \varepsilon_2)$:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{a^2(1+\varepsilon_1)^2} + \frac{z^2}{a^2(1+\varepsilon_2)^2} = 1 \quad (2.26)$$

where $a = 40$ mm, $\varepsilon_1 = 0.002$, $\varepsilon_2 = 0.001$ are the nominal internal radius, and eccentricities specified to the manufacture, respectively. Under the condition of $\varepsilon_1 = 2 \cdot \varepsilon_2$ equally spaced components after splitting is obtained for the electromagnetic triplets, while a minimum value of 0.001 is enough to obtain a splitting about five times the quality factor of the first triplet modes in cavities of good electrical surface conductivity, and hence good resolved electromagnetic modes. The two quasi-hemispheres are bolted together with 12 M6 bolts tightened to 10 N·m of torque and sealed with an O-ring of perfluoroelastomer Kalrez. Two equal acoustic transducers, source (s) and detector (d), are placed in the southern hemisphere with their diaphragm flush with the inner surface of the shell at the south pole ($\theta_s = 0$ and $(\theta_d, \phi_d) = (\arccos(\sqrt{3/5}), \pi/4)$), respectively. Any position of the acoustic probes in the spherical shell wall is equivalent by symmetry for the radial acoustic modes, but as demonstrated in [75], this configuration of the transducers minimizes the excitation of the lowest frequency components of the undesired (3,1) septet, and also the chosen value for ε_2 maintains the separation of the components of the septet small compared to the relative frequency difference of the (0,2) and (3,1) mode: $(f_{(0,2)} - f_{(3,1)})/f_{(0,2)} = 0.0046$ is only reduced to 0.0041 with $\varepsilon_2 = 0.001$. The northern hemisphere is provided with two antennas, source (s) and detector (d), at positions $(\theta_s, \phi_s) = (\pi/4, \pi/4)$ and $(\theta_d, \phi_d) = (\pi/4, 5\pi/4)$, respectively. At this antenna location, the transverse magnetic TM modes are excited and detected with the same magnitude both by straight and loop antennas; and the transverse electric TE modes are also coupled by loop antennas with comparable magnitude. With this ports arrangement the outlet gas is no longer present, while a tube of 1/16" embedded in the upper boss reduces the internal gas inlet bore radius to $r_0 = 5$ mm. The thermostated setup is the same as that used with the spherical acoustic cavity. This cavity is depicted in figure 2.4 and it was used for the updated determination of the molar gas constant R reported in chapter 6.

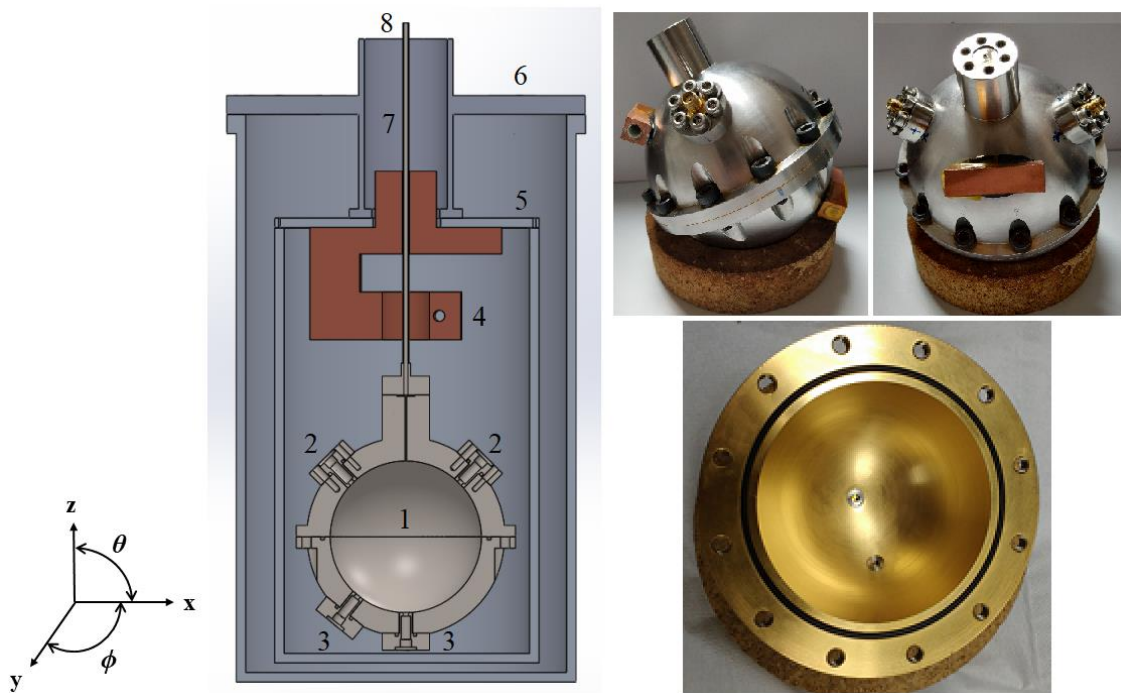


Figure 2.4. Schematic plot and pictures of the triaxial ellipsoid resonance cavity within and outside the thermostat setup: 1. Resonance cavity; 2. Microwave antenna; 3. Acoustic transducers; 4. Copper Block; 5. Isothermal shield; 6. Vacuum jacket; 7. Inlet gas duct; 8. Tube to vacuum.

Pressure and temperature control

Figure 2.5 and 2.6 show the overall experimental equipment for the acoustic characterization of gas mixtures. Temperature of the cavity is measured by two Rosemount 162D of 25.5 Ω Inconel X-750 encapsulated standard platinum resistance thermometers (SPRTs) and located in mounting blocks on the north and south hemispheres, respectively. They have been calibrated in our installations on the ITS-90 scale following the standard procedure of fixed points (triple point of Hg, triple point of H₂O, melting point of Ga, solidification point of In) and reference and interpolating equations in the temperature range from (234.3156 to 429.7485) K [80], [81]. They are connected in configuration of four wire to an AC bridge ASL (ASL F18 bridge, ASL SB148/01 multichannel switchbox, and ASL SB1158 switchbox interface) referenced to an external 100 Ω AC/DC standard resistor Tinsley 5685A within a temperature-controlled enclosure Tinsley 5648 at 36 °C. The bridge has been configured to get the maximum accuracy in temperature measurement: source impedance set to 10 Ω , 1mA carrier at 75 Hz, in-phase detector gain to 10^4 and bandwidth to 0.1 Hz in automatic balance mode. The self-heating effect of the temperature probes has been taken into account using the procedure described in [82] using the same measurement bridge, reference resistance and connection cables.

Temperature stability is achieved by introducing the resonance cavity in the thermostat consisting of an ethanol Dewar cooled by a Julabo bath (Julabo FP89 refrigeration machine, and Julabo ME circulator) at $-22.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, an external jacket, an internal shield, and a copper block from which the cavity hangs. Vacuum is made between the external and internal shell avoiding heat transfer by convection using a rotatory vane Leybold Trivac D8B vacuum pump and a turbomolecular Oerlikon Turbovac pump (Oerlikon Turbovac SL300, Oerlikon Turbodrives TD400, and Oerlikon Turbocontrol 300) in series, reaching vacuum pressures about (10^{-1} to 10^{-2}) Pa. Additionally, several aluminum foils over fiberglass surrounding the internal shell limits heat transfer by radiation, and three PID (proportional + integral + derivative) controllers comprising three heating resistors and one Rosemount 162D probe and two Minco S1059 Pt-25 probes, which are attached at the copper block and at the side and base of the internal vessel, respectively, control the temperature of the resonance cavity only by heat conduction through the copper block. The resistance of the Pt-25 probes is measured by an HP multimeter 3458A reference to a $25\ \Omega$ AC/DC standard resistor Tinsley 5685A via an Agilent switch/control system 3499B with an Agilent N2260A relay multiplexer. The current to the heating resistors (one band resistance of $10.6\ \Omega$ in the copper block, a wire resistance of $28.5\ \Omega$ wound along the side of the isothermal shield, and three band resistances of $174\ \Omega$ at the base of the internal shell) is given by three HP dc power supplies E3632A. The Minco Pt-25 probes have been also calibrated on the ITS-90 scale by the same procedure as specified above, and the reference Tinsley resistances have been calibrated at the Spanish National Institute of Aerospace (INTA). This assembly allows a thermal control in the order of mK, with thermal gradient between hemispheres reduced to less than 1 mK.

The spherical resonator works as acoustic cavity and pressure-tight vessel. The pressure is gauged with two piezoelectric quartz transducers, a Paroscientific Digiquartz 43KR-101-CE for pressures from (2 to 20) MPa and a Paroscientific Digiquartz 2003A-101-CE for pressures below 2 MPa with a Paroscientific Intelligent Display 735. The pressure transducers have been calibrated in our installations against a dead weight pneumatic pressure balance and load masses calibrated with international traceability in the Spanish National Metrology Institute (CEM). The standard uncertainty of calibration is $u(p) = 3.75 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 100\ \text{Pa}$. Both are located at the top of the gas inlet tube and in direct contact with the gas sample. The temperatures given by two thermocouples, spaced across the length of the inlet tube at 25 cm and 50 cm, and by the pressure transducer itself, at 80 cm from the middle of the acoustic cavity, respectively, are used to correct the cavity pressure by the hydrostatic column. The thermocouples temperature is determined by an Agilent data acquisition/switch unit 34970A with an Agilent 34901A multiplexer. Measurement pressure is achieved after several loads

from the gas bottle using a hand operated piston pump. Between each point of measurement, the pressure is reduced by venting the gas sample to ambient.

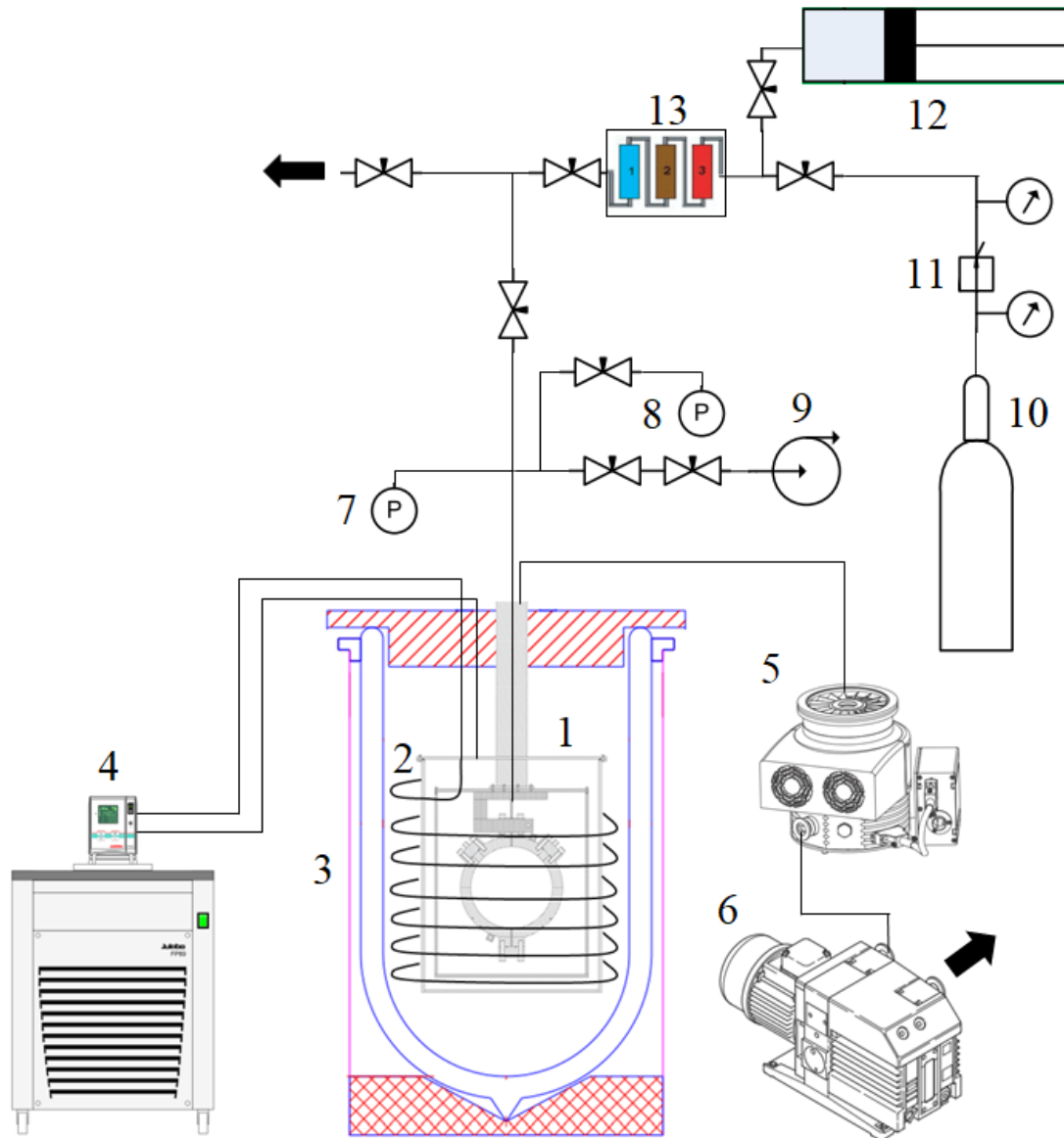


Figure 2.5. Schematic diagram of the gas manifold and thermostat housing for the resonance cavity: 1. Acoustic cavity suspended from the copper block within the isothermal and vacuum shells; 2. Cooling coil; 3. Ethanol Dewar; 4. Cooling bath; 5. Turbomolecular pump; 6. Centrifugal pump; 7. 20 MPa pressure transducer; 8. 2 MPa pressure transducer; 9. Vacuum pump; 10. Gas sample bottle; 11. Pressure regulator; 12. Hand operated piston pump; 13. Gas purifying filters of moisture, hydrocarbons, and oxygen (bypassed except for the molar gas constant measures).



Figure 2.6. Picture of the whole experimental setup: 1. Thermostat housing for the resonance cavity; 2. Loading gas piston; 3. Gas bottle; 4. Vacuum pump; 5. Gas manifold; 6. 2 MPa pressure gauge; 7. 20 MPa pressure gauge; 8. Rubidium frequency standard; 9. Vacuum pressure displays; 10. Vector Network Analyzer; 11. Gas pressure displays; 12. Lock-In amplifier; 13. Wave generator; 14. Switch units; 15. Multimeter; 16. AC bridge; 17. Power supplies for the amplifier circuit; 18. Power supplies for the thermal resistors; 19. Computers; 20. Turbomolecular pump; 21. Thermal bath; 22. Rotatory vacuum pump.

Acoustic and microwave generation/detection

The acoustic wave is produced and detected by two non-commercial and equal capacitance type acoustic transducers of solid dielectric capacitance type based on Trusler's designs [82], as illustrated in figure 2.7. They are ad-hoc transducers of large frequency bandwidth, low output power, and high acoustic impedance, consisting in a polyamide dielectric diaphragm of 12 μm

thickness and 3 mm diameter, plated on the side facing the interior of the cavity by a gold layer of 50 nm thickness and in contact to a stainless steel backplate on the other side electrically insulated from the housing by a ceramic sleeve, which exerts a tension over the diaphragm through a spring. Under the assumption that the transducer sensitivity is due entirely to the gas trapped between the diaphragm and the holes drilled in the backplate, and because of this volume is small enough so that the gas behaves as isothermal, the compliance per unit area of our transducers is calculated to be in the range $X_m = (2 \text{ to } 120) \cdot 10^{-11} \text{ m/Pa}$ depending on the measuring conditions. To avoid overlapping of acoustic modes and mechanical resonances of the transducers, the theoretical mechanical frequencies of this assembly are about 40 kHz, well above the acoustic resonances of measurement. Pressure equalization is achieved by a hole drilled in the center of the diaphragm and the upper operating temperature is limited by the degradation temperature of the dielectric membrane, which may not be more than 475 K.

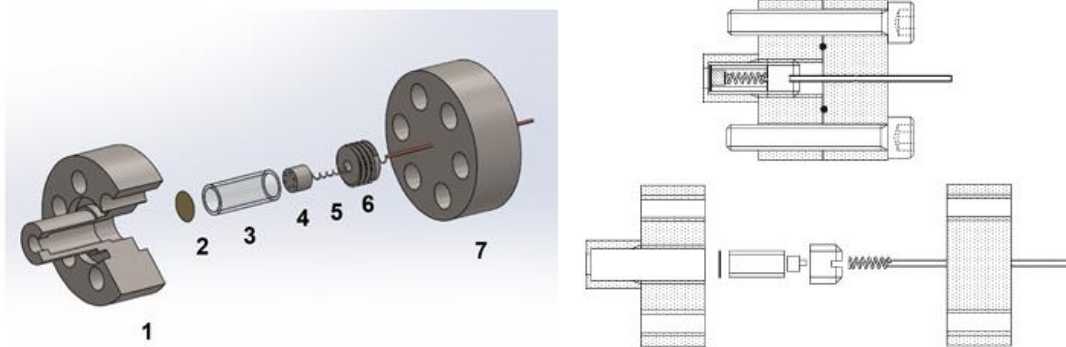


Figure 2.7. Schematic diagram of the acoustic transducers: 1. Transducer housing, 2. Solid-dielectric diaphragm, 3. Glass sleeve, 4. Backplate, 5. Spring of electrical contact, 6. Screw, 7. Cover plate.

The source transducer is driven by an ac sinusoidal signal without bias voltage produced by a HP 3225B wave synthesizer/function generator, so due to the force between plates in a condenser is proportional to the square of the voltage, the sound is produced at twice the selected frequency in the wave generator. The 40 peak-to-peak maximum output voltage that feed the source transducer is increased to root mean square (RMS) voltage of 180 V after passing an impedance adapter. As in the absence of a dc offset the resonance frequency is detected by the receiver at twice the driven frequency of the transmitter, the undesirable crosstalk effect between source and detector transducers is avoided. The wave generator is plugged to an SRS FS725 rubidium frequency standard to improve the frequency f accuracy of the function generator from $1 \cdot 10^{-7}f$ up to $5 \cdot 10^{-11}f$.

The detector transducer is fed with a dc bias voltage of 80 V from a dc power supply HP E3612A, operating at constant electrical charge by connection to a high input impedance and unity gain INA116 amplifier powered by a dual output dc of ± 9 V power supply HP E3620A, as depicted in figure 2.8. The amplifier is a complete monolithic field effect transistor device with extremely low input bias current, which three operational amplifier topology allows gain to be set to unity maintaining the gate resistor open. The input connection to the detector transducer is made using triaxial cables in active guard configuration to compensate the division of the signal by the high capacitance of the long cables, which is several times higher than the 100 pF capacitance of the transducers: the central conductor transmits the signal, the outer shield conductor serves as the ground and the middle screen conductor is only plugged to the amplifier, but not to the transducer. The amplifier is located inside the vacuum system at ambient temperature to prevent it from heating the resonance cavity.

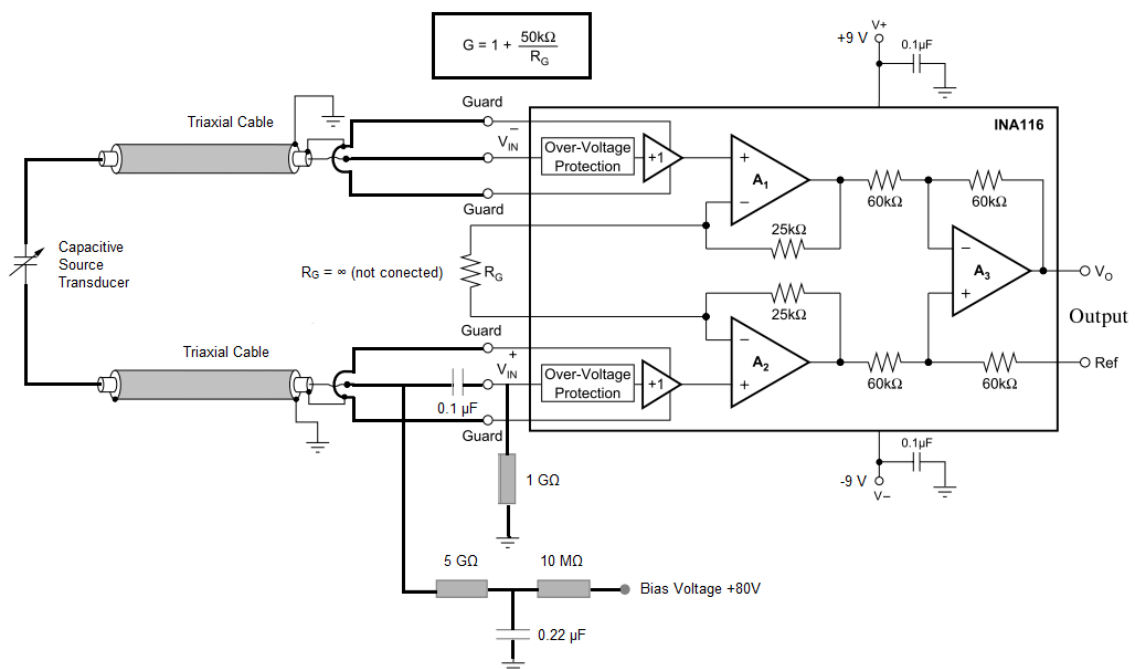


Figure 2.8. Schematic diagram of the high input impedance amplifier circuit of unity gain that drives the acoustic detector transducer through a triaxial cable and provides signal to the lock-in amplifier through a coaxial cable.

The output signal of the amplifier is measured as in-phase and quadrature signals by a dual-phase SRS SR850 DSP Lock-In amplifier operating at differential voltage mode with its reference to the second harmonic of the wave generator. Typical values detected are signal amplitudes between (10 to 200) μ V, performed by acoustic pressure levels of (1 to 20) mPa,

together with electronic noise levels of 50 nV RMS. Lock-In amplifiers can accurately measure very small ac signals (down to nV) with noise sources several times larger (up to three orders of magnitude higher) by phase sensitive detection. The phase sensitive detector of narrow bandwidth requires to be phase-locked to the reference frequency from the source of the excitation frequency (from the function generator in this case) to internally generate a Lock-In signal $V_L \cdot \sin(\omega_L t + \theta_{\text{ref}})$ that multiplies the detected (input) signal after amplification $V_{\text{sig}} \cdot \sin(\omega_r t + \theta_{\text{sig}})$. The result are two ac signals at the difference frequency ($\omega_r - \omega_L$) and at the sum frequency ($\omega_r + \omega_L$). If $\omega_L = \omega_r$ a dc signal is obtained with phase $\cos(\theta_{\text{sig}} - \theta_{\text{ref}})$ and a low pass filter can reject the remaining ac signals. Thus, a narrow low pass filter single out only the desirable signals at the reference frequency, because this is a dc output unaffected by the filter. If a second phase sensitive detector follows the same procedure but multiplies the input signal with the reference signal shifted 90° , i.e., $V_L \cdot \cos(\omega_L t + \theta_{\text{ref}})$, the result is a dc signal with phase $\sin(\theta_{\text{sig}} - \theta_{\text{ref}})$. Now, there are two components: the in-phase “ u ” ($V_{\text{sig}} \cdot \cos(\theta_{\text{sig}} - \theta_{\text{ref}})$), and the quadrature “ v ” ($V_{\text{sig}} \cdot \sin(\theta_{\text{sig}} - \theta_{\text{ref}})$). In this way, the magnitude of the input at each frequency is $V_{\text{sig}} = (u^2 + v^2)^{1/2}$ and the phase is $\theta_{\text{sig}} = \tan^{-1}(v/u)$. Configuration setup of the function generator and the Lock-In amplifier is summarized in tables 2.6 and 2.7, respectively.

Table 2.6. Specific configuration parameters of the HP 3225B wave synthesizer/function generator. The remaining parameters are set to default.

Parameter	Value
Amplitude	40 Vpp (peak-to-peak)
External Reference Locked	yes
Waveform Function	Sine Wave
High Voltage Output	yes
Frequency Set	Drive Frequency around the Resonance of the mode / Hz

Table 2.7. Specific configuration parameters of the SRS SR850 DSP Lock-In amplifier. The remaining parameters are set to default.

Parameter	Value	Parameter	Value	Parameter	Value
Source	A-B (differential mode)	Reserve Mode	Manual	Trace 1	X (“u”)
Coupling	AC	Dynamic Reserve	Next Highest Reserve	Trace 2	Y (“v”)
Grounding	Float	Time Constant	100 mS	Trace 3	R (Amplitude)
Line Notches	out	Low Pass Filter Slope	24 dB/oct	Trace 4	F (Phase)
Read Value of Trace	1	Sensitivity	500 μ V/pA	Screen Format	Dual Display
Read Value of Trace	2	Scan Length	16000	Display Type 1	Chart
Harmonic of Reference Frequency	2	Scan Mode	Shot	Display Type 2	Polar
Reference Phase Shift	270°	Scan Sample Rate	Trigger	Display Trace	Display 1 - Trace 3
Reference Source	2	Auto-scale	yes	Display Scale	Display 1 - 5.0 s/div

The microwave antennas are made of a welded oxygen-free high conductivity copper cable of 125 μ m with a triple-loop shape of nearly 1 mm of diameter to couple to both TM and TE modes. The loop cable is positioned flush with the inner surface of the shell in order to contribute as little as possible to acoustic halfwidths and it is withdrawn until the microwave halfwidths stop decreasing, which means the antennas are not over-coupling the resonance. The probes are adjusted by rotating them before introducing the cavity into the thermostat to tune the first three TM and TE modes with similar magnitudes. Epoxy resin fills the plugs to provide a pressure-tight vessel, as depicted in figure 2.9.

An Agilent N5230C PNA-L Vector Network Analyzer (VNA) with operating frequency range from 300 kHz up to 13.5 GHz, and calibrated with an Agilent Calibration Kit 8510, is configured to measure the complex scattering coefficient S_{21} through the cavity by connection to the antennas with GoldPt SMB r/a plg-plg RG316 waveguides. The coefficient S_{21} is the relation between the output signal of the detector antenna over the input signal to the source antenna at each frequency. The time-base of the VNA is linked to an SRS FS725 rubidium frequency standard to improve the accuracy and the thermal stability of microwave frequency measurements. Configuration setup of the VNA is outlined in table 2.8.

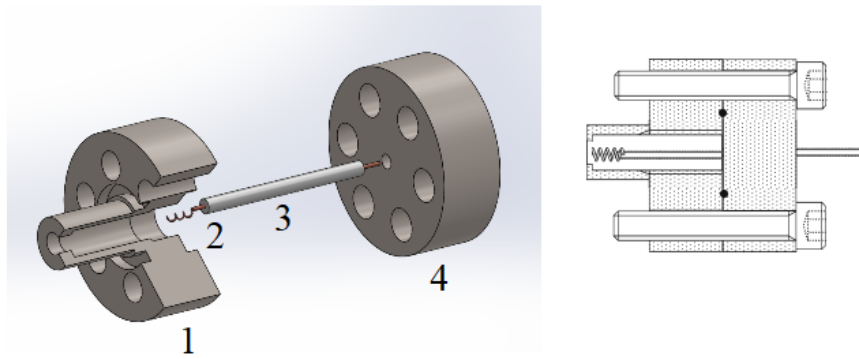


Figure 2.9. Schematic diagram of the microwave antennas: 1. Antenna housing, 2. Copper cable with triple-loop shape, 3. Insulator, 4. Cover plate.

Table 2.8. Specific configuration parameters of the Agilent N5230C PNA-L network analyzer. The remaining parameters are set to default.

Parameter	Value	Parameter	Value
Response	S21	Frequency - Center	Frequency around the Central Resonance of the mode / MHz
Intermediate Frequency Bandwidth (IFBW)	10 Hz	Frequency - Span	10 MHz
Average Factor	5	Sweep - Points	201
Trigger	Continuous	Sweep - Type	Linear Frequency (Time Auto)
Format	Linear Magnitude	Calibration Preferences	yes

2.3. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Acoustic resonance measurement

The speed of sound $w(p,T)$ is determined at each state point from the resonance frequency f_{0n} of the first five radial acoustic (0,2), (0,3), (0,4), (0,5), and (0,6) modes. The signal measured in-phase u and quadrature v by the Lock-In amplifier at each driven frequency f forms the complex response $u + iv(f) = A(\cos \varphi + i \sin \varphi)$ which is scanned at 11 equally spaced drive frequencies in a stepped ramp up and down centered in the interval $|f_{0n}^* - 2g_{0n}^*, f_{0n}^* + 2g_{0n}^*|$, and waiting until the signal is stationary, where f_{0n}^* and g_{0n}^* are the frequency and the halfwidth estimated around the theoretical resonance frequency, respectively. The theoretical frequency is obtained using the nominal value for the cavity internal radius of 40 mm and the computed speed of sound from the reference EoS by RefProp 9.1 [83]. The 44 values of $u + iv(f)$ are fitted to a Lorentzian shape function with a linear background level that accounts for the tails of other resonance modes other than the one under study as:

$$u + iv(f) = \frac{iA'f}{(F^2 - f^2)} + B + C(f - f_{0n}) \quad (2.27)$$

where A is the measured signal amplitude, φ is its phase, A' is a complex fitted parameter proportional to the amplitude of sound wave produced by the source transducer and the sensitivity of the detector transducer, $B = b_1 + ib_2$ and $C = c_1 + ic_2$ are complex parameters and $F = f_{0n} + ig_{0n}$ with f_{0n} the resonance frequency and g_{0n} the resonance halfwidth of (0, n) mode. Typically, standard deviations of mean of the resonance frequency are below $10^{-5} \cdot f_{0n}$. The fit is implemented in Agilent VEE Pro 7.0 software following the nonlinear regression algorithm of [84], [85] with constant $C = 0$ and linear $C \neq 0$ background levels. The result with less regression error is chosen to determine the experimental resonance frequency and halfwidth. Note that following this procedure does not make the mistake of identifying the resonance frequency with the frequency at which the maximum amplitude of the resonance line is obtained. This error is proportional to the product of the fractional out-of-phase background signal $b_2(g_{0n}/|A'|)$ and the resonance halfwidth g_{0n} . Figure 2.10 shows the software utilized.

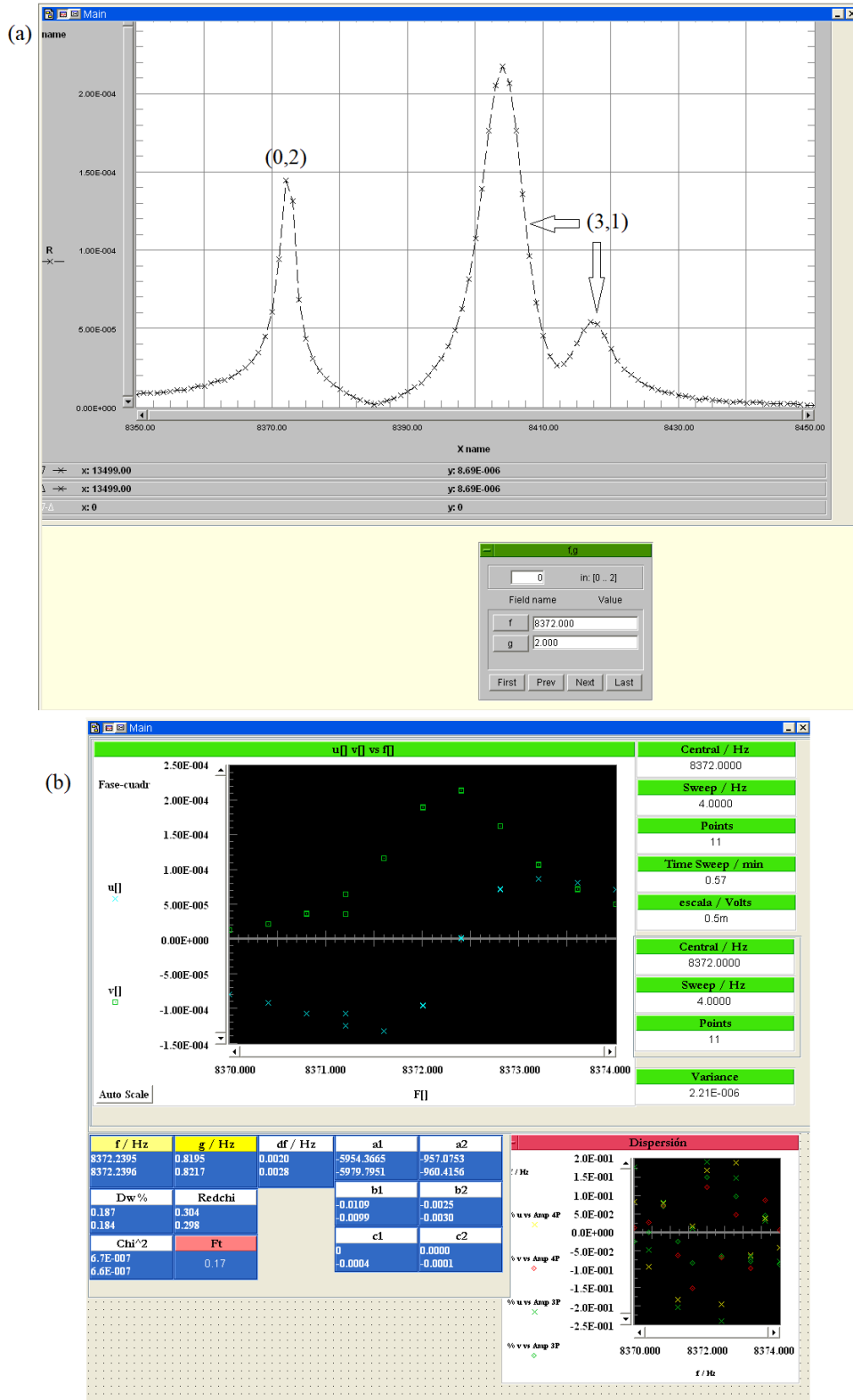


Figure 2.10. Screenshots of an acoustic measurement for (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) mixture at p = 1.0 MPa and T = 300 K: (a) location software to obtain the resonance frequency and halfwidth estimations of (0,2) mode, nearby to (3,1) mode; (b) fitting software to measure experimental resonance frequency and halfwidth of (0,2) mode.

Microwave resonance measurement

The geometrical characterization of the cavity by microwave measurements is performed by means of the first three TM_{1n} modes and the first three TE_{1n} modes, getting three well-resolved components (triplets) in all the cases, thanks to the high electrical conductivity of the gold coating over the internal wall. This significantly reduces the resonance halfwidths, compared with the broad microwave doublets measured with the misaligned cavity in previous works [76]. The VNA is set to sweep through 201 discrete frequencies around the estimated mean of the three frequencies of the triplet, performing the average of five scans and measuring simultaneously with the acoustic determinations. The software implemented in NI LabVIEW 8.2 [77] fits the real u and imaginary v signals by an iterated procedure following a least square Levenberg-Marquardt-like algorithm according to the sum of the following three Lorentzian functions:

$$u + iv = \sum_{m=x,y,z} 2g_{1n}^m \frac{iA_{1n}^m f}{(F_{1n}^m)^2 - f^2} + B + C(F_{1n}^m - f) \quad (2.28)$$

where A , B , and C are complex constants, and $F_N = f_N + ig_N$ are the complex resonance frequencies. Figure 2.11 shows the software utilized.

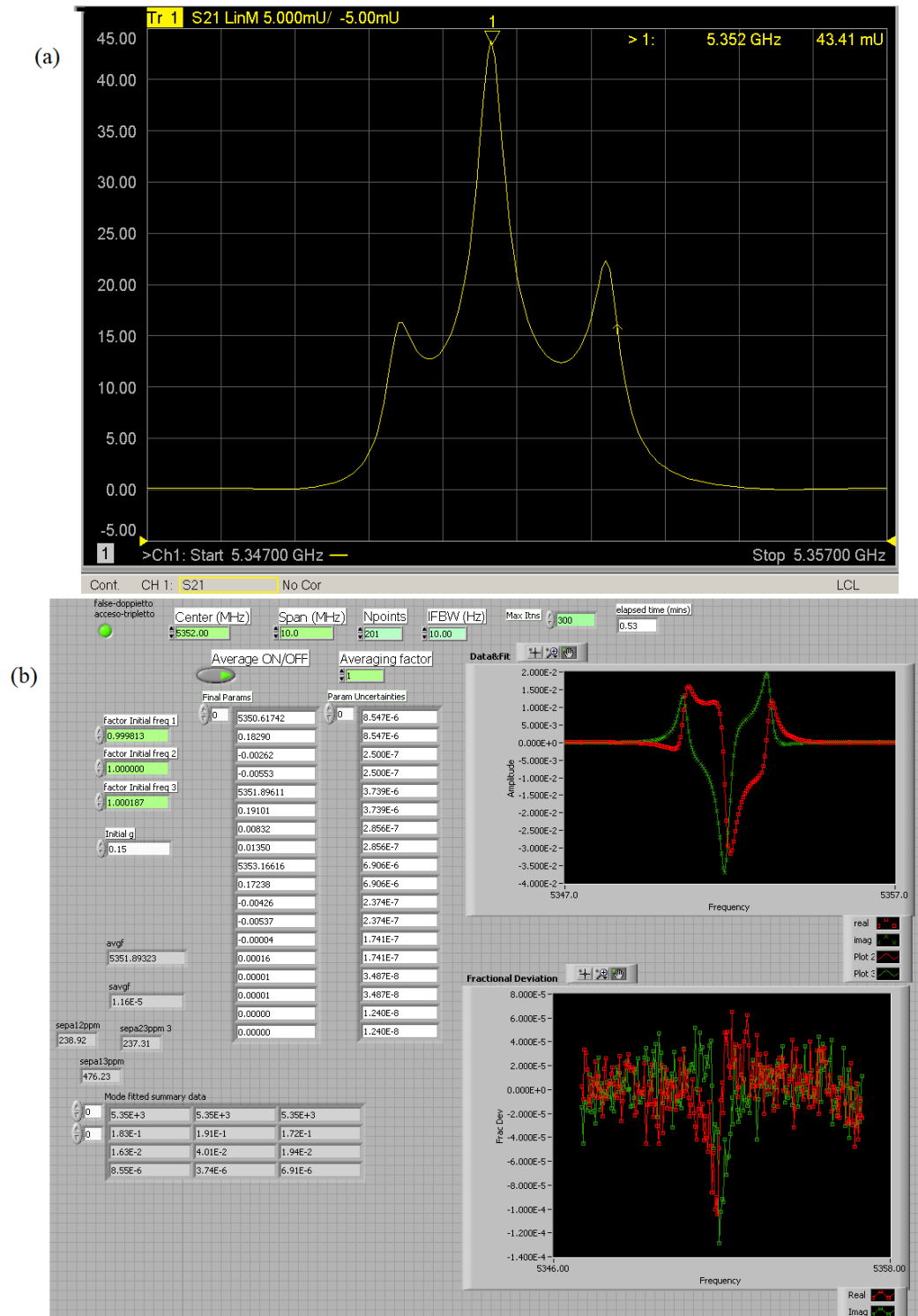


Figure 2.11. Screenshots of a microwave measurement with the quasi-spherical cavity in air at ambient conditions of TE_{11} triplet before inserting it within the thermostat: (a) location software to obtain the resonance frequency estimations f_x^* , f_y^* , f_z^* ; (b) fitting software to measure the experimental resonance frequencies and halfwidths of the triplet, with initial conditions input: Initial Frequency Factor 1 = f_x^*/f_y^* , Initial Frequency factor 2 = 1.0, Initial Frequency factor 3 = f_z^*/f_y^* , Initial g = 0.15.

2.4. DATA ANALYSIS: THE ACOUSTIC MODEL FOR SPHERICAL RESONATORS

Boundary perturbation theory is applied to evaluate the frequency shifts Δf that must be subtracted to the experimental frequency resonance f_{0n} to account for the different effects that contribute to the non-zero acoustic wall admittance and imperfect geometry [17]. For measurements with frequencies close to the resonance frequency, first order perturbation theory is a good enough approximation. The specific acoustic admittance y_S of the boundary surface S for the radial acoustic modes is uniform over the whole surface and it does not take into account viscous boundary effects. In leading order, the propagation constant K_N of the acoustic modes is perturbed by the non-zero y_S as:

$$K_N = k_N + \left(\frac{\omega}{wk_N} \right) \left(\frac{i}{2V\Lambda_N^0} \right) \iint_S y(r_S) |\Phi_N(r_S)|^2 dS \quad (2.29)$$

and for the radial modes follows that:

$$\begin{aligned} \iint_S y(r_S) |\Phi_N(r_S)|^2 dS &= \\ &= y_S a^2 j_0^2(v_{0n}) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta = 4\pi a^2 y_S j_0^2(v_{0n}) \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$V\Lambda_N^0 = 2\pi a^3 j_0^2(v_{0n}) \quad (2.31)$$

y_S can be expressed as:

$$y_S = (1+i) \left(\frac{\omega}{2w} \right) (\gamma-1) \delta_{th} + y_{sh} + \left(\frac{\Delta S_0}{4\pi a^2} \right) (y_0) + \left(\frac{\Delta S_{tr}}{4\pi a^2} \right) (y_{tr}) \quad (2.32)$$

where δ_{th} is the thermal penetration length, y_{sh} is the admittance of the shell, y_0 is the admittance of the inlet/outlet gas ducts, y_{tr} is the admittance of the transducers, a is the inner radius of the spherical cavity, and ΔS_0 and ΔS_{tr} are the areas of the cross-section of the ducts and transducers, respectively. Thus, from equations (2.14) and (2.29) to (2.32) the first order perturbation to resonance frequency f_{0n} and halfwidth g_0 is given as:

$$\begin{aligned} f_{0n} + ig_{0n} &= \left(\frac{w}{2\pi a} \right) (v_{0n} + iy_S + ia\alpha) = \\ &= \left(\frac{w}{2\pi a} \right) v_{0n} + (\Delta f_{th} + \Delta f_{sh} + \Delta f_0 + \Delta f_{tr}) + i(g_{th} + g_{sh} + g_0 + g_{tr} + g_{cl}) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Thus, the zero-frequency working equation of the acoustic resonance technique is:

$$w(p, T) = \frac{2\pi a(p, T)}{v_{0n}} (f_{0n} - \Delta f) \quad (2.34)$$

where Δf is the sum of all the frequency perturbations due to the different effects from the thermal boundary layer, the coupling of fluid and shell motion, the perturbation of ducts, the perturbation of the transducers, and the molecular vibrational relaxation phenomena. Strictly, such corrections depend on the corrected frequency itself, but their behavior as corrector terms allows dependency on the frequency to be approximated to the experimental frequency f_{0n} . The expressions used in this thesis are reported in table 2.9 and based on the theory developed in [17], [72]. The perturbations in frequency take negative values for the acoustic modes (0,2), (0,3), and (0,4) below the lowest radial-symmetric mechanical resonance frequency of the cavity (breathing mode) and positive values for the (0,6) mode above. The perturbation for the (0,5) mode takes different sign depending on the conditions of measurement. Whereas at high pressure the perturbations augment with the frequency, at low pressure the behavior is the opposite. Thermodynamic and transport properties of the gas mixtures required for the calculus have been estimated from GERG-2008 mixture model and the respective transport properties models using Refprop 9.1 [83] and CoolProp [86]. Transport and elastic properties of stainless steel wall material have been estimated from the literature [87], [88], [89], assuming that steel of grade A321 from which the cavity was made behaves as stainless steel A304, which is of nearly similar composition and for which more reliable data is found.

The corrected resonance frequencies ($f_{0n} - \Delta f$) are converted to the equivalent values at the reference temperatures $T_{ref} = (273.16, 300, 325, 350, \text{ and } 375) \text{ K}$ by:

$$f_{0n}(p, T_{ref}) = f_{0n}(p, T) \left(\frac{w(p, T_{ref})}{w(p, T)} \right) \quad (2.35)$$

Table 2.9. Expressions for the frequency corrections Δf and halfwidths g calculated by the acoustic model for a spherical cavity.

Quantity	Relationship	
	$\frac{\Delta f_{th}}{f} = -\frac{\gamma-1}{2a} \delta_{th} + \frac{\gamma-1}{a} l_{th} + \frac{\gamma-1}{2a} \delta_{th,w} \frac{\kappa}{\kappa_w}$	
	$\frac{g_{th}}{f} = \frac{\gamma-1}{2a} \delta_{th} + \frac{\gamma-1}{2a} \delta_{th,w} \frac{\kappa}{\kappa_w} - \frac{1}{2}(\gamma-1)(2\gamma-1) \left(\frac{\delta_{th}}{a} \right)^2$	
Thermal Boundary Layer	Thermal Penetration Length / m	$\delta_{th} = \left(\frac{\kappa}{\pi \rho C_p f} \right)^{1/2}$
	Thermal Accommodation Length / m	$l_{th} = \frac{\kappa}{p} \left(\frac{\pi M T}{2R} \right)^{1/2} \frac{2-h}{h} \frac{1}{C_v M / R + 1/2}$
	Thermal Penetration Length for Wall Material / m	$\delta_{th,w} = \left(\frac{\kappa_w}{\pi \rho_w C_{p,w} f} \right)^{1/2}$
Bulk Dissipation		$\frac{g_{cl}}{f} = f^2 \frac{\pi^2}{w^2} \left[\frac{4}{3} \delta_s^2 + (\gamma-1) \delta_{th}^2 \right]$
	Viscous Penetration Length / m	$\delta_s = \left(\frac{\eta}{\rho \pi f} \right)^{1/2}$
Coupling of Fluid and Shell Motion		$\frac{\Delta f_{sh}}{f} = -\frac{\rho w^2}{\rho_w w_w^2} q \frac{(1+AB-qB^2)\tan(B-A) - (B-A) - qAB^2}{\left[(qA^2-1)(qB^2-1) + AB \right] \tan(B-A) - (1+qAB)(B-A)}$
		$q = \frac{1-\sigma}{2(1-2\sigma)}$
		$A = \frac{2\pi fa}{w_w}$
		$B = \frac{2\pi fb}{w_w}$
		$w_w = \left(\frac{1-\sigma}{(1-2\sigma)(1+\sigma)} \frac{E}{\rho_w} \right)^{1/2}$
Inlet Gas Duct Correction		$\frac{\Delta f_0 + ig_0}{f} = i \frac{r_0^2}{4a^2 v_{0n}} y_0$
	Acoustic Admittance of the Duct	$y_0 = i \tan(k_{KH} L)$
	Kirchhoff-Helmholtz Propagation Constant / 1/m	$k_{KH} = \frac{2\pi f}{w} + (1-i) \left(\frac{\pi f}{w r_0} \left[\delta_s + (\gamma-1) \delta_{th} \right] \right)$

$$\frac{\Delta f_{tr}}{f} = -\frac{\rho w^2 r_{tr}^2}{2a^3} X_m$$

Transducer
Correction

Acoustic Admittance of the
Transducer

$$y_{tr} = i\omega\rho w X_M$$

Compliance of Transducer /
m/Pa

$$X_m = \frac{V_h K_T}{\gamma_{eff} \pi r_{tr}^2}$$

$$\frac{\Delta f_{vib}}{f} = \frac{1}{2}(\gamma - 1)\Delta(2\pi f \tau_{vib})^2 \left(1 - \frac{\Delta(1 + 3\gamma)}{4}\right)$$

Vibrational Relaxation
Constant / s

$$\tau_{vib} = \frac{\Delta g}{\Delta(\gamma - 1)\pi f^2} = \frac{g - (g_{th} - g_{cl} - g_0)}{\Delta(\gamma - 1)\pi f^2}$$

Vibrational
Correction

Vibrational Contribution to
Isobaric Heat Capacity of the
Mixture

$$\Delta = \sum_k x_K \frac{C_{vib,k}}{C_p}$$

Vibrational Heat Capacity
(Plank-Einstein function) /
J/(mol·K)

$$C_{vib,k} = R \sum_i \frac{z_i^2 e^{z_i}}{(e^{z_i} - 1)^2}$$

$$z_i = \frac{g_i}{T} = \frac{h_p \nu_i}{k_B T}$$

List of Symbols

a	Inner radius of the Cavity / m	b	Outer radius of the Cavity / m
γ	Adiabatic Coefficient	σ	Poisson's ratio
M	Molar Mass / kg·mol ⁻¹	R	Gas Constant / J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
h_p	Planck Constant / J·s	k_B	Boltzmann Constant / J·K ⁻¹
w	Speed of Sound / m·s ⁻¹	w_w	Speed of Sound for Wall Material / m·s ⁻¹
κ	Thermal Conductivity / W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	κ_w	Thermal Conductivity of the Wall Material / W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
ρ	Density / kg·m ⁻³	ρ_w	Density of the Wall Material / kg·m ⁻³
C_p	Isobaric Heat Capacity / J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	$C_{p,w}$	Isobaric Heat capacity of the Wall Material / J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
C_v	Isochoric Heat Capacity / J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	h	Accommodation Coefficient ($h = 1$ for mixtures of polyatomic gases)
r_0	Duct radius / m	L	Duct Length / m
κ_T	Isothermal Compressibility / Pa ⁻¹	γ_{eff}	Effective Adiabatic Coefficient ($\gamma_{eff} = 1$)
V_h	Volume of the Holes Drilled in the Transducer Backplate / m ³	r_{tr}	Radius of the Transducer / m
τ_{vib}	Vibrational Relaxation Constant / s	ν_i	Molecular Vibrational Frequency / Hz
H	Shear Viscosity / Pa·s	E	Young's modulus / Pa

The thermal boundary layer perturbation is the most significant at low pressures and takes into account the finite values of the thermal conductivity and heat capacity of the fluid and shell in the three terms of Δf_{th} : the first and most important term is the boundary layer in the fluid due to the condition of continuous temperature flow and, hence, the temperature equality of the gas and shell in the boundary; the second term considers the temperature jump in the interphase gas-shell due to the imperfect accommodation of the molecules colliding the wall with a very high heat capacity in comparison with that of the gas (balance between specular and diffusive reflection of the molecules colliding the solid boundary); and the final term considers the boundary layer inside the cavity because of the penetration of the thermal wave into the wall material. Additionally, the last term included in g_{th} takes into account the curvature of the resonator wall. A factor required to compute this correction is the thermal accommodation coefficient h which depends upon the apparatus and the gas and must be determined experimentally. This coefficient has only been determined by very pure gases in contact with some specific surfaces [90], which is not our case. But a very accurate value is not needed because of the high-pressure results obtained at this thesis are not sensitive to reasonable values of h . Thus, h is assumed to be equal to 1. Compared to other authors who determined h in argon [38] or in helium [13], we take measurements at 10 times higher pressures, where the contribution of h should be about 10 times less important, thus our test of its influence shows negligible deviations of w of less than 1 part in 10^7 for different h values. Furthermore, since the wavelength λ is much greater than the thermal penetration length at the frequencies of our setup, the temperature gradients are larger in the thermal boundary layer than those in the fluid bulk such that the irreversible heat flows are also greater, decreasing slightly while the temperature increased at the same pressures. Also, the classical viscothermal dissipation is less important at low frequencies since it is proportional to f^2 while the thermal boundary layer increases in proportion to $f^{1/2}$.

The coupling of fluid and shell motion in the radial direction takes into account the mechanical admittance of the shell and it is the most important correction of frequency at high pressures. The expression used is an exact result from elastic theory and only valid for radial acoustic modes in a perfectly isotropic cavity and enclosed in vacuum, because of no radiation term is taken into account as shown by the absence of contribution to the halfwidth. In principle, acoustic radial modes should overlap only with radial vibrating modes of the cavity, but this is not always true; near the resonance frequency of the cavity a higher order coupling can be possible [91]. The formula diverges near the mechanical resonance of the cavity where acoustic modes suffer from high energy absorption and great dispersion of the resonance frequency. The lowest radial-symmetric mechanical resonance frequency of the cavity (breathing mode) is estimated to be about 27 kHz from the expression:

$$f_{br} = \frac{w_w}{2\pi a} \left(\frac{2 \left[\left(\frac{b}{a} \right)^3 - 1 \right]}{\left[\frac{b}{a} - 1 \right] \left[1 + 2 \left(\frac{b}{a} \right)^3 \right]} \right)^{1/2} \quad (2.36)$$

where w_w is the longitudinal speed of sound in the wall material and a and b the inner and outer radius of the shell, respectively. Thus, acoustic modes close to this value are treated as outliers and ignored from the calculus of the speed of sound.

Geometric perturbations of the boundary surface admittance include the ducts to fill the resonator. The inlet gas duct and the blind tube drilled in the south hemisphere also shift the experimental frequencies and contribute to the halfwidths, which have been modeled by the Kirchhoff-Helmholtz formulas for cylindrical closed tubes finished in a rigid wall of zero acoustic admittance. To minimize the effect of the inlet feed-gas duct a long tube of 2.3 m has been used. The frequency shifts due to this correction increases marginally when both frequency and temperature are increased, and pressure is reduced. Furthermore, the perturbation of the acoustic transducers has been implemented by a simple model proportional to the frequency that only shift the resonance frequencies and do not affect the halfwidths. Although this model does not deal with the mechanical resonance of the transducer itself, acoustic modes measurements with frequencies above 40 kHz have not been performed to prevent the high perturbations to the frequency and halfwidth of the resonance peaks by the mechanical resonance of the acoustic transducers.

Moreover, speed of sound measurements in some polyatomic gases, as CH_4 or CO_2 , require for molecular vibrational correction that takes into account the dispersion of frequency and energy absorption of the resonance peak at low pressures due to relaxation phenomena of energy transfer between translational and vibrational modes of the molecule, characterized by a relaxation time constant. We assume all the molecules relax in unison with a single overall relaxation time constant τ_{vib} which is determined from the excess halfwidths Δg defined as the experimental halfwidth minus the contributions from the thermal boundary perturbation g_{th} , the classical viscothermal dissipation in the fluid bulk g_{cl} and the energy absorption in the ducts g_0 :

$$\Delta g = g - (g_{\text{th}} - g_{\text{cl}} - g_0) \quad (2.37)$$

The estimation of the molar vibrational heat capacity C_{vib} is deduced from Planck-Einstein functions with vibrational frequencies determined by spectroscopy techniques found in the literature [92]. Figure 2.12 shows the relaxation time constants τ_{vib} for the mixtures studied in this thesis at $T = 273.16$ K of significant magnitude at the lower pressures and for the modes of higher frequency: figure 2.12.a describes τ_{vib} for binary (0.95 CH_4 + 0.05 He) mixture with

values that increase from $(0.05 \text{ to } 0.5) \cdot 10^{-6} \text{ s}$ from the highest to the lowest pressure; figure 2.12.b illustrates τ_{vib} for binary $(0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ H}_2)$ mixture with values that range from $(0.015 \text{ up to } 0.3) \cdot 10^{-6} \text{ s}$; figure 2.12.c depicts τ_{vib} for the synthetic quaternary $(\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO})$ biogas with mean values $\tau_{\text{vib}} = 2.3 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ at $T = 273.16 \text{ K}$, $\tau_{\text{vib}} = 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ at $T = 300 \text{ K}$, and $\tau_{\text{vib}} = 2.1 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ at $T = 325 \text{ K}$, which are three orders of magnitude lower than the resonance period $\tau \approx (0.5 \text{ to } 1.8) \cdot 10^{-4} \text{ s}$ (apart from the (0,6) mode that have not been finally considered in the average of w) and, as consequence, the vibrational relaxation perturbation is not introduced into the calculation for this mixture; and figure 2.12.d plots the τ_{vib} for the *bio-methane* mixture from the biomethanation plant of landfill Valdemingómez at Madrid (Spain), for which the same discussion as above for the binary mixtures with CH_4 applies. Analogous results are obtained for the rest of isotherms.

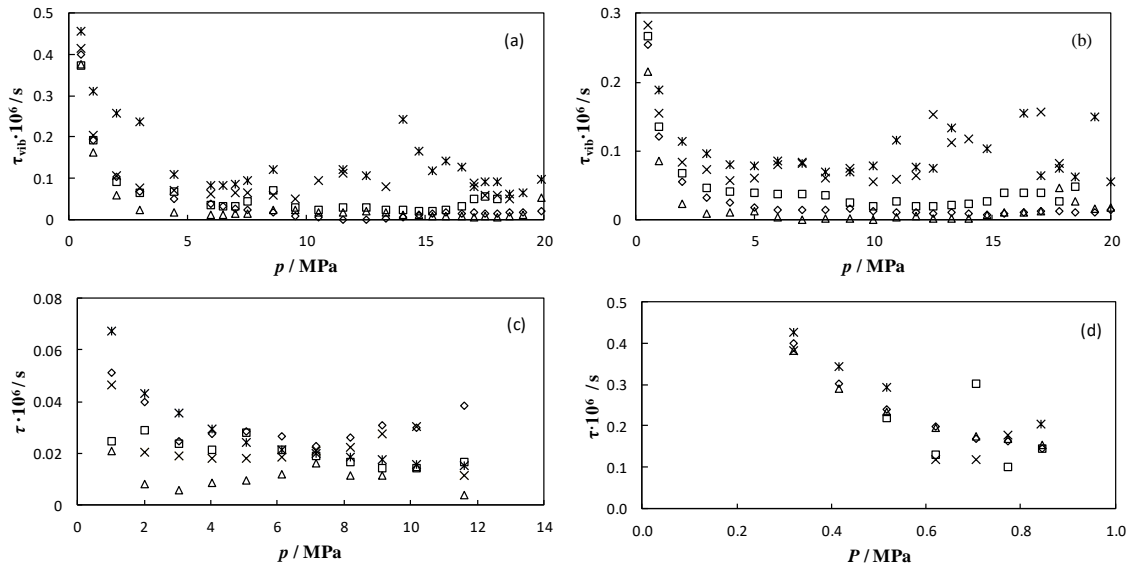


Figure 2.12. Relaxation time constants τ_{vib} derived from excess halfwidths Δg as a function of pressure due to vibrational relaxation at $T = 273.16 \text{ K}$ for radial modes: \triangle (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6) and the mixtures: (a) $(0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ He})$; (b) $(0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ H}_2)$; (c) $(\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO})$; (d) *Bio-methane* from the biomethanation plant of landfill Valdemingómez at Madrid (Spain).

As an example, figure 2.13 illustrates the overall relative frequency correction $\Delta f/f$ and halfwidth contribution g/f , sum of the effect of the thermal boundary layer, coupling of fluid and shell motion, ducts perturbation, transducers perturbation and vibrational relaxation at $T = 273.16 \text{ K}$ for binary $(0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ He})$ mixture. For this case, the corrections in speed of sound ranging between $(-800 \text{ to } -100)$ parts in 10^6 towards lower pressures for (0,2), (0,3),

(0,4), and (0,5) modes, and from (50 to 500) parts in 10^6 towards higher pressures for (0,6) mode. Similar results are obtained for the other isotherms and mixtures studied in this thesis.

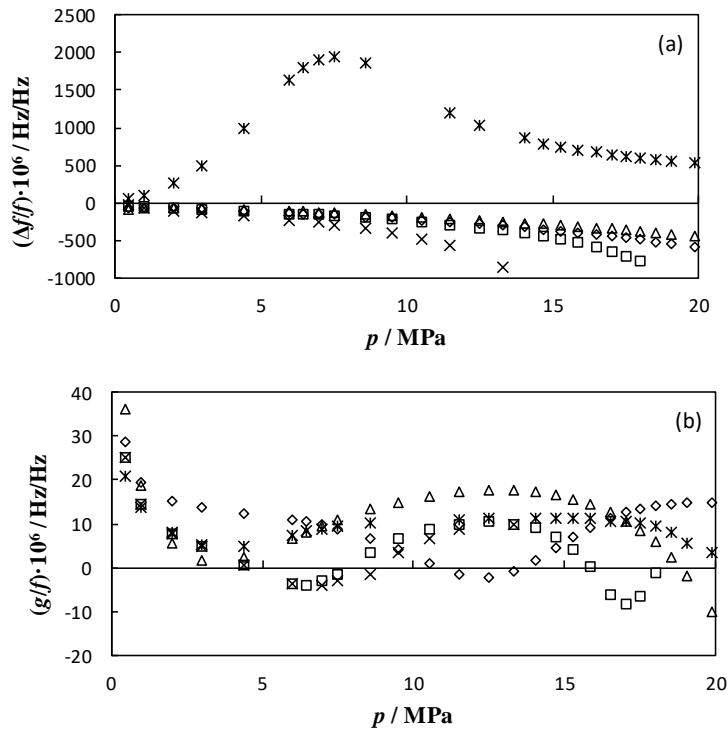


Figure 2.13. Overall relative frequency corrections $\Delta f/f$ (a) and halfwidth contributions g/f (b) as function of pressure at $T = 273.16$ K for the binary (0.95 $\text{CH}_4 + 0.05$ He) mixture, and for the radial modes: \triangle (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6).

2.5. DIMENSIONAL CALIBRATION OF THE ACOUSTIC CAVITY IN ARGON

Internal radius of the spherical cavity by acoustic measurements

Speed of sound measurement requires the determination of the internal radius of the resonance cavity $a(p,T)$ as a function of temperature and pressure. This task has been accomplished in a previous work [93] by acoustic determination in a fluid of well-known equation of state, such as argon [94]. Argon is chosen as calibration gas because of being a monoatomic gas no vibrational correction is required to the experimental resonance frequencies and due to the high accuracy of its EoS with an expanded ($k = 2$) uncertainty in speed of sound lower than 0.02 %. The data from the previous calibration have been re-analyzed again to include the same resonance frequency corrections used in this work. Also, a new calibration has been performed in argon of purity 99.9999 mol-% at $T = 300.00$ K to check the mechanical stability of the

cavity before the measurements carry out in this thesis. The root mean square (RMS) of the relative differences between the old radius calibration and the new one at $T = 300$ K is 14 parts in 10^6 , which is within the radius relative uncertainty of 97 parts in 10^6 . After all the temperature and pressure cycles to which the cavity has been subjected, the radius is stable enough so that a complete recalibration is not necessary. Results are plotted in figure 2.14, including the test calibration which has been performed with the same experimental setup and measurement procedure as described above. Radius has been estimated from equation (2.34) after applying corrections for thermal boundary layer, coupling of fluid and shell motion, viscothermal dissipation in the bulk of the fluid, ducts and transducer corrections and computed from the speed of sound in argon by the reference EoS [94]. New fitted coefficients to a polynomial function of pressure for each temperature are given in table 2.10 together with the radius uncertainty, where the main contribution is due to the expanded uncertainty of 0.02 % of the argon EoS. The truncation order of the polynomial has been chosen according to the significance of the parameters obtained from p-value test of statistical significance. This resulted in a third order polynomial for some isotherms, a higher power in pressure than in the previous work [93].

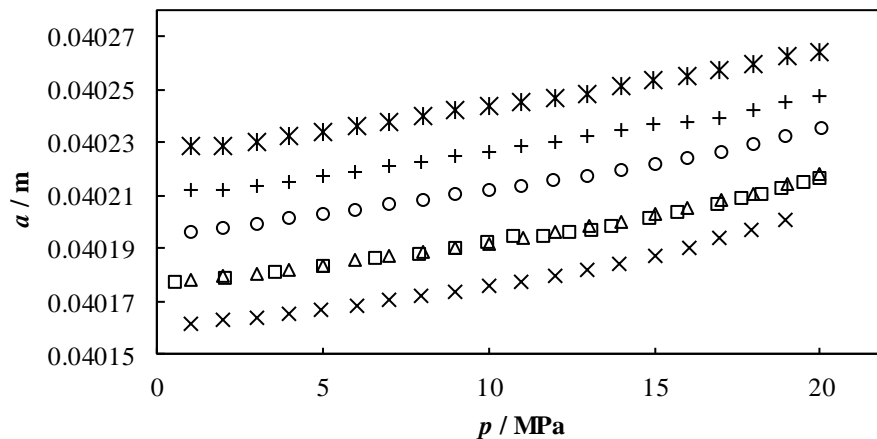


Figure 2.14. Internal radius $a(p, T)$ of the resonance cavity calibrated in argon as a function of pressure at $T = 273.16$ K (\times), $T = 300$ K (\square), $T = 325$ K (\circ), $T = 350$ K ($+$), and $T = 375$ K ($*$). The radius at $T = 300$ K (\triangle) are the check measures performed in this work.

Table 2.10. Parameters of the internal radius a of the resonance cavity as function of temperature and pressure and expanded ($k = 2$) relative uncertainty to the pressure expression: $a(T) = a_0(T) + a_1(T) \cdot p + a_2(T) \cdot p^2 + a_3(T) \cdot p^3$.

T / K	$10^2 \cdot a_0 / \text{m}$	$10^7 \cdot a_1 / \text{m} \cdot \text{MPa}^{-1}$	$10^8 \cdot a_2 / \text{m} \cdot \text{MPa}^{-2}$	$10^9 \cdot a_3 / \text{m} \cdot \text{MPa}^{-3}$	$10^6 \cdot U_r(a) / \text{m} \cdot \text{s}^{-1} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
273.16	4.015953	16.072	-3.300	3.364	160
300.00	4.017802	8.471	5.582	0	200
325.00	4.019444	19.181	-4.091	2.388	200
350.00	4.020978	14.646	2.090	0	220
375.00	4.022621	15.378	1.870	0	240

Internal radius of the quasi-spherical cavity by microwave measurements

The internal equivalent radius a_{eq} of a perfect spherical cavity with the same volume as our quasi-spherical cavity is given by [95], [18]:

$$a_{eq} = a \left[(1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2) \right]^{1/3} \quad (2.38)$$

and could be accurately determined by microwave measurement of the components of triply degenerate TE_{1n} and TM_{1n} modes due to the different length of the ellipsoid axes of the cavity as:

$$\langle f_{1n} \rangle = \frac{1}{3} (f_x + f_y + f_z) = \frac{z_{1n} c}{2\pi a_{eq}} \quad (2.39)$$

where f_m with $m = x, y, z$ are the three components of the triplets, $\langle f_{1n} \rangle$ is the average resonance frequency, c is the speed of light and z_{1n} are the eigenvalues of the Helmholtz equation, that can be numerically calculated from the zeros of the spherical Bessel function j_1 for TE modes and the zeros of $[j_1(z) + z j_1'(z)]$ function for TM modes. The microwave resonance data are first corrected by the skin effect [95] that takes into account the finite electrical conductivity of the boundary wall layer of gold:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta f_{skin} + i g_{skin}}{f} \right)_{1n} &= \frac{\delta}{2a} (-1 + i) \text{ for TE modes} \\ \left(\frac{\Delta f_{skin} + i g_{skin}}{f} \right)_{1n} &= \frac{\delta}{2a} \frac{z_{1n}^2}{z_{1n}^2 - 2} (-1 + i) \text{ for TM modes} \end{aligned} \quad (2.40)$$

where $g = (g_{\text{skin}})_{1n} = -(\Delta f_{\text{skin}}/f)_{1n}$, $\delta = (\pi\mu\sigma f)^{-1/2}$, $\mu(p,T)$ is the magnetic permeability (in our case, $\mu(p,T) = \mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ N/A}^2$ in vacuum) and σ is the electrical conductivity of the wall material, determined from the experimental microwave halfwidth g . We use our experimental halfwidths as the frequency corrections for the skin effect and the skin depths δ obtained using equation (2.40), with values that range from $2.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ for TE_{11} mode to $1.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ for TE_{13} mode, using the average skin depth from TM_{11} mode (the most sensitive mode to the electrical conductivity of the cavity wall) to estimate the value of the surface electrical conductivity $\sigma_{\text{exp}} = 7.6 \cdot 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ [96]. This value is 6.4 times smaller than the value found in the literature $\sigma_{\text{lit}} = 4.9 \cdot 10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ [97] for the pure gold at T_{TPW} . This difference possibly comes out from the discontinuities in the wall due to the gap at the equatorial junction between the hemispheres and the slits around the transducer and antenna plugs, because as can be seen in figure 2.15, the microwave excess halfwidths are greater for those modes that have higher density currents in the wall surface, like TM_{11} mode.

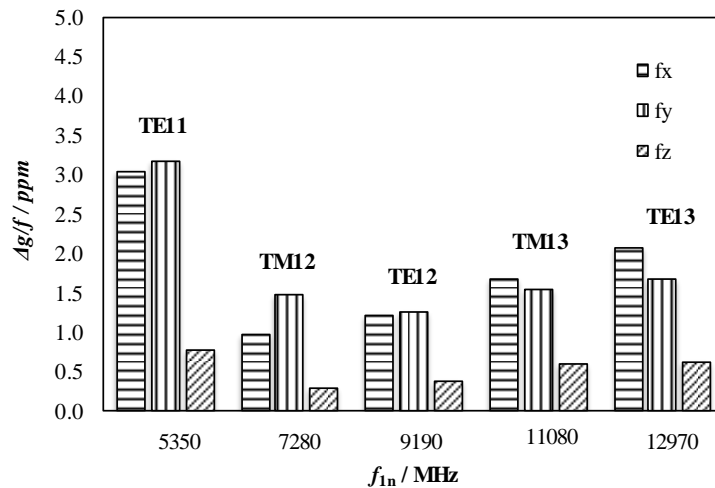


Figure 2.15. Relative microwave excess halfwidths $(\Delta g/f)_{1n} = [(g_{\text{exp}} - g_{\text{skin}})/f]_{1n}$ for the modes: TE_{11} , TM_{12} , TE_{12} , TM_{13} , TE_{13} at T_{TPW} as function of frequency with the g_{skin} obtained from electrical conductivity σ deduced from TM_{11} mode and equation (2.40).

The average resonance frequency of the triplet is additionally corrected by the geometrical perturbation due to the gas inlet duct [98] of radius $r = 0.5 \text{ mm}$. This correction is independent of the hole position on the wall and on the duct length for long tubes and it is given by:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\Delta f_{duct}}{f} \right\rangle_{1n} &= -\frac{r^3}{4\pi a^3} 0.950 \text{ for TE modes} \\ \left\langle \frac{\Delta f_{duct}}{f} \right\rangle_{1n} &= -\frac{r^3}{4\pi a^3} \frac{0.950 z_{1n}^2 - 1.152}{z_{1n}^2 - 2} \text{ for TM modes} \end{aligned} \quad (2.41)$$

No correction was applied for the perturbation of the antennas because no complete theory to model loop antennas is available in the literature. In any case, the improvement in the agreement between modes using the theory of straight antennas [98] results negligible perturbations in our case.

The eccentricities are determined from the first order perturbation theory predictions of the fractional frequency shifting of the triplets components [75] due to the non-sphericity of the cavity:

$$\begin{aligned} \frac{f_m - f_0}{f_0} &= \frac{2}{15} \left(-\frac{1}{2} \right) \begin{cases} (-2\varepsilon_1 + \varepsilon_2) & m = x \\ (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) & m = y \\ (\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2) & m = z \end{cases} \text{ for TE modes} \\ \frac{f_m - f_0}{f_0} &= \frac{2}{15} \left(-\frac{1}{2} - \frac{3}{z_{1n}^2 - 2} \right) \begin{cases} (-2\varepsilon_1 + \varepsilon_2) & m = x \\ (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) & m = y \\ (\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2) & m = z \end{cases} \text{ for TM modes} \end{aligned} \quad (2.42)$$

where $f_0 = \langle f_{1n} \rangle = (f_x + f_y + f_z)/3$ is the average triplet frequency. The experimental average values of ε_1 and ε_2 determined from all modes of our microwave measurements are $\varepsilon_1 = 0.00215$ and $\varepsilon_2 = 0.00119$, with an experimental standard deviation of the mean, $\sigma(\bar{\varepsilon}) = \pm 0.00003$, and close to those specified to the manufacturer $\varepsilon_1 = 0.002$ and $\varepsilon_2 = 0.001$. These results are used to correct the average microwave frequency for the second order shape perturbation Δf_{shape} [99], [100]:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{f_m^2 - f_0^2}{f_0^2} \right\rangle_{1n} &= \left(\frac{22z_{1n}^2}{375} - \frac{2}{225} \right) (\varepsilon_1^2 - \varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_2^2) \text{ for TE modes} \\ \left\langle \frac{f_m^2 - f_0^2}{f_0^2} \right\rangle_{1n} &= \left[\frac{2(33z_{1n}^8 - 245z_{1n}^6 + 714z_{1n}^4 - 1152z_{1n}^2)}{1125(z_{1n}^2 - 2)^3} + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots + \frac{2.160}{1125(z_{1n}^2 - 2)^3} \right] (\varepsilon_1^2 - \varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_2^2) \text{ for TM modes} \end{aligned} \quad (2.43)$$

Using the values of the relative electrical permittivity $\varepsilon_r(p, T)$ for argon from RefProp 9.1 [83] the corrected resonance frequencies are set to the equivalent values of the triple point of water and average pressure through all repetitions by:

$$\langle f_{1n}(p_{avg}, T_{TPW}) \rangle = \langle f_{1n}(p, T_{exp}) \rangle \left(1 + \alpha_T (T - T_{TPW}) \right) \left(1 + \frac{1}{3} \kappa_T (p - p_{avg}) \right) \quad (2.44)$$

where κ_T [89] and α_T [87] are isothermal compressibility and thermal expansion coefficient of stainless steel of grade 316L, respectively, and T_{exp} is close to the temperature of the triple point of water. The equivalent internal radius of the quasi-spherical cavity is then calculated by:

$$a_{eq} = \frac{z_{1n} c}{2\pi (\langle f_{1n} \rangle - \Delta f)} \quad (2.45)$$

where $\Delta f = \Delta f_{skin} + \Delta f_{duct} + \Delta f_{shape}$ and $c = 1/(\mu(p, T) \cdot \varepsilon_r(p, T) \cdot \varepsilon_0)^{1/2}$, $\mu(p, T) = \mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ N/A}^2$ and $\varepsilon_0 = 1/(35950207149\pi) \text{ F/m}$ in vacuum.

Figure 2.16 and table 2.11 shows the measured radius at each pressure simultaneously with the acoustic measurements at T_{TPW} , along with the equivalent internal radius at zero pressure for the different modes, deduced from a second polynomial order fit as that used for the molar gas constant R determination from squared speed of sound in argon. Remark that, the TM_{11} mode is discarded from the average of the radius because of its value is not in agreement with the other modes [76], possibly because it is more sensitive to perturbation of the electrical conductivity of the resonance wall as argued above. Additionally, an experimental value of the isothermal compressibility of the shell $\kappa_{T,exp} = 2.60 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ was calculated from the linear term of the radius regression as function of pressure. This result is one order of magnitude higher than the value of the literature $\kappa_{T,lit} = 5.60 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ for 316L stainless steel [89]. We explain this deviation of nearly one order of magnitude due to our configuration, in which the pressure is only changing inside the cavity against a high vacuum in the outside featuring that radius increases with the pressure.

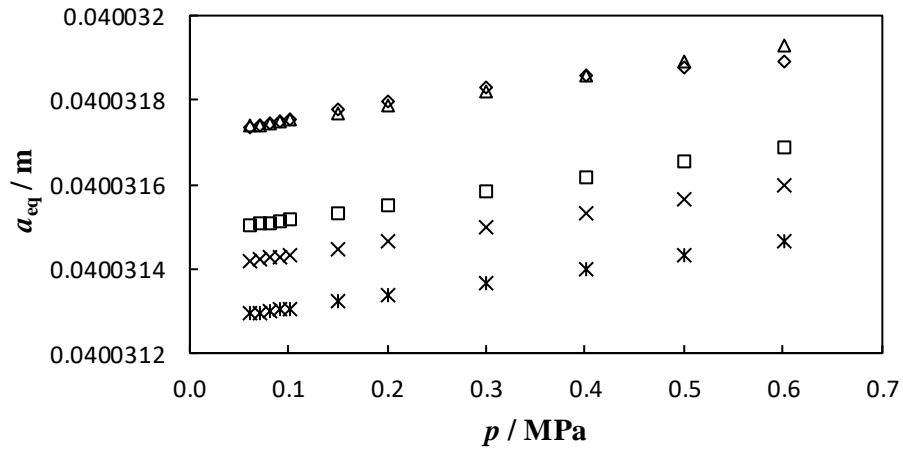


Figure 2.16. Internal equivalent radius a_{eq} at T_{TPW} as function of pressure for each microwave mode: \triangle TE_{11} , \diamond TM_{12} , \square TE_{12} , \times TM_{13} , $*$ TE_{13} .

Table 2.11. Internal equivalent radius a_{eq} and its standard uncertainty of the triaxial ellipsoid resonance cavity at T_{TPW} and at the pressures of the acoustic measurements. The values are the average of the microwave TE_{11} , TM_{12} , TE_{12} , TM_{13} , TE_{13} modes. And extrapolation at zero pressure obtained from the different microwave modes.

p / MPa	a_{eq} / m ^(*)
0.60104	0.04003164
0.50094	0.04003161
0.40099	0.04003157
0.30090	0.04003154
0.20097	0.04003151
0.15088	0.04003149
0.10098	0.04003147
0.09090	0.04003147
0.08097	0.04003147
0.07093	0.04003146
0.06094	0.04003146
Mode	$a_{eq}(p \rightarrow 0)$ / m
TE ₁₁	0.04003172
TM ₁₂	0.04003171
TE ₁₂	0.04003148
TM ₁₃	0.04003140
TE ₁₃	0.04003128

^(*) $u(a_{eq}) = 1.1 \cdot 10^{-7}$ m with $k = 1$.

2.6. UNCERTAINTY ESTIMATION

Speed of sound uncertainty $u(w)$ is evaluated applying the law of propagation of uncertainties according to the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) [101] to the working equation (2.15):

$$u_{Eq.2.15}(w) = \left[\left(\left(\frac{2\pi}{n} \sum_{i=1}^n \frac{f_i}{v_i} \right) u(a) \right)^2 + \left(\left(\frac{2\pi a}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{v_i} \right) u(f) \right)^2 + (u(w)_{disp})^2 \right]^{1/2} \quad (2.46)$$

with the inclusion of the uncertainties of the thermodynamic state (uncertainties of temperature $u(T)$, pressure $u(p)$, and composition of the mixture $u(M)$):

$$u(w) = \left[\begin{aligned} &u_{Eq.2.15}(w)^2 + \left(\left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_{p,M} u(T) \right)^2 \\ &+ \left(\left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_{T,M} u(p) \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial w}{\partial M} \right)_{T,p} u(M) \right)^2 \end{aligned} \right]^{1/2} \quad (2.47)$$

where $u(a)$ is the uncertainty of the internal radius, $u(f)$ is the uncertainty of the fitting of the resonance frequency to equation (2.27) and $u(w)_{disp}$ is the uncertainty due to the dispersion of the n acoustic modes considered in the determination of $w(p, T)$.

- Temperature uncertainty takes into account the calibration, resolution, repeatability and the temperature difference of the SPRTs located in the north and south hemispheres as sources of uncertainty. The calibration uncertainty is the main component and it is determined as indicated in the standard ITS-90 procedure [80], [81]. The resolution is indicated in the AC bridge certificate, the repeatability is estimated by the standard deviation of the mean of the repetitions and the gradient is taken as the maximum of the difference between north and south SPRTs.
- Pressure uncertainty considers the calibration, resolution and repeatability as sources. The calibration uncertainty is pressure-dependent and takes the expression when p is expressed in MPa:

$$U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} p + 2 \cdot 10^{-4} \quad (2.48)$$

whereas the resolution is specified in the pressure gauge certificate and the repeatability is estimated by means of the standard deviation of the mean of the replicates.

- The composition uncertainty takes contribution from the uncertainty of the molar mass of the pure compounds from [102] and the uncertainty of the mole fraction of each component obtained as indicated in the procedure [69].
- The frequency regression uncertainty is estimated as the RMS value of the residuals of fitting the acoustic resonance peak to the Lorentzian-type equation (2.27).
- The uncertainty due to the dispersion of the modes is introduced as the standard deviation of the mean of the independent results, as each speed of sound value is calculated from the mean of the individual results from the selected acoustic modes.
- The uncertainty of the internal radius of the resonance cavity $u(a)$ is estimated following the same procedure for the uncertainty of the temperature, pressure, composition, frequency fitting and dispersion of the modes reported above for the speed of sound $u(w)$ with the proper expression for the sensitivity coefficients, but adding the uncertainty of the reference equation of state for argon, which is 0.02 %

with a coverage factor of $k = 2$, and the uncertainty of the regression to the polynomial expression in powers of p given in chapter 2.5 and quantified as the RMS of the residuals; whose combined uncertainty contributes to the experimental speed of sound uncertainty with about 100 parts in 10^6 .

- The sensitivity coefficients (the partial derivatives) of equation (2.47) are calculated from the GERG-2008 EoS by using the software RefProp 9.1.

Uncertainty of the derived properties are estimated by the GUM procedure from equations (2.58) to (2.61) and the uncertainty of the regression coefficients of the polynomial equation to the squared speed of sound computed by the Monte Carlo method [103] as:

$$u(\gamma^{pg}) = \left[\left(\left(\frac{A_0}{RT} \right) u(M) \right)^2 + \left(\left(\frac{MA_0}{R^2T} \right) u(R) \right)^2 + \left(\left(\frac{MA_0}{RT^2} \right) u(T) \right)^2 + \left(\left(\frac{M}{RT} \right) u(A_0) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.49)$$

$$u(C_V) = \left[\left(\left(\frac{1}{\gamma^{pg} - 1} \right) u(R) \right)^2 + \left(\left(\frac{R}{[\gamma^{pg} - 1]^2} \right) u(\gamma^{pg}) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.50)$$

$$u(C_p) = \left[(C_V u(\gamma^{pg}))^2 + (\gamma^{pg} u(C_V))^2 \right]^{1/2} \quad (2.51)$$

$$u(\beta_a) = \left[\left(\frac{RT}{A_0} u(A_1) \right)^2 + \left(\frac{A_1 RT}{A_0^2} u(A_0) \right)^2 + \left(\frac{A_1 T}{A_0} u(R) \right)^2 + \left(\frac{A_1 R}{A_0} u(T) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.52)$$

$$u(\gamma_a) = \left[\begin{aligned} & (\beta_a u(B))^2 + (B u(\beta_a))^2 \\ & + \left(\frac{(RT)^2}{A_0} u(A_2) \right)^2 + \left(\frac{A_2 (RT)^2}{A_0^2} u(A_0) \right)^2 \\ & + \left(\frac{2A_2 RT^2}{A_0} u(R) \right)^2 + \left(\frac{2A_2 R^2 T}{A_0} u(T) \right)^2 \end{aligned} \right]^{1/2} \quad (2.53)$$

where $u(R)$ is obtained from the recommended value by [104].

In the case of the uncertainty of the density second virial coefficient, $U(B(T))$, this was calculated propagating the uncertainty of the intermolecular potential parameters obtained by the Monte Carlo method [103].

2.7. DETERMINATION OF DERIVED PROPERTIES

The substitution of the virial equation of state:

$$Z = \frac{p}{\rho_n RT} = 1 + B\rho_n + C\rho_n^2 + \dots \quad (2.54)$$

into the equation that relates the speed of sound with the thermodynamic state:

$$w^2(p, T) = \frac{RT}{M} \left[Z + \rho_n \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho_n} \right)_T + \frac{R}{C_{v,m}} \left[Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_n \right]^2 \right] \quad (2.55)$$

gives the expansion series in powers of ρ_n :

$$w^2(p, T) = \frac{RT\gamma^{pg}}{M} (1 + \beta_a \rho_n + \gamma_a \rho_n^2 + \dots) \quad (2.56)$$

where B, C, \dots , are the density virial coefficients and β_a, γ_a, \dots , are the acoustic virial coefficients. Squared speed of sound data determined after the frequency correction and data reduction is fitted to the acoustic virial equation expanded in powers of p :

$$w^2(p, T) = A_0(T) + A_1(T)p + A_2(T)p^2 + \dots \quad (2.57)$$

from where it is derived the perfect-gas heat capacities and the second and third acoustic virial coefficients:

$$A_0(T) = \frac{RT\gamma^{pg}}{M} = \frac{RT}{M} \left(\frac{C_{p,m}^{pg}}{C_{p,m}^{pg} - 1} \right) \quad (2.58)$$

$$C_{v,m}^{pg} = C_{p,m}^{pg} - R \quad (2.59)$$

$$\beta_a = A_1 \frac{M}{\gamma^{pg}} \quad (2.60)$$

$$\gamma_a = A_2 \frac{RTM}{\gamma^{pg}} + B\beta_a \quad (2.61)$$

where the superscript “ pg ” indicates perfect-gas. Apart from spectroscopy measures of the molecular vibration frequencies together with the use of Planck-Einstein type functions such as those described above, and measures of the speed of sound in a fluid, the other technique for the determination of the calorific capacity in gas phase is based on the adaption of flow calorimeters, carefully designed to control heat leaks, so they can be used for the measurement of C_p in gas phase with accuracy [105], [106], [107].

Second density virial coefficients $B(T)$ are derived from the perfect-gas heat capacities C_p^{pg} and the second acoustic virial coefficients $\beta_a(T)$ determined from the speed of sound data. The second order differential equation that relates the virial coefficients [72] is:

$$\beta_a = 2B + 2(\gamma^{pg} - 1)T \frac{dB}{dT} + \frac{(\gamma^{pg} - 1)^{pg}}{\gamma^{pg}} T^2 \frac{d^2B}{dT^2} \quad (2.62)$$

If reliable data of B and its first derivative is not available at the lowest experimental isotherm, i.e., in the absence of reliable initial conditions, numerical integration of equation (2.62) is not the recommended method. Instead, the procedure followed in this thesis assumes an explicit functional form of $B(T)$. First, to perform the calculus the C_p^{pg} data is regressed to the simple form:

$$\frac{C_p^{pg}(T)}{R} = u_0 + u_1 \frac{(v_1/T)^2 e^{v_1/T}}{(e^{v_1/T} - 1)^2} \quad (2.63)$$

which is enough to obtain that the residuals of the fit lie within the experimental uncertainty. Then, two different intermolecular potentials are used to represent $B(T)$ [108], the hard-core square well potential (HCSW):

$$\begin{aligned} U(r) &= \infty & , & & r < \sigma_{SW} \\ U(r) &= -\varepsilon_{SW} & , & & \sigma_{SW} \leq r \leq g\sigma_{SW} \\ U(r) &= 0 & , & & r > g\sigma_{SW} \end{aligned} \quad (2.64)$$

where σ_{SW} is the hard-core length, ε_{SW} is the well depth, and g is σ_{SW} times the length of the square well; and the Lennard-Jones (12,6) potential (LJ (12,6)):

$$U(r) = 4\varepsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.65)$$

where ε_{LJ} is the depth of the potential well and σ_{LJ} is the separation at which $U(r) = -\varepsilon_{LJ}$. According to the pairwise additivity non-polar spherically symmetric relation of $B(T)$ with the potential energy function $U(r)$:

$$B(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty \left[e^{-U(r)/k_B T} - 1 \right] r^2 dr \quad (2.66)$$

the HCSW potential yields:

$$B = \left(\frac{2\pi N_A \sigma_{SW}^3}{3} \right) \left[g^3 - (g^3 - 1) e^{-\varepsilon_{SW}/k_B T} \right] = a + b e^{c/T} \quad (2.67)$$

$$T \frac{dB}{dT} = -\frac{c}{T} b e^{c/T} \quad (2.68)$$

$$T^2 \frac{d^2B}{dT^2} = \left[\frac{2c}{T} + \frac{c^2}{T^2} \right] b e^{c/T} \quad (2.69)$$

and LJ (12,6) potential, which is expressed in an analytical closed form in terms of a linear combination of modified Bessel functions of the first kind I [109], yields:

$$B^*(T^*) = \frac{\sqrt{2\pi}}{2T^*} e^{1/2T^*} \begin{pmatrix} I_{3/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) + I_{-3/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) \\ -I_{1/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) - I_{-1/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

$$T^* \frac{dB^*(T^*)}{dT^*} = -\frac{\sqrt{2\pi}}{8T^*} e^{1/2T^*} \begin{pmatrix} I_{3/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) + I_{-3/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) \\ -3I_{1/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) - 3I_{-1/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) \end{pmatrix} \quad (2.71)$$

$$T^{*2} \frac{d^2B^*(T^*)}{dT^{*2}} = \frac{\pi}{16\sqrt{2}T^{*2}} e^{1/2T^*} \begin{pmatrix} (-4 + 5T^*) \left(I_{3/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) + I_{-3/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) \right) \\ -(4 + 21T^*) \left(I_{1/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) - I_{-1/4}\left(\frac{1}{2T^*}\right) \right) \end{pmatrix} \quad (2.72)$$

where $T^* = k_B T / \varepsilon_{LJ}$ and $B^*(T^*) = B(T) / (2\pi\sigma_{LJ}^3 / 3)$. The combination of equation (2.63) and equations (2.67) to (2.69), on one hand, and equations (2.70) to (2.72), on the other hand, with the expression (2.62) is used to perform the non-linear regression of the experimental $\beta_a(T)$ data for each mixture. The procedure is performed with two different intermolecular potentials to ensure the robustness of the calculus, as $B(T)$ is not very sensitive to the shape of these, and the uncertainties of the parameters are obtained by the Monte Carlo method [103].

According to the magnitude of the thermal de Broglie wave length λ for a particle of mass m :

$$\lambda = \frac{h_p}{(3mk_B T)^{1/2}} \quad (2.73)$$

a component requires the application of quantum corrections to the virial coefficients for the accessible temperatures at which λ is comparable to the molecular separation. Helium and hydrogen are the only molecules that comply with that. Thus, the second virial coefficient is expanded as:

$$B = B_{classical} + \frac{h_p^2}{m} B_{q1} + \frac{h_p^2}{m} B_{q2} + \dots \quad (2.74)$$

where $h_p = h_p / (2\pi)$, $B_{\text{classical}}$ is the classical mechanics second virial coefficient and B_{q1} and B_{q2} are the first and second quantum corrections, which are given for a spherical intermolecular potential by:

$$B_{q1} = \frac{\pi N_A}{6(k_B T)^3} \int_0^\infty e^{\frac{-U}{k_B T}} \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)^2 r^2 dr \quad (2.75)$$

$$B_{q2} = \frac{-\pi N_A}{6(k_B T)^4} \int_0^\infty e^{\frac{-U}{k_B T}} \left[\begin{aligned} & \frac{1}{10} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)^2 + \frac{1}{5r^2} \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)^2 \\ & + \frac{1}{9r(k_B T)} \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)^3 + \frac{1}{72(k_B T)^2} \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)^4 \end{aligned} \right] r^2 dr \quad (2.76)$$

In any case, the calculus has been performed assuming the helium and hydrogen content is low enough and the temperature high enough to neglect the effects of the quantum corrections on $B(T)$.

The relation of the density third virial coefficient $C(T)$ with the non-polar spherically symmetric potential energy function $U(r)$ is given by:

$$\begin{aligned} C(T) &= C_{\text{add}} + \Delta C = \\ & - \frac{8\pi^2 N_A^2}{3} \left[\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \left(e^{-U(r_{12})/k_B T} - 1 \right) \left(e^{-U(r_{13})/k_B T} - 1 \right) \left(e^{-U(r_{23})/k_B T} - 1 \right) r_{12} r_{13} r_{23} dr_{12} dr_{13} dr_{23} \right] \\ & - \frac{8\pi^2 N_A^2}{3} \left[\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \left(e^{-\Delta U_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})/k_B T} - 1 \right) \left(e^{-[U(r_{12})+U(r_{13})+U(r_{23})]/k_B T} \right) r_{12} r_{13} r_{23} dr_{12} dr_{13} dr_{23} \right] \end{aligned} \quad (2.77)$$

where ΔC takes into account the non-pairwise additivity of the intermolecular potential energies. For the case of the HCSW potential is typical to neglect the non-additivity term and use a separate square-well function for $B(T)$ and $C(T)$. This assumption is generally valid, except for molecules that tend to associate or are capable of hydrogen bonding. Then, the HCSW potential yields:

$$C(T) = \frac{\left(2\pi N_A \sigma_{\text{SW}}^3 / 3 \right)^2}{8} \left\{ \begin{aligned} & 5 - (g^6 - 18g^4 + 32g^3 - 15) \left(e^{\varepsilon_{\text{SW}}/k_B T} - 1 \right) \\ & - (2g^6 - 36g^4 + 32g^3 + 18g^2 - 16) \left(e^{\varepsilon_{\text{SW}}/k_B T} - 1 \right)^2 \\ & - (6g^6 - 18g^4 + 18g^2 - 6) \left(e^{\varepsilon_{\text{SW}}/k_B T} - 1 \right)^3 \end{aligned} \right\} \quad (2.78)$$

for $g \leq 2$, and:

$$C(T) = \frac{\left(2\pi N_A \sigma_{SW}^3 / 3\right)^2}{8} \left\{ \begin{array}{l} 5 - 17 \left(e^{\epsilon_{SW}/k_B T} - 1 \right) \\ - (-32g^3 + 18g^2 + 48) \left(e^{\epsilon_{SW}/k_B T} - 1 \right)^2 \\ - (5g^6 - 32g^3 + 18g^2 + 26) \left(e^{\epsilon_{SW}/k_B T} - 1 \right)^3 \end{array} \right\} \quad (2.79)$$

for $g > 2$. For the case of the LJ (12,6) potential is typical to use the same Lennard-Jones function for both $B(T)$ and $C(T)$, but including the Axilrod-Teller triple dipole term to consider the non-additive term with one more adjustable parameter v_{123} [110], [111]:

$$\Delta U_3 = \frac{v_{123}(1 + \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3)}{(r_{12}^3 r_{13}^3 r_{23}^3)} \quad (2.80)$$

where v_{123} is the dispersion coefficient and θ_i is defined as the angle subtended at molecule i by molecules j and k . This is the first term in the three-body correction.

Finally, the second and third binary interaction coefficient $B_{12}(T)$, $C_{112}(T)$, and $C_{122}(T)$ are determined from $B(T,x)$ or $C(T,x)$:

$$B(T,x) = x_1^2 B_{11}(T) + 2x_1 x_2 B_{12}(T) + x_2^2 B_{22}(T) \quad (2.81)$$

$$C(T,x) = x_1^3 C_{111}(T) + x_1^2 x_2 C_{112}(T) + x_1 x_2^2 C_{122}(T) + x_2^3 C_{222}(T) \quad (2.82)$$

where B_{11} , B_{22} , C_{111} , and C_{222} are the pure component 1 and 2 second or third density virial coefficients from their reference equations of state, and x_1 and x_2 are the molar fraction of component 1 and 2, respectively.

2.8. OVERVIEW OF REFERENCE MODELS FOR COMPARISON

Both reference models AGA8-DC92 [2], [3] and GERG-2008 [4], [5], [112] are an explicit multiparametric expression of the reduced Helmholtz free energy $\alpha = a/(RT)$ as function of the reduced density $\delta = \rho/\rho_r$, inversed reduced temperature $\tau = T_r/T$ and molar composition \bar{x} vector, where a is the Helmholtz free energy, T is the temperature and ρ is the density of the mixture. All the thermodynamic properties can be obtained in terms of α and its derivatives with respect to its natural variables: T and ρ . These EoS are based on the multi-fluid approximation according to which the interaction between the components of the mixture are considered as the sum of the binary interactions of the pair-wise unlike molecules. AGA EoS is designed for the estimation of the volumetric and caloric properties in the homogeneous gas phase of natural gas-like mixtures consisting of the 21 components in the mole fraction range of pipeline quality natural gas specified in table 2.12, and in the application range of pressures

from (0 to 30) MPa and temperatures from (250 to 350) K. GERG EoS is developed for estimation in the homogeneous gas, liquid, supercritical and liquid-vapor equilibrium phases, in the mole fraction range of both pipeline and intermediate quality natural gas given in table 2.12, and in the wider application normal range of pressures from (0 to 35) MPa and temperatures from (90 to 450) K. Also, GERG EoS is applicable to the full range of pressures from (0 to 70) MPa and temperatures of (60 to 700) K, but due to the limited data the accuracy of the method is less reliable, and the uncertainty is more difficult to estimate.

Table 2.12. Molar fraction range for the 21 components included in the AGA and GERG mixture models.

Component	Molar fraction	
	Pipeline quality gas	Intermediate quality gas
Methane	$0.7 \leq x_{\text{CH}_4} \leq 1.0$	$0.3 \leq x_{\text{CH}_4} \leq 1.0$
Nitrogen	$0 \leq x_{\text{N}_2} \leq 0.2$	$0 \leq x_{\text{N}_2} \leq 0.55$
Carbon dioxide	$0 \leq x_{\text{CO}_2} \leq 0.2$	$0 \leq x_{\text{CO}_2} \leq 0.3$
Ethane	$0 \leq x_{\text{C}_2\text{H}_6} \leq 0.1$	$0 \leq x_{\text{C}_2\text{H}_6} \leq 0.25$
Propane	$0 \leq x_{\text{C}_3\text{H}_8} \leq 0.035$	$0 \leq x_{\text{C}_3\text{H}_8} \leq 0.14$
n-Butane + Isobutane	$0 \leq x_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \leq 0.015$	$0 \leq x_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \leq 0.06$
n-Pentane + Isopentane	$0 \leq x_{\text{C}_5\text{H}_{12}} \leq 0.005$	$0 \leq x_{\text{C}_5\text{H}_{12}} \leq 0.005$
n-Hexane	$0 \leq x_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \leq 0.001$	$0 \leq x_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \leq 0.002$
n-Heptane	$0 \leq x_{\text{C}_7\text{H}_{16}} \leq 0.0005$	$0 \leq x_{\text{C}_7\text{H}_{16}} \leq 0.001$
n-Octane+n-Nonane+n-Decane	$0 \leq x_{\text{C}_{8+}} \leq 0.0005$	$0 \leq x_{\text{C}_{8+}} \leq 0.0005$
Hydrogen	$0 \leq x_{\text{H}_2} \leq 0.1$	$0 \leq x_{\text{H}_2} \leq 0.4$
Oxygen	$0 \leq x_{\text{O}_2} \leq 0.0002$	$0 \leq x_{\text{O}_2} \leq 0.02$
Carbon monoxide	$0 \leq x_{\text{CO}} \leq 0.03$	$0 \leq x_{\text{CO}} \leq 0.13$
Water	$0 \leq x_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.00015$	$0 \leq x_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.0002$
Hydrogen Sulfide	$0 \leq x_{\text{H}_2\text{S}} \leq 0.0002$	$0 \leq x_{\text{H}_2\text{S}} \leq 0.27$
Helium	$0 \leq x_{\text{He}} \leq 0.005$	$0 \leq x_{\text{He}} \leq 0.005$
Argon	$0 \leq x_{\text{Ar}} \leq 0.0002$	$0 \leq x_{\text{Ar}} \leq 0.0005$

Thus, the development of both EoS requires of extensive and accurate up to date experimental data for the 210 resulting binary combinations used to regress the functional forms, coefficients and parameters of both methods, as well as to evaluate its performance, in the sense of the uncertainty assessment for each EoS.

AGA8-DC92

The reduced Helmholtz free energy α of a mixture is expressed as the sum of a part that describes the ideal gas behavior α^0 and a part describing the real-gas or residual behavior α^r by the AGA model as:

$$\alpha(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha^0(\rho, T, \bar{x}) + \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (2.83)$$

with the reducing functions:

$$T_r = 1\text{K}(1 \text{ kelvin}) \quad (2.84)$$

$$\rho_r = \frac{1}{K^3} \quad (2.85)$$

where the parameter K of this last equation stands for the mixtures size parameter. The reduced Helmholtz free energy of the ideal gas α^0 as a function of δ , τ , and \bar{x} is:

$$\begin{aligned} \alpha^0(\delta, \tau, \bar{x}) = & -\tau \int \frac{C_{0,p}}{R\tau^2} d\tau + \frac{h_{0,\theta}\tau}{RT_r} - 1 + \int \frac{C_{0,p}}{R\tau} d\tau \\ & + \ln\left(\frac{\delta}{\delta_\theta}\right) + \ln\left(\frac{\tau_\theta}{\tau}\right) - \frac{s_{0,\theta}}{R} + \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \end{aligned} \quad (2.86)$$

where the subscript θ refers to the reference state of zero enthalpy and entropy at $T_\theta = 298.15$ K and $p_\theta = 0.101325$ MPa for the ideal unmixed gas and the integration constants $h_{0,\theta}$ and $s_{0,\theta}$ take the values necessary to meet this condition. The ideal isobaric heat capacity $C_{0,p}$ of the mixture is:

$$\frac{C_{0,p}}{R} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{(C_{0,p})_i}{R} \quad (2.87)$$

$$\begin{aligned} \frac{(C_{0,p})_i}{R} = & B_{0,i} + C_{0,i} \left[\frac{D_{0,i}\tau}{\sinh(D_{0,i}\tau)} \right]^2 + E_{0,i} \left[\frac{F_{0,i}\tau}{\cosh(F_{0,i}\tau)} \right]^2 \\ & + G_{0,i} \left[\frac{H_{0,i}\tau}{\sinh(H_{0,i}\tau)} \right]^2 + I_{0,i} \left[\frac{J_{0,i}\tau}{\cosh(J_{0,i}\tau)} \right]^2 \end{aligned} \quad (2.88)$$

where A_0 to J_0 are regressions constants. The integration yields:

$$\begin{aligned} \alpha^0 = & \ln\left(\frac{\delta}{\delta_\theta}\right) + \ln\left(\frac{\tau_\theta}{\tau}\right) + \sum_{i=1}^N x_i \left\{ (A_{0,1})_i + (A_{0,2})_i \tau + B_{0,i} \ln \tau \right\} \\ & + \sum_{i=1}^N \left\{ C_{0,i} \ln[\sinh(D_{0,i}\tau)] - E_{0,i} \ln[\cosh(F_{0,i}\tau)] \right. \\ & \left. + G_{0,i} \ln[\sinh(H_{0,i}\tau)] - I_{0,i} \ln[\cosh(J_{0,i}\tau)] + \ln x_i \right\} \end{aligned} \quad (2.89)$$

where:

$$(A_{0,1}) = -\frac{(s_{0,g})_i}{R} + B_{0,i} - 1 \quad (2.90)$$

$$(A_{0,2})_i = \frac{(h_{0,g})_i}{R} T_r \quad (2.91)$$

The reduced residual Helmholtz free energy α^r of the AGA8-DC92 EoS is:

$$\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \delta \frac{B}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} C_n \tau^{u_n} + \sum_{n=13}^{58} C_n \tau^{u_n} \delta^{b_n} \exp(-c_n \delta^{k_n}) \quad (2.92)$$

where b_n , c_n , k_n , and u_n are regression coefficients, $B(\tau, \bar{x})$ is the second virial coefficient of the mixture, $C_n(\bar{x})$ is only a function of the composition, and $K(\bar{x})$ is the size parameter.

AGA EoS is limited to the temperature, pressure, and composition ranges indicated above for natural gas-like mixtures and to the restriction that the estimated value of the compression factor must be higher than 0.5 for any set of conditions. Table 2.13 shows the uncertainty stated by the model for the compression factor, the speed of sound and the enthalpy. For other properties, the scarce data of good quality available makes complicated to assess the uncertainty. However, for mixtures at pressures below 1 MPa is expected that the ideal part of the Helmholtz free energy dominates and an uncertainty lower than 0.1 % can be achievable by the EoS estimating densities, compression factors, speeds of sound, isochoric and isobaric heat capacities, isentropic exponents and Joule-Thompson coefficients.

Table 2.13. Expanded ($k = 2$) uncertainties of the AGA8-DC92 EoS regarding compressibility factor Z , speed of sound w , and enthalpy H .

	$U(Z)$ / %		$U(w)$ / %		$U(H)$ / kJ/kg
Pure methane					
$p \leq 10$ MPa	0.04	$p \leq 10$ MPa	0.05	$T = (290 \text{ to } 330)$ K	1
$p > 10$ MPa	0.08	$p > 10$ MPa	0.20	$T > 330$ or $T < 290$ and $p < 15$ MPa	2
				$T < 290$ K and $p > 15$ MPa	3
Pipeline quality natural gas					
$T = (270 \text{ to } 310)$ K or $T > 310$ K and $p < 10$ MPa	0.1	$p \leq 5$ MPa	0.2	$T > 290$ K or $T < 290$ K and $p < 10$ MPa	2
$T > 310$ K and $p > 10$ MPa or $T < 270$ K and $p < 15$ MPa	0.2	$T > 300$ K or $T < 300$ K and $p < 20$ MPa	0.8	$T < 290$ K and $p > 10$ MPa	3
$T < 270$ K and $p > 15$ MPa	0.4	$T < 300$ K and $p > 20$ MPa	2.0		

GERG-2008

The reduced Helmholtz free energy α of a mixture is expressed as the sum of a part that describes the ideal gas behavior α^0 and a part describing the real-gas or residual behavior α^r by the GERG model as:

$$\alpha(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha^0(\rho, T, \bar{x}) + \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (2.93)$$

with the reducing functions:

$$\frac{1}{\rho_r(\bar{x})} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^2 x_i + x_j} \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3 \quad (2.94)$$

$$T_r(\bar{x}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} (T_{c,i} T_{c,j})^{1/2} \quad (2.95)$$

and the residual part is defined as:

$$\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha_0^r(\delta, \tau, \bar{x}) + \Delta \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (2.96)$$

where $\rho_{c,i}$ and $T_{c,i}$ are the critical parameters of the pure components. The reducing functions are based on quadratic mixing rules and $\beta_{v,ij}$, $\beta_{T,ij}$, $\gamma_{v,ij}$ and $\gamma_{T,ij}$ are parameters fitted to binary data with the conditions that $\beta_{ij} = 1/\beta_{ji}$ and $\gamma_{ij} = \gamma_{ji}$. When scarce or no data is available, these four binary interactions parameters are set to unity, resulting in the Lorentz-Berthelot mixing rules. Additionally, for certain mixtures of heavy hydrocarbons (C₄₊) with another hydrocarbon, carbon monoxide or hydrogen the two parameters $\beta_{v,ij}$ and $\beta_{T,ij}$ are set to unity and linear mixing rules with no fitting parameters are used by the following substitution:

$$\gamma_{v,ij} = 4 \left(\frac{1}{\rho_{c,i}} + \frac{1}{\rho_{c,j}} \right) / \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3 \quad (2.97)$$

$$\gamma_{T,ij} = \frac{1}{2} (T_{c,i} + T_{c,j}) / (T_{c,i} T_{c,j})^{1/2} \quad (2.98)$$

The reduced Helmholtz free energy of the of the ideal gas α^0 is:

$$\alpha^0(\rho, T, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i [\alpha_{0i}^0 + \ln x_i] \quad (2.99)$$

with:

$$\begin{aligned}
\alpha_{0i}^0 = & \ln\left(\frac{\rho}{\rho_{c,i}}\right) + n_{0i,1}^0 + n_{0i,2}^0 \frac{T_{c,i}}{T} + n_{0i,3}^0 \ln\left(\frac{T_{c,i}}{T}\right) \\
& + \sum_{k=4,6} n_{0i,k}^0 \ln\left\{\sinh\left(\mathcal{G}_{0i,k}^0 \frac{T_{c,i}}{T}\right)\right\} \\
& - \sum_{k=5,7} n_{0i,k}^0 \ln\left\{\cosh\left(\mathcal{G}_{0i,k}^0 \frac{T_{c,i}}{T}\right)\right\}
\end{aligned} \tag{2.100}$$

where the term $\sum x_i \ln x_i$ is the contribution from the entropy of mixing, and $n_{0i,k}^0$ and $\mathcal{G}_{0i,k}^0$ are regression coefficients to ideal gas pure substance data. This equation is the same as (2.89) but with the difference that result from the change of the definition of the reducing functions.

The contribution of the residual part of the pure substance equation of state to the residual reduced Helmholtz free energy α^r_0 is:

$$\alpha_0^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i \alpha_{0i}^r(\delta, \tau) \tag{2.101}$$

with:

$$\alpha_{0i}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{Pol,i}} n_{0i,k} \delta^{d_{0i,k}} \tau^{t_{0i,k}} + \sum_{k=K_{Pol,i}+1}^{K_{Pol,i}+K_{Exp,i}} n_{0i,k} \delta^{d_{0i,k}} \tau^{t_{0i,k}} e^{-\delta^{c_{0i,k}}} \tag{2.102}$$

where the $n_{0i,k}$ coefficients and the $c_{0i,k}$, $d_{0i,k}$, and $t_{0i,k}$ exponents are regression parameters to the pure component data.

In addition to fitting the reducing functions to experimental data, to increase the accuracy of the mixture model the GERG EoS includes a departure function which contributes to the residual part of α as the double sum:

$$\Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \Delta\alpha_{ij}^r(\delta, \tau, \bar{x}) \tag{2.103}$$

with:

$$\Delta\alpha_{ij}^r(\delta, \tau, \bar{x}) = x_i x_j F_{ij} \alpha_{ij}^r(\delta, \tau) \tag{2.104}$$

where:

$$\begin{aligned}
\alpha_{ij}^r(\delta, \tau) = & \sum_{k=1}^{K_{Pol,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} \\
& + \sum_{k=K_{Pol,ij}+1}^{K_{Pol,ij}+K_{Exp,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} e^{\eta_{ij,k}(\delta-\varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta-\gamma_{ij,k})}
\end{aligned} \tag{2.105}$$

In the case of binary mixtures of CH₄ with N₂, CO₂, C₂H₆, C₃H₈, or H₂, and binary mixtures of N₂ with CO₂ or C₂H₆ the factor F_{ij} is equal to 1 and the coefficients and exponents of (2.105) are specific for each mixture (binary specific departure functions). For the case of binary mixture of CH₄ with n-C₄H₈ or iso-C₄H₈, binary mixtures of C₂H₆ with C₃H₈, n-C₄H₈ or iso-C₄H₈, binary mixtures of C₃H₈ with n-C₄H₈ or iso-C₄H₈, and binary mixture of n-C₄H₈ with iso-C₄H₈ the factor F_{ij} is adjusted to each binary mixture but the coefficients and exponents of (2.105) are the same for all the group (generalized departure function). There is one exception, the mixture of CH₄ with n-C₄H₈, for which $F_{ij} = 1$ instead to be fitted, but maintaining the parameters of the generalized group. For the remaining binary mixtures, the available data is considered not sufficiently accurate and/or extensive and $F_{ij} = 0$ (no departure function). Although of minor relevance that reducing functions, the departure functions are required to fulfill the high demands in accuracy of some applications when dealing with the description of the thermodynamic properties of natural gas-like mixtures.

Table 2.14 shows the pure fluid equations of state as the state of the art version and as the less complex form used in the GERG 2008 model, along with the covered range of application of each one. In this thesis, the GERG EoS has been always used with the default configuration of the corresponding thermodynamic property calculator software, either RefProp or CoolProp. Both programs apply the current standard (state of the art) pure fluid equations of state into the mixture model with slightly higher accuracies instead of those specified by the original GERG model development.

Table 2.14. Pure fluid equations of state for the 21 components considered in the mixture model at its reference form (state of the art of the EoS) and at the original form used by the GERG-2008 EoS. The components of the measured mixtures of this thesis are in italics.

Component	Reference	Range of validity		Terms	Reference	Range of validity		Terms
	State of the art EoS	p_{\max} / MPa	T / K		GERG model	p_{\max} / MPa	T / K	
<i>Methane</i>	Setzmann & Wagner [113]	1000	90 - 625	40	Klimeck [114]	300	90 - 623	24
<i>Nitrogen</i>	Span et al [115]	2200	63 - 2000	36	Klimeck [114]	300	63 - 700	24
<i>Carbon dioxide</i>	Span & Wagner [116]	800	90 - 2000	42	Klimeck [114]	300	90 - 900	22
Ethane	Buecker & Wagner [117]	900	90 - 675	44	Klimeck [114]	300	90 - 623	24

Component	Reference	Range of validity		Terms	Reference	Range of validity		Terms
	State of the art EoS	p_{\max} / MPa	T / K		GERG model	p_{\max} / MPa	T / K	
Propane	Lemmon et al [118]	1000	85 - 650	18	Span & Wagner [119]	100	85 - 623	12
n-Butane	Buecker & Wagner [120]	200	134 - 575	25	Span & Wagner [119]	70	134 - 693	12
Isobutane	Buecker & Wagner [120]	35	113 - 575	25	Span & Wagner [119]	35	113 - 573	12
<i>n</i> -Pentane	Span & Wagner [119]	100	143 - 600	12	Span & Wagner [119]	70	143 - 573	12
<i>Isopentane</i>	Lemmon & Span [121]	1000	112 - 500	12	Lemmon & Span [121] ^(*)	35	112 - 500	12
<i>n</i> -Hexane	Span & Wagner [119]	100	177 - 600	12	Span & Wagner [119]	100	177 - 548	12
n-Heptane	Span & Wagner [119]	100	182 - 600	12	Span & Wagner [119]	100	182 - 523	12
n-Octane	Span & Wagner [119]	100	216 - 600	12	Span & Wagner [119]	100	216 - 548	12
n-Nonane	Lemmon & Span [121]	800	219 - 600	12	Lemmon & Span [121]	800	219 - 600	12
n-Decane	Lemmon & Span [121]	800	243 - 675	12	Lemmon & Span [121]	800	243 - 675	12
<i>Hydrogen (normal)</i>	Leachman et al [122]	2000	14 - 1000	71	Kunz et al [5]	300	14 - 700	14
<i>Oxygen</i>	Schmidt & Wagner [123]	82	54 - 2000	32	Span & Wagner [119]	100	54 - 500	12
<i>Carbon monoxide</i>	Lemmon & Span [121]	100	68 - 500	12	Lemmon & Span [121] ^(*)	100	68 - 400	12
Water	Wagner & Pruss [124]	1000	273 - 2000	56	Kunz et al [5]	100	273 - 1273	16
<i>Hydrogen Sulfide</i>	Lemmon & Span [121]	170	187 - 760	12	Lemmon & Span [121]	170	187 - 760	12
<i>Helium-4</i>	Ortiz-Vega et al [125]	1000	2.2 - 2000	114	Kunz et al [5]	100	2.2 - 573	12

Component	Reference	Range of validity		Terms	Reference	Range of validity		Terms
	State of the art EoS	p_{\max} / MPa	T / K		GERG model	p_{\max} / MPa	T / K	
<i>Argon</i>	Tegeler et al [94]	1000	83 - 2000	41	Span & Wagner [119]	100	83 - 520	12

(*) Replaced in 2008 revision of GERG EoS with the latest published versions.

Table 2.15 depicts the binary volumetric and caloric data selected for the development of the mixture model which are more than 39 000 points for 98 of the 153 binary mixtures consisting of the 18 components considered in the GERG-2004 work. Almost half of the available data account for only the 15 mixtures with binary specific or generalized departures functions developed. About 70 % of the data correspond to (p, ρ, T) relation, nearly 20 % are vapor-liquid equilibrium state points (vapor pressures and composition of the liquid and gas phase), and the remaining 10 % are calorific properties. The GERG-2008 work expands the database bank with more than 13 000 experimental data that cover 37 of the 57 additional binary mixtures which emerge from the addition of n-nonane, n-decane, and hydrogen sulfide to the original 18 components of GERG-2004 EoS. For this case, 76 % of the data describe the $p\rho T$ relation, 23 % the vapor-liquid equilibrium, and only a 1 % the speed of sound. Furthermore, the new incorporated data are of less accuracy and they do not cover a pressure, temperature, and composition range wide enough, with scarce measurements of mixtures with n-nonane. Remark that the data reported here is only that one used for the fitting procedure of the EoS, more measurements have been used for comparison and assessment of the model uncertainty, comprising also multicomponent mixtures. The experimental uncertainties of each data point are used to reduce the sum of the squares of the residuals before minimizing it to determine the regression parameters of the model. Moreover, to increase the control over the data set a weighting factor f is applied to reduce or increase the influence of some experimental points. However, the values or criteria for choosing the weighting factors is not stated explicitly.

Table 2.15. Overview of the experimental binary data used for the development of the GERG-2004 EoS.

Property	Number of data points used	Covered Range			Relative Uncertainty / %
		p / MPa	T / K	Composition x	
(p, ρ, T) data	30252	0 - 1027	67 - 800	0.00 - 1.00	0.03 - 0.1
Isochoric heat capacity	625	67 - 902 ^(*)	101 - 345	0.01 - 0.84	1 - 2
Isobaric heat capacity	490	0 - 52.9	100 - 424	0.09 - 0.93	1 - 2
Speed of sound (gas)	1805	0 - 1971	157 - 450	0.01 - 0.96	0.02 - 0.1
Enthalpy differences (gas)	198	0 - 18.4	107 - 525	0.05 - 0.90	0.2 - 0.5
Excess molar enthalpy	20	0.8 - 15	221 - 373	0.01 - 0.98	
Saturated liquid density	119	0.03 - 22.1	95 - 394	0.00 - 1.00	0.1 - 0.3
VLE data	6350	0 - 422	16 - 700	0.00 - 1.00	1 - 3
Additional binary data from the GERG-2008	13239	0 - 140	182 - 613	0.00 - 1.00	

^(*) The covered range is expressed in density / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ instead of pressure.

GERG EoS is limited to the temperature, pressure, and composition ranges indicated above for natural gas-like mixtures. Tables 2.16a and 2.16b show the uncertainty stated by the model for volumetric and caloric properties of pure, binary, and multicomponent gases at different conditions. For the properties not specified in tables 2.16a and 2.16b, estimations of the uncertainty cannot be given due to the limited data. But similar properties have similar uncertainties, as for example, energies and entropies have similar uncertainties to those of enthalpy and uncertainties in Joule-Thomson coefficient are like those in heat capacity.

Table 2.16a. Expanded ($k = 2$) uncertainties of the GERG-2008 EoS regarding different thermodynamic properties at different conditions.

Magnitude	p / MPa	T / K	Uncertainty / %
Main components: CH ₄ , N ₂ , CO ₂ , and C ₂ H ₆			
Density (gas)	≤ 30	≤ 450	0.03 - 0.05
	> 30	≤ 450	0.1 - 0.5
Speed of sound (gas)	≤ 30	≤ 450	0.03 - 0.05
	> 30	≤ 450	0.5
Density (liquid)	≤ 30		0.05 - 0.1
	> 30		0.5
Speed of sound (liquid)	≤ 30		0.5 - 1.5
	> 30		1.5
Saturated liquid density			0.05
Saturated vapor density			0.05
Secondary components: C ₃ H ₈ , n-C ₄ H ₁₀ , iso-C ₄ H ₁₀ , n-C ₅ H ₁₂ , iso-C ₅ H ₁₂ , n-C ₆ H ₁₄ , n-C ₇ H ₁₆ , n-C ₈ H ₁₈ , n-C ₉ H ₂₀ , n-C ₁₀ H ₂₂ , H ₂ S, O ₂ , and Ar			
Density	≤ 30		0.2
	> 30		0.5
Speed of sound	≤ 30		1 - 2
	> 30	See range of validity of table 2.14	2
Isobaric heat capacity	≤ 30	See range of validity of table 2.14	1 - 2
	> 30		2
Vapor pressure	≤ 30		0.2
Saturated liquid density	≤ 30		0.2
Saturated vapor density	≤ 30		0.4
Secondary components: H ₂ , CO, He, H ₂ O			
Density	≤ 30	See range of validity of table 2.14	0.2
	> 30		0.5

Table 2.16b. Expanded ($k = 2$) uncertainties of the GERG-2008 EoS regarding different thermodynamic properties at different conditions.

Magnitude	p / MPa	T / K		Uncertainty / %
Binary mixtures - Binary specific (BS), generalized (G), no (No) departure functions				
Density (gas)	0 - 30	$1.2 \leq T/T_r \leq 1.4$	BS	0.1
	0 - 30	$1.2 \leq T/T_r \leq 1.4$	G	0.1 - 0.2
	0 - 30	$1.2 \leq T/T_r \leq 1.4$	No	0.5 - 1
	0 - 30	$1.4 \leq T/T_r \leq 2.2$	BS	0.1
	0 - 30	$1.4 \leq T/T_r \leq 2.2$	G	0.1
	0 - 30	$1.4 \leq T/T_r \leq 2.2$	No	0.3 - 0.5
Speed of sound (gas)	0 - 20	$1.2 \leq T/T_r \leq 1.4$	BS	0.1
	0 - 20	$1.2 \leq T/T_r \leq 1.4$	G	0.5
	0 - 20	$1.2 \leq T/T_r \leq 1.4$	No	1
	0 - 20	$1.4 \leq T/T_r \leq 2.2$	BS	0.1
	0 - 20	$1.4 \leq T/T_r \leq 2.2$	G	0.3
	0 - 20	$1.4 \leq T/T_r \leq 2.2$	No	0.5
Saturated liquid density		100 - 140	BS	0.1 - 0.2
		100 - 140	G	0.2 - 0.5
		100 - 140	No	0.5 - 1
Density (liquid)	0 - 40	$T/T_r \leq 0.7$	BS	0.1 - 0.3
	0 - 40	$T/T_r \leq 0.7$	G	0.2 - 0.5
	0 - 40	$T/T_r \leq 0.7$	No	0.5 - 1
Pipeline quality natural gas in the normal range				
Density (gas)	≤ 35	250 - 450		0.1
Density (liquid)	≤ 40	100 - 140		0.1 - 0.5
Saturated liquid density		100 - 140		0.1 - 0.3
Speed of sound (gas)	≤ 12	250 - 270		0.1
	≤ 20	270 - 450		0.1
	12 - 20	250 - 270		0.2 - 0.3
Enthalpy differences (gas)	20 - 30	250 - 450		0.2 - 0.3
	≤ 20	250 - 350		0.2 - 0.5
Enthalpy differences (liquid)				0.5 - 1
Isobaric and isochoric heat capacities (gas and liquid)				1 - 2

Magnitude	p / MPa	T / K		Uncertainty / %
Intermediate quality natural gas in the normal range				
Density (gas)	≤ 30	280 - 350	$M \leq 26$	≤ 0.1
	≤ 30	280 - 350	$M > 26$	$\leq (0.1 - 0.3)$
Natural gas-like mixtures in the full range of applicability				
Density (gas)	0 - 70	60 - 700		0.2 - 0.5

Finally, the findings of this thesis are summarized for comparison with other researches by the statistical parameters of the relative deviations of experimental data from the speed of sound evaluated from reference EoS:

$$AAD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{w_{i,\text{exp}} - w_{i,\text{EoS}}}{w_{i,\text{EoS}}} \cdot 10^6 \right| \quad (2.106)$$

$$Bias = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{w_{i,\text{exp}} - w_{i,\text{EoS}}}{w_{i,\text{EoS}}} \cdot 10^6 \right) \quad (2.107)$$

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{w_{i,\text{exp}} - w_{i,\text{EoS}}}{w_{i,\text{EoS}}} \cdot 10^6 \right)^2} \quad (2.108)$$

$$MaxD = \text{maximum absolute relative deviation} \quad (2.109)$$

where AAD is the average absolute deviation, $Bias$ is the average deviation, and RMS is the root mean square of the data set of n points. The subscript ‘‘EoS’’ denote the corresponding ‘‘GERG’’ or ‘‘AGA’’ equation of state. The lower these parameters are, the better is the agreement with the model.

CHAPTER 3

Thermodynamic characterization of binary (CH₄ + He) mixtures by speed of sound

3.1. Interest of these mixtures	95
3.2. Mixture composition.....	98
3.3. Results.....	99
3.4. Uncertainty budget.....	110
3.5. Discussion.....	111

3.1. INTEREST OF THESE MIXTURES

Helium is receiving a lot of attention in the current time. This noble gas is widely used in medical, scientific, aerospace and electronic applications so that its demand is expected to boost supply in the coming years with the prices suffering high increases [126], as shown in figure 3.1 for the United States but can be extrapolated for the rest of countries. It exists in two natural isotopes, He-3 and He-4, but as the He-3 concentration is very small, from (10^{-8} up to 10^{-5}) %, this work always suppose that all the helium gas studied is formed by He-4. The helium atom has the smallest volume, second lightest mass and is chemically inert (of interest for lifting applications). It does not freeze at temperature approaches the zero kelvin, and liquefies at 4.2 K under atmospheric pressure, the lowest boiling point of all the gases (of interest for cryogenic refrigeration applications as, for example, cryogenic research, refrigeration of super-magnets of research accelerators, refrigeration of magnetic resonance imaging devices...). Moreover, its thermal conductivity is six times greater than that of the other gases and helium diffuse through solid materials very easily (of interest for the electronic industry as, for example, for the fibber glass production). Also, it is the only gas that can purge and pressurize the tanks (propulsion system) for rockets used in the aerospace and military industry. Additionally, helium is of scientific interest for its superfluid viscosity-free high thermal conductivity state when it is under 2.2 K (the λ -transition temperature) [127] and for be a standard for the development of the international temperature scale ITS-90 in several ranges [80], [81].

This finite resource is obtained from natural gas fields but, only when the concentration is above 0.2 % the recovery from natural gas by cryogenic and distillation methods or liquefaction plants is economically viable, although the helium-bearing natural gas deposits can be up to 7 % or higher [128]. Helium is formed by the α -particles emitted by radioactive decay of uranium and thorium in granitoid rocks of Earth's crust, which combine with electrons on their ascending path and normally escape to the atmosphere and then to the outer space, as helium does not remain gravitational trapped (its concentration in the terrestrial atmosphere is only of 0.0005 %). However, under the conditions of granitoid basement rich in uranium and thorium, which is fractured and faulted to provide escape paths for the helium and the existence of porous sedimentary rocks above it capped by an impermeable seal of halite or anhydrite, the helium gas can remain accumulated. Thus, not all the natural gas reservoirs contain helium, only those that met the requirements of a halite or anhydrite barrier.

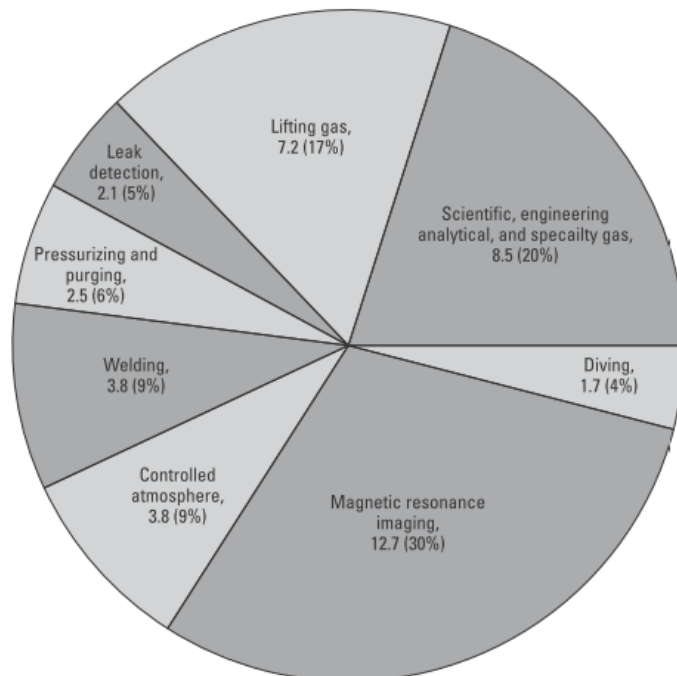
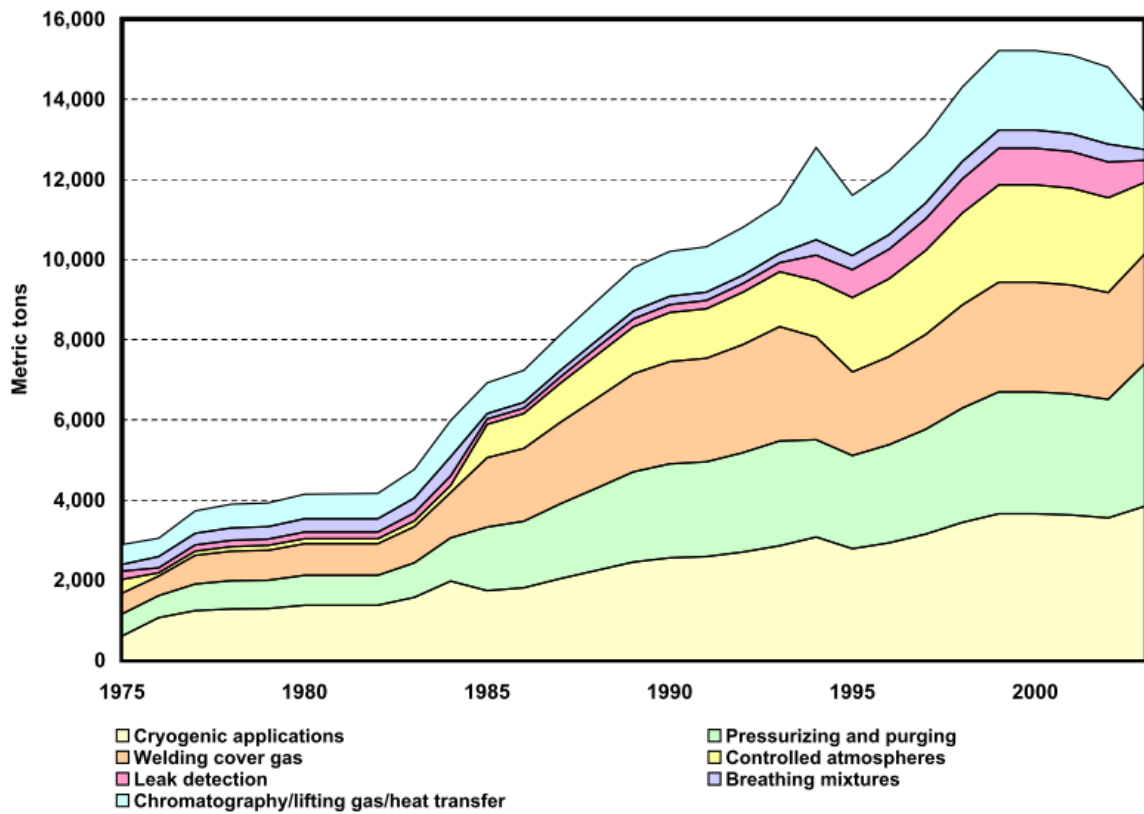


Figure 3.1. End uses of helium [6]. Upper figure: apparent consumption as function of the time in United States from 1975 up to 2005 in metric tons. Bottom figure: estimated helium consumption in the United States in 2015 by application in million cubic meters.

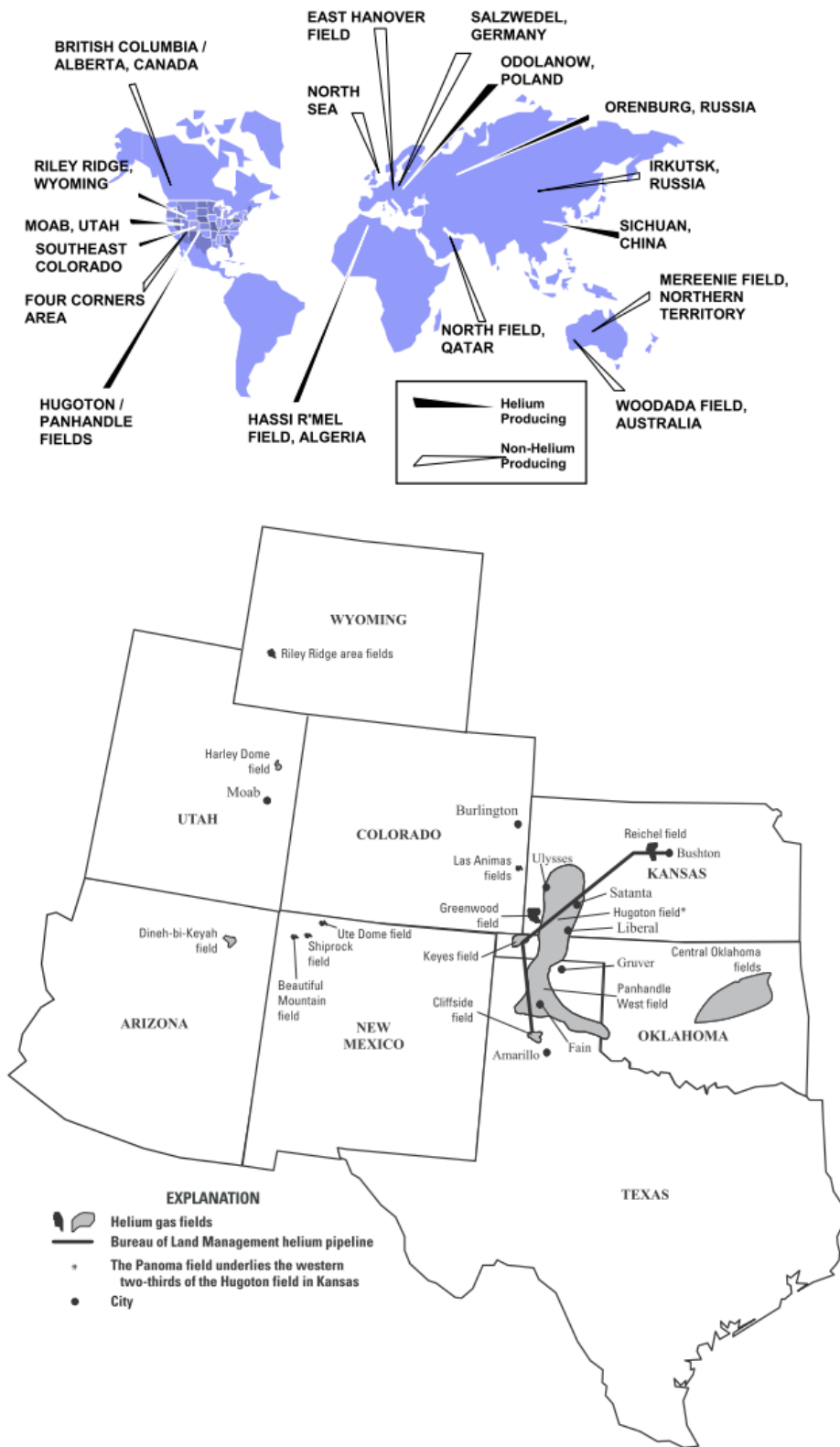


Figure 3.2. Helium-bearing natural gas reservoirs. Upper figure: Worldwide (estimations at 2006). Bottom figure: United States (estimations at 2016).

The helium resources at 2006 were estimated to be 20.6 billion cubic meters in the United States (including the helium from natural gas deposits and the helium reserves), 10.1 billion cubic meters in Qatar, 8.2 in Algeria, 6.8 in Russia, 2.0 in Canada and 1.1 in China [126], as depicted in figure 3.2. According to the helium production at 2016, 57 % is obtained by the United States, 28 % by Qatar, 9 % by Algeria, 3 % by Australia, 2% by Russia and 1 % by Poland [6].

Thus, accurate thermodynamics models of methane plus helium mixtures are necessary for the design of the recovery processes of helium from natural gas and of the transportation, storage and liquefaction stages.

3.2. MIXTURE COMPOSITION

Table 3.1 shows the composition and its uncertainty for the two binary (CH₄ + He) mixtures studied in this thesis, with nominal molar fractions of (0.95 CH₄ + 0.05 He) and (0.90 CH₄ + 0.10 He), respectively. The theoretical critical points calculated from NIST RefProp 9.1 [83] are: $T_C = 194.24$ K, $p_C = 6.4381$ MPa, and $\rho_C = 160.19$ kg·m⁻³ for the binary (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture and $T_C = 196.25$ K, $p_C = 8.2372$ MPa, and $\rho_C = 163.12$ kg·m⁻³ for the binary (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture.

Table 3.1. Molar composition and expanded ($k = 2$) uncertainty of the binary (CH₄ + He) mixtures studied in this thesis.

Composition	(0.95 CH ₄ + 0.05 He) BAM n°: 8036-150126		(0.90 CH ₄ + 0.10 He) BAM n°:8069-150127	
	$x_i \cdot 10^2 / \text{mol/mol}$	$U(x_i) \cdot 10^2 / \text{mol/mol}$	$x_i \cdot 10^2 / \text{mol/mol}$	$U(x_i) \cdot 10^2 / \text{mol/mol}$
Methane	95.0015	0.0092	89.9933	0.0083
Helium-4	4.9985	0.0014	10.0067	0.0017

3.3. RESULTS

Experimental speed of sound $w(p,T)$ data from the corrected resonance frequencies by the acoustic model described in section 2.4 for the two binary ($\text{CH}_4 + \text{He}$) mixtures are depicted in figure 3.3 and listed in tables 3.2, and 3.3, together with the speed of sound estimations from the reference AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS and the relative deviations of the experimental data from the reference models at temperatures $T = (273.16, 300, 325, 350, \text{ and } 375) \text{ K}$ and pressures $p = (0.5 \text{ to } 20) \text{ MPa}$. AGA8-DC92 values have been computed using NIST RefProp 9.1 software [83] and GERG-2008 values using CoolProp software [86].

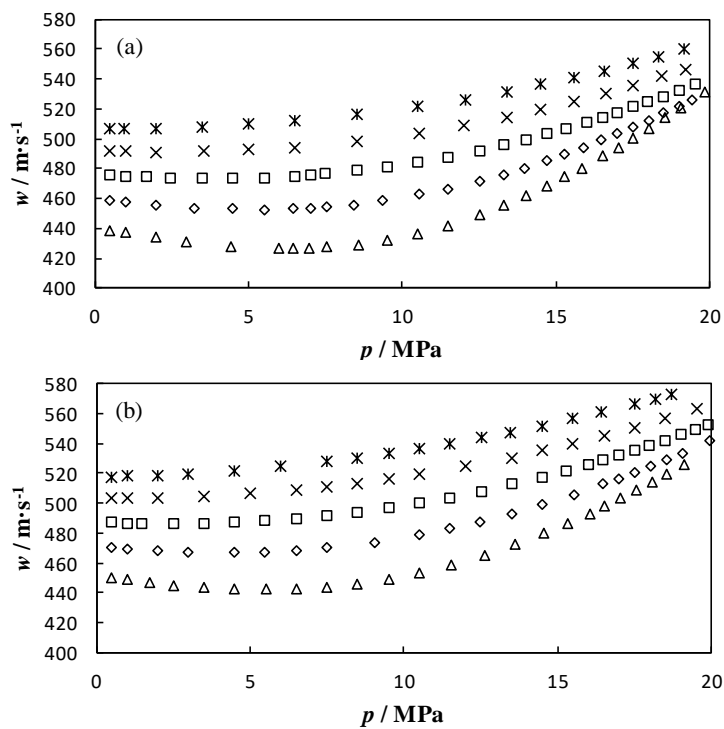


Figure 3.3. Speed of sound $w(p,T)$ as a function of pressure for binary mixtures (a): ($0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ He}$) and (b): ($0.90 \text{ CH}_4 + 0.10 \text{ He}$) at temperatures: $\triangle 273.16 \text{ K}$, $\diamond 300 \text{ K}$, $\square 325 \text{ K}$, $\times 350 \text{ K}$, $*$ 375 K .

Table 3.2. Experimental speeds of sound with their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$) and comparison with AGA8-DC92 EoS and GERG-2008 EoS for the (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture with composition specified in table 3.1.

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 273.16 \text{ K}$					
0.49533	438.872	439.010	438.974	-0.031	-0.023
1.01024	437.114	437.130	437.061	-0.004	0.012
2.01057	433.899	433.810	433.635	0.021	0.061
2.98884	431.215	431.020	430.714	0.045	0.116
4.42328	428.279	427.940	427.378	0.079	0.211
5.98410	426.789	426.290	425.378	0.117	0.332
6.47585	426.753	426.210	425.175	0.127	0.371
6.97239	426.958	426.360	425.205	0.140	0.412
7.52433	427.475	426.820	425.536	0.153	0.456
8.58946	429.444	428.660	427.135	0.183	0.541
9.52381	432.263	431.390	429.668	0.202	0.604
10.52348	436.501	435.550	433.635	0.218	0.661
11.50605	441.941	440.940	438.865	0.227	0.701
12.53237	449.010	447.960	445.773	0.234	0.726
13.31689	455.316	454.280	452.049	0.228	0.723
14.04039	461.811	460.800	458.579	0.219	0.705
14.72231	468.484	467.520	465.352	0.206	0.673
15.29918	474.531	473.610	471.518	0.194	0.639
15.85321	480.648	479.780	477.784	0.181	0.599
16.51590	488.342	487.550	485.679	0.162	0.548
17.03223	494.578	493.850	492.099	0.147	0.504
17.53263	500.832	500.160	498.519	0.134	0.464
18.00923	506.918	506.320	504.794	0.118	0.421
18.55186	514.011	513.510	512.105	0.098	0.372
19.08831	521.156	520.770	519.485	0.074	0.322
19.87071	531.762	531.590	530.473	0.032	0.243
$T = 300.00 \text{ K}$					
0.48364	458.745	459.060	459.029	-0.069	-0.062
0.98569	457.694	457.930	457.856	-0.052	-0.035
1.99598	455.802	455.940	455.772	-0.030	0.007
3.21273	454.098	454.120	453.811	-0.005	0.063

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 300.00 \text{ K}$					
4.47517	453.091	453.010	452.502	0.018	0.130
5.51326	452.955	452.750	452.061	0.045	0.198
6.46078	453.379	453.090	452.221	0.064	0.256
7.01185	453.899	453.560	452.583	0.075	0.291
7.54296	454.596	454.210	453.130	0.085	0.323
8.43077	456.229	455.750	454.503	0.105	0.380
9.34419	458.509	457.950	456.543	0.122	0.431
10.53354	462.721	461.820	460.202	0.195	0.547
11.49983	466.769	465.810	464.035	0.206	0.589
12.50669	471.789	470.790	468.862	0.212	0.624
13.30529	476.352	475.330	473.294	0.215	0.646
13.99831	480.716	479.700	477.567	0.212	0.659
14.69891	485.507	484.490	482.284	0.210	0.668
15.30186	489.916	488.930	486.654	0.202	0.670
15.90160	494.558	493.600	491.276	0.194	0.668
16.49104	499.360	498.440	496.077	0.185	0.662
17.00462	503.740	502.840	500.459	0.179	0.656
17.52499	508.329	507.480	505.079	0.167	0.644
18.01263	512.777	511.97	509.563	0.158	0.631
18.51484	517.493	516.73	514.330	0.148	0.615
19.01097	522.290	521.56	519.176	0.140	0.600
19.44713	526.603	525.91	523.542	0.132	0.585
$T = 325.00 \text{ K}$					
0.47957	476.043	476.330	476.296	-0.060	-0.053
0.97932	475.453	475.660	475.601	-0.044	-0.031
1.67736	474.762	474.880	474.767	-0.025	-0.001
2.45546	474.189	474.220	474.034	-0.007	0.033
3.48142	473.831	473.720	473.408	0.023	0.089
4.48607	473.854	473.640	473.202	0.045	0.138
5.51015	474.344	474.030	473.440	0.066	0.191
6.49807	475.287	474.880	474.132	0.086	0.244
7.00128	475.958	475.500	474.669	0.096	0.271
7.49852	476.746	476.240	475.328	0.106	0.298
8.51246	478.751	478.150	477.078	0.126	0.351

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 325.00 \text{ K}$					
9.50390	481.247	480.570	479.338	0.141	0.398
10.50173	484.313	483.560	482.177	0.156	0.443
11.46917	487.817	487.000	485.483	0.168	0.481
12.51699	492.249	491.350	489.680	0.183	0.525
13.29503	495.908	494.980	493.210	0.187	0.547
14.01107	499.577	498.630	496.765	0.190	0.566
14.71621	503.462	502.510	500.550	0.189	0.582
15.30860	506.936	505.980	503.942	0.189	0.594
16.00260	511.232	510.280	508.157	0.187	0.605
16.55219	514.814	513.860	511.675	0.186	0.613
17.00200	517.854	516.910	514.669	0.183	0.619
17.51314	521.429	520.490	518.193	0.180	0.624
17.96077	524.657	523.720	521.383	0.179	0.628
18.52073	528.846	527.900	525.504	0.179	0.636
19.02448	532.708	531.770	529.332	0.176	0.638
19.53617	536.749	535.810	533.332	0.175	0.641
$T = 350.00 \text{ K}$					
0.47677	491.904	492.480	492.458	-0.117	-0.112
0.98581	491.679	492.170	492.118	-0.100	-0.089
1.98848	491.412	491.780	491.669	-0.075	-0.052
3.55771	491.722	491.850	491.592	-0.026	0.026
5.00545	492.679	492.680	492.252	0.000	0.087
6.52087	494.522	494.390	493.759	0.027	0.155
8.53732	498.362	498.080	497.163	0.057	0.241
10.53433	503.830	503.400	502.209	0.085	0.323
12.03182	509.021	508.510	507.125	0.100	0.374
13.41811	514.869	514.090	512.540	0.152	0.454
14.51942	519.931	519.110	517.425	0.158	0.484
15.59913	525.360	524.520	522.702	0.160	0.509
16.62592	530.933	530.090	528.151	0.159	0.527
17.51164	536.049	535.220	533.176	0.155	0.539
18.43731	541.708	540.890	538.736	0.151	0.552
19.23698	546.808	546.030	543.781	0.142	0.557
20.02005	551.995	551.260	548.926	0.133	0.559

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 350.00 \text{ K}$					
20.96589	558.461	557.840	555.399	0.111	0.551
$T = 375.00 \text{ K}$					
0.50808	506.893	507.720	507.706	-0.163	-0.160
0.97030	506.945	507.690	507.658	-0.147	-0.141
1.99494	507.226	507.830	507.748	-0.119	-0.103
3.48611	508.112	508.570	508.380	-0.090	-0.053
4.99434	509.679	510.000	509.657	-0.063	0.004
6.50740	511.941	512.130	511.623	-0.037	0.062
8.53451	516.241	516.150	515.390	0.018	0.165
10.52641	521.645	521.410	520.409	0.045	0.237
12.04093	526.636	526.300	525.118	0.064	0.289
13.43239	531.867	531.470	530.122	0.075	0.329
14.50969	536.352	535.900	534.433	0.084	0.359
15.60939	541.303	540.810	539.218	0.091	0.387
16.57330	545.933	545.420	543.721	0.094	0.407
17.51813	550.715	550.210	548.405	0.092	0.421
18.32191	555.023	554.490	552.593	0.096	0.440
19.19812	559.901	559.360	557.362	0.097	0.456

(¹) Expanded uncertainties ($k = 2$): $U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 200 \text{ Pa}$; $U(T) = 4 \text{ mK}$; $U_r(w) = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Table 3.3. Experimental speeds of sound with their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$) and comparison with AGA8-DC92 EoS and GERG-2008 EoS for (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture with composition specified in table 3.1.

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 273.16 \text{ K}$					
0.49107	449.799	449.824	449.743	-0.006	0.012
0.99340	448.499	448.414	448.234	0.019	0.059
1.70533	446.820	446.598	446.256	0.050	0.126
2.48493	445.245	444.879	444.325	0.082	0.207
3.49042	443.670	443.131	442.250	0.122	0.321
4.49837	442.685	441.980	440.714	0.160	0.447
5.50571	442.375	441.510	439.815	0.196	0.582
6.49302	442.801	441.787	439.648	0.230	0.717
7.50809	444.067	442.909	440.314	0.261	0.852
8.48165	446.196	444.850	441.837	0.303	0.987
9.52113	449.338	447.920	444.496	0.317	1.089
10.52230	453.420	451.897	448.121	0.337	1.182
11.53033	458.538	456.940	452.863	0.350	1.253
12.63771	465.332	463.687	459.359	0.355	1.300
13.63337	472.451	470.812	466.352	0.348	1.308
14.53678	479.702	478.104	473.621	0.334	1.284
15.35091	486.780	485.310	480.891	0.303	1.225
16.04141	493.253	491.859	487.554	0.283	1.169
16.53703	498.116	496.788	492.596	0.267	1.121
17.04809	503.308	502.058	498.003	0.249	1.065
17.54776	508.548	507.380	503.477	0.230	1.007
18.05910	514.054	512.988	509.251	0.208	0.943
18.53662	519.322	518.360	514.786	0.186	0.881
19.11694	525.878	525.050	521.676	0.158	0.805
$T = 300.00 \text{ K}$					
0.48233	469.850	470.254	470.173	-0.086	-0.069
1.00098	469.176	469.430	469.254	-0.054	-0.017
1.98554	468.062	468.151	467.764	-0.019	0.064
2.98462	467.344	467.265	466.621	0.017	0.155
4.48726	467.101	466.799	465.691	0.065	0.303
5.49005	467.577	467.123	465.665	0.097	0.411

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 300.00 \text{ K}$					
6.49483	468.590	468.001	466.174	0.126	0.518
7.50143	470.201	469.470	467.270	0.156	0.627
9.02642	473.764	472.889	470.139	0.185	0.771
10.50357	478.718	477.639	474.401	0.226	0.910
11.50501	482.859	481.686	478.149	0.244	0.985
12.49205	487.560	486.333	482.525	0.252	1.043
13.50538	493.085	491.777	487.718	0.266	1.100
14.49513	499.048	497.738	493.462	0.263	1.132
15.51452	505.799	504.516	500.053	0.254	1.149
16.48981	512.809	511.577	506.975	0.241	1.151
16.99359	516.634	515.433	510.776	0.233	1.147
17.51091	520.691	519.531	514.832	0.223	1.138
18.01162	524.748	523.627	518.900	0.214	1.127
18.52305	529.002	527.936	523.193	0.202	1.110
19.04285	533.448	532.436	527.691	0.190	1.091
19.95515	541.498	540.610	535.890	0.164	1.046
$T = 325.00 \text{ K}$					
0.47390	486.997	487.870	487.796	-0.179	-0.164
0.97685	486.836	487.483	487.327	-0.133	-0.101
1.47754	486.663	487.183	486.935	-0.107	-0.056
2.48156	486.492	486.847	486.389	-0.073	0.021
3.48642	486.705	486.884	486.182	-0.037	0.108
4.48552	487.280	487.311	486.336	-0.006	0.194
5.48725	488.283	488.151	486.878	0.027	0.289
6.48473	489.677	489.415	487.830	0.054	0.379
7.48333	491.535	491.125	489.221	0.083	0.473
8.49739	493.863	493.332	491.106	0.108	0.561
9.49423	496.639	495.974	493.441	0.134	0.648
10.49266	499.871	499.100	496.271	0.154	0.725
11.47531	503.566	502.648	499.545	0.183	0.805
12.50025	507.854	506.848	503.476	0.198	0.870
13.50338	512.522	511.447	507.827	0.210	0.925
14.49345	517.559	516.452	512.601	0.214	0.967
15.29358	521.983	520.826	516.797	0.222	1.003

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 325.00 \text{ K}$					
15.99451	526.061	524.892	520.715	0.223	1.027
16.48464	529.048	527.862	523.585	0.225	1.043
16.99220	532.230	531.044	526.668	0.223	1.056
17.52021	535.657	534.466	529.991	0.223	1.069
17.99545	538.814	537.640	533.081	0.218	1.075
18.49030	542.215	541.036	536.395	0.218	1.085
18.99341	545.758	544.582	539.862	0.216	1.092
19.50394	549.411	548.272	543.479	0.208	1.091
19.90577	552.384	551.238	546.393	0.208	1.097
$T = 350.00 \text{ K}$					
0.48940	503.045	504.350	504.286	-0.259	-0.246
0.99000	503.092	504.278	504.142	-0.235	-0.208
1.98152	503.391	504.360	504.058	-0.192	-0.132
3.47680	504.312	505.062	504.454	-0.148	-0.028
4.99327	506.115	506.520	505.545	-0.080	0.113
6.48403	508.509	508.719	507.344	-0.041	0.230
7.48758	510.596	510.640	508.986	-0.009	0.316
8.49370	513.012	512.931	510.995	0.016	0.395
9.50208	515.827	515.599	513.384	0.044	0.476
10.50314	518.950	518.618	516.134	0.064	0.546
11.99627	524.334	523.809	520.944	0.100	0.651
13.49805	530.471	529.855	526.631	0.116	0.729
14.49821	535.040	534.332	530.881	0.133	0.783
15.50500	539.958	539.191	535.521	0.142	0.829
16.49997	545.162	544.332	540.451	0.152	0.872
17.49527	550.647	549.797	545.712	0.155	0.904
18.50851	556.568	555.678	551.392	0.160	0.939
19.50930	562.670	561.784	557.305	0.158	0.963
20.35239	568.049	567.144	562.510	0.160	0.985
$T = 375.00 \text{ K}$					
0.48089	517.606	519.915	519.867	-0.444	-0.435
0.97452	518.004	520.079	519.972	-0.399	-0.378
1.97777	518.720	520.611	520.360	-0.363	-0.315
2.98245	519.779	521.415	520.993	-0.314	-0.233

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^2 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 375.00 \text{ K}$					
4.47476	521.686	523.122	522.401	-0.275	-0.137
5.99390	524.499	525.502	524.436	-0.191	0.012
7.48290	527.662	528.478	527.050	-0.154	0.116
8.48587	530.296	530.846	529.168	-0.104	0.213
9.49486	533.164	533.525	531.596	-0.068	0.295
10.49061	536.220	536.461	534.288	-0.045	0.362
11.48169	539.605	539.671	537.260	-0.012	0.436
12.49983	543.464	543.266	540.619	0.036	0.526
13.46461	547.302	546.946	544.082	0.065	0.592
14.47474	551.755	551.080	547.997	0.122	0.686
15.49262	556.408	555.531	552.234	0.158	0.756
16.43996	560.926	559.923	556.431	0.179	0.808
17.48972	566.340	565.063	561.358	0.226	0.887
18.17166	569.916	568.550	564.709	0.240	0.922
18.70492	572.844	571.355	567.409	0.261	0.958

(*) Expanded uncertainties ($k = 2$): $U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 200 \text{ Pa}$; $U(T) = 4 \text{ mK}$; $U_r(w) = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Adiabatic coefficient γ^{pg} , molar isochoric heat capacity C_v^{pg} , and molar isobaric heat capacity C_p^{pg} in the limit of zero pressure and acoustic second virial coefficient β_a and acoustic third virial coefficient γ_a results are reported in table 3.4 with their corresponding expanded ($k = 2$) uncertainties and compared to AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS for the two binary (CH₄ + He) mixtures at temperatures $T = (273.16, 300, 325, 350, \text{ and } 375) \text{ K}$.

Table 3.4. Adiabatic coefficient γ^{pg} , isochoric heat capacity C_v^{pg} , isobaric heat capacity C_p^{pg} , acoustic second virial coefficient β_a and acoustic third virial coefficient γ_a derived from the speed of sound data with their corresponding expanded uncertainty ($k = 2$) and comparison with AGA8 and GERG-2008 EoS. The superscript pg indicates perfect-gas property.

T / K	$\gamma_{\text{exp}}^{\text{pg}}$	$U_{\text{r}}(\gamma^{\text{pg}}) / \%$	$(\gamma_{\text{exp}}^{\text{pg}} - \gamma_{\text{GERG}}^{\text{pg}}) / \gamma_{\text{GERG}}^{\text{pg}} / \%$	$(\gamma_{\text{exp}}^{\text{pg}} - \gamma_{\text{AGA}}^{\text{pg}}) / \gamma_{\text{AGA}}^{\text{pg}} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)				
273.16	1.32035	0.018	-0.091	-0.095
300.00	1.30866	0.017	-0.19	-0.20
325.00	1.29816	0.018	-0.16	-0.17
350.00	1.28512	0.020	-0.29	-0.29
375.00	1.27305	0.019	-0.32	-0.31
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)				
273.16	1.32967	0.018	-0.071	-0.071
300.00	1.31712	0.017	-0.24	-0.24
325.00	1.30419	0.017	-0.39	-0.39
350.00	1.29040	0.019	-0.56	-0.56
375.00	1.27442	0.019	-0.89	-0.89
	$C_v^{\text{pg}} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$U_{\text{r}}(C_v^{\text{pg}}) / \%$	$(C_v^{\text{pg}}_{\text{exp}} - C_v^{\text{pg}}_{\text{GERG}}) / C_v^{\text{pg}}_{\text{GERG}} / \%$	$(C_v^{\text{pg}}_{\text{exp}} - C_v^{\text{pg}}_{\text{AGA}}) / C_v^{\text{pg}}_{\text{AGA}} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)				
273.16	25.954	0.077	0.39	0.39
300.00	26.937	0.074	0.83	0.84
325.00	27.886	0.079	0.73	0.75
350.00	29.162	0.089	1.3	1.3
375.00	30.450	0.085	1.5	1.5
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)				
273.16	25.220	0.070	0.29	0.28
300.00	26.218	0.071	0.98	0.99
325.00	27.333	0.071	1.7	1.7
350.00	28.631	0.084	2.5	2.5
375.00	30.298	0.086	4.2	4.2
	$C_p^{\text{pg}} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$U_{\text{r}}(C_p^{\text{pg}}) / \%$	$(C_p^{\text{pg}}_{\text{exp}} - C_p^{\text{pg}}_{\text{GERG}}) / C_p^{\text{pg}}_{\text{GERG}} / \%$	$(C_p^{\text{pg}}_{\text{exp}} - C_p^{\text{pg}}_{\text{AGA}}) / C_p^{\text{pg}}_{\text{AGA}} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)				
273.16	34.269	0.082	0.30	0.29
300.00	35.252	0.074	0.64	0.64

$C_p^{pg} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$U_r(C_p^{pg}) / \%$	$(C_p^{pg, \text{exp}} - C_p^{pg, \text{GERG}}) / C_p^{pg, \text{GERG}} / \%$	$(C_p^{pg, \text{exp}} - C_p^{pg, \text{AGA}}) / C_p^{pg, \text{AGA}} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)			
325.00	36.201	0.077	0.57
350.00	37.476	0.091	1.0
375.00	38.765	0.088	1.2
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)			
273.16	33.535	0.072	0.22
300.00	34.533	0.075	0.75
325.00	35.647	0.073	1.3
350.00	36.946	0.087	1.9
375.00	38.613	0.088	3.3
$\beta_a / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$U_r(\beta_a) / \%$	$(\beta_{a, \text{exp}} - \beta_{a, \text{GERG}}) / \beta_{a, \text{GERG}} / \%$	$(\beta_{a, \text{exp}} - \beta_{a, \text{AGA}}) / \beta_{a, \text{AGA}} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)			
273.16	$-384.3 \cdot 10^{-7}$	0.88	-6.0
300.00	$-242.7 \cdot 10^{-7}$	0.69	-13
325.00	$-151.5 \cdot 10^{-7}$	1.2	-17
350.00	$-68.3 \cdot 10^{-7}$	4.7	-34
375.00	$-25.9 \cdot 10^{-7}$	6.9	-26
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)			
273.16	$-283.9 \cdot 10^{-7}$	0.92	-13
300.00	$-161.0 \cdot 10^{-7}$	1.1	-24
325.00	$-76.6 \cdot 10^{-7}$	2.4	-40
350.00	$-12.4 \cdot 10^{-7}$	24	-78
375.00	$42.2 \cdot 10^{-7}$	4.5	677
$\gamma_a / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2$	$U_r(\gamma_a) / \%$	$(\gamma_{a, \text{exp}} - \gamma_{a, \text{GERG}}) / \gamma_{a, \text{GERG}} / \%$	$(\gamma_{a, \text{exp}} - \gamma_{a, \text{AGA}}) / \gamma_{a, \text{AGA}} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)			
273.16	$58.4 \cdot 10^{-10}$	4.8	-3.0
300.00	$367.2 \cdot 10^{-11}$	2.4	-30
325.00	$42.9 \cdot 10^{-10}$	2.4	-15
350.00	$38.5 \cdot 10^{-10}$	5.1	-20
375.00	$559.2 \cdot 10^{-11}$	1.3	20
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)			
273.16	$47.8 \cdot 10^{-10}$	3.9	-4.2
300.00	$367.2 \cdot 10^{-11}$	2.6	-22

$\gamma_a / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2$	$U_r(\gamma_a) / \%$	$(\gamma_{a,\text{exp}} - \gamma_{a,\text{GERG}}) / \gamma_{a,\text{GERG}} / \%$	$(\gamma_{a,\text{exp}} - \gamma_{a,\text{AGA}}) / \gamma_{a,\text{AGA}} / \%$	
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)				
325.00	$38.7 \cdot 10^{-10}$	2.6	-14	-23
350.00	$43.0 \cdot 10^{-10}$	4.0	-0.3	-12
375.00	$485.0 \cdot 10^{-11}$	1.6	17	1.2

3.4. UNCERTAINTY BUDGET

Expanded ($k = 2$) relative uncertainty in speed of sound $U_r(w)$ is described in table 3.5 and takes contributions from temperature, pressure, gas composition, inner radius calibration, frequency fitting error to equation (2.27) and dispersion of acoustic modes considered in the average of the speed of sound values reported. The overall $U_r(w)$ is 230 parts in 10^6 . The biggest contribution to this term is due to the uncertainty of the radius calibration from acoustic measurements in argon, which comes from the 0.02 % expanded uncertainty of argon EoS [94]. In the case of the derived properties from the speed of sound, U_r is always better than 0.02 % for γ^{pg} , than 0.08 % for C_v^{pg} , than 0.1 % for C_p^{pg} , between (0.6 – 8) % for β_a , and between (1.5 - 6) % for γ_a .

Table 3.5. Uncertainty budget for the speed of sound measurements. Coverage factor $k = 1$.

Source	Magnitude	Contribution to speed of sound uncertainty, $10^6 \cdot u_r(w) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
<i>State-point uncertainties</i>		
Temperature	Calibration	0.002 K
	Resolution	$7.2 \cdot 10^{-7}$ K
	Repeatability	$5.6 \cdot 10^{-5}$ K
	Gradient (across hemispheres)	$4.0 \cdot 10^{-3}$ K
	Sum	0.005 K
Pressure	Calibration	$(7.5 \cdot 10^{-5} \cdot p + 2 \cdot 10^{-4})$ MPa
	Resolution	$2.9 \cdot 10^{-5}$ MPa
	Repeatability	$1.22 \cdot 10^{-5}$ MPa
	Sum	$(1.2 \cdot 10^{-4} \text{ to } 8.4 \cdot 10^{-4})$ MPa
Gas composition	Purity	$8.3 \cdot 10^{-7}$ kg/mol
	Molar mass	$7.0 \cdot 10^{-7}$ kg/mol
	Sum	$1.1 \cdot 10^{-6}$ kg/mol
<i>Cavity radius</i>		
Radius from speed of sound in Ar	Temperature	$1.5 \cdot 10^{-9}$ m
	Pressure	$1.6 \cdot 10^{-10}$ m
	Gas Composition	$4.1 \cdot 10^{-9}$ m
	Frequency fitting	$4.9 \cdot 10^{-7}$ m
	Regression as function of p	$1.7 \cdot 10^{-6}$ m
	Equation of State	$2.3 \cdot 10^{-6}$ m
	Dispersion of modes	$2.9 \cdot 10^{-6}$ m
	Sum	$4.2 \cdot 10^{-6}$ m
<i>Fitting of, and corrections to, resonance frequency</i>		
Frequency fitting	0.001 Hz	2.6
Dispersion of modes	$1.8 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	46.2
Sum of all contributions to w		117.0
$10^6 \cdot U_r(w) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) (k = 2)$		230

3.5. DISCUSSION

Speed of sound data is determined from the average of the (0,2), (0,3) and (0,4) radial acoustic modes, neglecting the (0,5) and (0,6) modes for all the isotherms. As can be seen in figure 3.4 at $T = 273.16 \text{ K}$, the excess halfwidths of the acoustic modes (0,5) and (0,6) are clearly greater than the others modes over the whole pressure range, indicating that the acoustic model used to analyze the data does not completely described the acoustic process of the resonance for these modes and, for this reason, they are discarded. Relative excess halfwidths for modes (0,2), (0,3), and (0,4) are always well below 50 parts in 10^6 , except for the lowest pressures where the vibrational relaxation effect becomes significant and the frequency correction described in chapter 2.4 must be applied. On the other side, relative excess halfwidths from modes (0,5) and (0,6) are above 200 parts in 10^6 for any pressure at all the isotherms. Moreover, as the pressure is reduced the halfwidth of the resonance lines increases, mainly because of the vibrational relaxation phenomena, resulting in a worse fit to equation (2.27) in the sense of higher uncertainty of the resonance frequency. For that reason, a limit of 0.5 MPa has been chosen as a compromise between enough low pressure and good quality of the acoustic signal.

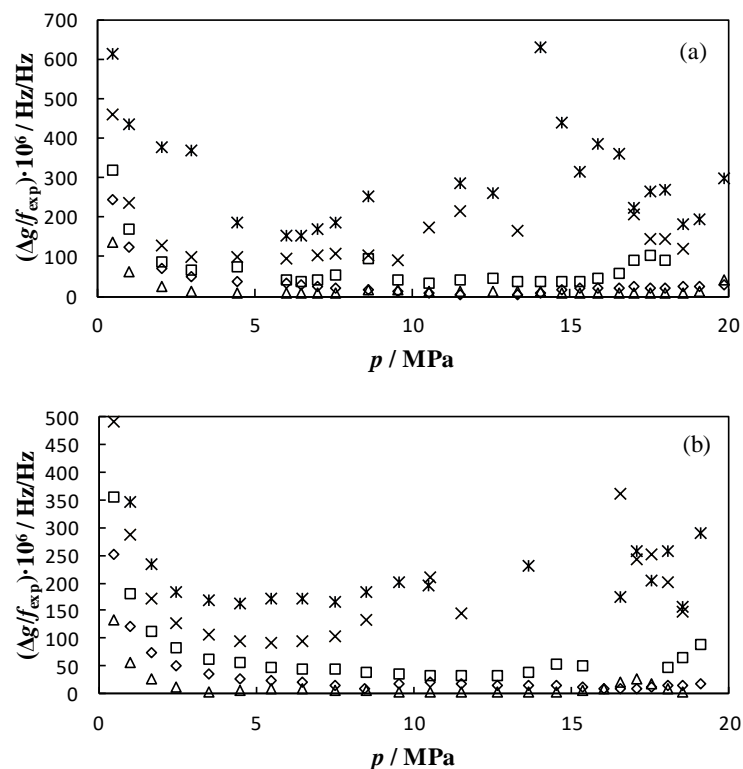


Figure 3.4. Relative excess halfwidths ($\Delta g/f$) of radial modes as a function of pressure at $T = 273.16 \text{ K}$ for the binary mixtures (a): (0.95 $\text{CH}_4 + 0.05 \text{ He}$) and (b): (0.90 $\text{CH}_4 + 0.10 \text{ He}$) and for modes: \triangle (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6).

Square speed of sound data is fitted to the standard virial expansion in pressure given by equation (2.57). The truncation order is increased until the root mean square (RMS) of the residuals falls within the average experimental relative uncertainty of the speed of sound. Values of the regression parameters along with their uncertainties estimated by the Monte Carlo method [101], [103] are shown in table 3.6.

Table 3.6. Fitting parameters of the square speed of sound according equation (2.57) and their corresponding expanded ($k = 2$) uncertainties determined by the Monte Carlo method.

T / K	$A_0(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$	$A_1(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$	$A_2(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-2}$	$A_3(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-3}$	$A_4(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-4}$	$A_5(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-5}$
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)						
273.16	194207 ± 23	-328.6 · 10 ⁻⁵ ± 3.0 · 10 ⁻⁵	15.3 · 10 ⁻¹¹ ± 1.0 · 10 ⁻¹¹	5.1 · 10 ⁻¹⁸ ± 1.5 · 10 ⁻¹⁸	101.5 · 10 ⁻²⁶ ± 8.7 · 10 ⁻²⁶	-33.8 · 10 ⁻³³ ± 1.9 · 10 ⁻³³
300	211401 ± 19	-205.7 · 10 ⁻⁵ ± 1.4 · 10 ⁻⁵	94.7 · 10 ⁻¹² ± 3.0 · 10 ⁻¹²	144.6 · 10 ⁻¹⁹ ± 2.3 · 10 ⁻¹⁹	-253.7 · 10 ⁻²⁷ ± 5.8 · 10 ⁻²⁷	-
325	227180 ± 20	-127.4 · 10 ⁻⁵ ± 1.5 · 10 ⁻⁵	119.7 · 10 ⁻¹² ± 3.2 · 10 ⁻¹²	78.7 · 10 ⁻¹⁹ ± 2.5 · 10 ⁻¹⁹	-127.5 · 10 ⁻²⁷ ± 6.2 · 10 ⁻²⁷	-
350	242197 ± 33	-56.9 · 10 ⁻⁵ ± 2.6 · 10 ⁻⁵	105.7 · 10 ⁻¹² ± 5.6 · 10 ⁻¹²	63.5 · 10 ⁻¹⁹ ± 4.2 · 10 ⁻¹⁹	-12.1 · 10 ⁻²⁶ ± 1.0 · 10 ⁻²⁶	-
375	257061 ± 28	-21.4 · 10 ⁻⁵ ± 1.5 · 10 ⁻⁵	146.7 · 10 ⁻¹² ± 1.8 · 10 ⁻¹²	92.1 · 10 ⁻²⁰ ± 6.4 · 10 ⁻²⁰	-	-
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)						
273.16	203527 ± 20	-254.5 · 10 ⁻⁵ ± 2.3 · 10 ⁻⁵	143.5 · 10 ⁻¹² ± 7.4 · 10 ⁻¹²	98.6 · 10 ⁻¹⁹ ± 9.9 · 10 ⁻¹⁹	26.6 · 10 ⁻²⁶ ± 5.7 · 10 ⁻²⁶	-13.8 · 10 ⁻³³ ± 1.2 · 10 ⁻³³
300	221415 ± 21	-142.9 · 10 ⁻⁵ ± 1.6 · 10 ⁻⁵	112.8 · 10 ⁻¹² ± 3.4 · 10 ⁻¹²	110.6 · 10 ⁻¹⁹ ± 2.6 · 10 ⁻¹⁹	-204.6 · 10 ⁻²⁷ ± 6.6 · 10 ⁻²⁷	-
325	237511 ± 20	-67.3 · 10 ⁻⁵ ± 1.6 · 10 ⁻⁵	119.8 · 10 ⁻¹² ± 3.3 · 10 ⁻¹²	67.0 · 10 ⁻¹⁹ ± 2.5 · 10 ⁻¹⁹	-122.8 · 10 ⁻²⁷ ± 6.4 · 10 ⁻²⁷	-
350	253076 ± 32	-10.8 · 10 ⁻⁵ ± 2.5 · 10 ⁻⁵	127.7 · 10 ⁻¹² ± 5.2 · 10 ⁻¹²	34.8 · 10 ⁻¹⁹ ± 3.8 · 10 ⁻¹⁹	-60.7 · 10 ⁻²⁷ ± 9.2 · 10 ⁻²⁷	-
375	267796 ± 30	36.2 · 10 ⁻⁵ ± 1.6 · 10 ⁻⁵	135.1 · 10 ⁻¹² ± 2.1 · 10 ⁻¹²	97.5 · 10 ⁻²⁰ ± 7.4 · 10 ⁻²⁰	-	-

Depth of the concave curve of the speed of sound as function of pressure for each isotherm decreases as the temperature increase, as shown in figure 3.3. For this reason, a lower polynomial order is required to fit the data within the uncertainty for higher isotherms. It is concluded that a fifth order virial equation for $T = 273.16 \text{ K}$, a third order for $T = 375 \text{ K}$ and

fourth order for the rest of the isotherms are necessary. Figure 3.5 depicts the residuals at each point with no systematic trends and the average RMS of the residuals is of (52 and 49) parts in 10⁶ for the (5 and 10) mol-% of He mixtures, respectively, which are five times lower than $U_r(w) = 230$ parts in 10⁶.

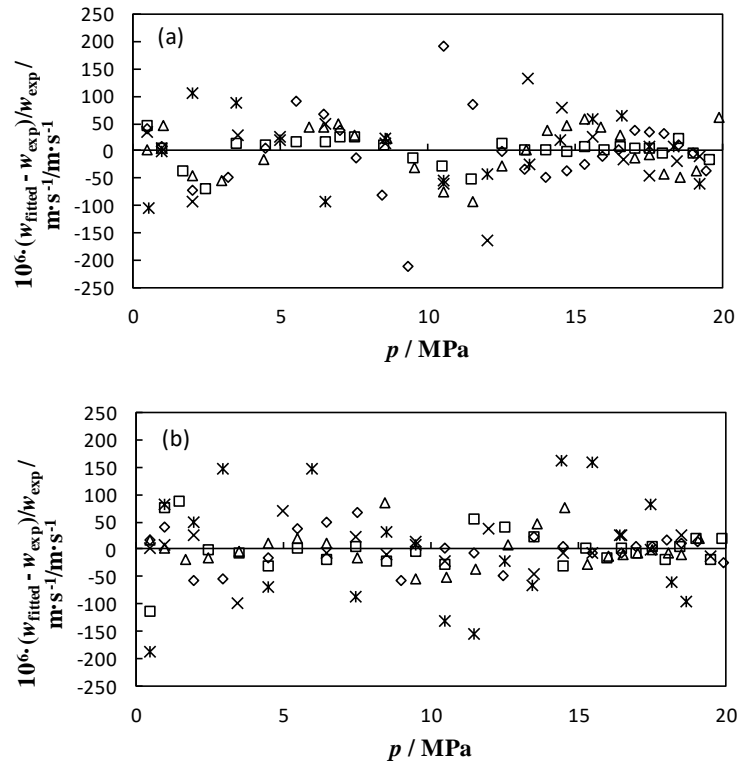


Figure 3.5. Residual analysis $\Delta w = (w_{\text{fitted}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$ as a function of pressure of the measured speed of sound and the values fitted by equation (2.57), for the binary mixtures (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) and (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) at temperatures: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.

The relative deviations of the measures $w(p, T)$ with respect to the computed values from AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS for the mixtures (0.95 CH₄ + 0.05 He) and (0.90 CH₄ + 0.10 He) are shown in figure 3.6 and 3.7, respectively. Almost all the deviations are outside the expanded experimental uncertainty of 230 parts in 10⁶ (0.023 %), but most of the differences are within the model uncertainty which is of 2000 parts in 10⁶ (0.2 %) when comparing to AGA8 EoS, and roughly half of the results agree with the model uncertainty of 5000 parts in 10⁶ (0.5 %) with respect to GERG-2008 EoS. In any case, this analysis is highly dependent on composition and temperature.

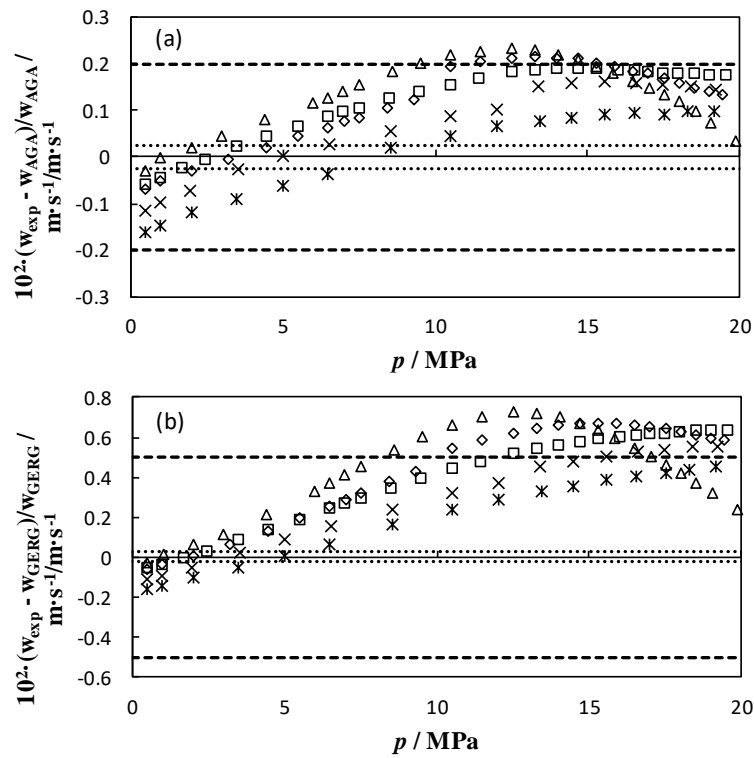


Figure 3.6. Relative deviations $\Delta w = (w_{\text{exp}} - w_{\text{EoS}})/w_{\text{EoS}}$ as function of pressure for binary mixture (0.95 CH₄ + 0.05 He) from calculated values from (a): AGA8 EoS and (b): GERG-2008 EoS, expanded ($k = 2$) experimental uncertainty in speed of sound as a dotted line and uncertainty of EoS as a dashed line at the temperatures: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.

According to models, AGA EoS represents better the binary mixtures studied in this thesis; the highest relative deviations are between 3 times for mixture (0.95 CH₄ + 0.05 He) and 4 times for mixture (0.90 CH₄ + 0.10 He) lower than the differences with respect to GERG EoS. In addition, more points are explained within the model uncertainty for AGA EoS than GERG EoS for both compositions, with absolute average deviation (AAD) that ranges from (0.25 to 0.45) % for GERG EoS and from (0.09 to 0.14) % for AGA EoS in (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture and from (0.48 to 0.83) % for GERG EoS and from (0.12 to 0.22) % for AGA EoS in (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture. Regarding the temperature and pressure, relative deviations between data and estimated values from models show a nearly linear behavior and the relative differences increase with the temperature at the lowest pressures and decrease with the temperature at the highest pressures, except for the 273.16 K isotherm which presents a maximum in the deviations at an intermediate range of pressure and reduced disagreement with respect to both models at both low and high pressures.

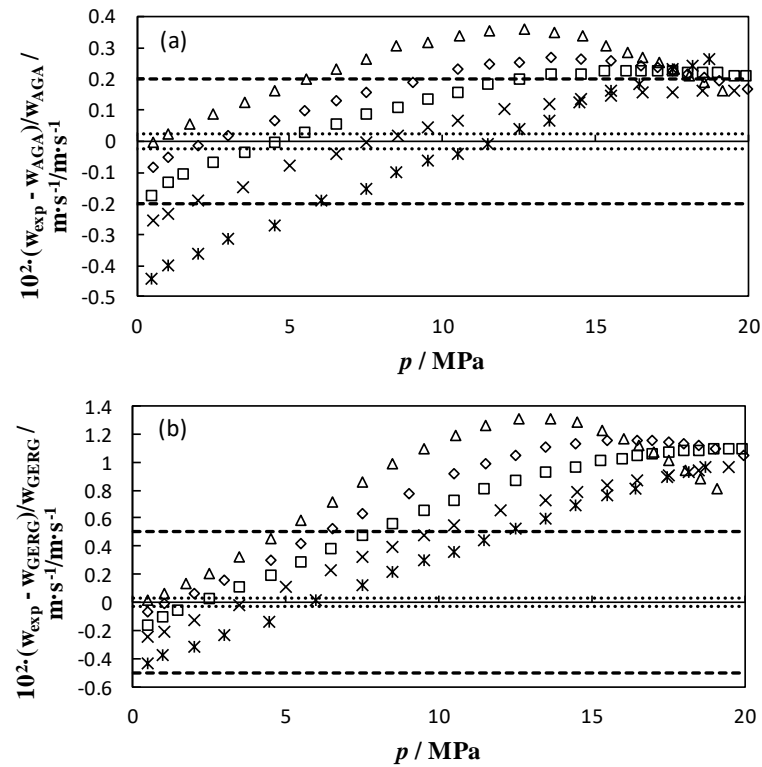


Figure 3.7. Relative deviations $\Delta W = (w_{\text{exp}} - w_{\text{EoS}})/w_{\text{EoS}}$ as function of pressure for binary mixture (0.90 CH₄ + 0.10 He) from calculated values from (a): AGA8 EoS and (b): GERG-2008 EoS, expanded ($k = 2$) experimental uncertainty in speed of sound as a dotted line and uncertainty of model EoS as a dashed line at the temperatures: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.

On one hand, experimental data deviate between (-0.15 up to -0.02) % for mixture (0.95 CH₄ + 0.05 He) and between (-0.4 up to -0.01) % for mixture (0.90 CH₄ + 0.10 He) at low pressures; on the other hand, relative deviations ranges from (0.03 up to 0.65) % for mixture (0.95 CH₄ + 0.05 He) and from (0.15 up to 1.1) % for mixture (0.90 CH₄ + 0.10 He) at high pressures, when comparing to AGA EoS. Maximum differences from GERG-2008 EoS are registered at the lowest isotherm $T = 273.16$ K and $p = (12 - 15)$ MPa with values that exceed 0.7 % for the 5 % helium mixture and as high as 1.3 % for the 10 % helium mixture. The higher the helium content in the gas mixture, the worse speed of sound estimations are calculated by the models. While for the mixture with a nominal amount of helium of 5 %, nearly all the data is within the model uncertainty with few discrepancies at pressures between 10 and 15 MPa for the isotherms lower than 325 K, for the mixture with a nominal molar content of helium of 10 % the disagreement turns out from 7 MPa towards higher pressures at all the isotherms, most

notably when data is compared with GERG EoS. In general, both models overestimate the value of the speed of sound in these mixtures for pressures below 5 MPa and underestimate it above these points. All these findings are summarized for comparison with other works in table 3.7.

Table 3.7. Statistical analysis of the speed of sound data with respect to AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS for the three binary (CH₄ + He) mixtures of this research.

	Experimental vs AGA / %				Experimental vs GERG / %			
	AAD	Bias	RMS	MaxD	AAD	Bias	RMS	MaxD
(0.95 CH ₄ + 0.05 He)	0.12	0.091	0.13	0.19	0.38	0.36	0.43	0.61
(0.90 CH ₄ + 0.10 He)	0.17	0.092	0.20	0.31	0.66	0.61	0.76	1.1

No data on speed of sound has been measured for methane + helium mixtures at the time this thesis has been made. But the same binary gas samples used in this research have also been employed in the recent works of Hernández-Gómez et al. [129], [130], where accurate density data measurements have been performed at temperatures between (250 and 400) K and pressures up to 20 MPa with a single-sinker densimeter. The results in density obtained by Hernández-Gómez et al. show some similarities with our results in speed of sound when compared to AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS. They obtain relative deviations of similar magnitude than that determined by us: their relative differences from AGA8 EoS can be also higher than 0.1 % for mixture (0.95 CH₄ + 0.05 He) and exceed the 0.2 % limit of the model uncertainty for the mixture (0.90 CH₄ + 0.10 He); their relative discrepancies from GERG EoS are even greater in density than in speed of sound, with differences up to 3 %. So that, they also conclude that AGA8 model performs better than GERG model and that relative deviations increase with the molar content of helium. By contrast, the relative deviations in density tend to converge to zero when the pressure is reduced for all the isotherms, while the relative deviations in speed of sound clearly increase with the temperature when extrapolating to low pressure for both mixtures. In any case, the speed of sound differences near zero pressure remain within the AGA and GERG model uncertainty for all the isotherms of both mixtures apart from the relative deviation at $T = 375$ K for mixture (0.90 CH₄ + 0.10 He).

Ultimately, the zero-pressure discrepancies in speed of sound are due to the differences between the derived values of C_p^{pg} (or C_v^{pg}) from our experimental values of the speed of sound and the predicted values from equations (2.87) to (2.88) used for both models. As it is reported in table 3.4 and figure 3.8, the relative deviations in the heat capacities range from (0.3 to 1.2)

% for mixture (0.95 CH₄ + 0.05 He) and from (0.2 to 3.3) % for mixture (0.90 CH₄ + 0.10 He). If we consider, the experimental expanded ($k = 2$) uncertainty in C_p^{pg} of 0.08 % and the model expanded uncertainty for a binary mixture of methane + helium of 0.1 %, these discrepancies could only be explained for the lowest isotherm at $T = 273.16$ K. According to our data, the disagreement with AGA and GERG models means that equation (2.87) is not good enough to describe the heat capacities as perfect-gas for these mixtures of large amounts of helium, always yielding a value which is lower than our experimental results.

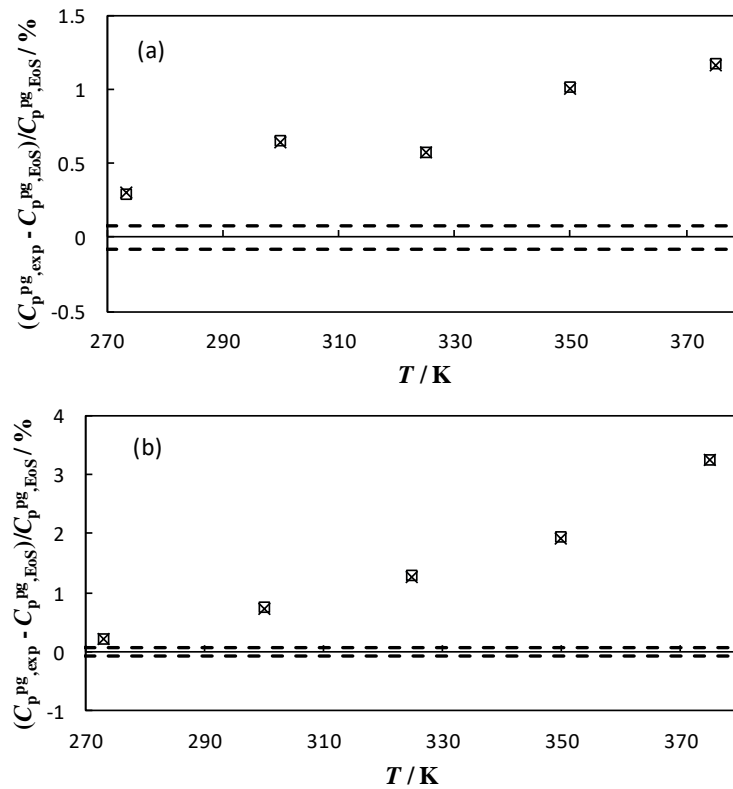


Figure 3.8. Relative deviations $\Delta C_p^{\text{pg}} = (C_{p,\text{exp}}^{\text{pg}} - C_{p,\text{EoS}}^{\text{pg}}) / C_{p,\text{EoS}}^{\text{pg}}$ as function of temperature for binary mixture (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) and (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) from the calculated values with: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Expanded ($k = 2$) experimental uncertainty as a dashed line.

For the second acoustic virial coefficient β_a the relative deviations range from (-4 to -31) % for the (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture and from (-9 to -140) % for the (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture, as shown in table 3.4 and figure 3.9. The values estimated by both models are always greater than the measured data and the discrepancies are similar for both EoS and they increase with the temperature. For the third acoustic virial coefficient γ_a there is not a clear trend of the

deviations, as evidenced by values at table 3.4 and figure 3.10.

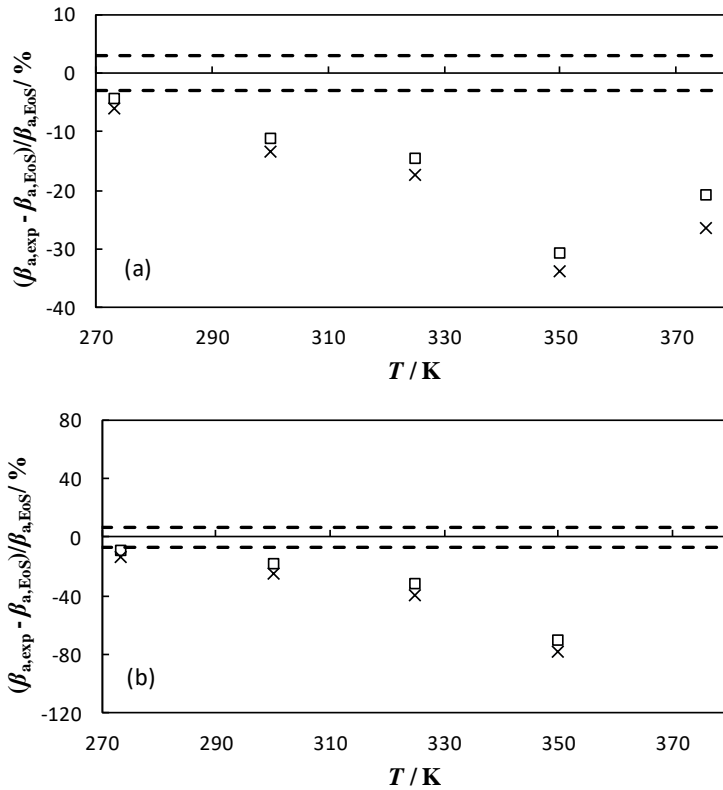


Figure 3.9. Relative deviations $\Delta\beta_a = (\beta_{a,exp} - \beta_{a,EoS})/\beta_{a,EoS}$ as function of temperature for binary mixture (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) and (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) from the calculated values with: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Expanded ($k = 2$) experimental uncertainty as a dashed line.

Except for the case at $T = 273.16$ K, the disagreements are far outside the experimental uncertainty. However, these relative high discrepancies of the coefficients β_a and γ_a with respect calculations from AGA and GERG models are expected. Both AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS are designed to estimate the thermodynamic properties of pipeline quality natural gas and their application is limited to a range of mole fraction for helium lower than 0.005, which is far away from the molar contents of interest in the helium industry and the nominal concentrations of 5 and 10 % studied in this work. In addition, GERG-2008 EoS only considers vapor liquid equilibrium (VLE) data to fit the binary interactions between methane and helium because of no density, speed of sound, isobaric heat capacity or other caloric or volumetric data of enough accuracy were available at the time this EoS was developed. Thus, binary interactions of methane with helium are only described by adjusted reducing functions of temperature and

density, neither binary specific departure function nor generalized departure function exists for GERG-2008 EoS. For these reasons, it is expected that the coefficients which describe the behavior of the speed of sound with the pressure are not correctly obtained by both models. However, AGA8-DC92 EoS performs better predicting speed of sound for the mixtures of this work than GERG-2008 EoS. It seems that the formulation of the AGA8-DC92 model which introduce the binary interactions through the second volumetric virial coefficient and the mixture parameter in the reduced density is more appropriate to predict thermodynamic properties for mixtures with a molar content outside the range of validity of the model.

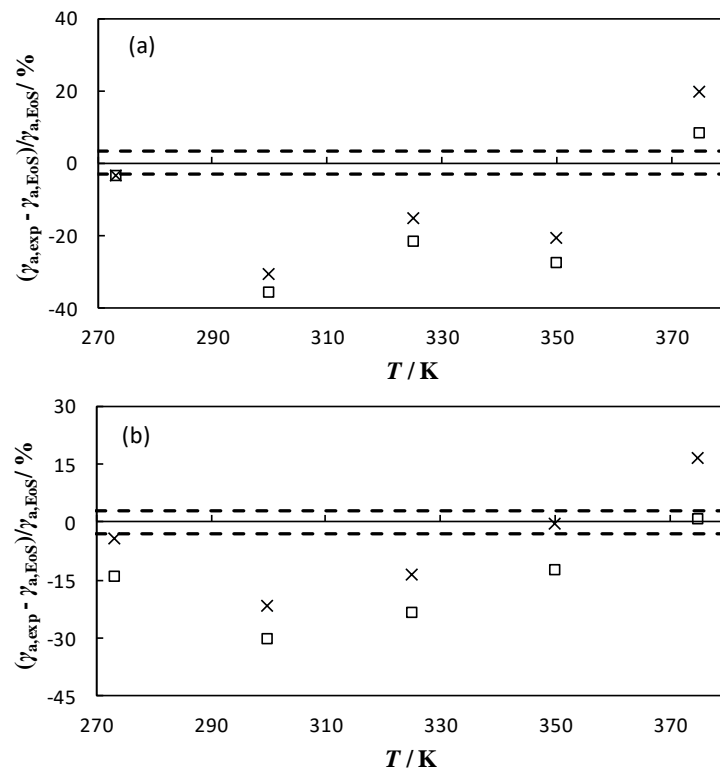


Figure 3.10. Relative deviations $\Delta\gamma_a = (\gamma_{a,exp} - \gamma_{a,EoS})/\gamma_{a,EoS}$ as function of temperature for binary mixture (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) and (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) from the calculated values with: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Expanded ($k = 2$) experimental uncertainty as a dashed line.

Following the procedure described in chapter 2.7 the density second virial coefficients $B(T)$ has been estimated from the speed of sound data. First, the perfect-gas isobaric heat capacities C_p^{pg} obtained from the data of this research and reported in table 3.4 have been fitted to equation (2.63), obtaining:

$$\frac{C_p^{pg}}{R} = 3.939 + 5.25 \frac{(20.0 \cdot 10^2 / T)^2 e^{20.0 \cdot 10^2 / T}}{(e^{20.0 \cdot 10^2 / T} - 1)^2} \quad (3.1)$$

for the (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture and:

$$\frac{C_p^{pg}}{R} = 3.874 + 7.80 \frac{(220.1 \cdot 10^1 / T)^2 e^{220.1 \cdot 10^1 / T}}{(e^{220.1 \cdot 10^1 / T} - 1)^2} \quad (3.2)$$

for the (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture, with RMS value of the residuals of 0.094 %, just within the experimental uncertainty of 0.1 % for both mixtures. Then, the second acoustic virial coefficients have been fitted to equation (2.62) for the HCSW and LJ (12,6) intermolecular potentials leading to the regression parameters (with no physical meaning) listed in table 3.8, with the RMS of the residuals within the average $U_i(\beta_a) = (5.7 \text{ and } 13) \%$ for the mixtures with (5 and 10) mol-% of helium, respectively.

Table 3.8. Parameters of the hard-core square well (HCSW) and Lennard-Jones (LJ (12,6)) potential from the fit to the acoustic virial coefficients measured for the (CH₄ + He) mixtures.

$\sigma_{sw} / \text{\AA}$	HCSW		LJ (12,6)	
	g	$\epsilon_{sw} / \text{eV}$	$\sigma_{LJ} / \text{\AA}$	$\epsilon_{LJ} / \text{eV}$
		(0.95 CH ₄ + 0.05 He)		
25.912	1.140	0.04678	3.647	0.01223
		(0.90 CH ₄ + 0.10 He)		
29.861	1.200	0.03344	3.687	0.01149

Density second virial coefficients are plotted in figure 3.11 for both mixtures using the parameters of table 3.8 and the results are compared to values from literature of Hernández-Gómez et al [130] and RefProp. The estimated values from both potentials are in good agreement with each other as expected because $B(T)$ is nearly independent of the shape of the intermolecular potential. They are also within the uncertainty of the values reported by [130] from (p, ρ, T) measurements of the same mixtures studied in this thesis and performed with a single-sinker densimeter, one of the most accurate setups for density determination in gas samples. The estimated classical coefficients $B(T)$ show a similar trend according to the literature results when extrapolated at temperatures above the maximum isotherm $T = 375 \text{ K}$ of this research, but the values from the HCSW potential tend towards more negative values than the values from the LJ (12,6) potential and experimental reference [130] at temperatures lower

than 280 K. Thus, the RMS of the relative deviations between fitted second coefficients $B(T)$ from our speed of sound data and $B(T)$ estimated values from literature [83] is better for LJ (12,6) potential than HCSW potential: about (15 and 7.0) % according to HCSW and LJ (12,6) values, respectively, for (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture and (13 and 5.0) % with respect to HCSW and LJ (12,6) values, respectively, for (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture. Both results are within the average $U_r(B) = (15 \text{ and } 31) \%$ for the mixture with (5 and 10) mol-% of helium, respectively. Uncertainty of $B(T)$ was determined following the Monte Carlo procedure suggested by the GUM [103]. When comparing to RefProp estimations of $B(T)$ the RMS of the relative deviations are slightly higher: (18 and 9.9) % according to HCSW and LJ (12,6) results, respectively, for the 5 mol-% of He mixture, and (20 and 13) % with respect to HCSW and LJ (12,6) results, respectively, for the 10 mol-% of He mixture.

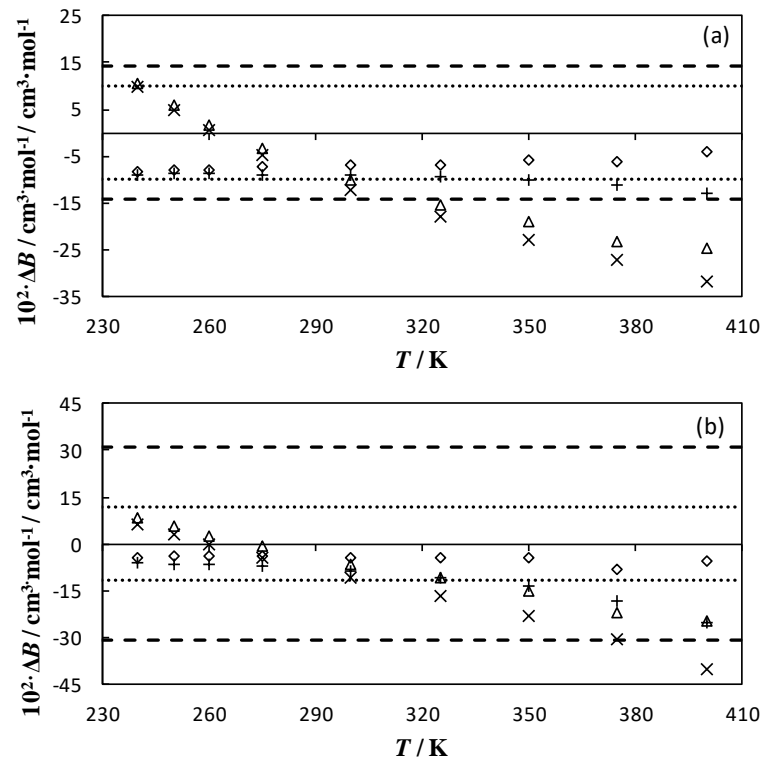


Figure 3.11. Relative deviations $\Delta B = (B_{\text{exp}} - B_{\text{ref}})/B_{\text{ref}}$ as a function of temperature for mixtures (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) and (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) from the literature values of Hernández-Gómez et al [129], [130] with respect to deductions from \triangle HCSW and \diamond LJ (12,6) potentials, and from RefProp [83] according to derivations from \times HCSW and $+$ LJ (12,6) potential. The short dash line illustrates the expanded ($k = 2$) uncertainty of this work, and the dotted line the expanded ($k = 2$) uncertainty of literature.

Unfortunately, the density second interaction virial coefficients $B_{12}(T)$ results are less satisfactory. They are estimated from the experimental $B(T)$ and the pure methane B_{11} from reference EoS [131] and pure helium B_{22} from reference EoS [125] by equation (2.81). The uncertainty calculation was performed by following the law of propagation of uncertainty [101] and results are plotted in figure 3.12. The lines illustrate the second interaction coefficient $B_{12}(T)$ obtained from the average value of the second coefficient $B(T)$ from HCSW and LJ (12,6) potentials, the dashed line represent the values from (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture and the dotted line the values from (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture. Although $B_{12}(T)$ should be independent from the gas composition, both lines of figure 3.12 show that the accuracy of the estimated values of $B(T)$ from our speed of sound data is not good enough to achieve this condition.

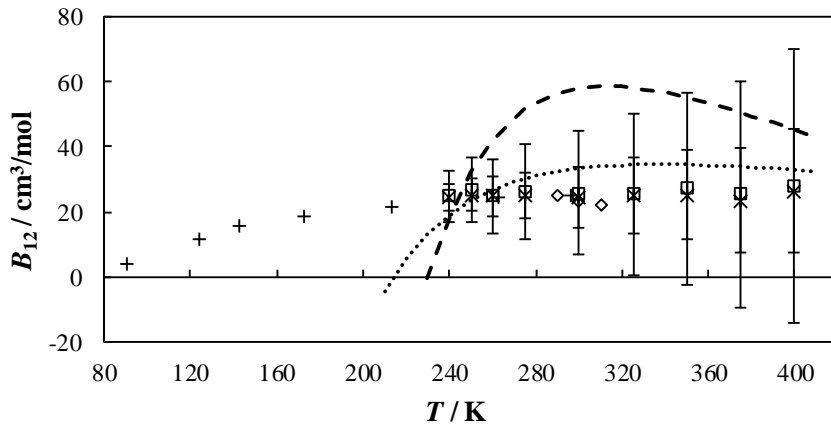


Figure 3.12. Density second interaction virial coefficient $B_{12}(T)$ as function of temperature for the (CH₄ + He) binary mixture: dashed line from experimental values for (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture, dotted line from experimental values for (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture, \diamond Bignell and Dunlop [132], + Elias et al [133], \square Hernández-Gómez et al for (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture [130], * Hernández-Gómez et al for (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture [130].

$B_{11}(T)$ of pure methane takes high negative values which increase with temperature, whereas $B_{22}(T)$ of pure helium is weakly dependent of temperature and takes small positive values in the temperature range studied in figure 3.12. The great difference in the behavior of the pure coefficients causes the determination of $B_{12}(T)$ from equation (2.81) to be very sensitive to experimental measures of $B(T)$. Moreover, as the uncertainty increases after each step of derivation and $B_{12}(T)$ is obtained after a three stages derivation calculus, expanded ($k = 2$) uncertainty of $B_{12}(T)$ reaches values of the same magnitude than the interaction coefficient.

Despite this, second interaction virial coefficients $B_{12}(T)$ determined from the measurements of this work agree within the uncertainty with the results reported by Hernández-Gómez et al [130], Bignell and Dunlop [132] and Elias et al [133] for the system (CH₄ + He) at the experimental temperatures of this research of (273.16 to 375) K.

Finally, to discard that the disagreements featured in this work are related to a change of the molar mass of the gas filling the resonator during the measurement procedure a check of the stability of the gas sample has been performed with the findings depicted in figure 3.13.

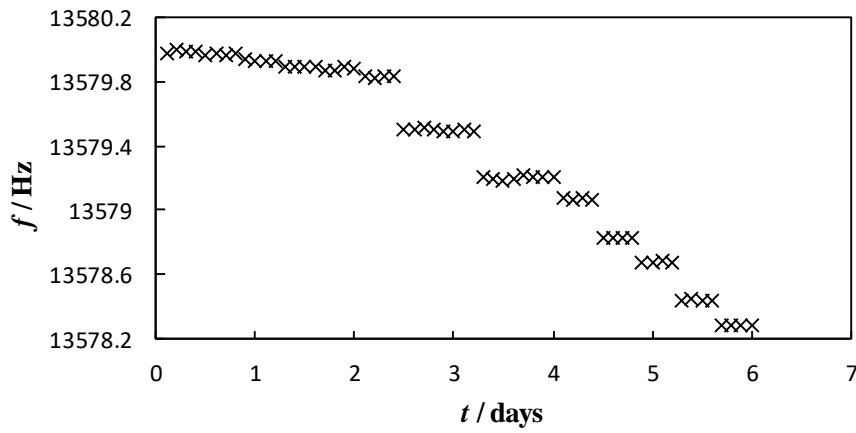


Figure 3.13. Frequency measures as function of time (in days) performed for the assessment of the stability of the mixtures studied. They correspond to the acoustic (0,3) mode at $p \sim 5$ MPa and $T = 273.16$ K for the binary (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture.

Although the speed of sound is an intensive thermodynamic property, a greater adsorption in the shell wall of one of the components of the mixture than the other might change the molar mass of the mixture and cause a systematic deviation of our results. For this reason, continuous measures of the acoustic (0,3) mode at the pressure of the sample gas bottle at the toughest conditions, i.e, at the lowest temperature ($T = 273.16$ K) and highest helium content ((0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture) were recorded for one week, which is the time necessary for the complete determination of each isotherm. The maximum difference in the resonance frequency after six days was of 1.7 Hz, which correspond to a change of 126 parts in 10^6 and nearly two times the expanded ($k = 2$) relative uncertainty contribution of the gas composition to the speed of sound uncertainty. Under the assumption that helium has been absorbed in more proportion than methane in the shell wall and adding this effect to the 230 parts in 10^6 of speed of sound uncertainty, it yields an overall expanded ($k = 2$) uncertainty of 280 parts in 10^6 , which does not

imply any change from the discussion of results reported above. A minor effect of the adsorption phenomena is expected at higher temperatures or lower helium content.

CHAPTER 4

Thermodynamic characterization of binary ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) mixtures by speed of sound

4.1. Interest of these mixtures	128
4.2. Mixture composition	130
4.3. Results	130
4.4. Uncertainty budget	142
4.5. Discussion	144

4.1. INTEREST OF THESE MIXTURES

Integration of hydrogen into natural gas grid has been discussed in some recent projects [134], [135] as a promising way of sustainable and cost-effective energy source. Indeed, hydrogen injection into the German natural gas grid started for the first time in 2013 on the industrial scale, with more than 2 kW·h of hydrogen blended in the first years of operation. Adding hydrogen into natural gas pipelines overcomes the important drawback related to the high costs of a dedicated hydrogen grid designed for the transportation and storage of hydrogen to end-users. The benefits of the introduction of hydrogen into the energetic mix are depicted in figure 4.1. On one hand, hydrogen blend significantly reduces the carbon dioxide emissions of natural gas applications when the hydrogen is produced from renewable sources, such as in water electrolysis units powered by the surplus energy from biomass, wind, solar or nuclear plants (power to gas), or from steam reforming of fossils fuels (coal or natural gas) with carbon capture and storage systems. On the other hand, hydrogen can be used directly on fuel cell electric vehicles and stationary power units after extraction from the natural gas mixture with pressure swing adsorption, membrane separation or electrochemical separation techniques improving the air quality due to the reduction of sulfur dioxide, oxides of nitrogen and volatile organic compounds produced by traditional consumption of fossils fuels [136].

Most of the literature agrees that a 5 % (in volume) hydrogen blend no requires modifications of the components of natural gas lines and that the concentration can be increased up to (10 - 15) vol-% with minor modifications, as shown in figure 4.2. With regard to critical parameters of gas burners and gas engines a 10 % hydrogen blend reduce the Wobbe index about a 2.5 % with respect to a natural gas without hydrogen, methane number of methane, biomethane or rich liquefied natural gas shows more variability between these fuels than the effect of adding hydrogen, and a typical 5 % increase in the laminar flame speed is obtained [137]. The engine combustion process of hydrogen enriched natural gas has been discussed for small sized high-speed engines [138] and for large lean burn gas engines at high specific loads [139], yielding the same conclusions according to the combustion behavior and emissions characteristics: a reduction of the flame development and propagation periods due to the minor ignition energy and higher burning velocity of H_2 versus CH_4 , an improvement of the combustion stability and extension of the misfire limit, the existence of pre-ignition, and an increase of the NO_x emissions due to the higher combustion temperatures, but a decrease of the unburned hydrocarbon and formaldehyde emissions, with an overall higher efficiency.

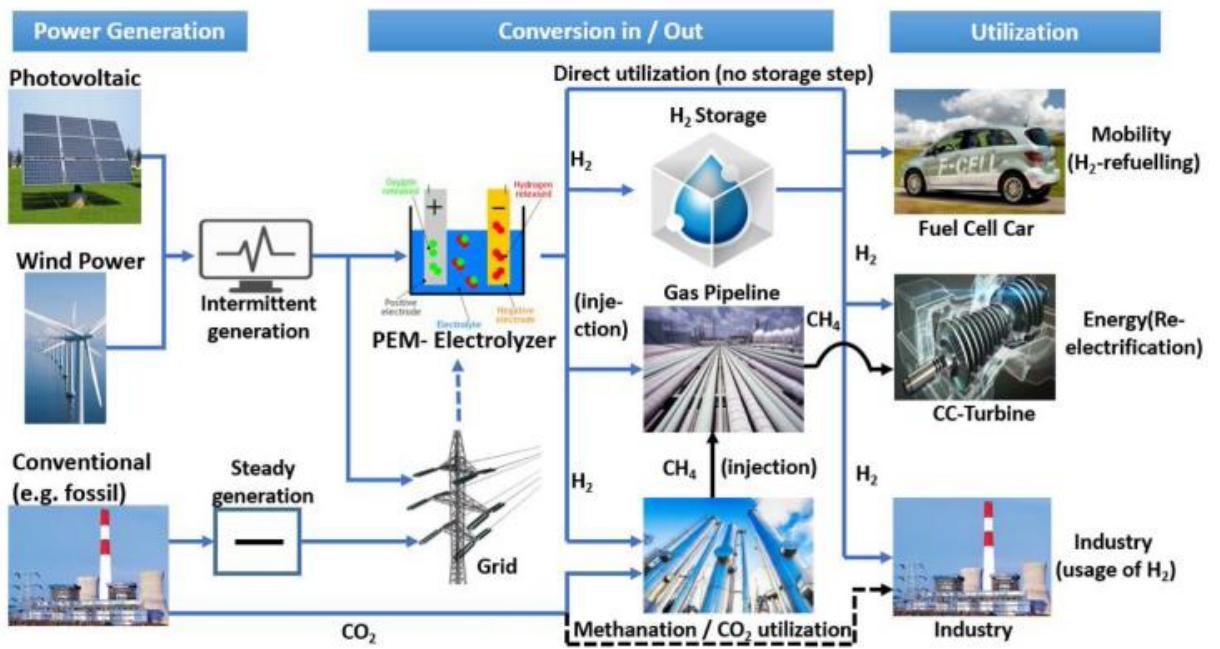


Figure 4.1. Schematic diagram of the Power to Gas concept of using H_2 as energy carrier [140].

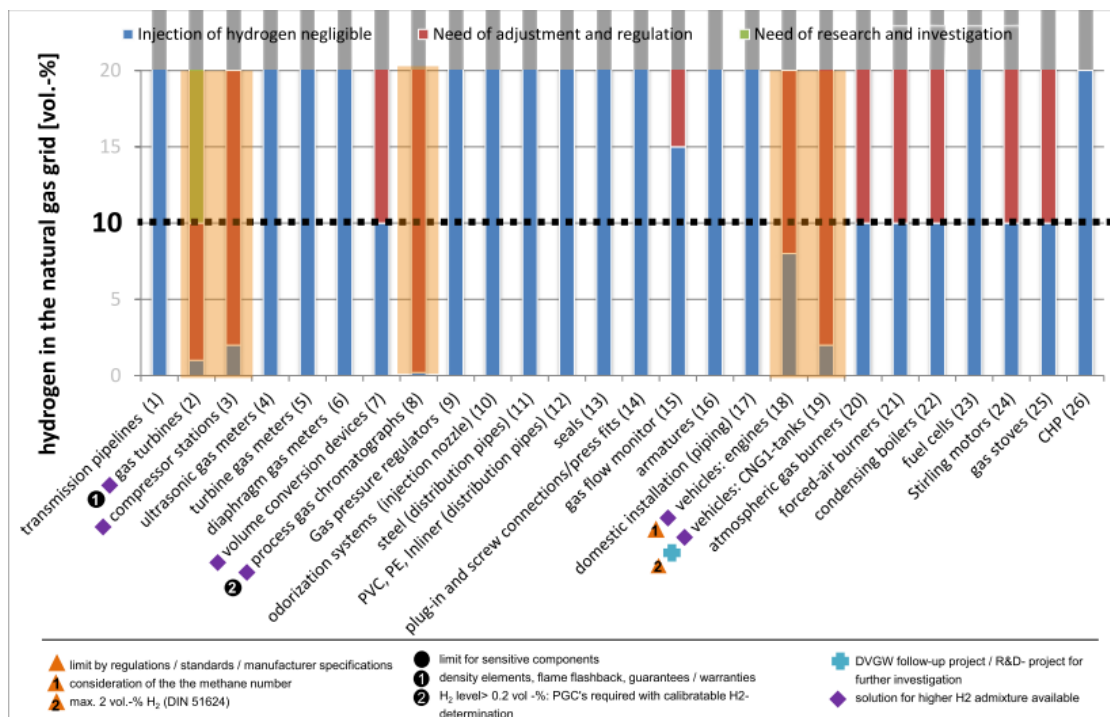


Figure 4.2. Results of the tolerances of H_2 injection in the natural gas grid as function of the vol.-% concentration of hydrogen. Preliminary results from DVGW (German Technical and Scientific Association for Gas and Water) project [141].

Furthermore, the issues related to safety, because of hydrogen has a broader range of conditions under which it could ignite, and material durability, due to some types of steels present embrittlement at the high pressures of 140 bar of transmission lines, must be carefully addressed [142]. Moreover, different studies have been performed simulating by a mathematical dynamic model the distributed injection of hydrogen from power to gas into the natural gas grid aiming at reducing the operational costs and greenhouse emissions [143], [144], [145].

In any case, all the studies recommend a case-by-case basis research before introducing hydrogen into the natural gas pipelines and, for this purpose, accurate estimation of the thermodynamic properties of blends of natural gas components and hydrogen is required. Therefore, this chapter focuses on the study of methane + hydrogen mixtures.

4.2. MIXTURE COMPOSITION

Table 4.1 shows the composition and its uncertainty for the three binary (CH₄ + H₂) mixtures studied, with nominal molar fractions of (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), and (0.50 CH₄ + 0.50 H₂), respectively. The theoretical critical points calculated from RefProp 9.1 [83] are: $T_C = 190.94$ K, $p_C = 5.7057$ MPa, and $\rho_C = 162.33$ kg·m⁻³ for the binary (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) mixture; $T_C = 189.98$ K, $p_C = 6.7758$ MPa, and $\rho_C = 163.89$ kg·m⁻³ for the binary (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) mixture and $T_C = 161.68$ K, $p_C = 24.193$ MPa, and $\rho_C = 183.35$ kg·m⁻³ for the binary (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) mixture.

Table 4.1. Molar composition and expanded ($k = 2$) uncertainty of the binary (CH₄ + H₂) mixtures studied in this thesis.

Composition	(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂) BAM n°: 988-160628		(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂) BAM n°: 989-160621		(0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂) BAM n°: 990-160614	
	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$U(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol
Methane	94.9914	0.0021	90.0034	0.0021	49.9678	0.0016
Hydrogen (normal)	5.0086	0.0018	9.9966	0.0028	50.0322	0.0128

4.3. RESULTS

Experimental speed of sound $w(p,T)$ data from the corrected resonance frequencies by the acoustic model described in section 2.4 for the three binary ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) mixtures is reported in figure 4.3 and tables 4.2, 4.3, and 4.4 together with the speed of sound estimations from the reference AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS and the relative deviations of the experimental data from the reference models at temperatures $T = (273.16, 300, 325, 350, \text{ and } 375)$ K and pressures $p = (0.5 \text{ to } 20)$ MPa. AGA8-DC92 values have been computed using NIST RefProp 9.1 software [83] and GERG-2008 values using CoolProp software [86].

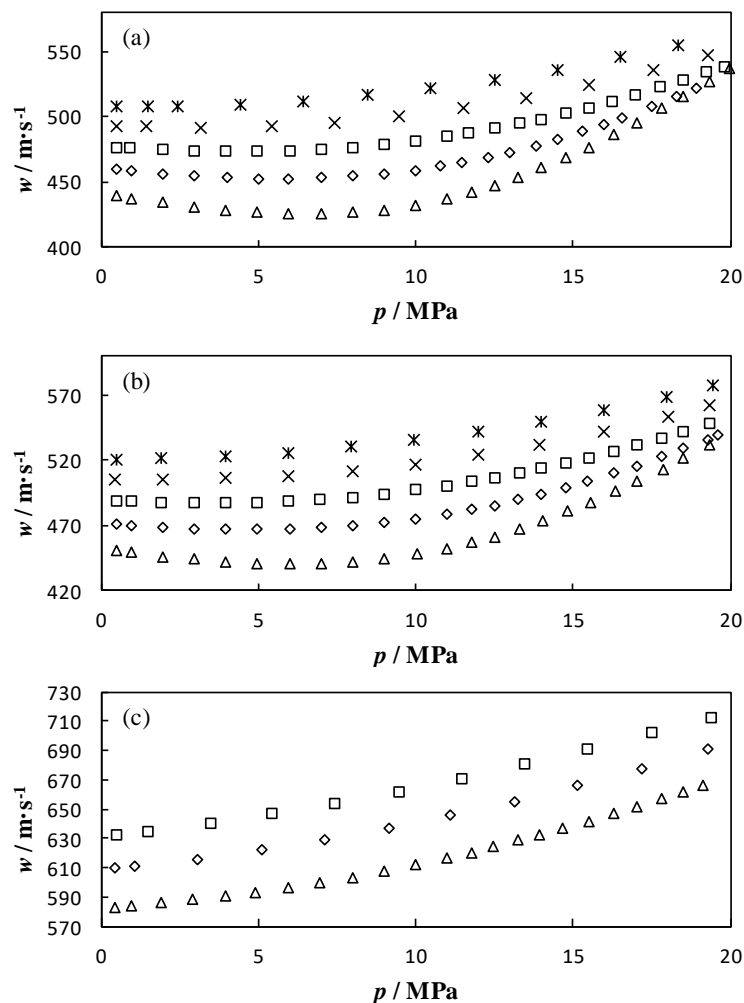


Figure 4.3. Speed of sound $w(p,T)$ as a function of pressure for the binary mixtures (a): ($0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ H}_2$), (b): ($0.90 \text{ CH}_4 + 0.10 \text{ H}_2$), and (c): ($0.50 \text{ CH}_4 + 0.50 \text{ H}_2$) at temperatures: Δ 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.

Table 4.2. Experimental speeds of sound with their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$) and comparison with AGA8-DC92 EoS and GERG-2008 EoS for the (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) mixture with composition specified in table 4.1.

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 273.16 \text{ K}$					
0.48093	439.555	439.580	439.604	-57	-111
0.95352	437.751	437.746	437.778	11	-61
1.94476	434.234	434.185	434.233	113	2
2.95350	431.122	431.032	431.093	209	68
3.96005	428.587	428.456	428.527	306	140
4.96989	426.732	426.559	426.639	406	217
5.97188	425.699	425.481	425.575	512	291
6.99156	425.612	425.341	425.462	637	353
7.99623	426.620	426.288	426.450	779	399
8.98598	428.798	428.402	428.622	924	410
9.98461	432.303	431.841	432.133	1070	394
10.98657	437.223	436.702	437.071	1193	349
11.80487	442.323	441.761	442.187	1272	308
12.49109	447.348	446.764	447.230	1307	263
13.27182	453.873	453.285	453.786	1297	191
14.00158	460.724	460.146	460.670	1256	116
14.79487	468.949	468.390	468.929	1193	42
15.50366	476.905	476.388	476.935	1085	-63
16.31147	486.642	486.148	486.702	1016	-124
17.04491	495.995	495.529	496.087	940	-186
17.83195	506.482	506.060	506.621	834	-274
18.51570	515.940	515.536	516.095	784	-300
19.32866	527.447	527.125	527.673	611	-428
19.99010	536.983	536.761	537.290	414	-572
$T = 300.00 \text{ K}$					
0.49428	459.595	459.642	459.655	-102	-130
0.98708	458.435	458.441	458.464	-13	-63
1.97706	456.333	456.308	456.349	55	-34
2.98075	454.633	454.572	454.625	134	18
3.98305	453.416	453.319	453.382	214	76

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 300.00 \text{ K}$					
4.98398	452.741	452.605	452.677	300	141
5.97553	452.661	452.485	452.569	389	203
6.98800	453.252	453.026	453.129	499	272
7.98929	454.552	454.279	454.407	601	319
8.99078	456.625	456.301	456.462	710	357
9.97066	459.438	459.066	459.266	810	374
10.79807	462.444	462.034	462.269	887	378
11.48854	465.407	464.966	465.230	948	381
12.29517	469.388	468.922	469.215	994	368
12.97841	473.204	472.721	473.034	1022	359
13.81568	478.424	477.931	478.259	1032	345
14.51408	483.224	482.735	483.066	1013	327
15.30042	489.101	488.624	488.948	976	313
15.98613	494.622	494.156	494.465	943	317
16.55422	499.447	499.004	499.295	888	303
17.49614	507.934	507.535	507.789	786	285
18.29560	515.566	515.217	515.435	677	255
18.93451	521.922	521.617	521.805	585	224
$T = 325.00 \text{ K}$					
0.48110	476.861	477.013	477.027	-319	-348
0.93346	476.238	476.348	476.374	-231	-285
1.97447	475.041	475.086	475.136	-95	-200
2.97418	474.257	474.257	474.323	0	-139
3.97804	473.877	473.833	473.911	93	-72
4.97810	473.935	473.849	473.939	181	-8
5.98867	474.472	474.343	474.444	272	58
6.98692	475.502	475.331	475.449	360	112
8.00016	477.092	476.874	477.011	457	169
8.98548	479.182	478.920	479.082	547	210
9.99482	481.917	481.596	481.786	667	272
10.99361	485.201	484.838	485.058	749	295
11.69968	487.887	487.492	487.733	810	316
12.50938	491.329	490.908	491.170	858	323

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 325.00 \text{ K}$					
13.29378	495.039	494.596	494.875	896	332
13.98088	498.584	498.130	498.419	911	331
14.76786	502.989	502.521	502.814	931	348
15.49379	507.357	506.889	507.178	923	353
16.26660	512.321	511.863	512.140	895	354
16.99333	517.282	516.833	517.091	869	370
17.77873	522.940	522.509	522.737	825	388
18.48426	528.281	527.862	528.057	794	423
19.26238	534.431	534.028	534.181	755	468
19.81381	538.946	538.552	538.674	732	506
$T = 350.00 \text{ K}$					
0.47315	493.060	493.257	493.279	-399	-444
1.46058	492.495	492.614	492.671	-242	-358
3.17997	492.204	492.246	492.344	-85	-285
5.43052	493.408	493.341	493.473	136	-131
7.44669	496.149	495.984	496.146	333	7
9.48960	500.664	500.390	500.592	548	144
11.49720	506.859	506.496	506.745	717	224
13.52754	514.987	514.498	514.786	950	390
15.52198	524.663	524.120	524.420	1036	463
17.53712	536.081	535.528	535.798	1033	528
19.29931	547.308	546.780	546.983	966	593
$T = 375.00 \text{ K}$					
0.48389	508.279	508.580	508.616	-592	-662
1.46596	508.242	508.500	508.578	-507	-660
2.42463	508.491	508.680	508.792	-372	-591
4.44704	509.882	509.950	510.110	-133	-447
6.43509	512.456	512.430	512.628	51	-336
8.47427	516.501	516.320	516.551	351	-96
10.46544	521.750	521.470	521.741	537	17
12.51196	528.583	528.190	528.494	744	169
14.49418	536.523	536.060	536.386	864	255
16.49553	545.858	545.330	545.651	968	379

(^{*)} Expanded uncertainties ($k = 2$): $U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 200 \text{ Pa}$; $U(T) = 4 \text{ mK}$;

$U_r(w) = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Table 4.3. Experimental speeds of sound with their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$) and comparison with AGA8-DC92 EoS and GERG-2008 EoS for the (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) mixture with composition specified in table 4.1.

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 273.16 \text{ K}$					
0.48194	450.857	450.940	450.980	-184	-272
0.97037	449.306	449.340	449.399	-76	-206
1.96211	446.443	446.420	446.484	52	-93
2.93736	444.065	443.990	444.066	169	-2
3.97724	442.109	441.990	442.066	269	98
4.97151	440.89	440.720	440.806	386	190
5.98632	440.405	440.180	440.285	511	273
6.99823	440.782	440.500	440.640	640	321
7.99875	442.098	441.750	441.954	788	327
9.00367	444.454	444.030	444.328	955	285
10.02703	447.999	447.490	447.909	1137	200
10.98665	452.421	451.840	452.384	1286	82
11.78485	456.927	456.300	456.944	1374	-36
12.50960	461.669	461.000	461.742	1451	-158
13.32894	467.762	467.070	467.905	1482	-305
14.04170	473.672	472.980	473.881	1463	-442
14.83328	480.873	480.190	481.154	1422	-584
15.54584	487.885	487.230	488.234	1344	-714
16.33184	496.164	495.540	496.579	1259	-836
17.02278	503.851	503.280	504.334	1135	-958
17.84943	513.514	513.010	514.066	982	-1074
18.52874	521.777	521.330	522.385	857	-1163
19.36566	532.266	531.920	532.971	650	-1322
20.19624	542.942	542.760	543.779	335	-1540
$T = 300.00 \text{ K}$					
0.47257	471.450	471.529	471.553	-168	-218
0.96683	470.549	470.573	470.609	-51	-126
1.95056	468.971	468.949	468.999	47	-60
2.96143	467.777	467.700	467.758	165	40
3.96670	467.050	466.926	466.989	266	131
4.97623	466.832	466.663	466.732	362	214

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 300.00 \text{ K}$					
5.98327	467.184	466.961	467.043	478	301
6.98692	468.134	467.859	467.965	588	360
7.99063	469.732	469.400	469.543	707	403
9.00822	472.045	471.656	471.851	825	412
10.00703	475.030	474.582	474.839	944	402
10.99218	478.679	478.182	478.508	1039	358
11.78796	482.165	481.618	482.000	1136	341
12.50687	485.706	485.129	485.562	1189	298
13.27081	489.808	489.284	489.763	1071	91
14.00767	494.223	493.699	494.216	1061	15
14.78674	499.314	498.792	499.338	1047	-48
15.46754	504.098	503.591	504.150	1007	-104
16.29921	510.361	509.874	510.435	955	-145
17.01472	516.086	515.630	516.179	884	-181
17.83146	522.980	522.570	523.093	785	-216
18.52538	529.139	528.754	529.244	728	-199
19.29316	536.226	535.878	536.323	649	-181
19.62633	539.385	539.054	539.478	614	-172
$T = 325.00 \text{ K}$					
0.48312	488.984	489.285	489.306	-615	-659
0.98432	488.534	488.770	488.807	-483	-559
1.93362	487.853	488.031	488.090	-365	-485
2.97481	487.481	487.598	487.670	-240	-387
3.97419	487.523	487.578	487.658	-113	-278
4.94673	487.942	487.954	488.043	-25	-207
5.95494	488.821	488.781	488.881	82	-122
6.97224	490.172	490.087	490.205	173	-67
7.99075	492.034	491.891	492.035	291	-2
8.97511	494.316	494.126	494.302	385	28
9.99517	497.209	496.964	497.182	493	54
10.98492	500.529	500.237	500.500	584	59
11.78936	503.613	503.278	503.578	666	70
12.50291	506.620	506.262	506.594	707	52
13.32487	510.424	510.032	510.397	769	52

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 325.00 \text{ K}$					
14.00386	513.823	513.413	513.801	799	44
14.79585	518.074	517.656	518.063	807	22
15.50781	522.168	521.739	522.155	822	24
16.29524	526.981	526.545	526.960	828	40
17.02539	531.692	531.262	531.666	809	48
17.82071	537.109	536.674	537.055	811	101
18.51169	542.020	541.598	541.947	779	135
19.33709	548.121	547.732	548.033	710	160
20.11588	554.076	553.758	554.003	574	132
$T = 350.00 \text{ K}$					
0.44374	505.544	505.967	505.994	-836	-889
1.93669	505.381	505.657	505.738	-546	-707
3.93160	506.182	506.350	506.467	-332	-563
5.94493	508.383	508.430	508.571	-92	-369
7.98214	512.128	512.042	512.218	168	-176
9.97305	517.281	517.110	517.338	331	-111
12.01615	524.223	523.935	524.226	550	-6
13.91129	532.096	531.738	532.080	673	30
16.00345	542.389	541.957	542.320	797	127
18.01956	553.756	553.310	553.637	806	215
19.35150	561.986	561.559	561.827	760	284
$T = 375.00 \text{ K}$					
0.49781	521.072	521.700	521.738	-1204	-1276
1.93382	521.677	522.140	522.250	-887	-1096
3.94102	523.391	523.710	523.877	-609	-928
5.94221	526.260	526.440	526.634	-342	-711
7.96357	530.320	530.410	530.635	-170	-594
9.94891	535.576	535.530	535.791	86	-401
11.96639	542.120	541.980	542.285	258	-304
13.98667	549.947	549.690	550.032	468	-155
16.00496	558.921	558.620	558.965	539	-79
18.00068	568.943	568.580	568.896	638	83
19.46940	576.959	576.590	576.849	640	191

(*) Expanded uncertainties ($k = 2$): $U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 200 \text{ Pa}$; $U(T) = 4 \text{ mK}$; $U_r(w) = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Table 4.4. Experimental speeds of sound with their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$) and comparison with AGA8-DC92 EoS and GERG-2008 EoS for (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) mixture with composition specified in table 4.1.

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 273.16 \text{ K}$					
0.45721	583.614	584.237	584.519	-1066	-1548
0.95085	584.503	584.876	585.218	-638	-1221
1.93270	586.262	586.393	586.828	-223	-964
2.90623	588.220	588.221	588.732	-2	-870
3.94951	590.645	590.543	591.135	173	-829
4.91880	593.214	593.039	593.716	295	-845
5.95601	596.418	596.071	596.858	582	-737
6.95309	599.744	599.337	600.251	679	-845
7.97987	603.595	603.059	604.126	889	-879
8.97883	607.646	607.026	608.261	1021	-1011
9.98797	612.083	611.376	612.794	1156	-1160
10.99779	616.861	616.068	617.676	1287	-1320
11.75580	620.707	619.809	621.560	1449	-1372
12.45490	624.386	623.424	625.301	1543	-1463
13.26532	628.839	627.808	629.822	1642	-1562
13.94759	632.736	631.658	633.776	1707	-1641
14.65163	636.907	635.779	637.991	1774	-1699
15.50359	642.123	640.965	643.265	1807	-1775
16.30589	647.214	646.041	648.396	1816	-1824
17.00825	651.820	650.635	653.013	1821	-1827
17.81280	657.284	656.063	658.435	1861	-1748
18.51126	662.098	660.915	663.251	1790	-1739
19.12728	666.438	665.298	667.578	1714	-1708
20.01618	672.844	671.785	673.946	1576	-1634
$T = 300.00 \text{ K}$					
0.43980	609.770	610.736	610.876	-1582	-1810
1.09278	611.355	611.975	612.191	-1013	-1366
3.03834	616.062	616.363	616.739	-488	-1098
5.12235	622.049	622.210	622.727	-259	-1088
7.13158	628.994	628.951	629.630	68	-1010
9.17651	637.026	636.897	637.778	203	-1179

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{AGA}}) / w_{\text{AGA}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{exp}} - w_{\text{GERG}}) / w_{\text{GERG}}$
$T = 300.00 \text{ K}$					
11.11824	645.659	645.423	646.511	366	-1318
13.15263	655.647	655.340	656.623	468	-1486
15.15777	666.391	666.057	667.458	501	-1599
17.17939	678.040	677.760	679.156	413	-1643
19.28692	690.989	690.861	692.070	185	-1561
$T = 325.00 \text{ K}$					
0.47781	632.470	634.021	634.117	-2446	-2597
1.47888	635.213	636.365	636.564	-1810	-2122
3.45866	640.871	641.675	642.006	-1253	-1767
5.45123	647.180	647.902	648.327	-1114	-1770
7.44679	654.364	654.997	655.516	-966	-1758
9.47230	662.418	663.046	663.665	-947	-1879
11.45379	671.099	671.712	672.419	-913	-1963
13.46500	680.807	681.272	682.032	-683	-1796
15.47644	691.054	691.567	692.308	-742	-1811
17.51623	702.078	702.717	703.328	-909	-1777
19.41718	712.964	713.716	714.075	-1054	-1555

(*) Expanded uncertainties ($k = 2$): $U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 200 \text{ Pa}$; $U(T) = 4 \text{ mK}$; $U_r(w) = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Adiabatic coefficient γ^{pg} , molar isochoric heat capacity C_v^{pg} , molar isobaric heat capacity C_p^{pg} , acoustic second virial coefficient β_a and acoustic third virial coefficient γ_a results are reported in table 4.5 with their corresponding expanded ($k = 2$) uncertainties and compared to AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS for the three binary (CH₄ + H₂) mixtures at temperatures $T = (273.16, 300, 325, 350, \text{ and } 375) \text{ K}$.

Table 4.5. Adiabatic coefficient γ^{pg} , isochoric heat capacity C_v^{pg} , isobaric heat capacity C_p^{pg} , acoustic second virial coefficient β_a , and acoustic third virial coefficient γ_a derived from the speed of sound data with their corresponding expanded uncertainty ($k = 2$) and comparison with AGA8 and GERG-2008 EoS. The superscript pg indicates perfect-gas property.

T / K	$\gamma_{\text{exp}}^{\text{pg}}$	$U_{\text{T}}(\gamma^{\text{pg}}) / \%$	$(\gamma_{\text{exp}}^{\text{pg}} - \gamma_{\text{AGA}}^{\text{pg}}) / \gamma_{\text{AGA}}^{\text{pg}} / \%$	$(\gamma_{\text{exp}}^{\text{pg}} - \gamma_{\text{GERG}}^{\text{pg}}) / \gamma_{\text{GERG}}^{\text{pg}} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂)				
273.16	1.31684	0.018	0.0087	0.0021
300.00	1.30628	0.017	-0.027	-0.027
325.00	1.29493	0.015	-0.081	-0.080
350.00	1.28340	0.020	-0.10	-0.10
375.00	1.27189	0.019	-0.11	-0.11
(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)				
273.16	1.31972	0.017	-0.056	-0.069
300.00	1.30992	0.015	-0.048	-0.051
325.00	1.29811	0.015	-0.16	-0.16
350.00	1.28666	0.020	-0.19	-0.19
375.00	1.27495	0.019	-0.23	-0.23
(0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂)				
273.16	1.35072	0.013	-0.24	-0.31
300.00	1.34159	0.018	-0.34	-0.36
325.00	1.33093	0.020	-0.54	-0.55
	$C_v^{\text{pg}} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$U_{\text{T}}(C_v^{\text{pg}}) / \%$	$(C_v^{\text{pg}}_{\text{exp}} - C_v^{\text{pg}}_{\text{AGA}}) / C_v^{\text{pg}}_{\text{AGA}} / \%$	$(C_v^{\text{pg}}_{\text{exp}} - C_v^{\text{pg}}_{\text{GERG}}) / C_v^{\text{pg}}_{\text{GERG}} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂)				
273.16	26.242	0.078	-0.035	-0.0091
300.00	27.147	0.070	0.11	0.11
325.00	28.191	0.070	0.36	0.35
350.00	29.338	0.095	0.47	0.46
375.00	30.580	0.092	0.51	0.52
(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)				
273.16	26.006	0.067	0.23	0.28
300.00	26.828	0.066	0.20	0.21
325.00	27.891	0.064	0.68	0.68
350.00	29.005	0.090	0.85	0.85
375.00	30.240	0.093	1.07	1.08

$C_v^{pg} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$U_r(C_v^{pg}) / \%$	$(C_v^{pg, \text{exp}} - C_v^{pg, \text{AGA}}) / C_v^{pg, \text{AGA}} / \%$	$(C_v^{pg, \text{exp}} - C_v^{pg, \text{GERG}}) / C_v^{pg, \text{GERG}} / \%$
(0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂)			
273.16	23.707	0.051	0.91
300.00	24.341	0.071	1.3
325.00	25.125	0.078	2.2
$C_p^{pg} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$U_r(C_p^{pg}) / \%$	$(C_p^{pg, \text{exp}} - C_p^{pg, \text{AGA}}) / C_p^{pg, \text{AGA}} / \%$	$(C_p^{pg, \text{exp}} - C_p^{pg, \text{GERG}}) / C_p^{pg, \text{GERG}} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂)			
273.16	34.556	0.080	-0.027
300.00	35.462	0.073	0.088
325.00	36.505	0.071	0.28
350.00	37.653	0.096	0.36
375.00	38.894	0.093	0.40
(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)			
273.16	34.320	0.070	0.17
300.00	35.142	0.068	0.16
325.00	36.206	0.066	0.52
350.00	37.319	0.096	0.66
375.00	38.555	0.093	0.83
(0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂)			
273.16	32.021	0.053	0.68
300.00	32.655	0.073	1.0
325.00	33.439	0.078	1.6
$\beta_a / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$U_r(\beta_a) / \%$	$(\beta_{a, \text{exp}} - \beta_{a, \text{AGA}}) / \beta_{a, \text{AGA}} / \%$	$(\beta_{a, \text{exp}} - \beta_{a, \text{GERG}}) / \beta_{a, \text{GERG}} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂)			
273.16	$-434.1 \cdot 10^{-7}$	1.3	2.4
300.00	$-286.7 \cdot 10^{-7}$	1.2	-1.6
325.00	$-181.5 \cdot 10^{-7}$	1.8	-5.8
350.00	$-97.4 \cdot 10^{-7}$	4.3	-12.5
375.00	$-43.1 \cdot 10^{-7}$	6.0	-0.1
(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)			
273.16	$-344.1 \cdot 10^{-7}$	1.0	-2.6
300.00	$-221.2 \cdot 10^{-7}$	1.4	-4.2
325.00	$-121.7 \cdot 10^{-7}$	1.6	-13
350.00	$-50.0 \cdot 10^{-7}$	8.0	-23

	$\beta_a / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$U_r(\beta_a) / \%$	$(\beta_{a,\text{exp}} - \beta_{a,\text{AGA}}) / \beta_{a,\text{AGA}} / \%$	$(\beta_{a,\text{exp}} - \beta_{a,\text{GERG}}) / \beta_{a,\text{GERG}} / \%$
(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)				
375.00	$2.3 \cdot 10^{-7}$	102	-231	-65
(0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂)				
273.16	$107.5 \cdot 10^{-7}$	1.2	30	13
300.00	$166.5 \cdot 10^{-7}$	1.9	21	11
325.00	$218.6 \cdot 10^{-7}$	1.6	21	13
	$\gamma_a / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2$	$U_r(\gamma_a) / \%$	$(\gamma_{a,\text{exp}} - \gamma_{a,\text{AGA}}) / \gamma_{a,\text{AGA}} / \%$	$(\gamma_{a,\text{exp}} - \gamma_{a,\text{GERG}}) / \gamma_{a,\text{GERG}} / \%$
(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂)				
273.16	$82.0 \cdot 10^{-10}$	7.6	34	-
300.00	$57.4 \cdot 10^{-10}$	4.9	0.070	-
325.00	$49.9 \cdot 10^{-10}$	5.6	-9.3	-
350.00	$45.0 \cdot 10^{-10}$	6.2	-16	-
375.00	$56.3 \cdot 10^{-10}$	1.8	8.3	-
(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)				
273.16	$55.1 \cdot 10^{-10}$	5.1	-2.8	-
300.00	$49.2 \cdot 10^{-10}$	4.9	-8.0	-
325.00	$40.8 \cdot 10^{-10}$	2.7	-21	-
350.00	$43.2 \cdot 10^{-10}$	6.0	-13	-
375.00	$518.4 \cdot 10^{-11}$	1.7	6	-
(0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂)				
273.16	$221.1 \cdot 10^{-11}$	2.8	-23	-
300.00	$19.2 \cdot 10^{-10}$	9.2	-31	-
325.00	$12.7 \cdot 10^{-10}$	17	-54	-

4.4. UNCERTAINTY BUDGET

Expanded ($k = 2$) relative uncertainty in speed of sound $U_r(w)$ is described in table 4.6 and takes contributions from temperature, pressure, gas composition, inner radius calibration, frequency fitting error to equation (2.27) and dispersion of acoustic modes considered in the average of the speed of sound values reported. The overall $U_r(w)$ is 220 parts in 10^6 , with the inner radius uncertainty as the most significant term resulting from the 0.02 % expanded uncertainty of argon EoS [94]. For the derived properties, the expanded ($k = 2$) relative uncertainty of γ^{pE} is better than 0.02 %, below 0.1 % for C_v^{pE} and C_p^{pE} , and between (1 and 8) % and (2 and 9) % for β_a and γ_a , respectively.

Table 4.6. Uncertainty budget for the speed of sound measurements. Coverage factor $k = 1$.

Source	Magnitude	Contribution to speed of sound uncertainty, $10^6 \cdot u_r(w) / (m \cdot s^{-1}) / (m \cdot s^{-1})$
Temperature	Calibration	0.002 K
	Resolution	$7.2 \cdot 10^{-7}$ K
	Repeatability	$4.2 \cdot 10^{-5}$ K
	Gradient (across hemispheres)	$1.0 \cdot 10^{-3}$ K
	Sum	$2.3 \cdot 10^{-3}$ K
Pressure	Calibration	$(7.5 \cdot 10^{-5} \cdot p + 2 \cdot 10^{-4})$ MPa
	Resolution	$2.9 \cdot 10^{-5}$ MPa
	Repeatability	$2.3 \cdot 10^{-5}$ MPa
	Sum	$(1.2 \text{ to } 8.3) \cdot 10^{-4}$ MPa
Gas composition	Purity	$7.5 \cdot 10^{-7}$ kg/mol
	Molar mass	$1.7 \cdot 10^{-7}$ kg/mol
	Sum	$7.7 \cdot 10^{-7}$ kg/mol
Radius from speed of sound in Ar	Temperature	$1.5 \cdot 10^{-9}$ m
	Pressure	$1.6 \cdot 10^{-10}$ m
	Gas Composition	$4.1 \cdot 10^{-9}$ m
	Frequency fitting	$4.9 \cdot 10^{-7}$ m
	Regression as function of p	$1.7 \cdot 10^{-6}$ m
	Equation of State	$2.3 \cdot 10^{-6}$ m
	Dispersion of modes	$2.9 \cdot 10^{-6}$ m
	Sum	$4.2 \cdot 10^{-6}$ m
Frequency fitting	0.024 Hz	1.4
Dispersion of modes	$1.8 \cdot 10^{-2} m \cdot s^{-1}$	32.8
Sum of all contributions to w		108.3
$10^6 \cdot U_r(w) / (m \cdot s^{-1}) / (m \cdot s^{-1}) (k = 2)$		220

4.5. DISCUSSION

The speed of sound data at each temperature and pressure are obtained as the average of the individual values from equation (2.34) for each radial acoustic mode because this procedure is more robust than estimate $w(p,T)$ from only one mode, but not all the measured modes have been used. As figure 4.4 shows, relative excess halfwidths $\Delta g/f$ of (0,5) and (0,6) modes for mixtures (0.05 $\text{CH}_4 + 0.95 \text{H}_2$) and (0.10 $\text{CH}_4 + 0.90 \text{H}_2$) and (0,4) mode for mixture (0.50 $\text{CH}_4 + 0.50 \text{H}_2$) are about 4 to 5 times higher than $\Delta g/f$ of the other modes. This indicates that the acoustic model stated in chapter 2.4 to treat the experimental data is not enough to describe the behavior of these modes and, for this reason, they are excluded from the final calculus of $w(p,T)$. We suspect the large $\Delta g/f$ of the discarded modes is because they are close to the mechanical breathing mode of the shell and because the model for the coupling of fluid and shell motion applied does not take into account geometry modifications of the perfect sphericity due to the seam between hemispheres, transducers plug and, most notably, the assembly from which the acoustic cavity is clamped. Additionally, the increment of the acoustic resonance halfwidth while reducing the pressure due to the effects of the thermal boundary layer and the vibrational relaxation means that the uncertainty of the determination of the resonance frequency is larger because a bigger error is obtained when fitting the signal to equation (2.27). After some test, we have decided to make a commitment to perform measures decreasing the pressure down to 0.5 MPa at the most.

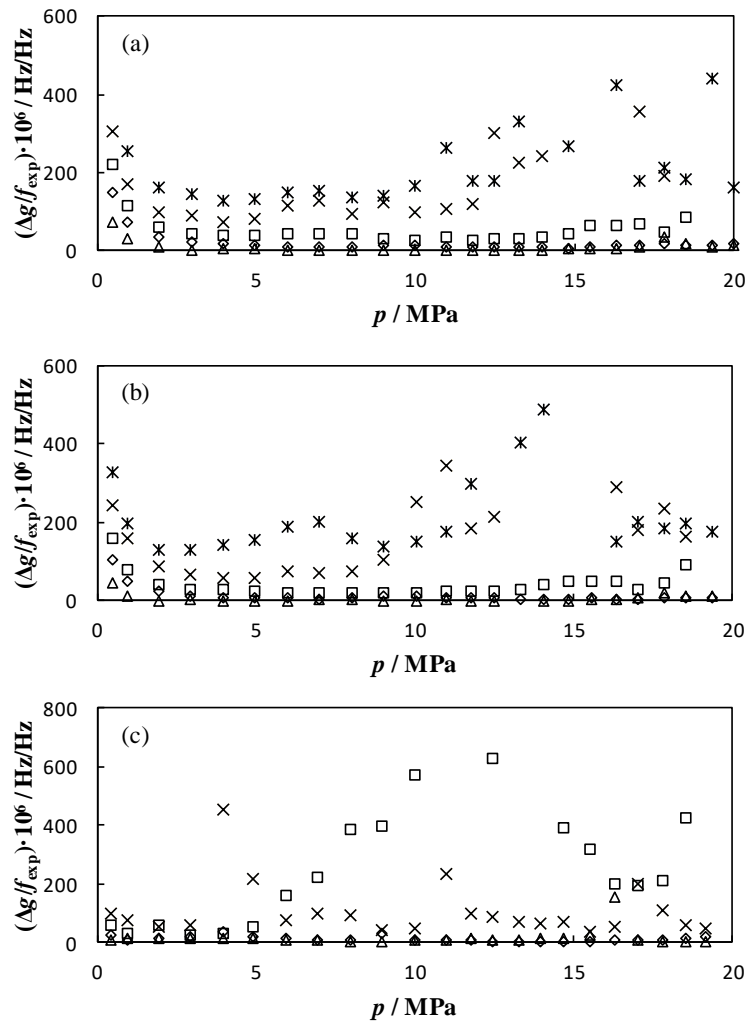


Figure 4.4. Relative excess halfwidths ($\Delta g/f$) as a function of pressure due to vibrational relaxation of radial modes at $T = 273.16 \text{ K}$ for binary mixture (a): $(0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ H}_2)$, (b): $(0.90 \text{ CH}_4 + 0.10 \text{ H}_2)$, and (c): $(0.50 \text{ CH}_4 + 0.50 \text{ H}_2)$; for modes: \triangle (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6).

Squared speed of sound data determined after frequency correction and data reduction is fitted to the acoustic virial equation (2.57). The polynomial order of the acoustic virial equation is increased according to the criteria that the root mean square (RMS) of the residuals remain within the experimental uncertainty, the p -value test of the analysis of variance (ANOVA) statistical table show that all the regression parameters are significant, and no evidence of a systematic trend or pattern is found in the residuals and, thus, these are randomly distributed as it is depicted in figure 4.5 for the binary $(0.95 \text{ CH}_4 + 0.05 \text{ H}_2)$ mixture. Similar residuals plots are obtained for the other two mixtures studied in this thesis, with RMS values of the residuals below 39 parts in 10^6 and within the experimental uncertainty.

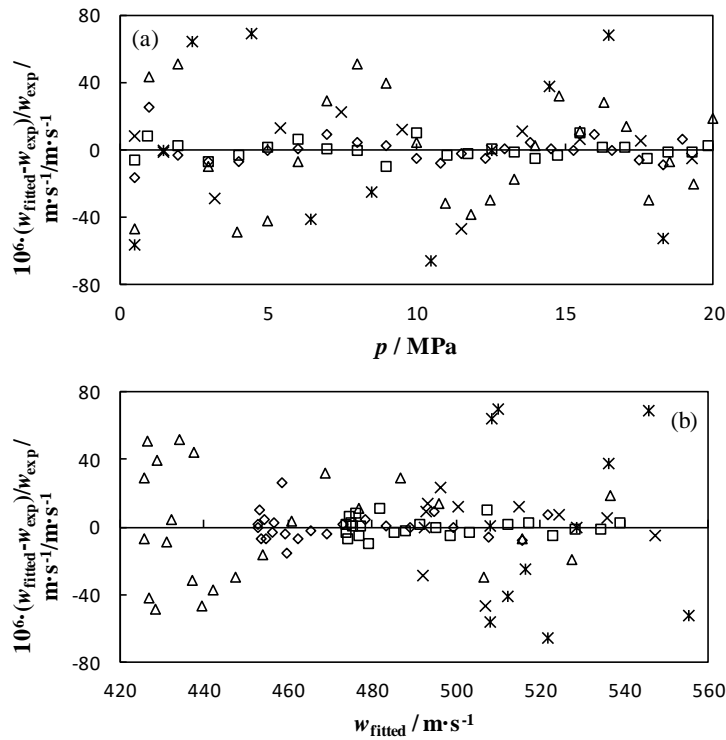


Figure 4.5. Residuals plots $\Delta w = (w_{\text{fitted}} - w_{\text{exp}})/w_{\text{exp}}$ (a): as a function of the pressure (the independent variable) and (b): as a function of the fitted speed of sound from the coefficients of equation (2.57), for the mixture (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) at the temperatures $T = \triangle$ 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.

The regressed coefficients to equation (2.57) are given in table 4.7 together with their uncertainty estimated by the Monte Carlo method [103]. The calculus was implemented assuming normal distributions for the probability density functions of the magnitudes and it should be noted that the uncertainty of the fitting parameters grows together with the increasing order of the virial equation. As the temperature is increased the pressure dependence of the speed of sound is less sharp and for this reason a lower polynomial order is required. It is concluded that for (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) mixture a sixth order is required for $T = 273.16$ K, a fifth order for $T = (300 \text{ and } 325)$ K, a fourth order for $T = 350$ K, and a third order for $T = 375$ K; for (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) mixture a fifth order is necessary for $T = (273.16 \text{ and } 300)$ K, a fourth order for $T = (325 \text{ and } 350)$ K, and a third order for $T = 375$ K; and for (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) mixture a fourth order is required for all the isotherms.

Table 4.7. Fitting parameters of the square speed of sound with respect to equation (2.57) and their corresponding expanded ($k = 2$) uncertainties determined by the Monte Carlo method.

T / K	$A_0(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$	$A_1(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$	$A_2(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-2}$	$A_3(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-3}$	$A_4(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-4}$	$A_5(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-5}$	$A_6(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-6}$
(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂)							
273.16	194963 ± 29	-372.7 · 10 ⁻⁵ ± 4.9 · 10 ⁻⁵	23.2 · 10 ⁻¹¹ ± 2.4 · 10 ⁻¹¹	-10.9 · 10 ⁻¹⁸ ± 4.8 · 10 ⁻¹⁸	25.510 ⁻²⁵ ± 4.7 · 10 ⁻²⁵	-9.4 · 10 ⁻³² ± 2.1 · 10 ⁻³²	8.6 · 10 ⁻⁴⁰ ± 3.7 · 10 ⁻⁴⁰
300	212402 ± 25	-244.1 · 10 ⁻⁵ ± 2.9 · 10 ⁻⁵	159.5 · 10 ⁻¹² ± 9.6 · 10 ⁻¹²	4.7 · 10 ⁻¹⁸ ± 1.3 · 10 ⁻¹⁸	39.4 · 10 ⁻²⁶ ± 7.6 · 10 ⁻²⁶	-13.7 · 10 ⁻³³ ± 1.6 · 10 ⁻³³	-
325	228104 ± 25	-153.2 · 10 ⁻⁵ ± 2.8 · 10 ⁻⁵	139.0 · 10 ⁻¹² ± 8.7 · 10 ⁻¹²	5.5 · 10 ⁻¹⁸ ± 1.1 · 10 ⁻¹⁸	5.1 · 10 ⁻²⁶ ± 6.1 · 10 ⁻²⁶	-4.0 · 10 ⁻³³ ± 1.2 · 10 ⁻³³	-
350	243462 ± 41	-81.5 · 10 ⁻⁵ ± 3.5 · 10 ⁻⁵	122.9 · 10 ⁻¹² ± 7.8 · 10 ⁻¹²	53.9 · 10 ⁻¹⁹ ± 6.2 · 10 ⁻¹⁹	-9.1 · 10 ⁻²⁶ ± 1.6 · 10 ⁻²⁶	-	-
375	258514 ± 39	-35.7 · 10 ⁻⁵ ± 2.1 · 10 ⁻⁵	147.8 · 10 ⁻¹² ± 2.7 · 10 ⁻¹²	113.6 · 10 ⁻²⁰ ± 9.7 · 10 ⁻²⁰	-	-	-
(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)							
273.16	204726 ± 24	-310.2 · 10 ⁻⁵ ± 3.1 · 10 ⁻⁵	16.1 · 10 ⁻¹¹ ± 1.1 · 10 ⁻¹¹	5.8 · 10 ⁻¹⁸ ± 1.5 · 10 ⁻¹⁸	76.2 · 10 ⁻²⁶ ± 9.1 · 10 ⁻²⁶	-26.1 · 10 ⁻³³ ± 1.9 · 10 ⁻³³	-
300	223173 ± 24	-197.9 · 10 ⁻⁵ ± 2.7 · 10 ⁻⁵	150.4 · 10 ⁻¹² ± 8.5 · 10 ⁻¹²	6.8 · 10 ⁻¹⁸ ± 1.1 · 10 ⁻¹⁸	10.0 · 10 ⁻²⁶ ± 6.1 · 10 ⁻²⁶	-6.1 · 10 ⁻³³ ± 1.2 · 10 ⁻³³	-
325	239590 ± 22	-107.9 · 10 ⁻⁵ ± 1.7 · 10 ⁻⁵	123.7 · 10 ⁻¹² ± 3.6 · 10 ⁻¹²	73.1 · 10 ⁻¹⁹ ± 2.8 · 10 ⁻¹⁹	-124.3 · 10 ⁻²⁷ ± 7.2 · 10 ⁻²⁷	-	-
350	255745 ± 43	-43.9 · 10 ⁻⁵ ± 3.6 · 10 ⁻⁵	127.6 · 10 ⁻¹² ± 7.9 · 10 ⁻¹²	43.0 · 10 ⁻¹⁹ ± 6.2 · 10 ⁻¹⁹	-7.4 · 10 ⁻²⁶ ± 1.6 · 10 ⁻²⁶	-	-
375	271518 ± 43	2.0 · 10 ⁻⁵ ± 2.1 · 10 ⁻⁵	144.9 · 10 ⁻¹² ± 2.5 · 10 ⁻¹²	82.7 · 10 ⁻¹⁹ ± 8.5 · 10 ⁻¹⁹	-	-	-
(0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂)							
273.16	339922 ± 25	160.8 · 10 ⁻⁵ ± 2.0 · 10 ⁻⁵	151.0 · 10 ⁻¹² ± 4.1 · 10 ⁻¹²	47.2 · 10 ⁻¹⁹ ± 3.1 · 10 ⁻¹⁹	-110.5 · 10 ⁻²⁷ ± 7.6 · 10 ⁻²⁷	-	-
300	370796 ± 52	247.5 · 10 ⁻⁵ ± 4.7 · 10 ⁻⁵	11.8 · 10 ⁻¹¹ ± 1.1 · 10 ⁻¹¹	39.8 · 10 ⁻¹⁹ ± 8.3 · 10 ⁻¹⁹	-9.7 · 10 ⁻²⁶ ± 2.1 · 10 ⁻²⁶	-	-
325	398504 ± 63	322.4 · 10 ⁻⁵ ± 5.3 · 10 ⁻⁵	6.9 · 10 ⁻¹¹ ± 1.2 · 10 ⁻¹¹	54.3 · 10 ⁻¹⁹ ± 9.2 · 10 ⁻¹⁹	-13.1 · 10 ⁻²⁶ ± 2.4 · 10 ⁻²⁶	-	-

Figure 4.6, 4.7, and 4.8 show the relative deviations of $w(p,T)$ from AGA8-DC92 and GERG-2008 models for binary (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), and (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) mixtures, respectively. Only the differences between data and both models are explained within the experimental uncertainty $U_r(w) = 220$ parts in 10⁶ (0.022 %) for $T = (273.16, 300, \text{ and } 325)$

K at pressures below 8 MPa for the mixture with a 0.05 mole fraction of hydrogen and for $T = (273.16, \text{ and } 300)$ K at pressures below 6 MPa for the mixture with a 0.10 mole fraction of hydrogen. In any other case, the discrepancies are beyond this limit.

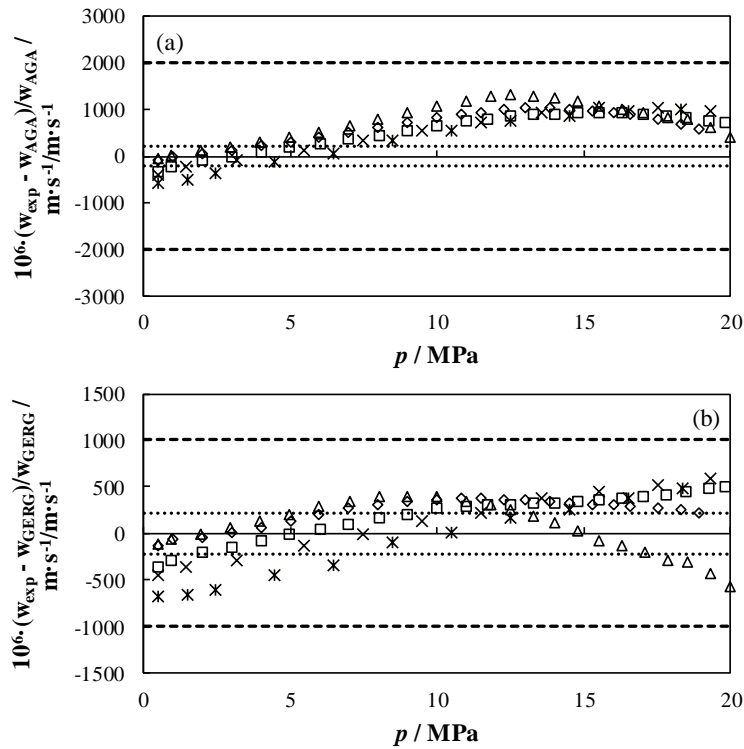


Figure 4.6. Relative deviations $\Delta w = (w_{exp} - w_{EoS})/w_{EoS}$ as function of pressure for binary mixture (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) from calculated values from: (a): AGA8 EoS and (b): GERG-2008 EoS, expanded ($k = 2$) experimental uncertainty in speed of sound as a dotted line and uncertainty of EoS as a dashed line at temperatures: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.

Besides that, the deviations agree with the uncertainty of the models in speed of sound of 0.2 % for AGA EoS and 0.1 % for GERG EoS for all the measured points, except for the comparison with the GERG EoS for the (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) mixture. While for the mixture of 0.50 mole fraction of hydrogen the differences with respect to the AGA model change from positive values to negative ones as the pressure is reduced and they remain within the 0.2 % uncertainty of the EoS, the discrepancies according the GERG EoS follow an always negative sinusoidal curve outside the 0.1 % model uncertainty. The GERG EoS was expected to perform better than AGA EoS for this mixture, because of its composition lie within the composition range of (0.15 to 0.75) mol/mol of the data used to fit the binary specific departure function of methane

+ hydrogen, and not the other way around.

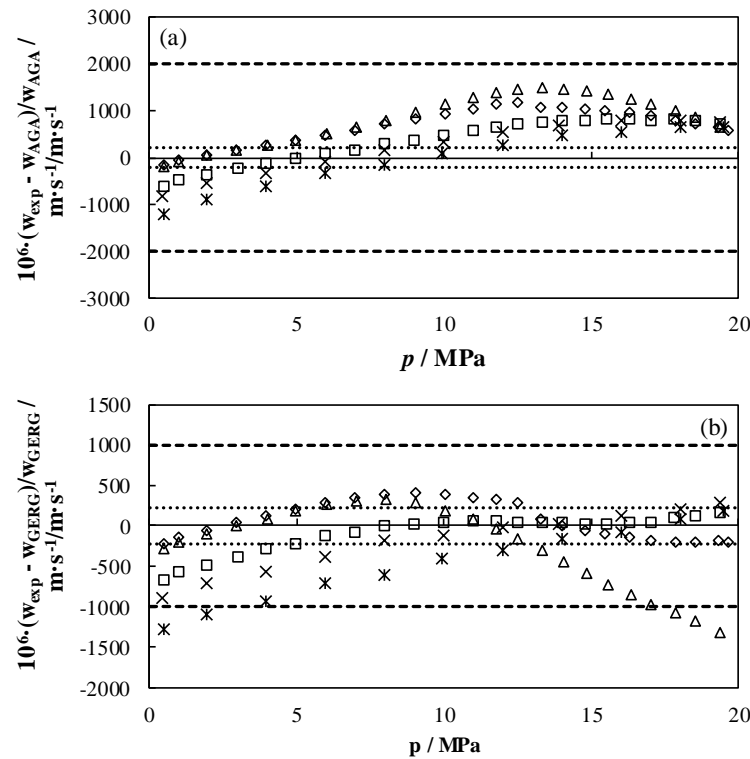


Figure 4.7. Relative deviations $\Delta w = (w_{exp} - w_{EoS})/w_{EoS}$ as function of pressure for binary mixture (0.90 $\text{CH}_4 + 0.10 \text{H}_2$) from calculated values from: (a): AGA8 EoS and (b): GERG-2008 EoS, expanded ($k = 2$) experimental uncertainty in speed of sound as a dotted line and uncertainty of model EoS as a dashed line at temperatures: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.

Regarding the temperature and pressure behavior, the relative deviations increase as the isotherm is higher towards low pressures passing from negative to positive differences as the pressure raise and following a relative flat pattern, apart from the exception mentioned above. Moreover, the temperature dependence of the discrepancies becomes more pronounced for higher concentrations of hydrogen. According to models, the trends for the (0.95 $\text{CH}_4 + 0.05 \text{H}_2$) mixture are like that of (0.90 $\text{CH}_4 + 0.10 \text{H}_2$) mixture for both EoS. A look at table 4.8 also reveal that GERG yields better results than AGA, with AAD of 0.03 % and RMS values of 0.04 % which are half of those of AGA EoS for the mixtures with 0.5 and 0.10 mole fraction of hydrogen. However, for the (0.50 $\text{CH}_4 + 0.50 \text{H}_2$) mixture AGA EoS is more satisfactory than GERG EoS. Although the trends are similar, the higher the hydrogen content in the mixture, the worse the speed of sound estimations are computed by both models when comparing to the data

of this thesis. In the low-pressure limit, the deviations range from (-0.01 up to -0.06) % for the 5 % hydrogen mixture and (-0.02 up to -0.12) % for the 10 % hydrogen mixture when taken GERG as the reference and (-0.1 up to -0.25) % for the 50 % hydrogen mixture when taken AGA as the reference. In the high-pressure limit, the differences range from (-0.06 up to 0.06) % for the 5 % hydrogen mixture and from (-0.15 up to 0.03) % for the 10 % hydrogen mixture when taken GERG as the reference and from (-0.10 up to 0.15) % for the 50 % hydrogen mixture when taken AGA as the reference.

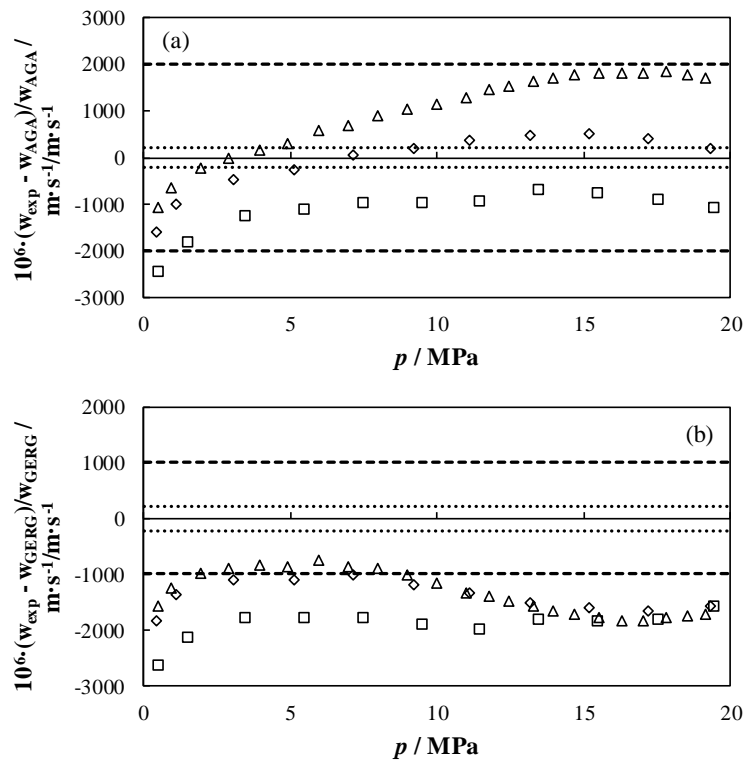


Figure 4.8. Relative deviations $\Delta w = (w_{\text{exp}} - w_{\text{EoS}})/w_{\text{EoS}}$ as function of pressure for binary mixture ($0.50 \text{ CH}_4 + 0.50 \text{ H}_2$) from calculated values from: (a): AGA8 EoS and (b): GERG-2008 EoS, expanded ($k = 2$) experimental uncertainty in speed of sound as a dotted line and uncertainty of model EoS as a dashed line at the temperatures: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K.

Table 4.8. Statistical analysis of the speed of sound data with respect to AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS for the three binary ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) mixtures of this research.

	Experimental vs AGA / %				Experimental vs GERG / %			
	AAD	Bias	RMS	MaxD	AAD	Bias	RMS	MaxD
(0.95 $\text{CH}_4 + 0.05 \text{H}_2$)	0.063	0.053	0.072	0.11	0.029	0.009	0.033	0.054
(0.90 $\text{CH}_4 + 0.10 \text{H}_2$)	0.063	0.041	0.071	0.11	0.034	-0.020	0.044	0.096
(0.50 $\text{CH}_4 + 0.50 \text{H}_2$)	0.095	-0.008	0.11	0.20	0.15	-0.15	0.16	0.21

No speed of sound data is found in the literature at the time of writing this work for binary methane + hydrogen mixtures in gas phase. But, the same mixtures analyzed in this research have been studied recently by Hernández-Gómez et al reporting accurate and wide-range (p, ρ, T) data [146]. They measure the density in the gas phase using a single-sinker densimeter in the temperature range $T = (240 \text{ to } 350) \text{ K}$ and pressure range $p = (1 \text{ up to } 20) \text{ MPa}$ with results that show some similarities with our findings. The relative deviations in density are of the same order of magnitude than the relative differences in speed of sound at the same conditions and although the trends are not similar, they agree that the discrepancies according to both models are within the uncertainty of both equations of state for temperatures above 270 K and also that the relative deviations do not approximate to zero at low pressures, although in the case of the density they are always within the experimental uncertainty. However, the discussion of [146] also presents some disparities with our results. The relative deviations in the density are nearly identical for both AGA and GERG EoS for the three mixtures, whereas we obtain that GERG model behaves better for the (5 and 10) % hydrogen mixture and the AGA model clearly perform better for the 50 % hydrogen mixture in speed of sound. In fact, relative deviations in density from GERG EoS for (0.50 $\text{CH}_4 + 0.50 \text{H}_2$) mixture present the lowest values of the three gas samples and remain well within the model uncertainty. The disagreement of the density data with the reference EoS comes out at temperatures of (240 and 250) K towards high pressures for the mixtures with (5 and 10) % hydrogen content, in a range outside the explored points in this thesis for the speed of sound.

Table 4.5 and figure 4.9 show that the relative deviations between derived heat capacities as perfect-gas C_p^{pg} (or C_v^{pg}) from the speed of sound data of this work to computed predictions from reference AGA8-DC92 and GERG-2008 models range from (-0.03 to 0.5) % for the mixture (0.95 $\text{CH}_4 + 0.05 \text{H}_2$), from (0.2 to 1.1) % for the mixture (0.90 $\text{CH}_4 + 0.10 \text{H}_2$) and from (0.7 to 2.2) % for the mixture (0.50 $\text{CH}_4 + 0.50 \text{H}_2$), with an experimental expanded ($k = 2$) uncertainty of 0.08 %. C_p^{pg} results are fitted to equation (2.63):

$$\frac{C_p^{pg}}{R} = 3.9592 + 4.63 \frac{(193.3 \cdot 10^1 / T)^2 e^{193.3 \cdot 10^1 / T}}{(e^{193.3 \cdot 10^1 / T} - 1)^2} \quad (4.1)$$

for the mixture (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) and:

$$\frac{C_p^{pg}}{R} = 3.950 + 4.97 \frac{(200.0 \cdot 10^1 / T)^2 e^{200.0 \cdot 10^1 / T}}{(e^{200.0 \cdot 10^1 / T} - 1)^2} \quad (4.2)$$

for the mixture (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), with the RMS of the residuals does not exceeding 0.04 % and within the relative expanded ($k = 2$) experimental uncertainty.

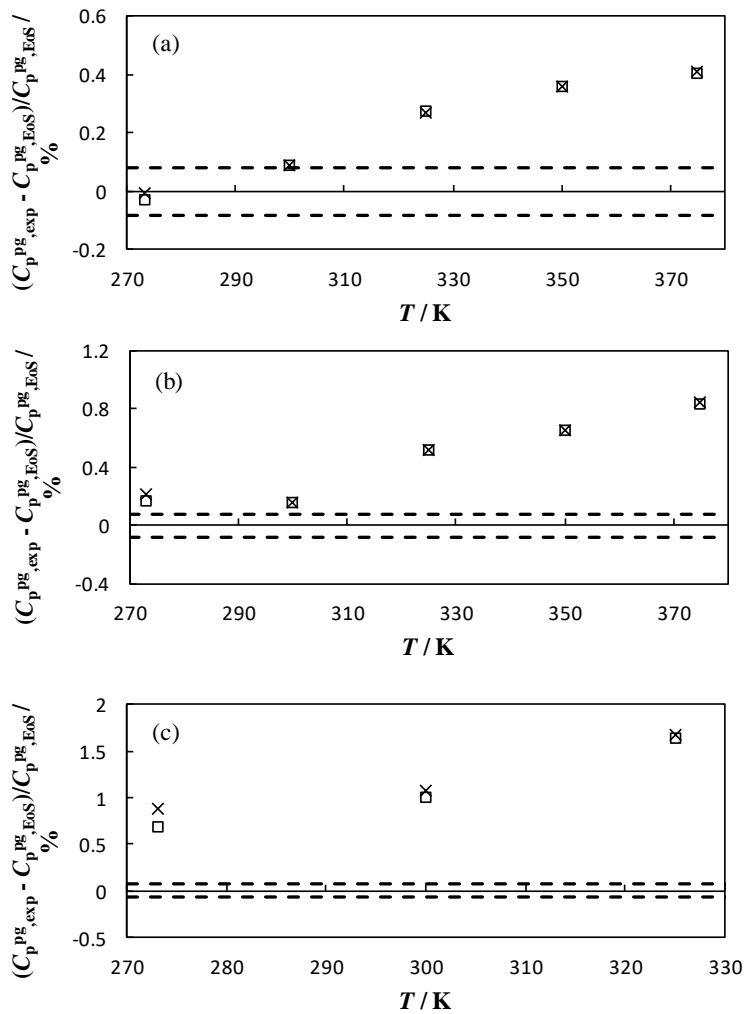


Figure 4.9. Relative deviations $\Delta C_p^{pg} = (C_p^{pg,exp} - C_p^{pg,EoS}) / C_p^{pg,EoS}$ as function of temperature for binary mixture (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), and (c): (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) from calculated values with: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Expanded ($k = 2$) experimental uncertainty as a dashed line.

The EoS uncertainty in the ideal gas heat capacity for these mixtures is the sum of the uncertainty of C_p^{pg} for pure methane which is better than 0.07 %, as obtained from comparison with speed of sound data of Lemming and Goodwin [113], and the uncertainty of C_p^{pg} for pure hydrogen which remain within 0.02 % for the temperature range of this research [122]. Thus, the relative differences in the perfect-gas properties, which are nearly independent of the model used to assess our data, are explained within the combined accuracy of our experimental results and the EoS predictions only for the two lowest isotherms $T = (273.16 \text{ and } 300) \text{ K}$ for the mixtures of (5 and 10) % of hydrogen content. For the rest of situations, the deviations increase with the temperature and the hydrogen content outside the uncertainty, with the models underestimating our points and yielding estimations that exceed the 0.1% accuracy stated by the AGA and GERG EoS in the heat capacity for these binary mixtures.

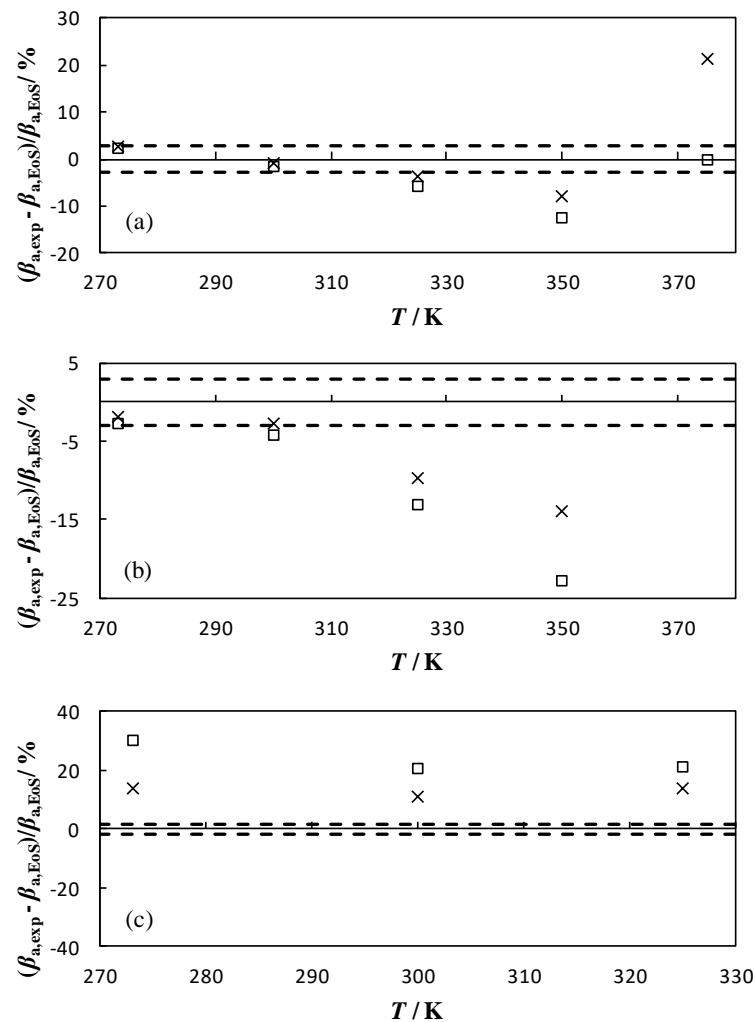


Figure 4.10. Relative deviations $\Delta\beta_a = (\beta_{a,\text{exp}} - \beta_{a,\text{EoS}})/\beta_{a,\text{EoS}}$ as function of temperature for binary mixture (a): (0.95 $\text{CH}_4 + 0.05 \text{H}_2$), (b): (0.90 $\text{CH}_4 + 0.10 \text{H}_2$), and (c): (0.50 $\text{CH}_4 + 0.50 \text{H}_2$) from the calculated values with: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Expanded ($k = 2$) experimental uncertainty as a dashed line.

Second and third acoustic virial coefficients β_a and γ_a are also reported in table 4.5 and figure 4.10. Relative deviations of β_a according to GERG EoS range from (-8 to 3) % for mixture (0.95 $\text{CH}_4 + 0.05 \text{H}_2$), from (-14 to -2) % for mixture (0.90 $\text{CH}_4 + 0.10 \text{H}_2$) and from (11 to 13) % for mixture (0.50 $\text{CH}_4 + 0.50 \text{H}_2$), with similar values but twice the magnitude when compared to AGA EoS. The differences and the uncertainty increase with the temperature and the model overpredict our data for the mixtures with (5 and 10) % of hydrogen content and underestimate our finding for the 50 % hydrogen mixture. In any case, the discrepancies are not explained within the relative experimental expanded ($k = 2$) uncertainty between (1 up to 8) %. The results of β_a at $T = 375 \text{ K}$ for the mixture with 10 % hydrogen content are not considered in the discussion, because its value is so close to zero that is difficult to determine it with low uncertainty. Relative deviations of γ_a are depicted in table 4.5 and figure 4.11. Only assessment with respect to AGA EoS is made because predictions from GERG EoS computed using the reference thermodynamic properties software RefProp 9.1 are erroneous. The disagreements range from -54 % at $T = 325 \text{ K}$ for the (0.50 $\text{CH}_4 + 0.50 \text{H}_2$) mixture up to 34 % at $T = 273.16 \text{ K}$ for the (0.95 $\text{CH}_4 + 0.05 \text{H}_2$) mixture, with no clear behavior according to temperature or hydrogen content and away from the experimental expanded ($k = 2$) uncertainty between (2 to 17) %.

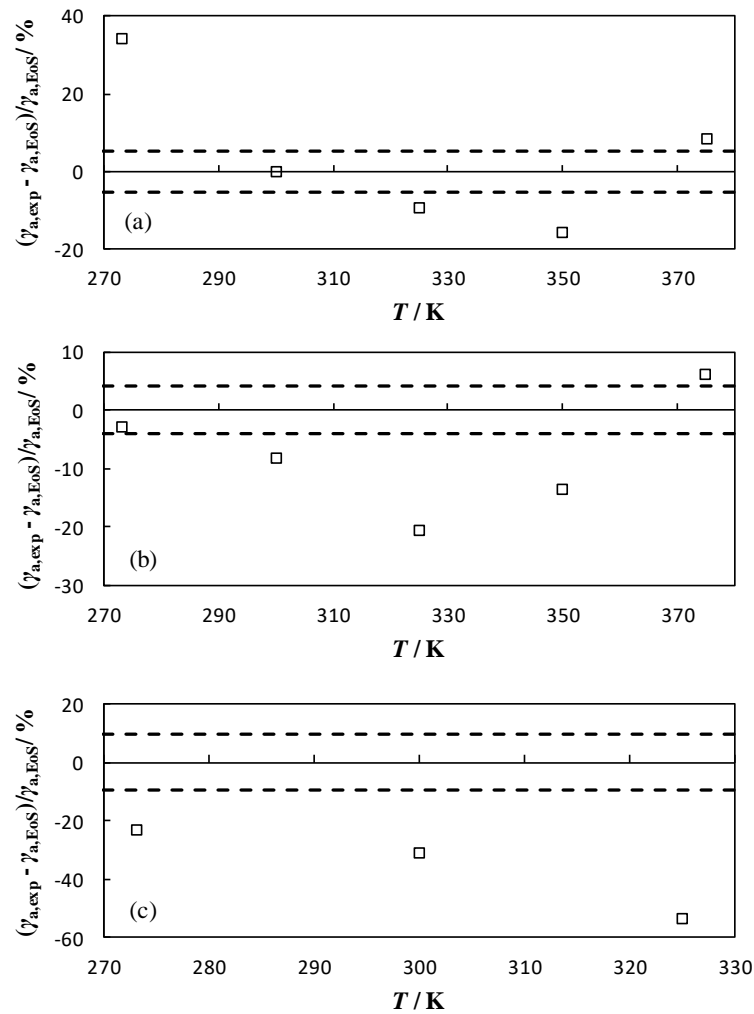


Figure 4.11. Relative deviations $\Delta\gamma_a = (\gamma_{a,exp} - \gamma_{a,EoS})/\gamma_{a,EoS}$ as function of temperature for binary mixture (a): (0.95 $\text{CH}_4 + 0.05 \text{H}_2$), (b): (0.90 $\text{CH}_4 + 0.10 \text{H}_2$), and (c): (0.50 $\text{CH}_4 + 0.50 \text{H}_2$) from the calculated values with \square AGA8-DC92 EoS. Expanded ($k = 2$) experimental uncertainty as a dashed line.

This situation for both acoustic coefficients might be explained taken into account that for the mixtures with (5 and 10) % hydrogen content the experimental $p\rho T$ data in the gas phase region used to fit the interaction between methane + hydrogen only consider points with a mole fraction above 0.15 of hydrogen for both reference models. This interaction is made through the reducing functions of temperature and density and the addition of a binary specific departure function. For the mixture with 50 % hydrogen content the high disagreement is more unexpected because the $p\rho T$ data to regress the interaction do cover this composition, although the composition range of application of the GERG model state a maximum 0.4 mole fraction of hydrogen in the intermediate quality natural gas. In any case, the development of a binary specific function in the GERG EoS for this binary mixture do represents an improvement over

AGA model, with predictions that are twice as good according to our data.

Table 4.9 shows the regression parameters of the HCSW and LJ (12,6) intermolecular potentials obtained from the fit process described by equations (2.62) to (2.72) in chapter 2.7 combined with the representation of C_p^{pg} given in equation (4.1) and (4.2), and the results of β_a reported in table 4.5. These coefficients yield the density second virial coefficients $B(T)$ and density second interaction virial coefficients $B_{12}(T)$ of figures 4.12 and 4.13, respectively. The average RMS of the residuals to both potentials are (1.3 and 2.2) % for the mixture (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) and (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), respectively, and within the relative average expanded ($k = 2$) uncertainty $U_r(\beta_a) = 3.0$ %. Figure 4.12 compares the $B(T)$ results from this work with the most up to date values from literature from Hernández-Gómez et al [146], which have been determined for the same mixtures described here and with such a low uncertainty that it has not been depicted.

Table 4.9. Parameters of the hard-core square well (HCSW) and Lennard-Jones (LJ (12,6)) potential fitted to the second acoustic virial coefficients measured for the (CH₄ + H₂) mixtures.

$\sigma_{sw} / \text{Å}$	HCSW		LJ (12,6)	
	g	$\epsilon_{sw} / \text{eV}$	$\sigma_{LJ} / \text{Å}$	$\epsilon_{LJ} / \text{eV}$
		(0.95 CH ₄ + 0.05 H ₂)		
27.272	1.165	0.04249	3.734	0.01241
		(0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂)		
28.233	1.197	0.03544	3.682	0.01192

The results from each potential agree between each other and with Hernandez-Gómez et al, both within the uncertainty estimated by the Monte Carlo method for our findings, represented by a short-dashed line for the HCSW potential and long-dashed line for the LJ (12,6) potential. Although, the predictions from both potentials are close when extrapolating to temperatures above the maximum experimental isotherm $T = 375$ K, the results of the HCSW potential tend to more negative values than those of the LJ potential and the literature [146] towards temperatures below 270 K. This behavior is also reflected when comparing with estimations from RefProp 9.1, and for this reason the agreement is better for the LJ potential, with a RMS of the relative deviations from GERG EoS of (8.7 and 8.6) % for the HCSW potential and (1.5 and 2.4) % for the LJ (12,6) potential, and within the relative expanded ($k = 2$) uncertainty $U_r(B) = (27.5 \text{ and } 37.8)$ %, for the mixtures (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) and (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), respectively.

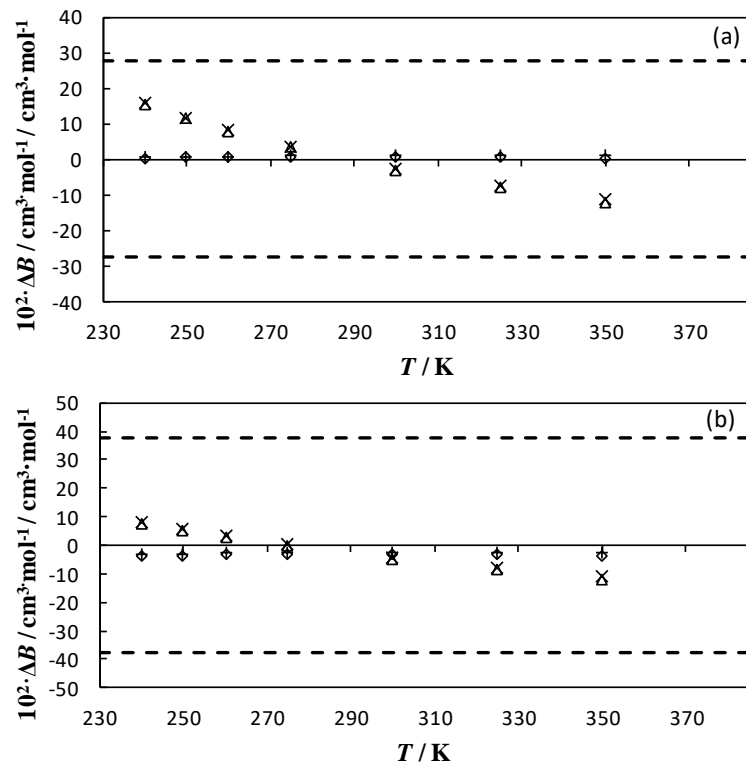


Figure 4.12. Relative deviations $\Delta B = (B_{\text{exp}} - B_{\text{ref}})/B_{\text{ref}}$ as a function of temperature for mixtures (a): (0.95 $\text{CH}_4 + 0.05 \text{H}_2$) and (b): (0.90 $\text{CH}_4 + 0.10 \text{H}_2$) from the literature values of Hernández-Gómez et al [146] with respect to deductions from \triangle HCSW and \diamond LJ (12,6) potentials, and from RefProp [83] according to derivations from \times HCSW and $+$ LJ (12,6) potential. The short dash line illustrates the expanded ($k = 2$) uncertainty of this work.

The average $B_{12}(T)$ obtained by the equation (2.62) from the HCSW and LJ (12,6) potential is depicted in figure 4.13 as a solid line, along with the density second interaction virial coefficients from AGA EoS (dotted line), GERG EoS (dashed line), and the literature values from Mueller et al [147], Mihara et al [148], and Hernández-Gómez et al [146]. Uncertainty of the coefficients derived from our speed of sound data increase after each step of the derivation process as is characteristic of the Monte Carlo procedure, becoming of the same order of magnitude than the final values. The determination of the interaction coefficient B_{12} is very sensitive to the mixture coefficient B due to the density second virial coefficients B_{11} and B_{22} of pure methane and hydrogen are very different. B_{11} is negative and decrease with a sharp dependence towards low temperature, whereas B_{22} takes positive values decreasing with a smoother trend. Therefore, although all the results nearly converge at the highest temperature, for temperatures below 270 K there are a lot of discrepancies. The B_{12} results of this research are in good agreement with the Mihara et al data for $320 < T/\text{K}$, with the accurate data of Hernández-Gómez et al at $260 < T/\text{K} < 325$ and show a similar trend to AGA predictions

towards low temperatures but with values of minor magnitude. However, the data of Mueller et al present a different pattern, and AGA and GERG estimations, which are almost equal at $250 < T/\text{K}$, are also more in line with Hernández-Gómez et al data than with ours at temperatures above 350 K.

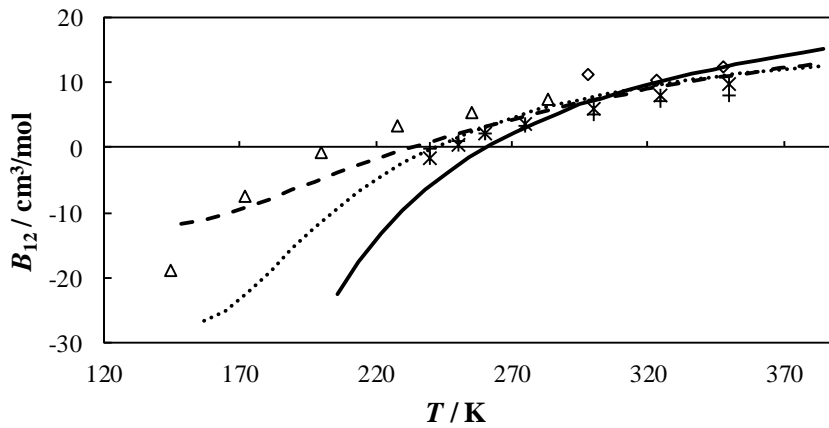


Figure 4.13. Density second interaction virial coefficient $B_{12}(T)$ as function of temperature for the ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) binary mixture: solid line from the experimental values, dotted line from AGA8-DC92 EoS, dashed line from GERG-2008 EoS, Δ Mueller, Leland, and Kobayashi [147], \diamond Mihara, Sagara, Arai, and Saito [148], + Hernández-Gómez et al for (0.95 $\text{CH}_4 + 0.05 \text{H}_2$) mixture [146], * Hernández-Gómez et al for (0.90 $\text{CH}_4 + 0.10 \text{H}_2$) mixture [146].

Furthermore, some tests have been run to check the stability of the gas sample during the measures of this work with the results depicted in figure 4.14. A possible source of systematic errors in the determination of the intensive speed of sound arise from the possible different adsorption in the cavity wall of one of the components of the mixture with respect to the other, featuring a change of the molar mass of the mixture. Thus, a continuous record of the resonance frequency of acoustic (0,3) mode at the pressure of the sample gas bottle and at the lowest isotherm ($T = 273.16 \text{ K}$) for the (0.90 $\text{CH}_4 + 0.10 \text{H}_2$) mixture were performed for one week, which is the time necessary for the complete determination of each isotherm. The maximum difference in frequency after eight days was of 0.38 Hz, which correspond to a change of 28 parts in 10^6 , i.e, it is about half the expanded ($k = 2$) relative uncertainty contribution of the gas composition to the speed of sound uncertainty. Thus, this effect is discarded. Remark that a minor effect of the adsorption phenomena is expected at higher temperatures or lower hydrogen content.

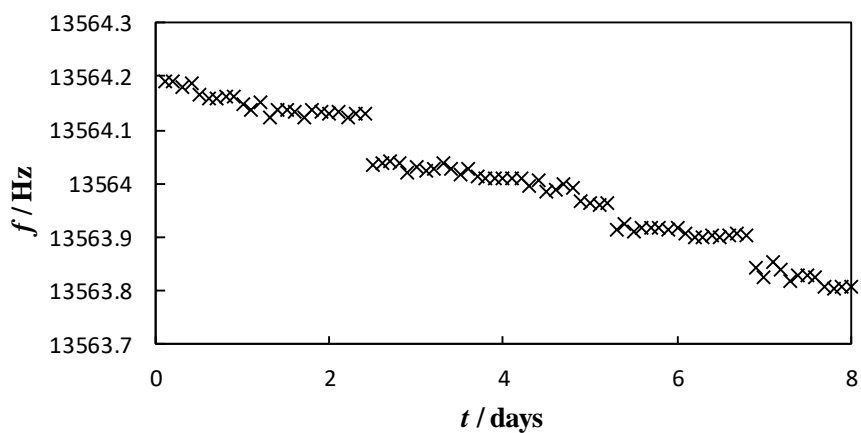


Figure 4.14. Frequency measures as function of time (in days) performed for the assessment of the stability of the mixtures studied. They correspond to the acoustic (0,3) mode at $p \sim 7$ MPa and $T = 273.16$ K for the binary (0.90 $\text{CH}_4 + 0.10$ H_2) mixture.

CHAPTER 5

Thermodynamic characterization of multicomponent biogases by speed of sound

5.1. Interest of these mixtures	162
5.2. Mixture composition.....	164
5.3. Results.....	165
5.4. Uncertainty budget.....	172
5.5. Discussion.....	175

5.1. INTEREST OF THESE MIXTURES

Within the framework of seeking to find energy sources to replace conventional fossil fuels, as well as making energy sources cheaper and with lower CO₂ emissions into the atmosphere, natural gas-like mixtures such as biogas have emerged as a possible alternative over the past few decades [149]. Biogas is produced from the anaerobic (in absence of oxygen) fermentation (microbiological bacterial process) of organic matter in biogas digesters, with a high variability of its final composition related to the diverse of the organic substrate from which is obtained. The biomass to be gasified may have different origins: organic solid waste from landfills, sludge from sewage treatment plants or waste or by-products from food-processing industry and agricultural and livestock sectors. The resulting biogas is mainly composed of CH₄ ((50 to 60) %), CO₂ ((40 to 50) %) and other gases as N₂, CO, O₂, H₂, H₂O, or NH₃; with relevant impurities of H₂S (up to 4000 parts in 10⁶) and siloxanes ((0 to 20) mg·m⁻³). For this reason, prior to its integration to the natural gas grid it is mandatory that raw biogas is converted into so-called bio-methane through a process called *upgrading*, with a final composition of CH₄ > 95 %, CO₂ < 2 %, H₂S < 15 mg·m⁻³ and siloxanes lower than 10 mg·m⁻³ at least. The purification methods of the *upgrading* process cover: CO₂ removal by washing with water or organic solvents, activated carbon, membrane separation, cryogenic techniques; the desulfurization by microaerophilic method, external biological technique or iron salts addition, especially for biogas from livestock origin; the dehumidification by condensation through refrigerated heat exchangers; and the siloxanes elimination by activated carbon adsorption. The main issues related to these compounds are: reduction of the calorific value of the fuel mixture due to the presence of CO₂ and H₂O, corrosion and emissions of SO_x to the atmosphere causing acid rain problems by the existence of H₂O and H₂S, clathrate hydrate formation (crystalline-water structures resembling ice that trap CH₄ and CO₂ in its interior) blocking the transmission lines and causing them to rupture, and silicates formation causing abrasive wear by siloxanes thermolysis during combustion. In any case, the required level of purification is imposed by the final application of the biogas, where more impurities are admissible for electrical energy production in gas turbines, than as fuel for vehicles [150], fuel cells or for the injection into the natural gas grid.

As depicted in figure 5.1, the production of biogas in the European Union in 2016 reached to be of 16.1 Mtoe (tonne of oil equivalent), with a electrical energy generation using biogas of 62.5 TW·h [151]. Concerning the origin, most of the biogas comes from specific-designed plants for energy recovery including farm, industrial food-processing, and household waste methanation plants; where the use of energy crops is added to improve the methanogenic part of the fermentation reaction, but they are limited by the legislation (up to 60 % in Germany, for example). By countries, the greatest producers are Germany with 8 Mtoe (9346 biogas

digesters with a 4.5 GW of electrical capacity), United Kingdom with 2.4 Mtoe, and Italy with 2 Mtoe. However, bio-methane production in the European Union in 2016 was only of 17 264 GW·h, as plotted in figure 5.2. Germany is also the country with the highest rate of bio-methane production increase (+900 GW·h), which most of them was introduced in the natural gas network [152].

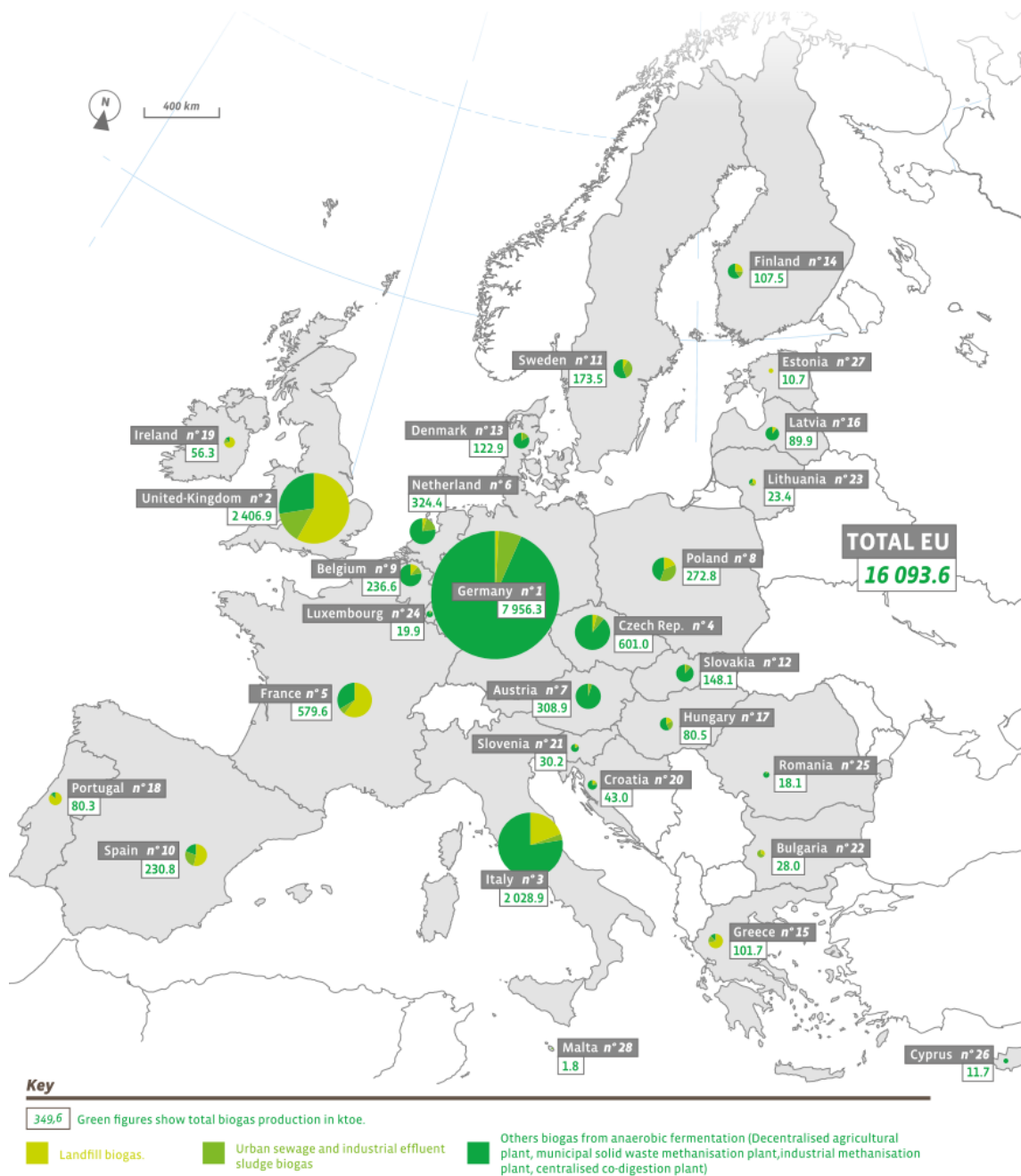


Figure 5.1. Overall production of biogas in the European Union by countries in 2016 [151].

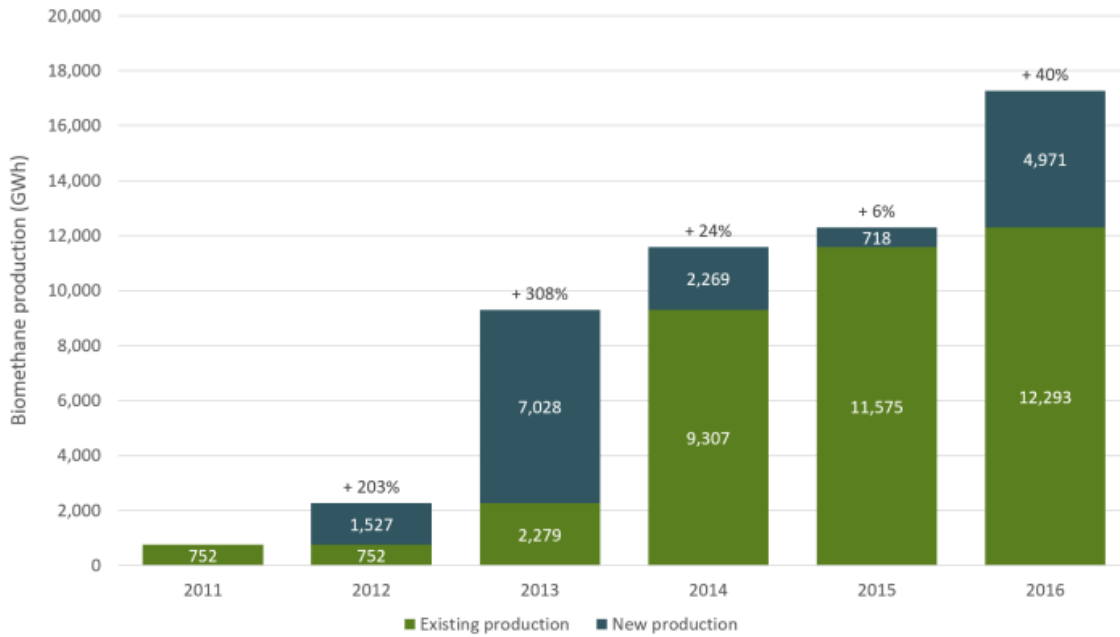


Figure 5.2. Overall production of bio-methane in the European Union by countries in 2016 [152].

In order to further contribute to the biogas implementation through its introduction into the existing transmission lines and natural gas applications complying with the specifications of the regulation, it is necessary to assess the accuracy and provide reliable data to improve the thermodynamic models used to calculate and design the extraction, transportation, storage, distribution and quality standards of biogas-like mixtures.

5.2. MIXTURE COMPOSITION

Table 5.1 shows the composition with its uncertainty for the quaternary synthetic biogas mixture studied, with nominal molar fractions of $(0.50 \text{ CH}_4 + 0.35 \text{ CO}_2 + 0.10 \text{ N}_2 + 0.05 \text{ CO})$. The theoretical critical points calculated from RefProp 9.1 [83] are: $T_c = 224.72 \text{ K}$, $p_c = 8.93 \text{ MPa}$ and $\rho_c = 406.26 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Table 5.1. Molar composition and expanded ($k = 2$) uncertainty of the synthetic biogas mixture studied in this thesis (CEM n^o: 51859).

Composition	$x_i \cdot 10^2 / \text{mol/mol}$	$U(x_i) \cdot 10^2 / \text{mol/mol}$
CO	4.9899	0.0050
CO ₂	35.1484	0.0023
N ₂	10.0138	0.0040
CH ₄	49.8478	0.0069

And table 5.2 shows the composition with its uncertainty for the three multicomponent biogas mixtures denoted as *Raw Biogas*, *Washed Biogas*, and *Bio-Methane*, from the bio-methanation plant at Valdemingómez landfill (Madrid, Spain). The nominal molar fractions are: (0.60 CH₄ + 0.39 CO₂ + traces) for the *Raw Biogas*, (0.73 CH₄ + 0.26 CO₂ + traces) for the *Washed Biogas*, and (0.96 CH₄ + 0.2 CO₂ + 0.1 N₂ + traces) for the *Bio-Methane*. Traces of ethane, propane, butane, and isobutane have been detected in molar fractions lower than 0.000001.

Table 5.2. Molar composition and standard ($k = 1$) uncertainty of the three biogas-like mixtures from the Valdemingómez landfill biomethanation plant studied in this thesis.

Composition	<i>Raw Biogas</i>		<i>Washed Biogas</i>		<i>Bio-Methane</i>	
	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$u(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$u(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol	$x_i \cdot 10^2 /$ mol/mol	$u(x_i) \cdot 10^2 /$ mol/mol
Methane	60.4143	0.0048	72.8740	0.0058	96.4945	0.0077
Carbon Dioxide	39.1972	0.0016	26.4027	0.0011	1.8560	0.0001
Carbon Monoxide	0.0010	0.0003	0.0010	0.0003	0.0010	0.0003
Oxygen	0.0010	0.0003	0.4044	0.0001	0.2997	0.0001
Nitrogen	0.2011	0.0001	0.2021	0.0001	1.3478	0.0003
Hydrogen	0.0010	0.0003	0.0010	0.0003	0.0010	0.0003
Pentane	0.0212	0.0061	0.0213	0.0061	-	-
isoPentane	0.0210	0.0061	0.0211	0.0061	-	-
Hexane	0.0187	0.0054	0.0188	0.0054	-	-
Hydrogen Sulfide	0.1227	0.0021	0.0530	0.0004	-	-

5.3. RESULTS

Experimental speed of sound $w(p,T)$ data from the corrected resonance frequencies by the acoustic model described in section 2.4 are reported for the synthetic multicomponent biogas mixture in figure 5.3 and table 5.3 and for the three biogases obtained from the bio-methanation plant of Valdemingómez landfill in figure 5.4 and table 5.4, respectively. The tables include the speed of sound estimations from the reference AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS and the relative deviations of the experimental data from the reference models at temperatures $T =$ (273, 300, and 325) K and pressures up to 12 MPa for the synthetic biogas and up to 1.0 MPa

for the three biogases from the bio-methanation plant. The EoS values of the speed of sound have been computed using RefProp 9.1 software [83].

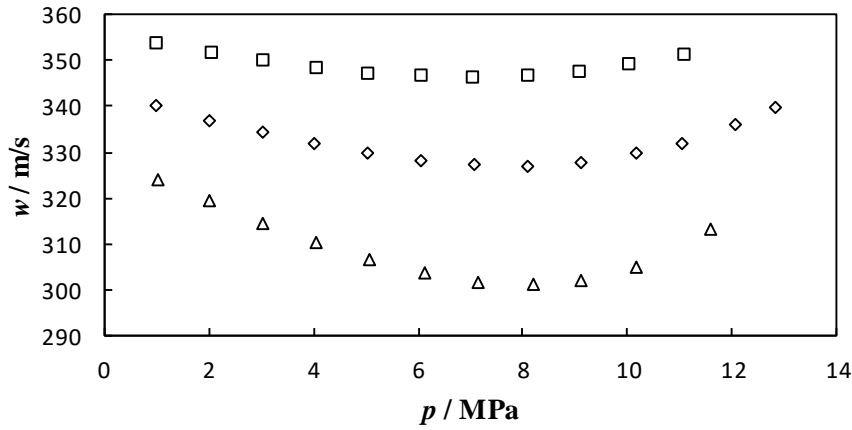


Figure 5.3. Speed of sound $w(p,T)$ as a function of pressure for the quaternary synthetic biogas mixture at temperatures: \triangle 273 K, \diamond 300 K, \square 325 K.

Table 5.3. Experimental speeds of sound with their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$) and comparison with AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS for the synthetic biogas with the composition reported in table 5.1.

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{GERG}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{AGA}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$
$T = 273.00 \text{ K}$					
11.58554	313.359	314.440	3452	314.441	3453
10.16146	305.042	305.732	2263	305.733	2266
9.12678	301.941	302.475	1767	302.476	1772
8.18703	300.997	301.439	1466	301.440	1471
7.15493	301.643	302.005	1200	302.006	1204
6.11850	303.664	303.955	959	303.956	961
5.06461	306.764	306.985	721	306.986	724
4.05548	310.444	310.600	501	310.600	502
3.03923	314.647	314.744	308	314.744	309
2.01508	319.240	319.286	145	319.287	147
1.02067	323.915	323.952	114	323.953	116
$T = 300.00 \text{ K}$					
12.82619	339.69	339.77	230	339.770	233
12.07444	336.039	336.091	157	336.092	159

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{GERG}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{AGA}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$
$T = 300.00 \text{ K}$					
11.02994	332.10	332.08	-62	332.081	-59
10.16067	329.708	329.685	-71	329.685	-69
9.10441	327.872	327.851	-66	327.851	-64
8.07929	327.116	327.095	-65	327.096	-61
7.06146	327.249	327.221	-87	327.222	-84
6.06208	328.121	328.077	-135	328.078	-131
5.05043	329.638	329.570	-207	329.571	-205
4.02858	331.715	331.615	-300	331.616	-299
3.01959	334.211	334.077	-402	334.077	-401
2.01035	337.063	336.906	-466	336.907	-463
1.00419	340.187	340.035	-445	340.036	-443
$T = 325.00 \text{ K}$					
11.09448	351.323	351.244	-222	351.245	-221
10.03509	349.125	348.989	-390	348.99	-387
9.08158	347.714	347.584	-374	347.585	-371
8.09449	346.843	346.712	-379	346.713	-375
7.05510	346.522	346.385	-396	346.385	-395
6.05611	346.743	346.589	-444	346.59	-441
5.04315	347.438	347.264	-502	347.265	-499
4.04485	348.54	348.34	-582	348.342	-579
3.03120	350.034	349.808	-646	349.809	-644
2.03790	351.820	351.573	-702	351.574	-700
1.01113	353.96	353.70	-720	353.704	-719

(*) Expanded uncertainties ($k = 2$): $U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 200 \text{ Pa}$; $U(T) = 4 \text{ mK}$; $U_r(c) = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

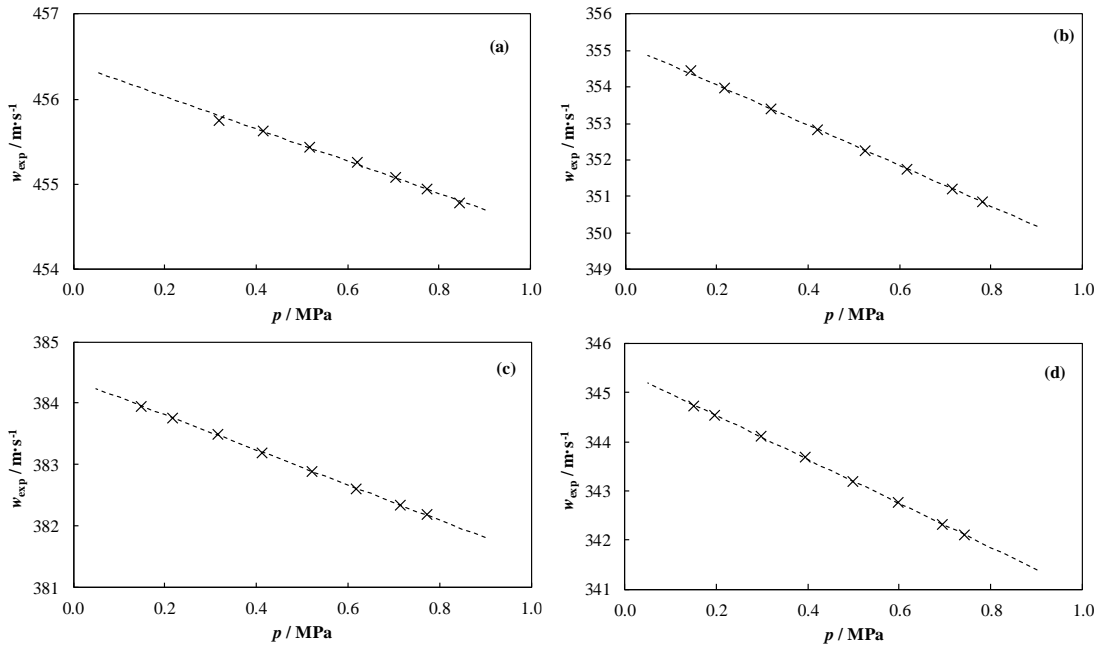


Figure 5.4. Speed of sound $w(p, T)$ as a function of pressure for the three biogases from a real bio-methane production process: (a) Bio-Methane at $T = 325$ K, (b) Washed Biogas at $T = 273$ K, (c) Washed Biogas at $T = 325$ K, and (d) Raw Biogas at $T = 300$ K. The dashed line represents the fitting to the acoustic virial equation as described in the discussion section.

Table 5.4. Experimental speeds of sound with their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$) and comparison with EoS GERG-2008 at $T = (273, 300, \text{ and } 325)$ K for three biogases from a real bio-methane production process, with the compositions reported in table 5.2.

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{AGA}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{GERG}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$
<i>Raw Biogas at $T = 300.00$ K</i>					
0.74302	342.108	342.188	342.163	234	161
0.69614	342.318	342.393	342.370	217	149
0.59837	342.756	342.821	342.801	190	132
0.50091	343.182	343.250	343.234	197	149
0.39619	343.684	343.712	343.700	81	46
0.29868	344.107	344.144	344.136	108	84
0.19898	344.533	344.586	344.583	154	144
0.15288	344.737	344.792	344.790	159	155
<i>Washed Biogas at $T = 273.00$ K</i>					
0.78036	350.855	350.895	350.879	115	69
0.71455	351.216	351.256	351.239	113	64

p / MPa	$w_{\text{exp}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{AGA}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$w_{\text{GERG}} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot (w_{\text{AGA}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$	$10^6 \cdot (w_{\text{GERG}} - w_{\text{exp}}) / w_{\text{exp}}$
<i>Washed Biogas at $T = 273.00 \text{ K}$</i>					
0.61725	351.753	351.790	351.772	107	55
0.52538	352.260	352.296	352.277	101	46
0.42046	352.840	352.875	352.855	99	42
0.31978	353.397	353.432	353.411	98	40
0.21686	353.963	354.002	353.981	111	52
0.14440	354.444	354.404	354.384	-111	-169
<i>Washed Biogas at $T = 325.00 \text{ K}$</i>					
0.77172	382.184	382.177	382.135	-19	-129
0.71425	382.346	382.331	382.289	-41	-149
0.61857	382.603	382.589	382.549	-36	-141
0.52221	382.890	382.851	382.812	-102	-204
0.41324	383.197	383.150	383.113	-122	-219
0.31511	383.490	383.422	383.387	-178	-269
0.21595	383.765	383.699	383.666	-172	-258
0.14771	383.957	383.891	383.860	-172	-254
<i>Bio-Methane at $T = 325.00 \text{ K}$</i>					
0.84447	454.778	454.751	454.791	-59	28
0.77356	454.943	454.881	454.919	-135	-52
0.70564	455.077	455.007	455.043	-153	-75
0.62046	455.260	455.167	455.200	-205	-133
0.51741	455.434	455.364	455.394	-154	-88
0.41480	455.629	455.563	455.590	-145	-86
0.32008	455.750	455.750	455.774	0	53

(^{*}) Expanded uncertainties ($k = 2$): $U(p) = 7.5 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 200 \text{ Pa}$; $U(T) = 4 \text{ mK}$; $U_r(c) = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Adiabatic coefficient γ^{pg} , molar isochoric heat capacity C_v^{pg} , and molar isobaric heat capacity C_p^{pg} in the limit of zero pressure and acoustic second virial coefficient β_a and acoustic third virial coefficient γ_a results are reported in table 5.5 for the synthetic multicomponent biogas mixture and in table 5.6 for the three biogases obtained from the bio-methanation plant of Valdemingómez landfill. The results are listed with their corresponding expanded ($k = 2$) uncertainties and compared to AGA8-DC92, GERG-2008 EoS and Peng-Robinson (PR) EoS at the temperatures $T = (273, 300, \text{ and } 325) \text{ K}$.

Table 5.5. Adiabatic coefficient γ^{pg} , isochoric heat capacity C_v^{pg} , isobaric heat capacity C_p^{pg} , acoustic second virial coefficient β_a and acoustic third virial coefficient γ_a derived from the speed of sound data with their corresponding expanded relative uncertainty ($k = 2$) and comparison with AGA8, GERG-2008 and Peng-Robinson (PR) EoS for the synthetic multicomponent biogas mixture. The superscript pg indicates perfect-gas property.

T / K	γ^{pg}	$U_r(\gamma^{pg}) / \%$	$(\gamma^{pg}_{\text{exp}} - \gamma^{pg}_{\text{GERG}}) / \gamma^{pg}_{\text{GERG}} / \%$	$(\gamma^{pg}_{\text{exp}} - \gamma^{pg}_{\text{AGA}}) / \gamma^{pg}_{\text{AGA}} / \%$	$(\gamma^{pg}_{\text{exp}} - \gamma^{pg}_{\text{PR}}) / \gamma^{pg}_{\text{PR}} / \%$
273.00	1.31826	0.063	-0.05	-0.05	-0.05
300.00	1.30848	0.061	0.02	0.014	0.02
325.00	1.29974	0.053	0.11	0.11	0.11
	$C_v^{pg} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$U_r(C_v^{pg}) / \%$	$(C_v^{pg}_{\text{exp}} - C_v^{pg}_{\text{GERG}}) / C_v^{pg}_{\text{GERG}} / \%$	$(C_v^{pg}_{\text{exp}} - C_v^{pg}_{\text{AGA}}) / C_v^{pg}_{\text{AGA}} / \%$	$(C_v^{pg}_{\text{exp}} - C_v^{pg}_{\text{PR}}) / C_v^{pg}_{\text{PR}} / \%$
273.00	26.125	0.26	0.19	0.21	0.19
300.00	26.953	0.26	-0.08	-0.06	-0.08
325.00	27.739	0.23	-0.50	-0.48	-0.50
	$C_p^{pg} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$U_r(C_p^{pg}) / \%$	$(C_p^{pg}_{\text{exp}} - C_p^{pg}_{\text{GERG}}) / C_p^{pg}_{\text{GERG}} / \%$	$(C_p^{pg}_{\text{exp}} - C_p^{pg}_{\text{AGA}}) / C_p^{pg}_{\text{AGA}} / \%$	$(C_p^{pg}_{\text{exp}} - C_p^{pg}_{\text{PR}}) / C_p^{pg}_{\text{PR}} / \%$
273.00	34.439	0.27	0.15	0.16	0.15
300.00	35.267	0.26	-0.06	-0.05	-0.06
325.00	36.054	0.24	-0.38	-0.37	-0.39
	$\beta_a / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$U_r(\beta_a) / \%$	$(\beta_{a,\text{exp}} - \beta_{a,\text{GERG}}) / \beta_{a,\text{GERG}} / \%$	$(\beta_{a,\text{exp}} - \beta_{a,\text{AGA}}) / \beta_{a,\text{AGA}} / \%$	$(\beta_{a,\text{exp}} - \beta_{a,\text{PR}}) / \beta_{a,\text{PR}} / \%$
273.00	$-67.9 \cdot 10^{-6}$	1.6	-0.85	-5.5	-8.5
300.00	$-48.3 \cdot 10^{-6}$	2.7	-5.0	-10	-13
325.00	$-363.6 \cdot 10^{-7}$	2.5	-3.3	-8.9	-11
	$\gamma_a / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2$	$U_r(\gamma_a) / \%$	$(\gamma_{a,\text{exp}} - \gamma_{a,\text{GERG}}) / \gamma_{a,\text{GERG}} / \%$	$(\gamma_{a,\text{exp}} - \gamma_{a,\text{AGA}}) / \gamma_{a,\text{AGA}} / \%$	$(\gamma_{a,\text{exp}} - \gamma_{a,\text{PR}}) / \gamma_{a,\text{PR}} / \%$
273.00	$32.4 \cdot 10^{-10}$	20	-	-130	-470
300.00	$24.3 \cdot 10^{-10}$	39	-	-180	-570
325.00	$38.8 \cdot 10^{-10}$	11	-	-64	-270

Table 5.6. Adiabatic coefficient γ^{pg} , isochoric heat capacity C_v^{pg} , isobaric heat capacity C_p^{pg} , acoustic second virial coefficient β_a and acoustic third virial coefficient γ_a derived from the speed of sound data with their corresponding expanded relative uncertainty ($k = 2$) and comparison with AGA8 and GERG-2008 EoS for the three biogases obtained from the biomethanation plant of Valdemingómez landfill (Madrid, Spain). The superscript *pg* indicates perfect-gas property.

	Z_{exp}	$U_r(Z_{exp}) / \%$	$(Z_{exp} - Z_{GERG})/Z_{GERG} / \%$	$(Z_{exp} - Z_{AGA})/Z_{AGA} / \%$
<i>Raw Biogas at T = 300.00 K</i>				
γ^{pg}_{exp}	1.29578	0.060	-0.03	-0.04
$C_v^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	28.110	0.26	0.14	0.17
$C_p^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	36.425	0.27	0.11	0.13
$\beta_a / m^3 \cdot mol^{-1}$	$-641.7 \cdot 10^{-7}$	0.78	-1.8	-0.64
<i>Washed Biogas at T = 273.00 K</i>				
γ^{pg}_{exp}	1.30928	0.069	-0.02	-0.02
$C_v^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	26.883	0.29	0.10	0.10
$C_p^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	35.20	0.30	0.07	0.08
$\beta_a / m^3 \cdot mol^{-1}$	$-699.9 \cdot 10^{-7}$	0.63	-1.8	-1.7
<i>Washed Biogas at T = 325.00 K</i>				
γ^{pg}_{exp}	1.28827	0.069	0.05	0.04
$C_v^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	28.843	0.31	-0.21	-0.19
$C_p^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	37.16	0.32	-0.17	-0.15
$\beta_a / m^3 \cdot mol^{-1}$	$-399.9 \cdot 10^{-7}$	1.4	-1.4	-0.45
<i>Bio-Methane at T = 325.00 K</i>				
γ^{pg}_{exp}	1.29282	0.035	-0.01	-0.01
$C_v^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	28.395	0.15	0.03	0.10
$C_p^{pg} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	36.709	0.16	0.03	0.09
$\beta_a / m^3 \cdot mol^{-1}$	$-224.7 \cdot 10^{-7}$	3.9	-7.7	-9.0

5.4. UNCERTAINTY BUDGET

Expanded ($k = 2$) relative uncertainty in speed of sound $U_r(w)$ is reported in tables 5.7, and 5.8 for the synthetic biogas and the three mixtures from a real biogas production process, respectively. The overall uncertainty considers seven contributions due to temperature and pressure of the state-points, sample gas composition, resonant cavity radius calibration from speed of sound in argon, resonance frequency fitting, mean standard deviation of sound speeds obtained from each acoustic mode and relative excess half-width from the acoustic model. The latter term quantifies within the uncertainty in speed of sound our incomplete knowledge of the

resonant cavity, i.e. how well the acoustical model shown in section 2.4 describes the resonator acoustical behavior. For the synthetic mixture, the molecular vibrational correction has not been applied to the acoustic frequencies following the justification given in section 2.4, and for this reason is introduced into the overall uncertainty of the speed of sound. However, for the three biogases from the bio-methanation plant the correction do has been taken into account on the frequencies, although neglecting the contribution of the minor components. Note that $U_r(w)$ takes a value of 200 parts in 10^6 for the synthetic biogas (radius calibration is the main contribution) and a value of 326 parts in 10^6 for the three mixtures from the biogas production process (in this case the composition is the leading term).

For the case of the derived properties for the synthetic biogas sample, their relative expanded uncertainties ($k = 2$) are always better than 0.06 % for γ^{pg} , better than 0.26 % for C_v^{pg} and C_p^{pg} , no worse than 1.6 % at 273 K, than 2.8 % at 300 K and than 2.4 % at 325 K for β_a and between (10 to 40) % for γ_a . The high $U_r(\gamma_a)$ is explained because the uncertainty estimation of the fitting parameters grows very quickly together with the increasing order of the virial equation, from 1 part in 10^4 to 1 part in 10, such that $u_r(A_2(T))$ significantly affects the uncertainty of γ_a .

Table 5.7. Uncertainty budget for the speed of sound measurements of the synthetic biogas. Coverage factor $k = 1$.

Source	Magnitude	Contribution to speed of sound uncertainty, $10^6 \cdot u_r(w) / (m \cdot s^{-1}) / (m \cdot s^{-1})$	
<i>State-point uncertainties</i>			
Temperature	Calibration	0.002 K	
	Resolution	$7.2 \cdot 10^{-7}$ K	
	Repeatability	$5.6 \cdot 10^{-5}$ K	
	Gradient (across hemispheres)	$3.3 \cdot 10^{-4}$ K	
	Sum	0.002 K	4.6
Pressure	Calibration	$(7.5 \cdot 10^{-5} \cdot p + 2 \cdot 10^{-4})$ MPa	
	Resolution	$2.9 \cdot 10^{-5}$ MPa	
	Repeatability	$4.0 \cdot 10^{-5}$ MPa	
	Sum	$(5.9 \cdot 10^{-4}$ to $1.5 \cdot 10^{-4})$ MPa	2.6
Gas composition	Purity	$1.2 \cdot 10^{-6}$ kg/mol	
	Molar mass	$7.3 \cdot 10^{-7}$ kg/mol	
	Sum	$1.4 \cdot 10^{-6}$ kg/mol	24.9
<i>Cavity radius</i>			
Radius from speed of sound in Ar	State-point + Frequency fitting + Dispersion of modes	$3.3 \cdot 10^{-6}$ m	
	Regression as function of p	$7.9 \cdot 10^{-7}$ m	
	Speed of sound from reference EoS	$4.0 \cdot 10^{-6}$ m	
	Sum	$5.5 \cdot 10^{-6}$ m	76.3
<i>Fitting of, and corrections to, resonance frequency</i>			
	Frequency fitting	0.97 Hz	53.6
	Dispersion of modes	$4.5 \cdot 10^{-3} m \cdot s^{-1}$	13.7
	Relative excess half-width	$3.0 \cdot 10^{-5} Hz/Hz$	16.4
	Sum of all contributions to w		99.0
	$10^6 \cdot U_r(w) / (m \cdot s^{-1}) / (m \cdot s^{-1})$ ($k = 2$)		200

Table 5.8. Uncertainty budget for the speed of sound measurements of the three mixtures from a real biogas production process. Coverage factor $k = 1$.

Source	Magnitude	Contribution to speed of sound uncertainty, $10^6 \cdot u_i(w) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	
<i>State-point uncertainties</i>			
Temperature	Calibration	0.002 K	
	Resolution	$7.2 \cdot 10^{-7}$ K	
	Repeatability	$3.4 \cdot 10^{-4}$ K	
	Gradient (across hemispheres)	$5.6 \cdot 10^{-3}$ K	
	Sum	0.006 K	9.1
Pressure	Calibration	$(7.5 \cdot 10^{-5} \cdot p + 2 \cdot 10^{-4})$ MPa	
	Resolution	$2.9 \cdot 10^{-5}$ MPa	
	Repeatability	$2.7 \cdot 10^{-5}$ MPa	
	Sum	$(1.1 \cdot 10^{-4} \text{ to } 8.1 \cdot 10^{-4})$ MPa	1.2
Gas composition	Purity	$6.2 \cdot 10^{-6}$ kg/mol	
	Molar mass	$1.6 \cdot 10^{-6}$ kg/mol	
	Sum	$6.6 \cdot 10^{-6}$ kg/mol	139.0
<i>Cavity radius</i>			
Radius from speed of sound in Ar	State-point + Frequency fitting + Dispersion of modes	$3.4 \cdot 10^{-6}$ m	
	Regression as function of p	$2.1 \cdot 10^{-7}$ m	
	Speed of sound from reference EoS	$4.0 \cdot 10^{-6}$ m	
	Sum	$5.4 \cdot 10^{-6}$ m	68.7
<i>Fitting of, and corrections to, resonance frequency</i>			
	Frequency fitting	1.630 Hz	20.3
	Dispersion of modes	$9.5 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	24.0
	Sum of all contributions to w		162.8
	$10^6 \cdot U_i(w) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) (k = 2)$		326

5.5. DISCUSSION

Synthetic quaternary biogas

Not all the radial symmetric acoustic modes have been used to calculate the average value of $w(p,T)$ in each state, but the relative excess half-widths $\Delta g/f$ plotted in figure 5.5 are used as criteria. The mode (0,5) must be discarded from the calculations at $T = 273$ K, because $\Delta g/f$ is very high over the whole range of pressures. In addition, the mode (0,6) should be removed from calculations, because $\Delta g/f$ does not tend to vanish with decreasing pressure. For the same reasons, modes (0,5) and (0,6) are also excluded at $T = 300$ K and mode (0,6) at $T = 325$ K.

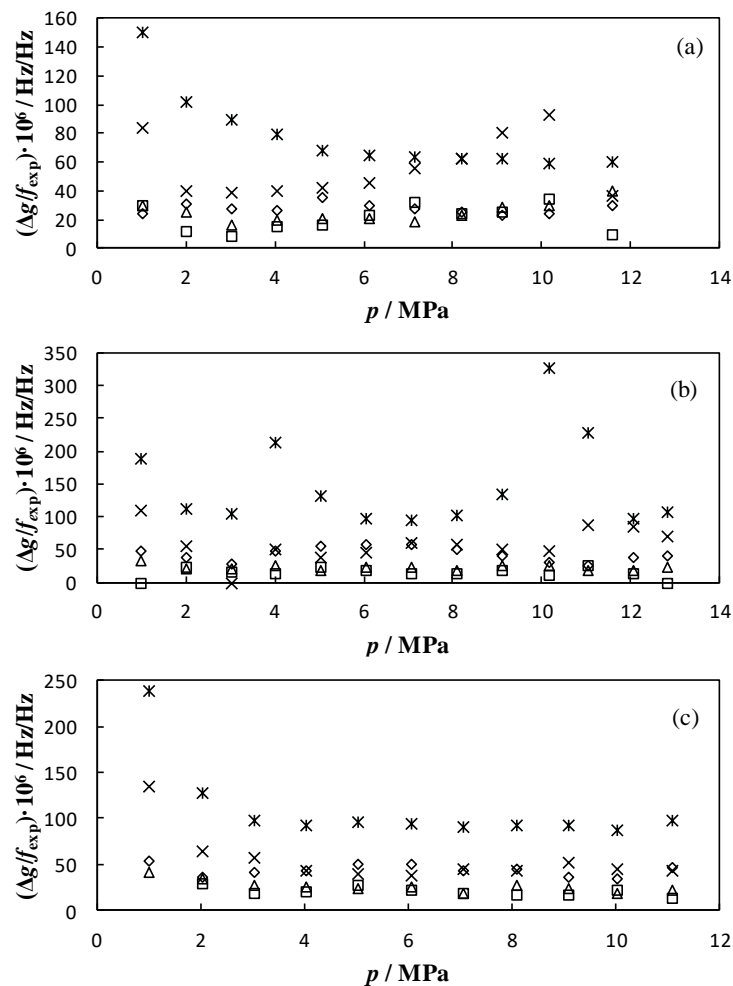


Figure 5.5. Relative excess halfwidths $\Delta g/f$ of radial modes as a function of pressure for the synthetic biogas mixture and modes \diamond (0,2), \square (0,3), \triangle (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6), at temperatures (a): $T = 273$ K, (b): $T = 300$ K, and (c): $T = 325$ K.

In table 5.9, the fitting parameters of the square speeds of sound (which are corrected to specify them to the same reference isotherm) to the acoustic virial equation (2.57) are shown. The root mean square (RMS) of the n residuals of the fitted speed of sound in comparison to the experimental one was determined to choose the truncation order of the pressure series expansion, with the criteria that the corresponding RMS value is within the measurement uncertainty. These residuals between experimental and fitted values are shown in figure 5.6 at each point. It is concluded that a fourth order acoustic model for $T = 273$ K and $T = 300$ K and a third order for $T = 325$ K are necessary. Including an additional term is negligible as shown in table 5.10 for the different tested fittings. Table 5.9 also contains the expanded uncertainties of the parameters calculated through the Monte Carlo method, as indicated in [103].

Table 5.9. Fitting parameters of the square speed of sound according equation (2.57) and their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$).

T / K	$A_0(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$	$A_1(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$	$A_2(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-2}$	$A_3(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-3}$	$A_4(T) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-4}$
273	108147 ± 67	$(-323.3 \pm 5.3) \cdot 10^{-5}$	$(6.8 \pm 1.4) \cdot 10^{-11}$	$(-1.3 \pm 1.5) \cdot 10^{-18}$	$(113.1 \pm 5.4) \cdot 10^{-26}$
300	117961 ± 71	$(-228.4 \pm 6.2) \cdot 10^{-5}$	$(4.6 \pm 1.8) \cdot 10^{-11}$	$(7.6 \pm 2.0) \cdot 10^{-18}$	$(11.4 \pm 7.6) \cdot 10^{-26}$
325	126937 ± 66	$(-170.8 \pm 4.2) \cdot 10^{-5}$	$(67.4 \pm 7.4) \cdot 10^{-12}$	$(52.3 \pm 3.9) \cdot 10^{-19}$	-

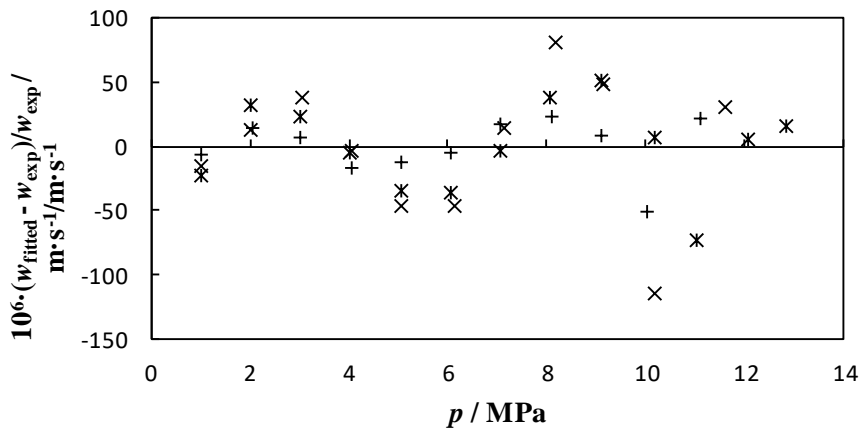


Figure 5.6. Residual analysis $\Delta w = (W_{\text{fitted}} - W_{\text{exp}}) / W_{\text{exp}}$ as a function of pressure of the measured speed of sound and the values fitted by the equation (2.57), for the synthetic biogas mixture at temperatures $T = 273$ K (\times), $T = 300$ K ($*$), $T = 325$ K ($+$).

Table 5.10. Standard deviations (σ) of the residuals of the different tested fittings to the acoustic virial equation.

T / K	$\sigma [(C_{\text{fitted}} - C_{\text{exp}}) / C_{\text{exp}}] / \text{parts in } 10^6$			
	3-parameters without p^{-1} ^(a)	4-parameters ^(b)	3-parameters with p^{-1} ^(c)	5-parameters ^(d)
273	4248.0	470.8	2634.8	54.4
300	1913.8	70.7	1131.4	34.8
325	546.2	22.0	290.9	21.6

^(a) $w^2(p, T) = A_2(T) \cdot p^2 + A_1(T) \cdot p + A_0(T)$; ^(b) $w^2(p, T) = A_3(T) \cdot p^3 + A_2(T) \cdot p^2 + A_1(T) \cdot p + A_0(T)$; ^(c) $w^2(p, T) = A_2(T) \cdot p^2 + A_1(T) \cdot p + A_0(T) + b(T) \cdot p^{-1}$; ^(d) $w^2(p, T) = A_4(T) \cdot p^4 + A_3(T) \cdot p^3 + A_2(T) \cdot p^2 + A_1(T) \cdot p + A_0(T)$.

In figure 5.7 and table 5.3, the relative deviations of measures $w(p, T)$ with respect to the theoretical calculations by GERG-2008 EoS are shown. The biggest differences are obtained at high pressure ($p = 12$ MPa) and low temperature ($T = 273$ K), where the results of model GERG-2008 overestimate in an order of magnitude of 1 part in 10^3 of this research data. They are then reduced until they are cancelled at intermediate pressure and temperature ($p \sim 6$ MPa and $T = 300$ K). Then, they increase again at high temperature ($T = 325$ K) and low pressure ($p = 1$ MPa), where in this case the model GERG-2008 underestimates our measurements about 1 part in 10^4 . Thus, the orders of magnitude of the deviations from the GERG-2008 EoS are within the expected range and when the relative differences of this study are compared with those obtained in similar mixtures from reliable works, the absolute average relative deviations (AAD) are within 1 part in 10^4 over a wide range of pressures and temperatures and within the uncertainty of the reference model. For instance, Estela-Uribe et al. [153] obtained an AAD = 0.026 % (2.6 parts in 10^4) at the sample $\{(1 - x) \cdot \text{CH}_4 + x \cdot \text{N}_2\}$ with $x = 0.5422$, parallel to that established for the synthetic biogas mixture reported in these thesis: $\Delta_{\text{average}} = 0.062$ % (6.2 parts in 10^4). Therefore, on one hand, at the states of intermediate pressure and temperatures, the differences have a mean value ~ 0.015 % and are within measurement uncertainty, specifically at $T = 300$ K and $p > 4$ MPa. On the other hand, the remaining deviations are above measurement uncertainty but fall within the ranges of estimation predicted by the GERG-2008 EoS, which are less than 0.1 % for temperatures ranging from (270 to 450) K at pressures up to 20 MPa and for temperatures from (250 to 270) K at pressures up to 12 MPa. Disagreement occurs at $T = 273$ K above 10 MPa, where the relative deviations in speed of sound exceeds 0.3 %, far away from the limit estimated by GERG model.

No speed of sound data is found in the literature for biogas mixtures with a methane content lower than 60 % and with the presence of carbon monoxide in significative amounts. However, the behavior of the speed of sound obtained is analogous to that described in [154] for the density in a similar synthetic biogas-like mixture performed with a single sinker densimeter with magnetic suspension in comparison with GERG-2008 EoS. The relative deviation takes a maximum at the lowest temperatures (~250 K) and the highest pressures (~12 MPa), decreases and takes values close to zero at the middle pressure and temperature range and then increases again, underestimating the measurements at higher temperature (~375 K) and lower pressure (~1 MPa), as in our work. However, in [154] measurements at various pressures above those of our experiment were performed, where the behavior was reversed. The relative differences between calculated and experimental data followed a new trend, decreasing for the lowest isotherms (250 K) and increasing for the highest temperatures (375 K) for the pressure range from 12 MPa up to 20 MPa. We assume that speed of sound at pressures higher than those in this research follows the same trend, since both thermodynamic properties, related by the equation (2.55), were taken as the fundamental source of experimental data to model correlations of GERG-2008 EoS.

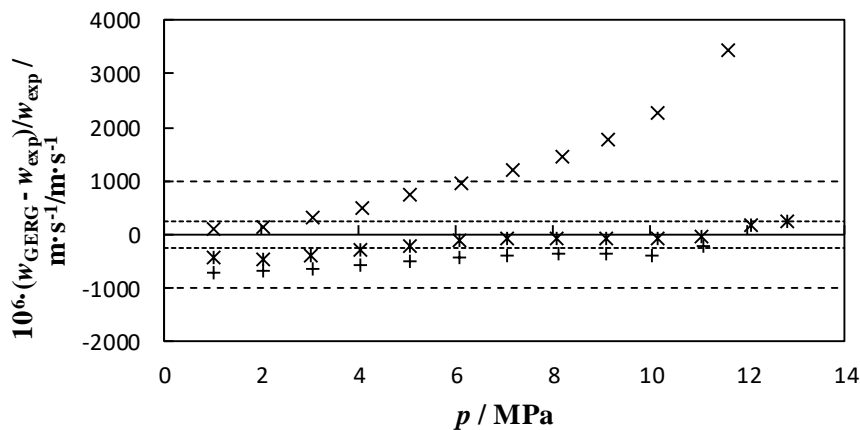


Figure 5.7. Relative deviations $\Delta w = (w_{GERG-2008} - w_{exp})/w_{exp}$ as function of pressure, expanded ($k = 2$) uncertainty as a dotted line and uncertainty of model GERG-2008 EoS as a dashed line at $T = 273\text{ K}$ (\times), $T = 300\text{ K}$ ($*$), $T = 325\text{ K}$ ($+$).

Furthermore, notice that the extrapolation to zero pressure of the squared speed of sound is performed on an adjustment from (1 to 10) MPa which may not seem a sufficiently low pressure to ensure good accuracy for the derivation of the perfect-gas properties. However, experience from previous research using this technique with our experimental apparatus has

shown that it is necessary to strike a balance between decreasing the pressure and measuring a strong enough signal to obtain the best accuracy. Below 1 MPa, the excess half-width begins to be too high, as can be seen in figure 5.5, indicating that the assumptions of our acoustic model do not guarantee the quality of the results reported and, more importantly, the detector signal becomes so coarse that the measurement uncertainty significantly increases. Taking this into account, if we focus on the properties determined from $A_0(T)$, i.e., γ^{pg} , C_V^{pg} and C_p^{pg} , the correlation to a fourth-order acoustic virial equation is more satisfactory at $T = 300$ K than the fourth-order fitting at $T = 273$ K or cubic fitting at $T = 325$ K, because the relative deviation changes from (0.1 to 0.5) % to a relative difference with the theoretical values of (0.02 to 0.08) %, being within the measurement uncertainty in the latter case, as reported in table 5.5. Indeed, as the temperature increases the γ^{pg} deviations also tend to increase passing from negative to positive values (respectively, C_V^{pg} and C_p^{pg} deviations tend to decrease).

For β_a , relative deviations between the results calculated by any of the three equations of state and those measured are very similar and around (1 to 5) %, i.e., one order of magnitude above the measurement uncertainty but in agreement with other works with the same setup and similar mixtures [93], [155]. However, the γ_a calculation, performed by software Refprop 9.1, fails to determine its value using EoS GERG-2008, which seems to be an error of the calculation algorithm and, in any case, is not a problem with the model. In addition, the theoretical estimation of γ_a given by AGA8-DC92 EoS or Peng-Robinson (PR) is unsatisfactory, since deviations are about 100 % for AGA8-DC92 and above 500 % for the cubic PR EoS. For both acoustic virial coefficients, all the models overestimate the experimental data obtained in this thesis, no matter what the isotherm is.

Multicomponent biogases from a bio-methanation process

Speed of sound for these mixtures has been determined from the average of the corrected frequencies according to the acoustic model stated in section 2.4 of radial acoustic modes (0,2), (0,3), (0,4), and (0,5), discarding the (0,6) mode due to its high excess half-width with respect to the others as depicted in figure 5.8. Since the measures are performed in a low-pressure range $p < 1.0$ MPa, the halfwidths of the resonance peaks are coarser than 200 parts in 10^6 and it has been mandatory to apply the vibrational relaxation correction to all the points, through the vibrational frequencies of methane plus the other predominant components.

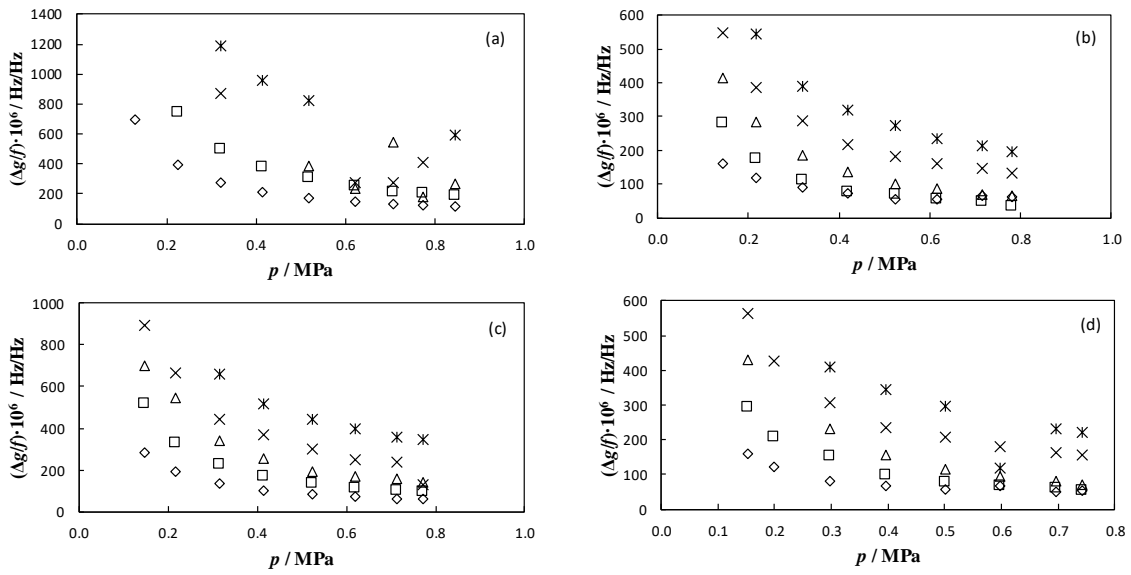


Figure 5.8. Relative excess halfwidths ($\Delta g/f$) as a function of pressure for modes: \triangle (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6), for the biogases from the bio-methanation plant at Valdemingómez landfill (Madrid, Spain): (a) Bio-Methane at $T = 325$ K, (b) Washed Biogas at $T = 273$ K, (c) Washed Biogas at $T = 325$ K, and (d) Raw Biogas at $T = 300$ K.

Speed of sound measurements have been fitted to the standard acoustic virial equation (2.57), truncated after first order, which is enough to reproduce the data within the uncertainty as showed in figure 5.9. The root mean square value (RMS) of the residuals is 56 parts in 10^6 for the *Bio-Methane* mixture at 325 K, 84 parts in 10^6 for the *Washed Biogas* at 273 K, 17 parts in 10^6 for the *Washed Biogas* at 325 K, and 31 parts in 10^6 for the *Raw Biogas* at 300 K; all of them within the 330 parts in 10^6 of experimental uncertainty.

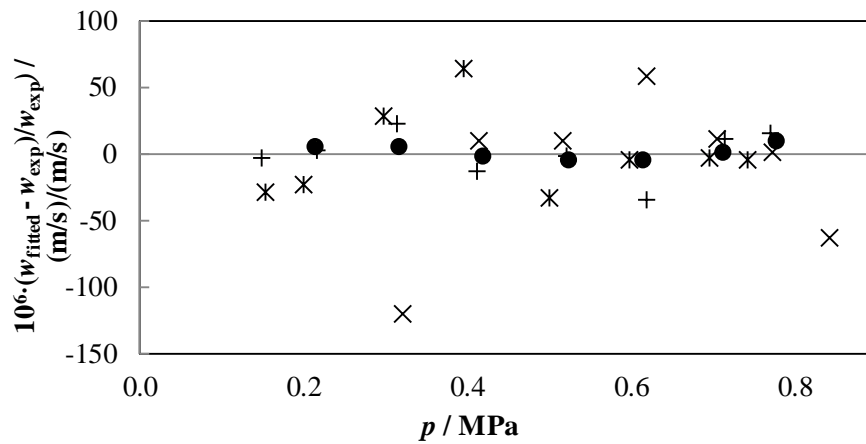


Figure 5.9. Residual analysis $\Delta w = (w_{fitted} - w_{exp})/w_{exp}$ as a function of pressure of the measured speeds of sound and the values fitted by equation (2.57): Bio-Methane at 325 K (\times), Washed Biogas at 273 K (\bullet), Washed Biogas at 325 K ($+$), and Raw Biogas at 300 K ($*$).

Figure 5.10 and table 5.4 illustrate the relative deviations of measured speed of sound $w(p,T)$ with respect to the two reference models for pipeline quality natural-gas-like mixtures, GERG-2008 and AGA8-DC92 Detail Method. All the differences between experimental data and predicted by the equations of state are within the experimental uncertainty of this research and they are also within the model uncertainty in speed of sound, which is 0.2% for AGA8 EoS and 0.1% for GERG-2008 EoS, given at a 95% confidence level (coverage factor $k = 2$) in the normal range of applicability of natural gas. In fact, the EoS uncertainty stated in $w(p,T)$ for these gas systems is quite higher than the differences between experimental data and predicted values: 3 times larger for the GERG-2008 and 6 times larger for the AGA8 models. Nevertheless, they are in very good agreement with both models, also for the *Raw Biogas* mixture with a carbon dioxide mole fraction over the limit of the application range for natural gas-like mixtures. From the above results for the synthetic biogas mixture and the data of other works with alternative fuels-like natural gas [154], [155], [156], we know that natural gas-like mixtures with carbon dioxide content higher than 0.3 mol/mol show deviations from GERG-2008 model exceeding the stated uncertainty at pressures starting from 10 MPa.

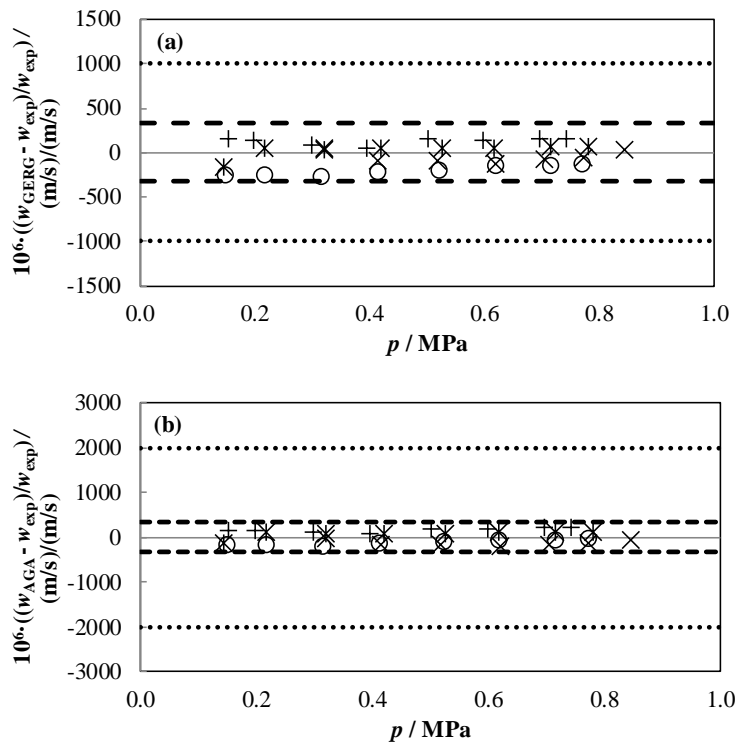


Figure 5.10. Relative deviations of speed of sound $\Delta w = (w_{EoS} - w_{exp}) / w_{exp}$ as function of pressure for GERG-2008 EoS (a) and AGA8 EoS (b), expanded ($k = 2$) uncertainty as a dashed line and uncertainty of model as a dotted line for Bio-Methane at 325 K (×), Washed Biogas at 273 K (*), Washed Biogas at 325 K (○), and Raw Biogas at 300 K (+).

Table 5.6 lists the comparison of the deduced heat capacities as perfect-gas and the second acoustic virial coefficients with respect to AGA8-DC92 Detail Method and GERG-2008 EoS. The relative deviations are similar for both models; there is no evidence that one of them represents an improvement in the predicted values over the other. The average absolute relative differences AAD for C_{V}^{pg} and C_{p}^{pg} are about 0.12 % and within the experimental expanded ($k = 2$) uncertainty, estimated by the Monte Carlo method [103], which is between 2 to 4 times larger. All the calculated C_{V}^{pg} and C_{p}^{pg} values underestimate the experimental ones, apart from the results at $T = 325$ K for *Washed Biogas*. Moreover, the discrepancies tend to decrease passing from positive to negative values as the temperature is increased, and as the molar content of methane is increased and the molar content of carbon dioxide reduced both models show better agreement with the measurements. This result was expected as the accuracy of the speed of sound and, thus, the precision of C_{V}^{pg} and C_{p}^{pg} estimations, improves for both models from 0.05 % for pure CO_2 to 0.03 % for pure CH_4 , at the temperature and pressure conditions of this research. On the other side, the relative deviations for β_a are not in agreement with the expanded ($k = 2$) uncertainty, which are of the same order of magnitude but two times larger,

no matter which mixture is. Additionally, both models overestimate the experimental β_a data obtained for any isotherm. We assume this disagreement is due to the pressure range that has been able to study in this thesis is not wide enough to obtain an accurate value for β_a . The highest working pressure of 0.9 MPa is imposed by the small amount of gas in the 5L sample bottle delivered at 0.2 MPa after extraction from the biogas plant. For this reason, only fittings to equation (2.57) truncated after first order yields parameters that are significant. As the fitting is to a polynomial of first order, the value of β_a should be treated as apparent, and not as the real second virial coefficient of these mixtures.

Comparison with natural gas literature data

Table 5.11 reports the statistical study of the results obtained from the synthetic biogas and the *Raw Biogas*, *Washed Biogas*, and *Bio-Methane* mixtures for comparison with other reference researches on the speed of sound domain in natural-like gases. These include the works of Ewing and Goodwin [157], Labes et al [158], Younglove et al [159], and Costa Gomes and Trusler [160], among others. Ewing and Goodwin measured the speed of sound of a specific natural gas mixture with nearly 94 % of methane in the pressure range (0.064 to 6.1) MPa and at 255 K using a spherical resonator. The expanded ($k = 2$) uncertainty in speed of sound is no worse than 140 parts in 10^6 , and they compared the results to six EoS: AGA8-85, AGA8-92, GERG-88, NGAS NIST, DDMIX, and SUPERTRAPP. The lowest relative deviations of measured data from estimated values are those from NGAS EoS, with differences between (-320 and +260) parts in 10^6 , within the EoS uncertainty. Labes et al performed measurements of two natural gas mixtures with nominal percentage compositions (88.4 CH₄ + 5.2 C₂H₆ + 3.2 N₂ + traces) and (89.6 CH₄ + 8.4 C₂H₆ + 1.2 C₃H₈ + traces) at pressures between (12 to 70) MPa in the temperature range from (263 to 413) K with a pulse-echo technique. The experimental uncertainty is estimated to be within 600 parts in 10^6 . The results are used to test cubic equations of state, chain of rotators equation, SBR EoS, Lee-Kesler correlation, and AGA8 model. The best AAD of experimental data from calculated values are those of Lee-Kesler (<1.0 %) and AGA8 (<0.7 %). Younglove et al carried-out speed of sound determinations of four natural gases from Gulf Coast, Amarillo, Statoil Dry Gas, and Statoil Statvordgass suppliers. The data cover the temperature domain from (250 to 350) K and pressure range up to 10 MPa, using a cylindrical resonator. The experimental expanded ($k = 2$) uncertainty is 500 parts in 10^6 and results are compared to NGAS NIST and AGA8 models. Both models agree with the experimental values within the model uncertainty of 0.2 %; apart from the data at the lowest isotherm $T = 250$ K for pressures above 5 MPa, where the relative differences exceed that of the uncertainty model and each EoS shows a different deviation pattern. Costa Gomes

and Trusler performed speed of sound measurements in a synthetic five components mixture ($0.80 \text{ CH}_4 + 0.10 \text{ N}_2 + 0.05 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.03 \text{ C}_3\text{H}_8 + 0.02 \text{ CO}_2$), at pressures between (0.1 to 20) MPa and temperatures from (250 to 350) K, with a spherical resonator. The experimental expanded ($k = 2$) uncertainty is 300 parts in 10^6 , and results are compared to AGA8 EoS. Relative deviations are within model uncertainty of 0.2 % for temperatures above 275 K, but the model fails at $T = 250 \text{ K}$ and $p > 5 \text{ MPa}$, with differences up to 1 %.

Table 5.11. Statistical analysis of the speed of sound data with respect to AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS for the quaternary synthetic biogas mixture and the Raw Biogas, Washed Biogas, and Bio-Methane mixtures studied in this thesis.

	Experimental vs AGA / parts in 10^6				Experimental vs GERG / parts in 10^6			
	AAD	Bias	RMS	MaxD	AAD	Bias	RMS	MaxD
Synthetic biogas ($T = (273, 300,$ and $325) \text{ K}$, $p = (1 \text{ to } 12) \text{ MPa}$)	622	182	762	3453	622	179	762	3452
Bio-Methane at 325 K ($p = (0.1$ to $0.9) \text{ MPa}$)	122	-122	137	205	74	-51	80	133
Washed Biogas at 273 K ($p =$ (0.1 to $0.9) \text{ MPa}$)	107	79	107	115	67	25	78	169
Washed Biogas at 325 K ($p =$ (0.1 to $0.9) \text{ MPa}$)	105	-105	122	178	203	-203	210	269
Raw Biogas at 300 K ($p = (0.1$ to $0.9) \text{ MPa}$)	167	167	175	234	128	128	133	161

Overall, our results are in good agreement with the conclusions stated by these previous works. Our expanded ($k = 2$) uncertainty of 200 for the synthetic and of 326 parts in 10^6 for the other three biogas mixtures measured, respectively, is in the same order of magnitude than the literature data. Moreover, literature references show that relative differences in terms of AAD or RMS values are within the 1000 parts in 10^6 when comparing to the widely used and implemented AGA and GERG EoS and below the uncertainty limit of the models, although emerging discrepancies at temperatures lower than 273 K and pressures higher than 6 MPa, as is illustrated in the MaxD values of table 5.11 and figure 5.7 and 5.10.

CHAPTER 6

Determination of the molar gas constant R at UVa-CEM

6.1. The need for the accurate determination of R	187
6.2. Gas sample of argon	190
6.3. Acoustic determination	192
6.4. Result and uncertainty of R . Comparison with other determinations	197

6.1. THE NEED FOR THE ACCURATE DETERMINATION OF R

The International Committee for Weights and Measures (CIPM) [161] and the General Conference on Weights and Measures (CGPM) [162] request to the Committee on Data for Science and Technology (CODATA) a special adjustment [104] to determine recommended values of universal constants for the revised definition of the International System of Units (SI) at 2018 [163] [164] and becoming effective at 2019 [165]. As shown in table 6.1, the new definition implies that the Kilogram, the Ampere, the Kelvin and the Mole will be based on universal constants of the nature instead of on technically difficult and non-stable material realizations of artefacts, like the International Prototype Kilogram, the current through two straight parallel conductors of infinite length and negligible circular cross-section maintained in vacuum and placed 1 m apart, the temperature of a Triple Point of Water cell, or the molar mass of carbon-12. The definition of the Second, the Metre and the Candela are already based on universal constants and the revised SI only affect these units in the ligations with the other units.

Table 6.1. Comparison of the reference constants to define the units and their standard relative uncertainties u_r for the old and the proposed as new SI at 2018.

Unit	Symbol	Reference Constant	Value	u_r with current SI	u_r with new SI
Second	s	Frequency of the radiation of the transition between the two hyperfine levels of the ground state of the ^{133}Cs atom / s^{-1}	9 192 631 770	exact	exact
Metre	m	Speed of light in vacuum / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	299 792 458	exact	exact
Kilogram	kg	Mass of the International Prototype Kilogram / kg	1	exact	$1.0\cdot 10^{-8}$
		Planck Constant / $\text{J}\cdot\text{s}$	$6.626\ 070\ 15\cdot 10^{-34}$	$1.0\cdot 10^{-8}$	exact
Ampere	A	Vacuum magnetic permeability / $\text{N}\cdot\text{A}^{-2}$	$4\pi\cdot 10^{-7}$	exact	$2.3\cdot 10^{-10}$
		Elementary charge / C	$1.602\ 176\ 634\cdot 10^{-19}$	$5.2\cdot 10^{-9}$	exact
Kelvin	K	Temperature of the Triple Point of Water / K	273.16	exact	$3.7\cdot 10^{-7}$
		Boltzmann Constant / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	$1.380\ 649\cdot 10^{-23}$	$3.7\cdot 10^{-7}$	exact
Mole	mol	Molar mass of ^{12}C / $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.012	exact	$4.7\cdot 10^{-10}$
		Avogadro Constant / mol^{-1}	$6.022\ 140\ 76\cdot 10^{23}$	$1.0\cdot 10^{-8}$	exact
Candela	Cd	Luminous efficacy of monochromatic radiation of frequency $540\cdot 10^{12}$ Hz / $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$	683	exact	exact

The new SI will be defined as the one in which:

- The frequency of the hyperfine transition from the undisturbed fundamental state of the caesium-133 atom $\Delta\nu(^{133}\text{Cs})_{\text{hfs}}$ is exactly 9 192 631 770 Hz.
- The speed of light in vacuum c is exactly 299 792 458 m·s⁻¹.
- The Planck constant h_{P} is exactly 6.626 070 15·10⁻³⁴ J·s.
- The elementary charge e is exactly 1.602 176 634·10⁻¹⁹ C.
- The Boltzmann constant k_{B} is exactly 1.380 649·10⁻²³ J·K⁻¹.
- The Avogadro constant N_{A} is exactly 6.022 140 76·10²³ mol⁻¹.
- The luminous efficacy K_{cd} of the monochromatic radiation of frequency 540·10¹² Hz is exactly 683 lm·W⁻¹.

Now, the material artifacts described above will cease to have an exact value and will have an associated uncertainty as indicated in table 6.1, whereas the numerical values of these seven constants of the definition will have no uncertainty. Additionally, the new ligations between units will be:

- The Second is not related to any other unit.
- The Metre is related to the Second.
- The Kilogram is related to the Second and the Metre.
- The Ampere is related to the Second.
- The Kelvin is related to the Second, the Metre, and the Kilogram.
- The Mole is not related to any other unit.
- The Candela is related to the Second, the Metre, and the Kilogram.

To achieve this task is mandatory to know with enough accuracy these universal constants of nature [166]. And in the case of the Boltzmann constant determination, to which this thesis contributes, it means a relative standard uncertainty in the order of 1 part in 10⁶ to ensure that the best estimation of the temperature of the triple point of water remains 273.16 K after the revision of the SI units [167].

The work of this thesis provides an update of the determination of molar gas constant R previously reported by our group [168] through the extrapolation to zero pressure of speed of sound measurements in argon at the temperature of the triple point of water, $T_{\text{TPW}} = 273.16$ K, using a new gold-coated stainless steel quasi-spherical resonator. Then, the Boltzmann constant is obtained by the direct relation:

$$k_{\text{B}} = \frac{R}{N_{\text{A}}} \quad (6.1)$$

where the reference value of the Avogadro constant has a relative standard uncertainty 100 times lower than the best molar gas constant realizations [169]. Apart from the technique employed in this thesis, the acoustic gas thermometry (AGT), the other state of art methods for the Boltzmann constant determination are the dielectric-constant gas thermometry (DCGT), the Johnson noise thermometry (JNT), and the doppler broadening thermometry (DBT) [170]:

- DCGT: the technique is based on the measurement of the relative capacitance change of a cylindrical capacitor filled with the gas with respect to another in vacuum ($\varepsilon - \varepsilon_0$) at different pressures p and at the T_{TPW} . The data is fitted to a virial expansion from the first (linear) term A_1 describes the ideal gas behavior as:

$$A_1 = \left(\frac{A_\varepsilon}{RT_{TPW}} + \frac{\kappa_{eff}}{3} \right)^{-1} \quad (6.2)$$

where A_ε is the molar polarizability and κ_{eff} is the effective compressibility of the capacitor and calculated from the elastic properties of the material from which it is made. Then k_B is deduced from the ratio A_ε/R as:

$$k_B = \frac{\alpha_0}{3\varepsilon_0} \bigg/ \frac{A_\varepsilon}{R} \quad (6.3)$$

with ε_0 the electrical constant of vacuum and $\alpha_0 = 2.28151331 \cdot 10^{-41} \text{ C} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1}$ calculated *ab initio* with a relative uncertainty of 0.1 parts in 10^6 .

- JNT: the method is completely electronic and based on the fluctuating voltage (or current) noise that appears in an electrical conductor (the sensor is a resistance) due to the thermal motion of the electrons and described by the Nyquist's law at frequencies below 10 MHz:

$$\langle V_T^2 \rangle = 4k_B T_{TPW} R_{el} \Delta f \quad (6.4)$$

where V_T is the RMS voltage of Johnson noise, R_{el} is the resistance of the resistor, and Δf is the bandwidth. The noise voltage is as small as $\sim 1.2 \text{ nV} \cdot \sqrt{\text{Hz}^{-1}}$ and random, which difficult the practical determination of k_B with enough accuracy. To overcome these problems is required a *quantum accurate voltage noise source* QVNS which is held at temperatures $\sim 4 \text{ K}$ and it is used to calibrate the gain and frequency response of the Johnson noise setup, match the noise powers from the two noise sources to eliminate non-linearity effects, to match the sources impedances of the two noise sources, and to reduce the sensitivity to forms of electromagnetic interference. In addition, both the sensors and the QVNS are plugged to a switching correlator, which eliminates uncorrelated noise from leads and amplifiers, frequent switching between the measured noise source and a reference noise source eliminates the effects of drifts in the gain and

frequency response of the thermometer, and the switching has an implicit four-wire definition of the sensing resistance. Overall, this assembling enables the measurements of k_B/h_P ratio and determination of k_B thanks to h_P has much lower uncertainty.

- DBT: the implementation is based on the Doppler broadened profile exhibited in the molecular absorption line of a gas related to the Maxwell-Boltzmann velocity distribution of the gas particles. Then k_B is obtained from the e-fold half-Doppler width $\Delta\nu_D$ as:

$$k_B = \frac{mc^2}{2T_{TPW}} \left(\frac{\Delta\nu_D}{\nu_0} \right)^2 \quad (6.5)$$

where ν_0 is the central frequency of the line, c is the speed of light of the laser spectroscopy used, and m is the molecular mass. To extract the Doppler component of the absorption line width, the line shape is fitted to a physical model which selection is crucial. For the case of a single roto-vibrational molecular line at low pressures, the Doppler broadening is a Gaussian profile. But molecular collisions induce an overall line shape following a Voigt profile, convolution of the Gaussian with a Lorentzian profile. Taken into account speed-dependent and Lamb-Dicke-Mössbauer narrowing effects, the assumption of hard or soft molecular collisions leads to different Voigt profiles.

Regarding the acoustic measurements of this work, and as stated in our previous report [168], the greatest contribution to the relative standard uncertainty of 16 parts in 10^6 in the Boltzmann constant k_B arose from the microwave cavity radius determination. To overcome this limitation, a new acoustic resonance cavity was acquired based on a stainless steel triaxial ellipsoid coated in gold, instead of the misaligned bare stainless steel sphere used before. Also, some new contributions to the resonance frequency corrections in our acoustic model have been considered, following the data reduction and fitting process of [36], [171].

6.2. GAS SAMPLE OF ARGON

The gas sample handling system consists of an Air Liquid Alphagaz argon sample of molar purity $x_{Ar} = 0.999999$ that flows through two oxygen and moisture Agilent Gas Clean Filter designed for gas chromatography, plus an Agilent Big Universal Trap specific for argon purification, before entering the resonance cavity. This system is like the one used at our previous work concerning the Boltzmann constant [168], the only difference is the inclusion of a bigger capacity universal trap. Thus, the uncertainty due to the impurities that changes the

mean molar mass of the sample is equal to our past experiment. The supplier states for an argon research grade gas source the following bounds in purity of molar fraction x using their filters: $x(\text{O}_2) \leq 5 \cdot 10^{-8}$, $x(\text{H}_2\text{O}) \leq 2 \cdot 10^{-7}$, $x(\text{N}_2) \leq 1 \cdot 10^{-7}$, $x(\text{CO}_2) \leq 1 \cdot 10^{-7}$, $x(\text{CO}) \leq 1 \cdot 10^{-7}$, $x(\text{C}_m\text{H}_n) \leq 1 \cdot 10^{-7}$, $x(\text{H}_2) \leq 2 \cdot 10^{-7}$. And based on this, the amount of non-noble gases and moisture of our gas should be not significant after passing through all the filters. Moreover, we have not observed any effect of progressive contamination as assessed by repeatability of five tests, despite the non-flow condition of our setup. But as noble gases cannot be filtered out with this configuration and in the absence of a chemical analysis, we have taken an upper bound of the effect of impurities based on the thorough studies of the chemical composition of argon performed by other authors with the same gas supplier [36], [171]. In the worst-case scenario there might be amount fractions $x = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ of helium and $x = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ of neon, with negligible krypton and xenon, which may result in a change of the mean molar mass of argon M_{Ar} of 2.80 parts in 10^6 . Under the assumption that the probability of having impurities is the same in all the range (0 to 2.8) parts in 10^6 , this rectangular probability distribution yields a relative standard uncertainty due to impurities of 0.8 parts in 10^6 on R .

Additionally, determination of the isotopic ratios of the three stable isotopes of argon in our sample has not been possible. However, considering that argon is made by an air liquefaction process a representative value $M_{\text{Ar}} = 0.039947798 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ has been assumed from standard isotope abundances ^{40}Ar , ^{38}Ar , and ^{36}Ar in atmospheric air from the most recent determination [172] and atomic weights M_{40} , M_{38} , and M_{36} from recommended CODATA 2014 values [169]. To calculate the isotopic uncertainty in our value of the molar mass, two contributions have been considered: one from the uncertainties of the isotopic ratios [172] and another from the variability of these ratios based on the studies reported in the literature. On one hand, the uncertainty due to the isotopic ratio estimation of argon is given by:

$$u^2(M_{\text{Ar}}) = \frac{1}{\left(1 + \frac{^{36}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}} + \frac{^{38}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}}\right)^4} \times \left[\left(M_{40} - M_{38} - M_{36} \frac{^{36}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}} + M_{36} \frac{^{36}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}} \right)^2 u^2\left(\frac{^{38}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}}\right) + \left(M_{40} - M_{36} - M_{36} \frac{^{38}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}} + M_{38} \frac{^{38}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}} \right)^2 u^2\left(\frac{^{36}\text{Ar}}{^{40}\text{Ar}}\right) \right] \quad (6.6)$$

with a relative standard uncertainty of 0.35 parts in 10^6 . On the other hand, our uncertainty assessment from the variability of argon isotopic composition relies on the difference between our mean molar mass estimation and that determined by representative acoustic gas thermometry works in argon [36], [171], [173], [174] where the latest comparisons of isotopic measurements by the Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) and Korean

Research Institute of Standards and Science (KRISS) have been taken into account to update this value [169], [175], [176]. After some calculus, we conclude an upper limit of 2 parts in 10^6 obtained from these differences gives a reliable value of the variability of isotopic composition through typical research grade bottles. Applying a rectangular probability distribution to this result a combining it with the 0.35 parts in 10^6 uncertainty from the isotopic ratio estimation, a relative standard uncertainty of 1.2 parts in 10^6 is obtained. Overall, the quadrature addition of the uncertainties from impurities and isotopic composition yields a contribution of 1.5 parts in 10^6 to the standard uncertainty of R from our estimation of the argon molar mass.

6.3. ACOUSTIC DETERMINATION

The final acoustic dataset for the re-determination of R consists of a total of 8 repetitions taken through the isotherm at T_{TPW} for 11 pressures values from $p = (600 \text{ to } 60) \text{ kPa}$ for each of the first five radial symmetric acoustic (0,2), (0,3), (0,4), (0,5), and (0,6) modes. These 352 acoustic measurements were performed simultaneously with the internal cavity radius measurements by the microwave resonance procedure described in section 2.5 with the new designed gold plated quasi-spherical cavity depicted in section 2.2. Although a larger cavity would additionally improve the radius characterization, the current thermostated setup limits the resonator dimension to a sphere of quarter of litre.

Apart from that, the experimental acoustics set up is the same used for all the speed of sound measures of this thesis, but the analysis of the acoustic data to obtain a value for R presents some peculiarities, based on the acoustic perturbative model of [17], [38] and the data processing described in [36], [171]. The working equation is the ideal equation for a perfectly spherical zero wall admittance cavity:

$$w(p, T_{TPW}) = \frac{2\pi a_{eq}(p, T_{TPW})}{v_{(0,n)}} (f_{(0,n)} - \Delta f) \quad (6.7)$$

where w is the speed of sound, $v_{(0,n)}$ is the zero of the first derivative of the spherical Bessel function of order 0 with twelve digits of precision [177], and Δf are necessary frequency corrections due to the following phenomena.

First, the thermal boundary layer correction has been applied with the three terms due to the matching of the gas and wall temperature (much larger than the other corrections), the imperfect thermal accommodation at the wall (temperature jump effect), and the penetration of the thermal wave in the shell:

$$\frac{\Delta f_{th}}{f} = -\left(\frac{\gamma-1}{2a_{eq}}\right)\delta_{th} + \frac{\gamma-1}{a_{eq}}l_{th} + \frac{\gamma-1}{2a}\delta_{th,w}\frac{\kappa}{\kappa_w} \quad (6.8)$$

$$\frac{g_{th}}{f} = \frac{\gamma-1}{2a_{eq}}\delta_{th} + \frac{\gamma-1}{2a_{eq}}\delta_{th,w}\frac{\kappa}{\kappa_w} - \frac{1}{2}(\gamma-1)(2\gamma-1)\left(\frac{\delta_{th}}{a_{eq}}\right)^2 \quad (6.9)$$

with:

$$\delta_{th} = \left(\frac{\kappa}{\pi\rho C_p f}\right)^{1/2} \quad (6.10)$$

$$\delta_{th,w} = \left(\frac{\kappa_w}{\pi\rho_w C_{p,w} f}\right)^{1/2} \quad (6.11)$$

$$l_{th} = \frac{\kappa}{p}\left(\frac{\pi MT}{2R}\right)^{1/2} \frac{2-h}{h} \frac{1}{C_v M / R + 1/2} \quad (6.12)$$

where γ is the adiabatic coefficient, κ and κ_w are the thermal conductivity of the gas and the cavity wall, respectively; M is the mean molar mass, R is the gas constant, C_v is the molar isochoric heat capacity, C_p and $C_{p,w}$ are the molar isobaric heat capacities of the gas and the shell wall, respectively, ρ and ρ_w are the densities of the gas and the wall, respectively, and h is the thermal accommodation coefficient. Thermodynamic and transport properties of argon have been taken from the polynomial fits stated in the supplements of [178] because they are the most accurate *ab initio* calculations as declared in [179]. Thermodynamic and transport properties of stainless steel grade 316L have been taken from references [180] and [181]. Second order correction in g_{th} is applied (last term in second equation of (6.9)) to avoid the possibility of non-physical negative excess half-widths at very low pressures. The effect of the gold-coated wall layer has been neglected in the corrective term of thermal wave penetration into the shell due to the fact that $\delta_{th,w}$, estimated with the gold properties of [182], is between 4 to 6 times larger than the specified layer thickness given by the manufacturer of our new cavity. The best procedure to estimate the thermal accommodation coefficient is to perform a preliminary fit with $h = 1$ to squared speed of sound expression:

$$\frac{w}{A_0} = 1 + A_1' p + A_2' p^2 + \frac{A_{-1}}{p} \quad (6.13)$$

and, assuming that the temperature jump varies as p^{-1} and is independent of the acoustic mode, h can be deduced from:

$$h = \frac{\lambda \sqrt{\frac{\pi m T_{TPW}}{2k_B}} A_0 (\gamma - 1)}{\lambda \sqrt{\frac{\pi m T_{TPW}}{2k_B}} A_0 (\gamma - 1) + A_{-1} a_{eq}} \quad (6.14)$$

Unfortunately, in our case this method was not successful because we obtained a large discrepancy between each acoustic mode result and also an average value which are far from the normally values of ~ 0.8 . Thus, coefficient h has been finally obtained from the literature, under the assumption that the determination of h depends upon the gas but do not depend upon the metal [183]. The value reported for gold coated 304 SS without treatment and argon is $h = 0.92$ [90]. We considered the effect of replacing this value with $h = 0.85$ [90], which is given for gold coated 304 SS with plasma treatment, in the overall uncertainty of the R measurement and obtained a difference in R of less than 0.7 parts in 10^6 . Therefore, it had little impact and the assumption of using the former value is acceptable.

Then, correction due to the coupling of fluid and shell motion was applied comparing the model from elastic theory for an isotropic spherical shell [91] without the radiation term because our shell is surrounded by vacuum, versus the fitting procedure proposed by Pitre et al [184]. In this case takes an expression with the same functional form as [91] but with the lower radial symmetric mechanical resonance of the shell (breathing mode), f_{br} , being an adjustable parameter. This parameter is obtained by minimizing the standard deviation between coefficients A''_1 for each mode resulting from the regression of the square from the velocity of sound to the expression:

$$\frac{w^2}{A_0} = 1 + A_1' p + A_2' p^2 \quad (6.15)$$

after correcting the frequency by the shell effect estimated as:

$$\frac{\Delta f_{sh}}{f} = \frac{kp}{1 - \left(\frac{f_{(0,n)}}{f_{br}} \right)^2} \quad (6.16)$$

$$k = \frac{5a_{eq}}{6t\rho_w w_w^2} \quad (6.17)$$

where t is the wall thickness and w_w is the longitudinal speed of sound in the wall material [89] (note that equation (6.17) is only valid for an ideal gas with specific heat ratio of 5/3, like argon). We obtained a value of $f_{br} \approx 20500$ Hz, which lies between the (0,6) and (0,7) mode for our quasi-sphere, and this is what was expected because neither (0,6) nor (0,7) modes were

clearly visible in our setup during the measurement process. Finally, we choose the shell motion model of Pitre et al [184] because is the one that gives the best agreement in our case, in the sense that it yields less dispersion between modes.

Additionally, corrections from the geometrical imperfection of the shell surface have been considered: ducts, microphones and the quasi-spherical shape. The gas inlet duct is composed of two tubes in series, the first of radius $r_1 = 5 \cdot 10^{-4}$ m and length $L_1 = 3.8 \cdot 10^{-2}$ m drilled in the boss of the cavity and the second of radius $r_2 = 7 \cdot 10^{-4}$ m and length $L_2 = 2$ m connected to the gas manifold system and closed at the end by a valve. The model selected in this case to estimate the shift in frequency Δf_0 and contribution to half-width g_0 of the resonance due to the duct is the improved electrical impedance equivalent “T circuits”, described in [75], [185]:

$$\frac{\Delta f_0 + ig_0}{f} = \frac{i\rho w}{4\pi a_{eq}^2 v_{(0,n)} Z_{in}} \quad (6.18)$$

where the inlet acoustic impedance of the inlet gas duct Z_{in} depends on the properties of the gas inside the tube, the dimensions of the j^{th} duct of cross-sectional area $A_j = \pi r_j^2$ and the terminal impedance of the closed-end duct $Z_t \rightarrow \infty$:

$$Z_{in} = Z_{a1} + \frac{(Z_{a1} + Z_2) Z_{b1}}{(Z_{a1} + Z_2 + Z_{b1})} \quad (6.19)$$

$$Z_2 = Z_{a2} + \frac{(Z_{a2} + Z_t) Z_{b2}}{(Z_{a2} + Z_{b2} + Z_t)} \quad (6.20)$$

$$Z_{aj} = Z_{0j} \tanh\left(\frac{\Gamma_j L_j}{2}\right) \quad (6.21)$$

$$Z_{bj} = \frac{Z_{0j}}{\sinh(\Gamma_j L_j)} \quad (6.22)$$

$$Z_{0j} = \frac{\rho w / A_j}{\sqrt{(1 + (\gamma - 1) F_{thj})(1 - F_{vj})}} \quad (6.23)$$

$$\Gamma_j = i \left(\frac{2\pi f}{w} \right) \sqrt{\frac{1 + (\gamma - 1) F_{thj}}{1 - F_{vj}}} \quad (6.24)$$

$$F_{thj} = \frac{2J_1(K_{th} r_j)}{K_{th} r_j J_0(K_{th} r_j)} \quad (6.25)$$

$$F_{vj} = \frac{2J_1(K_v r_j)}{K_v r_j J_0(K_v r_j)} \quad (6.26)$$

$$K_{th} = \frac{1-i}{\delta_{th}} \quad (6.27)$$

$$K_{vj} = \frac{1-i}{\delta_v} \quad (6.28)$$

$$\delta_{th} = \left(\frac{\kappa}{\pi \rho f C_p} \right)^{1/2} \quad (6.29)$$

$$\delta_v = \left(\frac{\eta}{\pi \rho f} \right)^{1/2} \quad (6.30)$$

where κ and η are the thermal conductivity and shear viscosity of the gas, respectively, and J_n are the (cylindrical) Bessel functions of first kind of order n .

The microphone correction is due to the presence of the two acoustic transducers. Only the simple frequency-corrective model given in [38] is applied, without considering contributions to half-widths:

$$\frac{\Delta f_{tr}}{f} = \frac{\rho w^2 X_m r_{tr}^2}{2a_{eq}^3} \quad (6.31)$$

$$X_m = \frac{V_h \kappa_T}{\gamma_{eff} \pi r_{tr}^2} \quad (6.32)$$

where $r_{tr} = 1.5$ mm is the transducer radius and $X_m / \text{m/Pa}$ is the compliance per unit area of the transducer, estimated by the volume of the holes drilled in the backplate of the transducer to increase its sensitivity, V_h , and the isothermal compressibility κ_T and the effective adiabatic coefficient $\gamma_{eff} = 1$ of gas trapped between the diaphragm and the backplate.

The shape correction is a second order correction due to the triaxially ellipsoidal shape of the cavity and is applied to the acoustic eigenvalues adding the magnitude [186]:

$$\frac{\Delta \nu_{ell}}{\nu_{(0,n)}} = \frac{1}{2} \frac{8}{135} (\varepsilon_1^2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_2^2) \nu_{(0,n)}^2 \quad (6.33)$$

where ε_1 and ε_2 are the geometrical parameters (eccentricities) determined by microwave measurements as described in section 2.5.

Finally, the corrected acoustic resonance frequencies are referenced exactly to $T_{TPW} = 273.16$ K by:

$$f_{(0,n)}(p, T_{TPW}) = f_{(0,n)}(p, T_{\text{exp}}) \left(\frac{T_{TPW}}{T_{\text{exp}}} \right)^{1/2} \left(\frac{1 + \frac{\beta(T_{TPW})}{RT_{TPW}} p}{1 + \frac{\beta(T_{\text{exp}})}{RT_{\text{exp}}} p} \right)^{1/2} \quad (6.34)$$

where $\beta(T)$ is the theoretical second acoustic virial coefficient, and they are converted to the square of the speed of sound by using equation (6.7).

6.4. RESULT AND UNCERTAINTY OF R . COMPARISON WITH OTHER DETERMINATIONS

For this work, only the 2 MPa pressure gauge has been employed, with a standard calibration uncertainty of $u(p) = 3.75 \cdot 10^{-5} (p/\text{Pa}) + 100 \text{ Pa}$, that contributes with 0.14 parts in 10^6 to $u_r(R)$ when extrapolating at zero pressure the speed of sound. The repeatability during the experiment is better than this value but we have assigned the same amount, therefore, the pressure measurement gives a contribution to $u_r(R) = 0.2$ parts in 10^6 . Moreover, the thermostatic resistance which used as reference for the ac bridge has been changed for that of 25Ω , with the same nominal value as the SPRTs. A maximum difference of 0.5 mK has been observed between north and south probes, added in quadrature to standard uncertainty in temperature due to calibration of 0.1 mK (a drift of 0.1 mK has been observed after the calibration of the SPRTs, in agreement with the histogram of these probes) and the stability of temperature through all repetitions, which amounts to a maximum of 0.6 mK. Overall, temperature measurement estimates $u_r(R) = 0.9$ parts in 10^6 .

As detailed in section 2.5., the scatter of the zero pressure radius values for the different modes is used to estimate one of the contributions of the radius uncertainty to the molar gas constant R : the experimental standard deviation of the mean of the zero pressure radius of $8.65 \cdot 10^{-8} \text{ m}$, which means a relative standard uncertainty of 2.1 parts in 10^6 to radius and amounts to 4.3 parts in 10^6 to R . There is a second term in the uncertainty of the radius which arises from the difference between the theoretical and experimental half-widths, the excess half-width, which amounts up to 1.3 parts in 10^6 , and it is included in the uncertainty budget estimating a relative standard uncertainty of 2.7 parts in 10^6 to R . And a third contribution due to the quadratic fit of the equivalent radius, which is deduced following the Monte Carlo method to estimate the uncertainty of the regression coefficients and resulting in 0.2 parts in 10^6 to R .

Finally, the speed of sound squared versus pressure is fitted to the final virial expression:

$$w(p, T_{TPW})^2 = A_0 + A_1 p + A_2 p^2 + A_3 p^3 \quad (6.35)$$

where $A_3 = 1.45 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-3}$ is a fixed parameter taken as the most accurate value in argon [38]. Table 6.2 shows the fitting parameters of equation (6.35) and their corresponding uncertainties which were estimated by means of a Monte Carlo approach using 10^5 iterations and normal probability density functions for the input variables p and $w(p, T_{\text{TPW}})^2$.

Table 6.2. Parameters of the adjustment of the speed of sound to virial type equation (6.35) and their corresponding uncertainties. Average value and standard deviation of the mean of the parameter A_0 .

Mode	$A_0 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$	$A_1 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \text{Pa}^{-1}$	$A_2 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \text{Pa}^{-2}$
(0,3)	94756.13 ± 0.17	$2.262 \cdot 10^{-4} \pm 1.6 \cdot 10^{-6}$	$5.37 \cdot 10^{-11} \pm 2.5 \cdot 10^{-12}$
(0,4)	94756.03 ± 0.17	$2.248 \cdot 10^{-4} \pm 1.6 \cdot 10^{-6}$	$5.26 \cdot 10^{-11} \pm 2.5 \cdot 10^{-12}$
(0,5)	94755.69 ± 0.17	$2.169 \cdot 10^{-4} \pm 1.6 \cdot 10^{-6}$	$5.64 \cdot 10^{-11} \pm 2.5 \cdot 10^{-12}$
\bar{A}_0	$94755.95 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$	$\sigma(\bar{A}_0)$	$0.13 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$

The (0,2) acoustic mode has been neglected from the final fitting because the molar gas constant value computed from it is not in agreement with the values obtained from (0,3), (0,4) and (0,5) modes. The parameter A_0 for mode (0,2) was $94757.29 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ which is 14 parts in 10^6 higher than the average from the other modes and outside our stated uncertainty for R . We suppose that high excess halfwidth and large dispersion of (0,2) mode arise from the slot around the equatorial flange terminated by a volume partially occupied by the Kalrez o-ring seal, that might act as a Helmholtz resonator perturbing the resonance frequency of this mode more than that of the other modes. Additionally, the motivations to exclude modes (0,6) and higher from the calculations is because of the closeness to the shell breathing mode. Therefore, we obtained an average value of $\bar{A}_0 = 94755.95 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ (using (0,3), (0,4) and (0,5) modes) with an experimental standard deviation of the mean, $\sigma(\bar{A}_0) = 0.13 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ and this value gives a contribution due to the dispersion of the acoustic modes to $u_t(R)$ of 1.4 parts in 10^6 . Figure 6.1 shows the normalized residuals for (0,3), (0,4), and (0,5) modes with average root mean square of 0.5 parts in 10^6 and within the uncertainty of the parameter \bar{A}_0 of 1.8 parts in 10^6 .

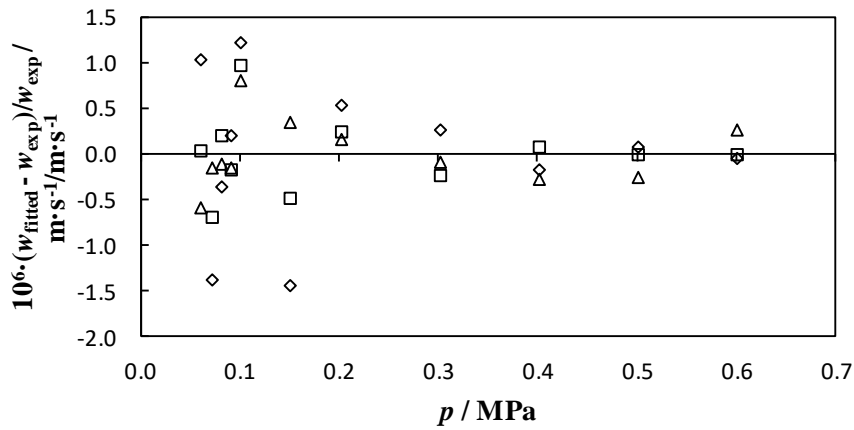


Figure 6.1. Normalized residuals of data fitting to equation (6.35) for the acoustic modes: \triangle (0,3), \diamond (0,4), and \square (0,5), at T_{TPW} as function of pressure.

Furthermore, figure 6.2 shows the relative acoustic excess half-widths, i.e. measured half-width g minus the sum of acoustic model estimations from the thermal boundary layer g_{th} , duct correction, g_0 and classical viscothermal dissipation in the bulk of the fluid, g_{cl} defined as:

$$g_{cl} = f^3 \frac{\pi^2}{w^2} \left[\frac{4}{3} \delta_v^2 + (\gamma - 1) \delta_{th}^2 \right] \quad (6.36)$$

As an estimation of the limits of our acoustic model, we considered the zero-pressure limit obtained by fitting the relative excess half-widths, $\Delta g/f$, with a quadratic function of the pressure, i.e. the same function which is used to interpolate the squared speed of sound. The intercept of these fits was -0.1 parts in 10^6 for mode (0,3), 1.2 parts in 10^6 for mode (0,4), and 4.3 parts in 10^6 for mode (0,5) and their contribution to the uncertainty of R as $2 \cdot \Delta g/f$ amounts to 3.7 parts in 10^6 .

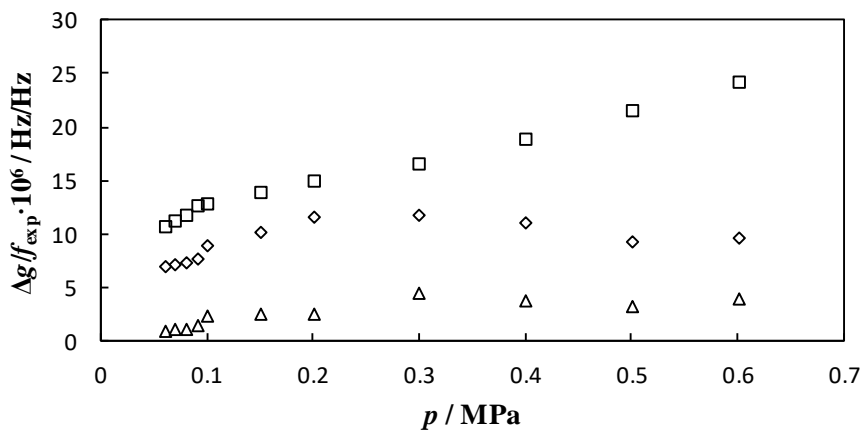


Figure 6.2. Relative excess half-widths $\Delta g/f$ for the acoustic modes: \triangle (0,3), \diamond (0,4), and \square (0,5), at T_{TPW} as function of pressure.

From the average value of A_0 and using:

$$R = \frac{M_{\text{Ar}} A_0}{\gamma^{\text{pg}} T_{\text{TPW}}} \quad (6.37)$$

where $\gamma^{\text{pg}} = 5/3$, $T_{\text{TPW}} = 273.16$ K and the argon molar mass $M_{\text{Ar}} = 39.947798$ g·mol⁻¹ estimated as indicated above, the molar gas constant determined from this work is $R = (8.314449 \pm 0.000056)$ J·K⁻¹·mol⁻¹. Taking the reference value of the Avogadro constant as $N_{\text{A}} = (6.022140857 \pm 0.000000074) \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ from CODATA 2014 [169], the derived value of the Boltzmann constant $k_{\text{B}} = R/N_{\text{A}}$ from this work is $k_{\text{B}} = (1.380647 \pm 0.000009) 10^{-23}$ J·K⁻¹. Table 6.3 shows the summary of the uncertainties stated in this thesis, these uncertainty contributions are related to R as relative standard uncertainties obtaining a total amount of 6.7 parts in 10^6 . As can be seen, the main contributions to this uncertainty are due to the radius determination using microwave measurements which amounts to 4.7 parts in 10^6 and the acoustic measurements which amounts up to 4.4 parts in 10^6 , where the main contribution of 3.7 parts in 10^6 is due to the relative excess half-widths associated with the limit of our acoustic model. The uncertainty contribution of the molar mass of argon to R is 1.5 parts in 10^6 , and the contributions due to the temperature and pressure measurements amounts to 0.9 parts in 10^6 and 0.2 parts in 10^6 , respectively.

Table 6.3. Uncertainty budget for the determination of the molar gas constant R . All the contributions are estimated as relative standard uncertainties.

Source	Magnitude	Contribution to R , $10^6 \cdot u_r(R)$ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)/($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)	Total $10^6 \cdot u_r(R)$
<i>State-point uncertainties</i>			
Temperature	Calibration	0.4	0.9
	Drift	0.2	
	Stability	0.6	
	Gradient across resonator	0.5	
Pressure	Calibration	0.14	0.2
	Repeatability	0.14	
Molar mass	Isotopic composition	1.2	1.5
	Impurities	0.8	
<i>Cavity radius</i>			
Microwave radius	Statistical from the intercept of a_{eq} versus pressure	0.2	4.7
	Dispersion of modes at $p = 0$ Pa, $\sigma(\overline{a_{eq}})$	4.3	
	Relative excess halfwidth	2.0	
	<i>Fitting and corrections to acoustic frequency</i>		
Acoustic frequency	Frequency fitting for A_0 determination	1.8	4.4
	Dispersion of modes, $\sigma(\overline{A_0})$	1.4	
	Relative excess halfwidth	3.7	
	Thermal accommodation coefficient	0.7	
Sum of all contributions to R			6.7

Table 6.4 and figure 6.3 depict the deviations between the R measurement of this thesis and the data considered as relevant to the 2014 and 2017 CODATA adjustment [104], [169]. Although our uncertainty is greater than the most recent determinations of R , the value reported in this paper lies -1.4 parts in 10^6 below the recommended value of 2014 CODATA, although still within the range consistent with it. Our value was considered as input data of the 2017 CODATA adjustment but omitted in the final average because of due to its high uncertainty the self-sensitivity coefficient obtained, which is a measure of the influence of the datum on the adjustment, was 0.30 % and less than the lower limit of 1 %.

Table 6.4. Determinations of k_B considered as input data in 2014 and 2017 CODATA adjustment sorted by their relative uncertainty.

	$k_B / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	$10^{-6} \cdot u_r(k_B) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	Method	Reference
NPL79	1.38065600	8.4	Argon AGT: cylindrical steel interferometer (internal radius: 0.015 m)	[187]
INRiM10	1.38064000	7.5	Helium AGT: misaligned spherical steel resonator (2 L)	[79]
UVa/CEM17	1.38064670	6.7	Argon AGT: triaxial ellipsoid gold-plated steel resonator (0.25 L)	[188]
NIST17	1.38064300	5.0	200 Ω resistor JNT	[189]
PTB15	1.38065090	4.0	Helium DCGT	[190]
NIM/NIST15	1.38065160	3.9	200 Ω resistor JNT	[191]
NIM13	1.38064760	3.7	Argon AGT: cylindrical steel resonator (length: 0.08 m; internal radius: 0.04 m)	[174]
NPL10	1.38064980	3.2	Argon AGT: triaxial ellipsoid copper resonator (0.5 L)	[36]
LNE9	1.38064970	2.7	Argon AGT: triaxial ellipsoid copper resonator (0.5 L)	[35]
NIM/NIST17	1.38064970	2.7	100 Ω resistor JNT	[192]
NIM17	1.38064840	2.0	Argon AGT: cylindrical steel and copper resonators (length: 0.08 m; internal radius: 0.04 m)	[45]
PTB17	1.38064820	1.9	Helium DCGT	[193]
NIST88	1.38065020	1.8	Argon AGT: spherical steel resonator (3 L)	[38]
LNE11	1.38064770	1.4	Argon AGT: triaxial ellipsoid copper resonator (0.5 L)	[171]
INRiM15	1.38065090	1.1	Helium AGT: misaligned spherical copper resonator (3 L)	[37]
LNE15	1.38064870	1.0	Helium AGT: triaxial copper ellipsoid resonator (0.5 L)	[194]
NPL13	1.38064753	0.9	Argon AGT: triaxial ellipsoid copper resonator (1 L)	[173], [175]
NPL17	1.38064862	0.7	Argon AGT: triaxial ellipsoid copper resonator (1 L)	[195]
LNE17	1.38064880	0.6	Helium AGT: triaxial ellipsoid copper resonator (3 L)	[196]

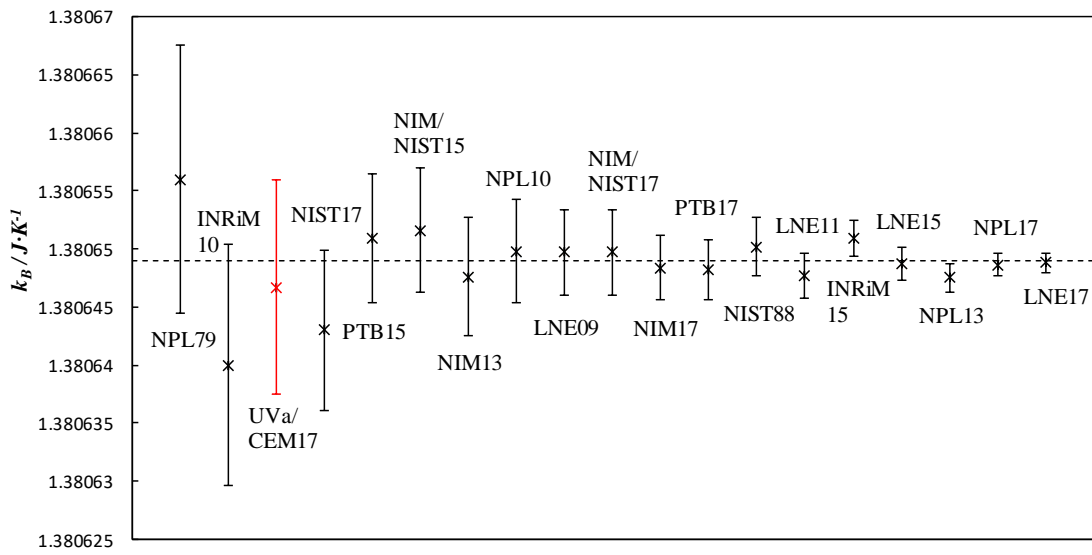


Figure 6.3. Comparison of the determination of k_B from this thesis with the values considered as input data in 2014 and 2017 CODATA adjustment sorted by their relative uncertainty. The number to the right of each name indicates the year of publication of each work: NPL79 [187], INRiM10 [79], UVa/CEM17 [188], NIST17 [189], PTB15 [190], NIM/NIST15 [191], NIM13 [174], NPL10 [36], LNE9 [35], NIM/NIST17 [192], NIM17 [45], PTB17 [193], NIST88 [38], LNE11 [171], INRiM15 [37], LNE15 [194], NPL13 [173]- [175], NPL17 [195], and LNE17 [196]. The dashed line depicts the CODATA 2017 value of k_B for the revision of the SI.

CHAPTER 7

Conclusions

7.1. Conclusions.....	206
-----------------------	-----

7.1. CONCLUSIONS

The scientific contribution of the experimental results obtained in this thesis related with the knowledge of the thermophysical properties of binary and multicomponent natural gas-like mixtures in the speed of sound domain and the assessment of the performance of the reference equations of state for these systems is summarized in the following section.

Thermodynamic characterization of binary (CH₄ + He) mixtures

- New speed of sound data through two binary (0.95 CH₄ + 0.05 He) and (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixtures was measured in the pressure range from (0.5 to 20) MPa at temperatures (273.16, 300, 325, 350 and 375) K with overall relative expanded ($k = 2$) uncertainty of 230 parts in 10⁶.
- The new measures were fitted to the acoustic virial equation and the adiabatic coefficient γ^{pg} ($U_r(\gamma^{pg}) = 0.02$ %), isochoric perfect-gas heat capacity C_v^{pg} ($U_r(C_v^{pg}) = 0.08$ %), isobaric heat capacity C_p^{pg} ($U_r(C_p^{pg}) = 0.1$ %), second acoustic virial coefficient β_a ($U_r(\beta_a) = (0.6 - 8)$ %) and third acoustic virial coefficient γ_a ($U_r(\gamma_a) = (1.5 - 6)$ %) were obtained from the regression parameters.
- The speed of sound results were compared to reference models for natural gas-like mixtures: AGA8-DC 92 and GERG-2008 EoS. The relative deviations from model to experimental data are outside experimental uncertainty in most of the conditions but agree well with model uncertainty: $U_r(\text{AGA EoS}) = 0.2$ % and $U_r(\text{GERG EoS}) = 0.5$ %. AGA8-DC92 EoS performs better than GERG-2008 EoS estimating speed of sound according to the data for the (CH₄ + He) mixtures of this work. The absolute average relative deviation AAD ranges from (0.25 to 0.45) % for GERG EoS and from (0.09 to 0.14) % for AGA EoS in (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture and from (0.48 to 0.83) % for GERG EoS and from (0.12 to 0.22) % for AGA EoS in (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture. Thus, as the molar content of helium is increased worse agreement is met by the models.
- The isochoric perfect-gas heat capacity C_v^{pg} and the isobaric perfect-gas heat capacity C_p^{pg} derived from speed of sound data present relative deviations greater than 0.2 %, outside the 0.1 % uncertainty of AGA and GERG models and the experimental one for both (CH₄ + He) mixtures, apart from the results at $T = 273.16$ K which do agree with uncertainties.
- The second acoustic virial coefficient β_a differs from models more than 4 % for (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture and more than 9 % for (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture, with lower values than the EoS estimations at all the isotherms.

- The third acoustic virial coefficient γ_a does not seem to have any specific pattern regarding the relative deviations of data from model predictions, with disagreements between -30 % up to +20 %.
- Moreover, the second density virial coefficient $B(T)$ together with the second density interaction virial coefficient $B_{12}(T)$ were obtained from the speed of sound data with their corresponding uncertainty. Although, the derived $B(T)$ results agree within the uncertainty with the literature and RefProp 9.1 values, our data is not accurate enough to correctly estimate the interaction coefficients $B_{12}(T)$ for these mixtures at these conditions.

Thermodynamic characterization of binary (CH₄ + H₂) mixtures

- New high-accurate speed of sound data for three binary (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), and (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) mixtures was measured at $T = (273.16, 300, 325, 350, \text{ and } 375)$ K in the pressure range $p = (0.5 \text{ up to } 20)$ MPa, with overall relative expanded uncertainty of 220 parts in 10⁶.
- The data were fitted to the acoustic virial equation and the perfect-gas properties and acoustic virial coefficients were obtained for each temperature: the adiabatic coefficient γ^{pg} with $U_r(\gamma^{\text{pg}}) = 0.02$ %, the isochoric perfect-gas heat capacity C_v^{pg} with $U_r(C_v^{\text{pg}}) = 0.08$ %, the isobaric perfect-gas heat capacity C_p^{pg} with $U_r(C_p^{\text{pg}}) = 0.08$ %, the second acoustic virial coefficient β_a with $U_r(\beta_a) = (1 \text{ to } 8)$ %, and the third acoustic virial coefficient γ_a , $U_r(\gamma_a) = (2 \text{ to } 17)$ %.
- The measures were compared with the corresponding speed of sound from the reference models for natural gas-like mixtures: AGA8-DC92 EoS and GERG-2008 EoS. The relative deviations are within experimental uncertainty only for $T / \text{K} < 325$ and $p / \text{MPa} < 8$ for the (5 and 10) % hydrogen content mixtures, but agree well within the model uncertainty $U_r(\text{AGA EoS}) = 0.2$ % and $U_r(\text{GERG EoS}) = 0.1$ % for the rest of points, with the exception of the (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) mixture when comparing with the GERG EoS. For the other two lower hydrogen content mixtures, GERG EoS performs better than AGA EoS with absolute average relative deviations AAD and root mean square RMS values of (0.03 and 0.04) %, respectively, which are half of those for AGA model. For the mixture of 50 % hydrogen content AGA model yields better estimations regarding our speed of sound data, with AAD and RMS values of (0.10 and 0.11) %, respectively. In any case, as the molar content of hydrogen is increased the discrepancies are more temperature dependent and of greater magnitude.

- The relative deviations in the perfect-gas heat capacities C_p^{pg} and C_v^{pg} are within the uncertainty of the experimental values of 0.08% plus the model uncertainty, which is the combination of the $U_r(C_p^{pg}) = 0.07\%$ for pure methane and $U_r(C_p^{pg}) = 0.02\%$ for pure hydrogen, at $T = (273.16 \text{ and } 300) \text{ K}$ only for the (5 and 10) % hydrogen content mixtures. In contrast, for the rest of conditions the differences are greater than 0.3 %, exceeding the margin of 0.1 % stated by both models.
- The second acoustic virial coefficients β_a deviate more than 14 %. The discrepancies increase with the temperature and remain outside the experimental uncertainty limit.
- The third acoustic virial coefficients γ_a present a disagreement even higher, with no clear trend with the temperature or composition, and outside the experimental uncertainties.
- Additionally, the speed of sound data has been employed to derivate the density second virial coefficients $B(T)$ along with the interactions ones $B_{12}(T)$ from the two mixtures with lower hydrogen content, by an intermolecular potential fitting procedure. Although, the results for $B(T)$ show a relatively good accordance with literature and models results and remain within the experimental uncertainty, they are not accurate enough to correctly deduce the interaction $B_{12}(T)$ coefficients for these mixtures.

Thermodynamic characterization of synthetic quaternary biogas

- The speed of sound in a quaternary synthesized biogas-like mixture of ($\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO}$) was measured with expanded uncertainties better than $0.12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (< 360 parts in 10^6), within the order of magnitude of other works. These experimental data have been fitted to the acoustic virial equation.
- Certain thermodynamic properties were then derived and compared with the calculations from the current reference equation of state for our mixture, GERG-2008 using RefProp 9.1: the adiabatic coefficient γ^{pg} which deviates less than 0.1 %, the isochoric heat capacity as perfect gas C_v^{pg} which differs less than 0.5 %, the isobaric heat capacity as perfect gas C_p^{pg} which disagrees less than 0.4 % and the second acoustic virial coefficient β_a which disagrees less than 5 %.
- The third acoustic virial coefficient γ_a is discussed according to the calculations using EoS AGA-8 and EoS Peng-Robinson in addition to EoS GERG-2008, obtaining disparate results that do not adequately represent the experimental data in any condition.
- The speed of sound behavior is closer to that modeled by GERG-2008 EoS at intermediate temperature and pressure ($p \sim 6 \text{ MPa}$ and $T = 300 \text{ K}$), but smoothly tends

to disagree at both low temperature and high pressure ($p \sim 12$ MPa and $T = 273$ K) and at the reverse state, high temperature and low pressure ($p \sim 1$ MPa and $T = 325$ K), with deviations up to 1 part in 10^3 . This is the same trend as described for the density of the same mixture and it is expected that this difference begins to decrease with increasing pressure above our upper limit at 12 MPa, as in the density research.

Thermodynamic characterization of multicomponent biogas mixtures from a biomethanation plant

- Moreover, speed of sound measurements $w(p,T)$ at temperatures between (273 and 325) K and pressures up to 0.9 MPa have been performed in three different biogas mixtures with increasing molar content of methane, representing key stages of the biomethanation plant at Valdemingómez landfill (Madrid, Spain) and with an uncertainty of the speed of sound of 326 parts in 10^6 .
- The results have been compared to the reference fluid properties models for natural gas-like mixtures, GERG-2008 and AGA-8, with relative root mean square RMS values of the deviations better than (125 and 135) parts in 10^6 for GERG and AGA models, respectively. Thus, there is a good agreement in speed of sound.
- These data have been fitted to the acoustic virial equation truncated after first order with root mean square RMS values of the residuals lower than 47 parts in 10^6 , within the experimental uncertainty.
- Isochoric and isobaric heat capacities as perfect gas C_V^{pg} and C_p^{pg} and second virial coefficients β_a have been deduced from the fit and compared to the reference models. The relative deviations between data and predicted values are within uncertainty for C_V^{pg} and C_p^{pg} : the isochoric heat capacity as perfect gas C_V^{pg} differs less than 0.2 % and the isobaric heat capacity as perfect gas C_p^{pg} disagree less than 0.15 %, according to both models. The second *apparent* acoustic virial coefficient β_a presents deviations between (-0.5 up to -9.0) % with respect to the calculated values by the models.
- Thus, the narrow experimental pressure range in which this study was possible has not allowed us to obtain accurate values of the second acoustic virial coefficients.
- Both GERG-2008 and AGA-8 models show good performance for the three biogas mixtures studied in a low-pressure range.

Updated determination of the molar gas constant R

- A re-determination of the molar gas constant R have been performed from speed of sound measurements in argon at the temperature of the triple point of water $T = 273.16$ K and extrapolation to zero pressure using a quasi-spherical acoustic resonator that serves as pressure tight vessel.
- The new cavity is made with a triaxial ellipsoidal shape in stainless steel of grade 316L and gold coated in its internal surface. This configuration has been demonstrated as one of the best setups for the internal radius determination by microwave resonance of the transversal electric TE and transversal magnetic TM modes.
- Microwave measures with the new cavity results in half the uncertainty in the internal radius determination of the shell, which amounts up to 4.7 parts in 10^6 and it is due mainly to the dispersion at zero pressure of the radius values from the different microwave modes.
- Acoustic measures have been performed simultaneously with the microwave measures at pressures $p = (60 \text{ to } 600)$ kPa. After data correction and reduction to acoustic modes (0,3), (0,4), and (0,5), the average of the intercept from the virial expansion fitting of the squared speed of sound versus pressure yields the value $R = (8.314449 \pm 0.000056)$ J·K⁻¹ with an overall relative standard ($k = 1$) uncertainty of 6.7 parts in 10^6 . The major contribution from the acoustic part to this value comes from the excess halfwidths, which amounts up to 3.7 parts in 10^6 from an overall acoustic uncertainty of 4.4 parts in 10^6 .
- The Boltzmann constant value k_B deduced from our determination of R is $k_B = (1.380647 \pm 0.000009) \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹ using the Avogadro constant $N_A = (6.022140857 \pm 0.000000074) \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ from the 2014 CODATA.
- Relative deviation with respect to the value from 2014 CODATA lies -1.3 parts in 10^6 below its recommended value, but consistent with it and the results from the other metrology laboratories, within the experimental uncertainty achieved.

REFERENCES

- [1] European Commission. (2018, Sep.) 2050 Energy Strategy. [Online]. <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy-and-energy-union/2050-energy-strategy>
- [2] K E Starling and J L Savidge, "Compressibility factors of natural gas and other related hydrocarbon gases," vol. Report No. 8, no. 2nd ed., 1992.
- [3] "ISO 20765-1 - Natural gas - Calculations of thermodynamic properties Part 1: Gas phase properties for transmission and distribution applications," Genève, 2005.
- [4] O Kunz, R Klimeck, W Wagner, and M Jaeschke, "The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures," Düsseldorf, 2007.
- [5] O Kunz and W Wagner, "The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, pp. 3032-3091, 2012.
- [6] United States Geological Survey, "Helium statistics - Historical statistics for mineral and material commodities in United States," 2018.
- [7] A Maroufmashat and M Fowler, "Transition of Future Energy System Infrastructure through Power-to-Gas Pathways," *Energies*, vol. 10, no. 1089, 2017.
- [8] European Commission, "EU Energy in Figures - Statistical Pocketbook 2018," 2018.
- [9] X L Zhou, R G Moore, and G G King, "Understanding the Physical Phenomena of Pipeline Decompression," in *International Pipeline Conference - ASME - Volume 2*, 2000, pp. 1183 - 1191.
- [10] National Measurement System, "Good Practice Guide - The Calibration of Flow Meters," TUV NEL, Glasgow,.
- [11] J L de Medeiros, L de Oliveira, A Mendonça, and O de Queiroz, *Offshore Processing of CO₂-Rich Natural Gas with Supersonic Separator*. Switzerland: Springer, 2019.
- [12] A R H Goodwin and J P M Trusler, "Speed of Sound," in *Measurement of the Thermodynamic Properties of Single Phases.*: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2003, ch. 6.
- [13] J B Mehl and M R Moldover, "Precondensation phenomena in acoustic measurements," *J. Chem. Phys.*, vol. 77, no. 1, pp. 455 - 465, 1982.
- [14] J B Mehl and M R Moldover, "Spherical acoustic resonators," in *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases.*: Springer-Verlag, 1989, p. Heidelberg.
- [15] M R Moldover, M Waxman, and M Greenspan, "Spherical acoustic resonators for temperature and thermophysical property measurements," *High Temp. High Press.*, vol. 11, pp. 75 - 86, 1979.
- [16] J B Mehl and M R Moldover, "Precision acoustic measurements with a spherical resonator: Ar and C₂H₄," *J. Chem. Phys.*, vol. 74, no. 7, pp. 4062 - 4077, 1981.
- [17] M R Moldover, J B Mehl, and M Greenspan, "Gas-filled spherical resonators - Theory and experiment," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 79, no. 2, pp. 253 - 272, 1986.
- [18] J B Mehl and M R Moldover, "Measurement of the ratio of the speed of sound to the

- speed of light," *Phys. Rev. A*, vol. 34, pp. 3341 - 3344, 1986.
- [19] M R Moldover, S J Boyes, C W Meyer, and A R H Goodwin, "Thermodynamic Temperatures of the Triple Points of Mercury and Gallium and in the Interval 217 K to 303 K," *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 104, pp. 11 - 46, 1999 -.
- [20] D C Ripple, D R Defibaugh, K A Gillis, and M R Moldover, "Primary acoustic thermometer for use up to 800 K," NMI van Swinden Laboratorium, Delft, TEMPMEKO 99 1999.
- [21] M B Ewing and J P M Trusler, "Primary acoustic thermometry between $T = 90$ K and $T = 300$ K," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 32, no. 9, pp. 1229 - 1255, 2000.
- [22] J S Brooks and R B Hallock, "Simple apparatus for concentration determinations in binary-gas mixtures," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 54, no. 9, pp. 1199 - 1201, 1983.
- [23] J P M Trusler, W A Wakeham, and M P Zarari, "Second and Third Interaction Virial Coefficients of the (Methane + Propane) System Determined from the Speed of Sound," *Int. J. Thermophys.*, vol. 17, no. 1, pp. 35 - 42, 1996.
- [24] A R H Goodwin and M R Moldover, "Thermophysical properties of gaseous refrigerants from speed of sound measurements. I. Apparatus, model, and results for R134a," *J. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 4, pp. 2741 - 2753, 1990.
- [25] M B Ewing, A R H Goodwin, M L McGlashan, and J P M Trusler, "Thermophysical properties of alkanes from speeds of sound determined using a spherical resonator," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 19, pp. 721 - 739, 1987.
- [26] M B Ewing and J P M Trusler, "Speeds of sound in CF_4 between 175 and 300 K measured with a spherical resonator," *J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 2, pp. 1106 - 1115, 1989.
- [27] M B Ewing and A R H Goodwin, "An apparatus based on a spherical resonator for measuring the speed of sound in gases at high pressures. Results for argon at temperatures between 255 K and 300 K and at pressures up to 7 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 24, no. 5, pp. 531 - 547, 1992.
- [28] M B Ewing and A R H Goodwin, "Speeds of sound, perfect-gas heat capacities, and acoustic virial coefficients for methane determined using a spherical resonator at temperatures between 255 K and 300 K and pressures in the range 171 kPa to 7.1 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 24, pp. 1257 - 1274, 1992.
- [29] S O Colgate, A Sivaraman, and K Reed, "Acoustical determination of ideal gas heat capacities of three C-8 compounds," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 60, pp. 191 - 203, 1990.
- [30] J P M Trusler and M Zarari, "The speed of sound and derived thermodynamic properties of methane at temperatures between 275 K and 375 K and pressures up to 10 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 24, pp. 973 - 991, 1992.
- [31] J P M Trusler, "The speed of sound in $(0.8\text{CH}_4 + 0.2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{g})$ at temperatures between 200 K and 375 K and amount-of-substance densities up to $5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 26, pp. 751 - 763, 1994.
- [32] A F Estrada-Alexanders and J P M Trusler, "Speed of sound in $(0.4\text{C}_2\text{H}_6 + 0.6\text{CO}_2)$ at temperatures between $T = 220$ K and $T = 450$ K and pressures up to $p = 1.2$ MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 31, pp. 685 - 695, 1999.
- [33] R A Perkins and M O McLinden, "Spherical resonator for vapor-phase speed of sound and measurements of RE347mcc and R1234ze(E)," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 91, pp. 43 - 61, 2015.

- [34] Y Kano, Y Kayukawa, K Fujii, and H Sako, "Ideal-Gas Heat Capacity for HFO-1234yf Determined from Speed-of-Sound Measurements," *Int. J. Thermophys.*, vol. 31, pp. 2051 - 2058, 2010.
- [35] L Pitre et al., "An improved acoustic method for the determination of the Boltzmann constant at LNE-INM/CNAM," *C. R. Physique*, vol. 10, pp. 835 - 848, 2009.
- [36] Gavin Sutton, Robin Underwood, Laurent Pitre, Michael de Podesta, and Staf Valkiers, "Acoustic Resonator Experiments at the Triple Point of Water First Results for the Boltzmann Constant and Remaining Challenges," *Int. J. Thermophys.*, vol. 31, pp. 1310-1346, 2010.
- [37] R M Gavioso et al., "A determination of the molar gas constant R by acoustic thermometry in helium," *Metrologia*, vol. 52, pp. S274–S304, 2015.
- [38] M R Moldover, J P M Tusler, T J Edwards, J B Mehl, and R S Davis, "Measurement of the Universal Gas Constant R Using a Spherical Acoustic Resonator," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, vol. 93, no. 2, pp. 85 - 144, 1988.
- [39] J J Hurly, "Thermophysical Properties of Gaseous CF₄ and C₂F₆ from Speed-of-Sound Measurements," *Int. J. Thermophys.*, vol. 20, no. 2, pp. 455 - 484, 1999.
- [40] B A Younglove and R D McCarty, "Speed of sound measurements for nitrogen gas at temperatures from 80 to 350 K and pressures to 1.5 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 12, pp. 1121 - 1128, 1980.
- [41] K A Gillis, "Thermodynamic Properties of Two Gaseous Halogenated Ethers from Speed of Sound Measurements," *Int. J. Thermophys.*, vol. 15, no. 5, 1994.
- [42] K A Gillis, "Thermodynamic Properties of Seven Gaseous Halogenated Hydrocarbons from Acoustic Measurements," *Int. J. Thermophys.*, vol. 18, no. 1, pp. 73 - 135, 1997.
- [43] Q Liu, X Feng, B An, and Y Duan, "Speed of Sound Measurements Using a Cylindrical Resonator for Gaseous Carbon Dioxide and Propene," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, pp. 2788 - 2798, 2014.
- [44] J T Zhang et al., "Cylindrical Acoustic Resonator for the Re-determination of the Boltzmann Constant," *Int. J. Thermophys.*, vol. 31, pp. 1273 - 1293, 2010.
- [45] X J Feng et al., "Determination of the Boltzmann constant with cylindrical acoustic gas thermometry: new and previous results combined," *Metrologia*, vol. 54, pp. 748-762, 2017.
- [46] C Carey, J Bradshaw, E Lin, and E H Carnevale, "Experimental determination of gas properties at high temperatures and/or pressures," Arnold Engineering Development Center, Tennessee, 1974.
- [47] A J Zuckerwar and W A Griffin, "Resonant tube for measurement of sound absorption in gases at low frequency/pressure ratios," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 68, no. 1, pp. 218 - 226, 1980.
- [48] D Bancroft, "Measurement of the Velocity of Sound in Gases," *Am. J. Phys.*, vol. 24, pp. 355 - 358, 1955.
- [49] J L Angerstein, "A Hemispherical Acoustic Resonator for the Measurement of the Speed of Sound in Gases," University College, London, PhD 1999.
- [50] C W Garland and R D Williams, "Low-frequency sound velocity near the critical point of xenon," *Phys. Rev. A*, vol. 10, no. 4, pp. 1328 - 1332, 1974.
- [51] G K Jarvis, K A Johnson, and S L Walmsley, "An annular resonator used to measure the

- speed of sound in gaseous fluoroalkanes - trifluoromethane and hexafluoroethane," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 41, pp. 222 - 230, 1996.
- [52] A J Buxton, "The Thermophysical Properties of Gases Determined using an Annular Acoustic Resonator," University College, London, PhD 1997.
- [53] B E Gammon, "The velocity of sound with derived state properties in helium at -175 to 150 °C with pressure to 150 atm," *J. Chem. Phys.*, vol. 64, no. 6, pp. 2556 - 2568, 1976.
- [54] M B Ewing, M L McGlashan, and J P M Trusler, "The speed of sound in gases - I. A cylindrical interferometer and the speed of sound in argon and krypton," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 17, pp. 549 - 559, 1985.
- [55] M C Henderson and L Peselnick, "Ultrasonic Velocity and Thermal Relaxation in Dry CO₂ at Moderate Pressures," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 29, pp. 1074 - 1080, 1957.
- [56] T J Quinn, A R Colclough, and T R D Chandler, "A new determination of the gas constant by an acoustical method," *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 283, no. A 1314, pp. 367 - 420, 1976.
- [57] B E Gammon and D R Douslin, "The velocity of sound and heat capacity in methane from near-critical to subcritical conditions and equation-of-state implications," *J. Chem. Phys.*, vol. 64, no. 1, 1976.
- [58] P J Kortbeek, N J Trappeniers, and S N Biswas, "Compressibility and Sound Velocity Measurements on N₂ up to 1 GPa," *Int. J. Thermophys.*, vol. 9, no. 1, pp. 103 - 116, 1988.
- [59] M Greenspan and C E Tschiegg, "Speed of Sound in Water by a Direct Method," *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 59, no. 4, pp. 249 - 254, 1957.
- [60] B A Younglove, "Speed of sound in fluid parahydrogen," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 38, pp. 433 - 438, 1965.
- [61] G C Straty, "Velocity of sound in dense fluid methane," *Cryogenics*, pp. 367 - 370, 1974.
- [62] P J Kortbeek, M J P Muringer, N J Trappeniers, and S N Biswas, "Apparatus for sound velocity measurements in gases up to 10 kbar: Experimental data for argon," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 56, no. 6, pp. 1269 - 1273, 1985.
- [63] P J Kortbeek and J A Schouten, "Measurements of the Compressibility and Sound Velocity in Methane up to 1 GPa," *Int. J. Thermophys.*, vol. 11, no. 3, pp. 455 - 466, 1990.
- [64] M R Moldover, K A Gillis, J J Hurly, J B Mehl, and J Wilhelm, "Acoustic Measurements in Gases," in *Modern Acoustical Techniques for the Measurement of Mechanical Properties*. London: Academic Press, 2001, ch. 10, pp. 377 - 427.
- [65] K A Gillis, J B Mehl, and M R Moldover, "Greenspan acoustic viscometer for gases," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 67, no. 5, pp. 1850 - 1857, 1996.
- [66] K A Gillis, J B Mehl, and M R Moldover, "Theory of the Greenspan viscometer," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 114, no. 1, pp. 166 - 173, 2003.
- [67] J Wilhelm, K A Gillis, J B Mehl, and M R Moldover, "An improved Greenspan acoustic viscometer," *Int. J. Thermophys.*, vol. 21, no. 5, pp. 983 - 997, 2000.
- [68] J J Hurly, K A Gillis, J B Mehl, and M R Moldover, "The viscosity of seven gases measured with a Greenspan viscometer," *Int. J. Thermophys.*, vol. 24, no. 6, pp. 1441 - 1474, 2003.
- [69] "ISO 6142-1 - Gas Analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Part 1:

- Gravimetric method for Class I mixtures," Genève, 2015.
- [70] "ISO 6143 - Gas analysis - Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures," Genève, 2001.
- [71] "ISO 12963 - Gas analysis - Comparison methods for the determination of the composition of gas mixtures based on one- and two-point calibration," Genève, 2017.
- [72] J P M Trusler, *Physical Acoustics and Metrology of Fluids.*: Adam Hilger, 1991.
- [73] A B Bronwell and R E Beam, *Theory and Application of Microwaves.* New York and London: McGraw-Hill, 1947.
- [74] J B Mehl, "Acoustic resonance frequencies of deformed spherical resonators," vol. 71, no. 5, pp. 1109-1113, 1982.
- [75] James B Mehl, Michael R Moldover, and Laurent Pitre, "Designing quasi-spherical resonators for acoustic thermometry," *Metrologia*, vol. 41, pp. 295-304, 2004.
- [76] F J Pérez-Sanz et al., "Progress towards an acoustic determination of the Boltzmann constant at CEM-UVa," *Metrologia*, vol. 52, pp. S257 - S262, 2015.
- [77] E F May, L Pitre, J B Mehl, M R Moldover, and J W Schmidt, "Quasi-spherical cavity resonators for metrology based on the relative dielectric permittivity of gases," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 75, no. 10, 2004.
- [78] R M Gavioso et al., "Progress Towards an Acoustic Measurement of the Molar Gas Constant at INRIM," *Int. J. Thermophys.*, vol. 28, pp. 1775 - 1788, 2007.
- [79] R M Gavioso et al., "A determination of the Boltzmann constant from speed of sound measurements in helium at a single thermodynamic state," *Metrologia*, vol. 47, pp. 387-409, 2010.
- [80] H Preston-Thomas, "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)," *Metrologia*, vol. 27, pp. 3-10, 1990.
- [81] H Preston-Thomas, "Erratum - The Internatioanl Temperature Scale of 1990 (ITS-90)," *Metrologia*, vol. 107, 1990.
- [82] J J Segovia et al., "An Apparatus Based on a Spherical Resonator for Measuring the Speed of Sound in Gases and for Determining the Boltzmann Constant," *Int. J. Thermophys.*, vol. 31, pp. 1294-1309, 2010.
- [83] E W Lemmon, M L Huber, and M O McLinden, "NIST Standard Reference Database 23: REFPROP, Version 9.1," *NIST Standard Reference Data Program*, 2013.
- [84] J B Mehl, "Analysis of resonance standing-wave measurements," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 64, no. 5, pp. 1523-1525, 1978.
- [85] M B Ewing and J P M Trusler, "On the analysis of acoustic resonance measurement," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 85, no. 4, pp. 1780-1782, 1989.
- [86] I H Bell, J Wronski, S Quoilin, and V Lemort, "Pure and pseudo-pure fluid thermophysical property evaluation and the open-source thermophysical property library CoolProp," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 2498-2508, 2014.
- [87] (2017, Jan.) Cryogenic Technologies Group. [Online]. https://trc.nist.gov/cryogenics/materials/304Stainless/304Stainless_rev.htm
- [88] (2017, Jan.) Solid Materials Database. [Online]. <https://supermagnet.sourceforge.io/solids/MetallicAlloys/SS304/rep/AISI304.pdf>
- [89] H M Ledbetter, W F Weston, and E R Naimon, "Low-temperature elastic properties of

- four austenitic stainless steels," *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 9, pp. 3855-3860, 1975.
- [90] W M Trott, J N Castañeda, J R Torczynski, M A Gallis, and D J Rader, "An experimental assembly for precise measurement of thermal accommodation coefficients," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 82, no. 035120, pp. 1-12, 2011.
- [91] J B Mehl, "Spherical acoustic resonator: Effects of shell motion," *J. Acoustic. Soc. Am.*, vol. 78, no. 2, pp. 782-788, 1985.
- [92] T Shimanouchi, "Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Consolidated Volume 1," *Nat. Stand. Ref. Data. Ser. - Nat. Bur. Stand.*, vol. 39, 1972.
- [93] F J Pérez-Sanz, J J Segovia, M Carmen Martín, D del Campo, and M A Villamañán, "Speeds of sound in (0.95 N₂ + 0.05 CO and 0.9 N₂ + 0.1 CO) gas mixtures at T = (273 and 325) K and pressure up to 10 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 79, pp. 224-229, 2014.
- [94] Ch Tegeler, R Span, and W Wagner, "A new equation of state for argon covering the fluid region for temperatures from the melting line to 700 K up to 1000 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 28, no. 3, pp. 779-850, 1999.
- [95] M B Ewing, J B Mehl, M R Moldover, and J P M Trusler, "Microwave Measurements of the Thermal Expansion of a Spherical Cavity," *Metrologia*, vol. 25, pp. 211-219, 1988.
- [96] R Underwood et al., "Dimensional characterization of a quasispherical resonator by microwave and coordinate measurement techniques," *Metrologia*, vol. 48, pp. 1-15, 2011.
- [97] R A Matula, "Electrical resistivity of Copper, Gold, Palladium, and Silver," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 8, no. 4, pp. 1147-1298, 1979.
- [98] R J Underwood et al., "Waveguide effects on quasispherical microwave cavity resonators," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 21, pp. 1-11, 2010.
- [99] J B Mehl, "Second-order electromagnetic eigenfrequencies of a triaxial ellipsoid I," *Metrologia*, vol. 46, pp. 554-559, 2009.
- [100] J B Mehl, "Second-order electromagnetic eigenfrequencies of a triaxial ellipsoid II," *Metrologia*, vol. 52, pp. 8227-8232, 2009.
- [101] JCGM, *Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*. Sèvres: Joint Committee for Guides in Metrology, Bureau International des Poids et Mesures BIPM, 2008.
- [102] J Meija et al., "Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)," vol. 88, no. 3, pp. 265-291, 2016.
- [103] JCGM, *Evaluation of Measurement Data - Supplement 1 to the "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" - Propagation of Distributions using a Monte Carlo Method*. Sèvres: Joint Committee for Guides in Metrology, Bureau International des Poids et Mesures BIPM, 2008.
- [104] P J Mohr, D B Newell, B N Taylor, and E Tiesinga, "Data and analysis for the CODATA 2017 special fundamental constants adjustment," *Metrologia*, vol. 55, pp. 125-146, 2018.
- [105] G. Ernst, G. Maurer, and E. Wiederuh, "Flow calorimeter for the accurate determination of the isobaric heat capacity at high pressure; results for carbon dioxide," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 21, pp. 53 - 65, 1989.
- [106] G. Ernst and U. E. Hochberg, "Flow-calorimetric results for the specific heat capacity Cp of CO₂, of C₂H₆, and of (0.5CO₂ + 0.5C₂H₆) at high pressures," *J. Chem. Thermodyn.*,

- vol. 21, pp. 407 - 414, 1989.
- [107] G. Ernst, B. Keil, and H. Wirbser, "Flow-calorimetric results for the massic heat capacity C_p and the Joule-Thomson coefficient of CH_4 , of $(0.85 \text{ CH}_4 + 0.15 \text{ C}_2\text{H}_6)$, and of a mixture similar to natural gas," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 33, pp. 601 - 613, 2001.
- [108] G C Maitland, M Rigby, E Brian Smith, and W A Wakeham, *Intermolecular Forces - Their Origin and Determination*, The International Series of Monographs on Chemistry ed. Oxford: Clarendon Press, 1981.
- [109] P Vargas, E Muñoz, and L Rodriguez, "Second virial coefficient for the Lennard-Jones potential," *Physica A*, vol. 290, pp. 92-100, 2001.
- [110] T Kihara, *Intermolecular Forces*: John Wiley & Sons, 1978.
- [111] J P M Trusler, "Equation of State for Gaseous Propane Determined from the Speed of Sound," *Int. J. Thermophys.*, vol. 18, no. 3, pp. 635 - 654, 1997.
- [112] "ISO 20765-2 - Natural gas - Calculation of thermodynamic properties - Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense fluid) for extended ranges of application," Genève, 2015.
- [113] W Wagner and U Setzmann, "A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 20, no. 6, pp. 1061-1151, 1991.
- [114] R Klimeck, "Entwicklung einer Fundamentalgleichung für Erdgase für das Gas- und Flüssigkeitsgebiet sowie das Phasengleichgewicht," Fakultät für Maschinenbau - Ruhr-Universität, Bochum, Dissertation 2000.
- [115] R Span, E W Lemmon, R T Jacobsen, W Wagner, and A Yokozeki, "A reference equation of state for the thermodynamic properties of nitrogen for temperatures from 63.151 to 1000 K and pressures up to 2200 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 29, no. 6, pp. 1361-1433, 2000.
- [116] 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.
- [117] D Buecker and W Wagner, "A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures from the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 35, no. 1, pp. 205-266, 2006.
- [118] E W Lemmon, M O McLinden, and W Wagner, "Thermodynamic Properties of Propane. III. A Reference Equation of State for Temperatures from the Melting Line to 650 K and Pressures up to 1000 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, pp. 3141-3180, 2009.
- [119] R Span and W Wagner, "Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids," *Int. J. Thermophys.*, vol. 24, pp. 41-109, 2003.
- [120] D Buecker and W Wagner, "Reference Equations of State for the Thermodynamic Properties of Fluid Phase n-Butane and Isobutane," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 35, no. 2, pp. 929-1019, 2006.
- [121] E W Lemmon and R Span, "Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 51, pp. 785-850, 2006.
- [122] J W Leachman, R T Jacobsen, S G Penoncello, and E W Lemmon, "Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 38, no. 3, pp. 721-748, 2009.

- [123] R Schmidt and W Wagner, "A New Form of the Equation of State for Pure Substances and its Application to Oxygen," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 19, pp. 175-200, 1985.
- [124] W Wagner and A Pruss, "The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 31, no. 2, pp. 387-535, 2002.
- [125] D O Ortiz-Vega, K R Hall, J C Holste, V D Arp, and E W Lemmon, "Interim equation," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2013.
- [126] E M Smith, T W Goodwin, and J Schillinger, "Challenges to the Worldwide Supply of Helium in the Next Decade," *Advances in Cryogenic Engineering*, vol. 49 A, no. 710, pp. 119-138, 2003.
- [127] O Penrose and L Onsager, "Bose-Einstein Condensation and Liquid Helium," *Phys. Rev.*, vol. 104, no. 3, pp. 576-584, 1956.
- [128] T E Rufford, K I Chan, S H Huang, and E F May, "A Review of Conventional and Emerging Process Technologies for the Recovery of Helium from Natural Gas," *Adsorption Science and Technology*, vol. 32, no. 1, pp. 49-72, 2014.
- [129] R Hernández-Gómez, D Tuma, J J Segovia, and C R Chamorro, "Experimental determination of (p,r,T) data for binary mixtures of methane and helium," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 96, pp. 1-11, 2016.
- [130] R Hernández-Gómez, D Tuma, R Villamañán, and C R Chamorro, "Accurate experimental (p,r,T) and virial coefficients for the (methane and helium) binary system," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 101, pp. 168-179, 2016.
- [131] U Setzmann and W Wagner, "A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 20, no. 6, pp. 1061-1151, 1991.
- [132] C M Bignell and P J Dunlop, "Second Virial Coefficients for Fluoromethanes and their Binary Mixtures with Helium and Argon," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 38, pp. 139-140, 1993.
- [133] E Elias, H Hoang, and B Schramm, "Die zweiten Virialkoeffizienten von Helium-Gasmischungen im Bereich unterhalb Zimmertemperatur," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 90, pp. 342-351, 1986.
- [134] E Polman, J S Hans de Laat, W P Peereboom, B B Bouwman, and M H C Pulles, "Reduction of CO₂ emissions by adding hydrogen to natural gas," Apeldoorn, The Netherlands, IE/020726/Pln, 2003.
- [135] Z Zhou and D Ersoy, "Review Studies of Hydrogen Use in Natural Gas Distribution Systems," Des Plaines, EEUU, GTI Project Number 21029, 2010.
- [136] M W Melaina, O Antonia, and M Penev, "Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues," Golden, EEUU, NREL/TP-5600-51995, 2013.
- [137] K Atfeld and D Pinchbeck, "Admissible hydrogen concentrations in natural gas systems," ISSN 2192-158X, 2013.
- [138] F Ma et al., "Performance and emission characteristics of a turbocharged spark-ignition hydrogen-enriched compressed natural gas engine under wide open throttle operating conditions," *Int. J. Hydrogen. Energ.*, vol. 35, pp. 12502 - 12509, 2010.
- [139] B Korb, S Kawauchi, and G Wachtmeister, "Influence of hydrogen addition on the operating range, emissions and efficiency in lean burn natural gas engines at high specific loads," *Fuel*, vol. 164, pp. 410 - 418, 2016.

- [140] IEC - International Electrochemical Commission, "Electrical Energy Storage - Executive Summary," Genève, 2011.
- [141] G Müller-Syring, "Establishing a European understanding of admissible hydrogen concentration in the gas grid," Brussels, 2014.
- [142] W R Hoover, J J Iannucci, S L Robinson, J R Spingarn, and R E Stoltz, "Hydrogen compatibility of structural materials for energy storage and transmission," Springfield, 1980.
- [143] S Clegg and P Mancarella, "Integrated Modeling and Assessment of the Operational Impact of Power-to-Gas (P2G) on Electrical and Gas Transmission Networks," *IEEE Trans. Sustain. Energy*, vol. 6, no. 4, pp. 1234 - 1244, 2015.
- [144] G Guandalini, P Colbertaldo, and S Campanari, "Dynamic modeling of natural gas quality within transport pipelines in presence of hydrogen injections," *Applied Energy*, vol. 185, no. 2, pp. 1712 - 1723, 2017.
- [145] S Pellegrino, A Lanzini, and P Leone, "Greening the gas network - The need for modelling the distributed injection of alternative fuels," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 70, pp. 266 - 286, 2017.
- [146] R Hernández-Gómez, D Tuma, E Pérez, and C R Chamorro, "Accurate experimental (p,r,T) data for the introduction of hydrogen into the natural gas grid (II): thermodynamic characterization of the methane-hydrogen binary system from 240 to 350 K and pressures up to 20 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 63, pp. 1613 - 1630, 2018.
- [147] W H Mueller, T W Leland, and R Kobayashi, "Volumetric properties of gas mixtures at low temperatures and high pressures by the burnett method: hydrogen-methane system," *A. I. Ch. E. Journal*, vol. 7, no. 2, pp. 267-272, 1961.
- [148] S Mihara, H Sagara, Y Arai, and S Saito, "The compressibility factors of hydrogen - methane, hydrogen - ethane and hydrogen - propane gaseous mixtures," *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 10, no. 5, pp. 395-399, 1977.
- [149] B Flach, K Bendz, and S Lieberz, "EU Biofuels Annual - USDA Foreign Agricultural Service," 2014.
- [150] NGVA - Natural & Bio Gas Vehicle Association, "Statistical Report," Brussels, 2017.
- [151] EurObserv'ER, "BioGas Barometer," 2017.
- [152] EBA - European Biogas Association, "Annual Statistical Report of the European Biogas Association," 2017.
- [153] J F Estela-Urbe et al., "Speeds of sound in [(1-x)CH₄ + xN₂] with x = (0.10001, 0.19999, and 0.5422) at temperatures between 170 K and 400 K and pressures up to 30 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, pp. 929-937, 2006.
- [154] R Hernández-Gómez, T E Fernández-Vicente, M C Martín-González, M E Mondéjar, and C R Chamorro, "Integration of biogas in the natural gas grid: thermodynamic characterization of a biogas-like mixture," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 84, pp. 60-66, 2015.
- [155] F J Pérez-Sanz, M Carmen Martín, C R Chamorro, T Fernández-Vicente, and J J Segovia, "Heat capacities and acoustic virial coefficients for a synthetic coal mine methane mixture by speed of sound measurements at T = (273.16 and 250) K," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 97, pp. 137-141, 2016.
- [156] R Hernández-Gómez, D Tuma, M A Villamañán, M E Mondéjar, and C R Chamorro, "Accurate thermodynamic characterization of a synthetic coal mine methane mixture," *J.*

- Chem. Thermodyn.*, vol. 68, pp. 253-259, 2014.
- [157] M B Ewing and A R H Goodwin, "Speeds of sound in a natural gas of specified composition at temperature 255 K and pressures in the range 64 kPa to 6.1 MPa," *J. Chem Thermodyn.*, vol. 25, pp. 1503-1511, 1993.
- [158] P Labes, J L Daridon, B Lagourette, and H Saint-Guirons, "Measurement and prediction of ultrasonic speed under high pressure in natural gases," *Int. J. Thermophys.*, vol. 5, pp. 803-819, 1994.
- [159] B A Younglove, N V Frederick, and R D McCarty, "Speed of sound data and related models for mixtures of natural gas constituents," *NIST Monograph*, vol. 178, 1993.
- [160] M F Costa Gomes and J P M Trusler, "The speed of sound in two methane-rich gas mixtures at temperatures between 250 K and 350 K at pressures up to 20 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 30, pp. 1121-1129, 1998.
- [161] International Committee for Weights and Measures, "Proceedings of the 106th meeting," Sèvres, 2017.
- [162] General Conference on Weights and Measures, "Draft Resolution A - 26th meeting of the CGPM," 2018.
- [163] (2018, Sep.) Bureau International des Poids et Mesures - On the future revision of the SI. [Online]. <http://www.bipm.org/en/measurement-units/rev-si/>
- [164] BIPM. (2017, Jan.) Bureau International des Poids et Mesures - Information for users about the proposed revision of the SI. [Online]. <https://www.bipm.org/utis/common/pdf/SI-statement.pdf>
- [165] (2017, Jan.) Joint CCM and CCU roadmap for the adoption of the revision of the International System of Units. [Online]. <https://www.bipm.org/utis/common/pdf/SI-roadmap.pdf>
- [166] (2017, Jan.) NIST - Universe's Constants Now Known with Sufficient Certainty to Completely Redefine the International System of Units. [Online]. <https://www.nist.gov/news-events/news/2016/11/universes-constants-now-known-sufficient-certainty-completely-redefine>
- [167] Consultative Committee for Thermometry. (2018, Sep.) Report of the 27th Meeting Recommendation CCT T1. [Online]. <https://www.bipm.org/utis/common/pdf/CC/CCT/CCT27.pdf>
- [168] F J Pérez-Sanz et al., "Progress towards an acoustic determination of the Boltzmann constant at CEM-UVa," *Metrologia*, vol. 52, pp. S257-S262, 2015.
- [169] P J Mohr, D B Newell, and B N Taylor, "CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 88, no. 3, pp. 1-73, 2016.
- [170] J Fischer and et al., "The Boltzmann project," *Metrologia*, vol. 55, pp. R1-R20, 2018.
- [171] Laurent Pitre et al., "Measurement of the Boltzmann Constant kB Using a Quasi-Spherical Acoustic Resonator," *Int. J. Thermophys.*, vol. 32, pp. 1825-1886, 2011.
- [172] J Y Lee et al., "A redetermination of the isotopic abundances of atmospheric Ar," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 70, pp. 4507-4512, 2006.
- [173] M de Podesta et al., "A low-uncertainty measurement of the Boltzmann constant," *Metrologia*, vol. 50, pp. 354-376, 2013.
- [174] H Lin et al., "Improved determination of the Boltzmann constant using a single, fixed-length cylindrical cavity," *Metrologia*, vol. 50, pp. 417-432, 2013.

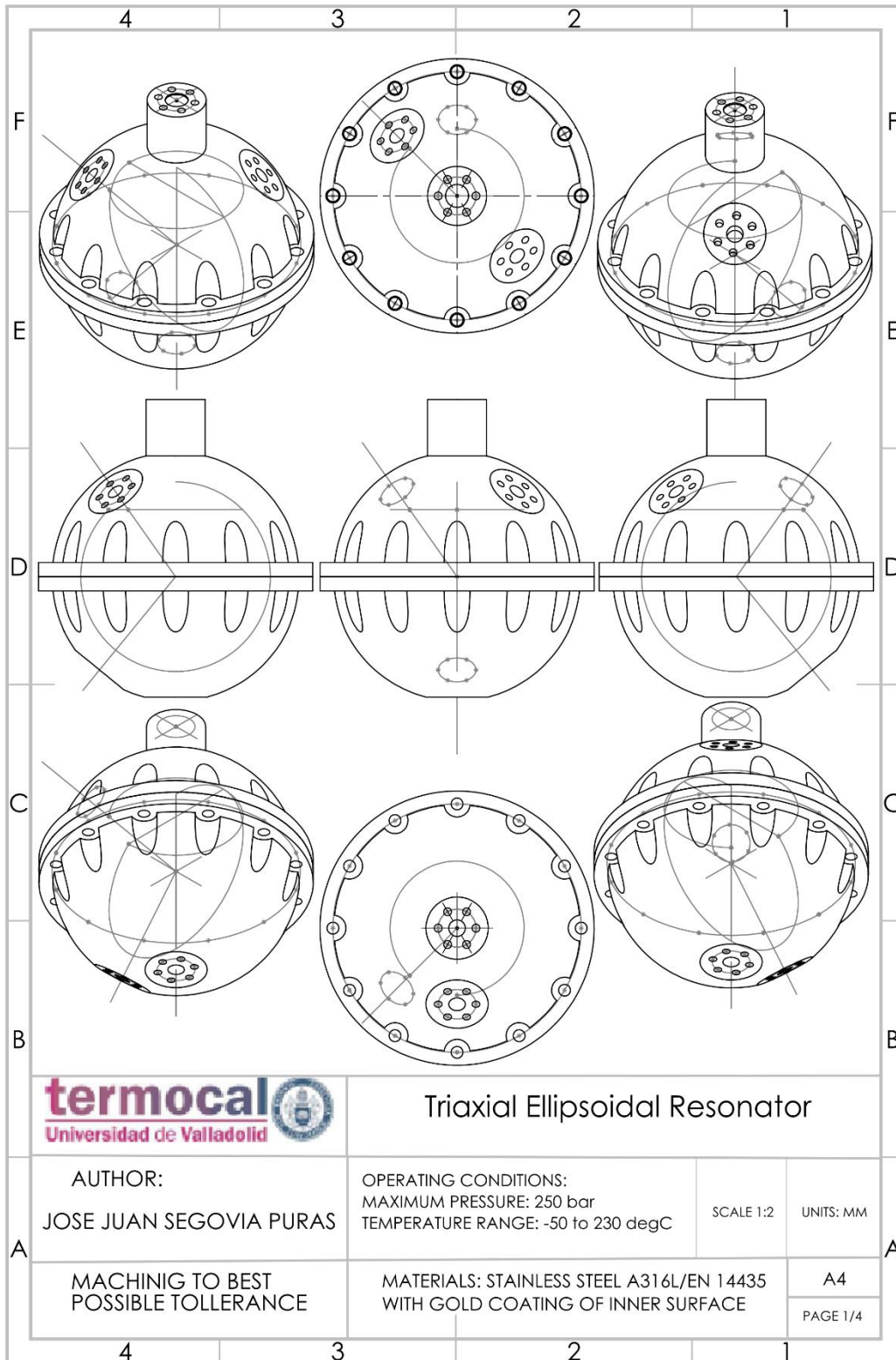
- [175] M de Podesta et al., "Correction of NPL-2013 estimate of the Boltzmann constant for argon isotopic composition and thermal conductivity," *Metrologia*, vol. 52, pp. S353-S363, 2015.
- [176] I Yang et al., "Improving acoustic determinations of the Boltzmann constant with mass spectrometer measurements of the molar mass of argon," *Metrologia*, vol. 52, pp. S394-S409, 2015.
- [177] LTD Casio Computer Co. (2017, Jan.) Keisan Online Calculator. [Online]. <http://keisan.casio.com/exec/system/1180573472>
- [178] M R Moldover et al., "Acoustic gas thermometry," *Metrologia*, vol. 51, pp. R1-R19, 2014.
- [179] M R Moldover, R M Gavioso, and D B Newell, "Correlations among acoustic measurements of the Boltzmann constant," *Metrologia*, vol. 52, pp. S376-S384, 2015.
- [180] (2017, Jan.) Cryogenic Technologies Group. [Online]. http://cryogenics.nist.gov/MPropsMAY/316Stainless/316Stainless_rev.htm
- [181] (2017, Jan.) Solid Materials Database. [Online]. <https://botturl.web.cern.ch/botturl/CryoSoft/solids.html>
- [182] National Physical Laboratory. (2017, Jan.) Kaye & Laby Tables of Physical & Chemical constants. [Online]. http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/
- [183] F Sharipov and M R Moldover, "Energy accommodation coefficient extracted from acoustic resonator experiments," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 34, no. 6, pp. 061604-1-061604-7, 2016.
- [184] L Pitre, M R Moldover, and W L Tew, "Acoustic thermometry: new results from 273K to 77K and progress towards 4K," *Metrologia*, vol. 43, pp. 142-162, 2006.
- [185] K A Gillis, H Lin, and M R Moldover, "Perturbations from ducts on the modes of acoustic thermometers," *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 114, pp. 263 - 285, 2009.
- [186] J B Mehl, "Acoustic eigenvalues of a quasispherical resonator: second order shape perturbation theory for arbitrary modes," *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 112, no. 3, pp. 163-173, 2007.
- [187] A R Colclough, T J Quinn, and T R D Chandler, "An acoustic redetermination of the gas constant," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 368, pp. 125-139, 1979.
- [188] J J Segovia et al., "Updated determination of the molar gas constant R by acoustic measurements in argon at UVa/CEM," *Metrologia*, vol. 54, pp. 663-673, 2017.
- [189] N E Flowers-Jacobs et al., "A Boltzmann constant determination based on Johnson noise thermometry," *Metrologia*, vol. 54, pp. 730-737, 2017.
- [190] C Gaiser, T Zandt, and B Fellmuth, "Dielectric-constant gas thermometry," *Metrologia*, vol. 52, pp. S217-S226, 2015.
- [191] J Qu et al., "Improved Electronic Measurement of the Boltzmann constant by Johnson Noise Thermometry," *Metrologia*, vol. 52, pp. S242-S256, 2015.
- [192] J Qu et al., "An improved electronic determination of the Boltzmann constant by Johnson noise thermometry," *Metrologia*, vol. 54, pp. 549-558, 2017.
- [193] C Gaiser et al., "Final determination of the Boltzmann constant by dielectric-constant gas thermometry," *Metrologia*, vol. 54, pp. 280-289, 2017.
- [194] L Pitre et al., "Determination of the Boltzmann constant k from the speed of sound in

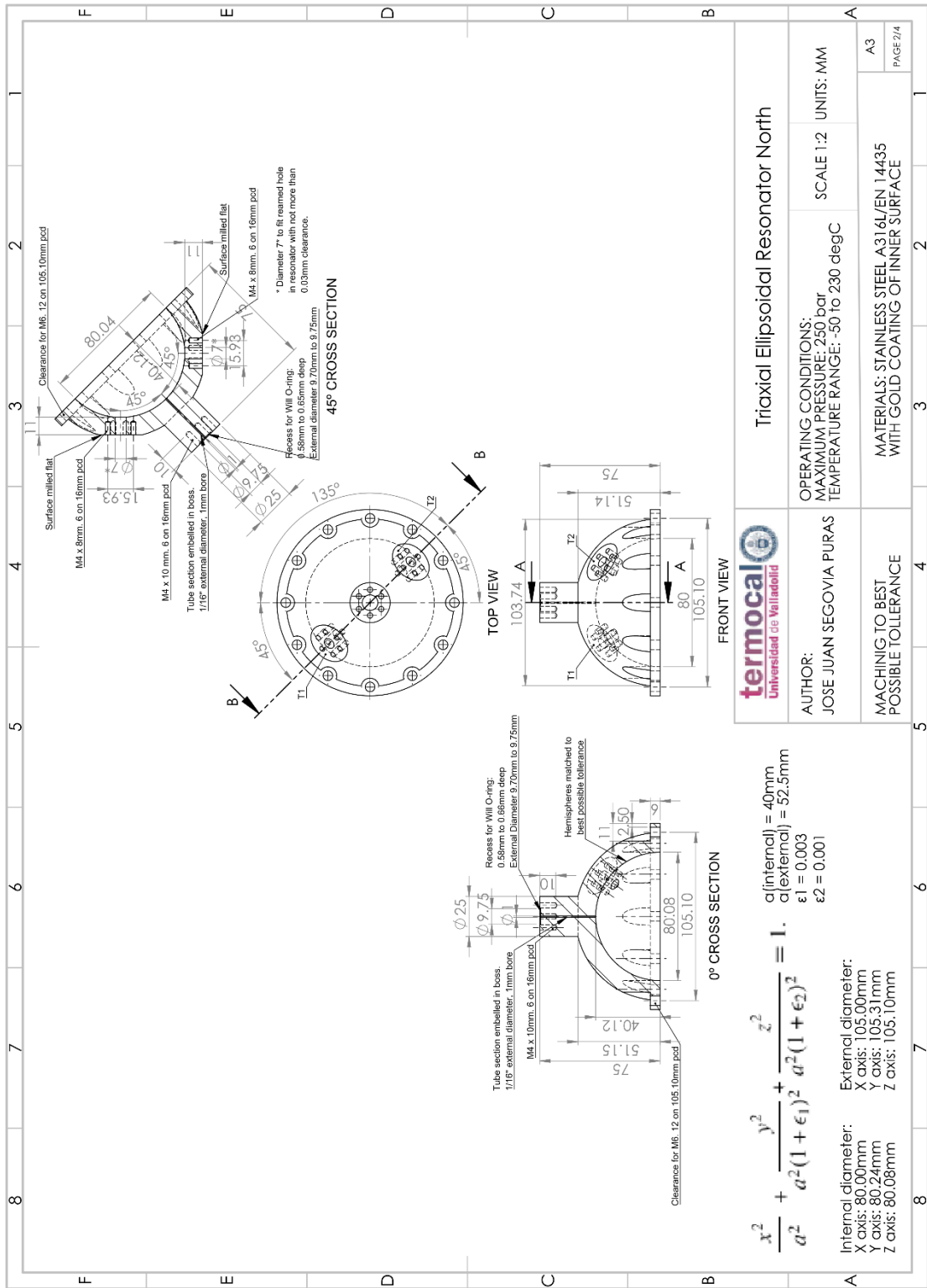
- helium gas at the triple point of water," *Metrologia*, vol. 52, pp. S263-S273, 2015.
- [195] M de Podesta et al., "Re-estimation of argon isotope ratios leading to a revised estimate of the Boltzmann constant," *Metrologia*, vol. 54, pp. 683-692, 2017.
- [196] L Pitre et al., "New measurement of the Boltzmann constant k by acoustic thermometry of helium-4 gas," *Metrologia*, vol. 54, pp. 856-873, 2017.

TECHNICAL DRAWINGS

A.1. New quasi-spherical cavity.....	226
A.2. Acoustic transducers.....	229

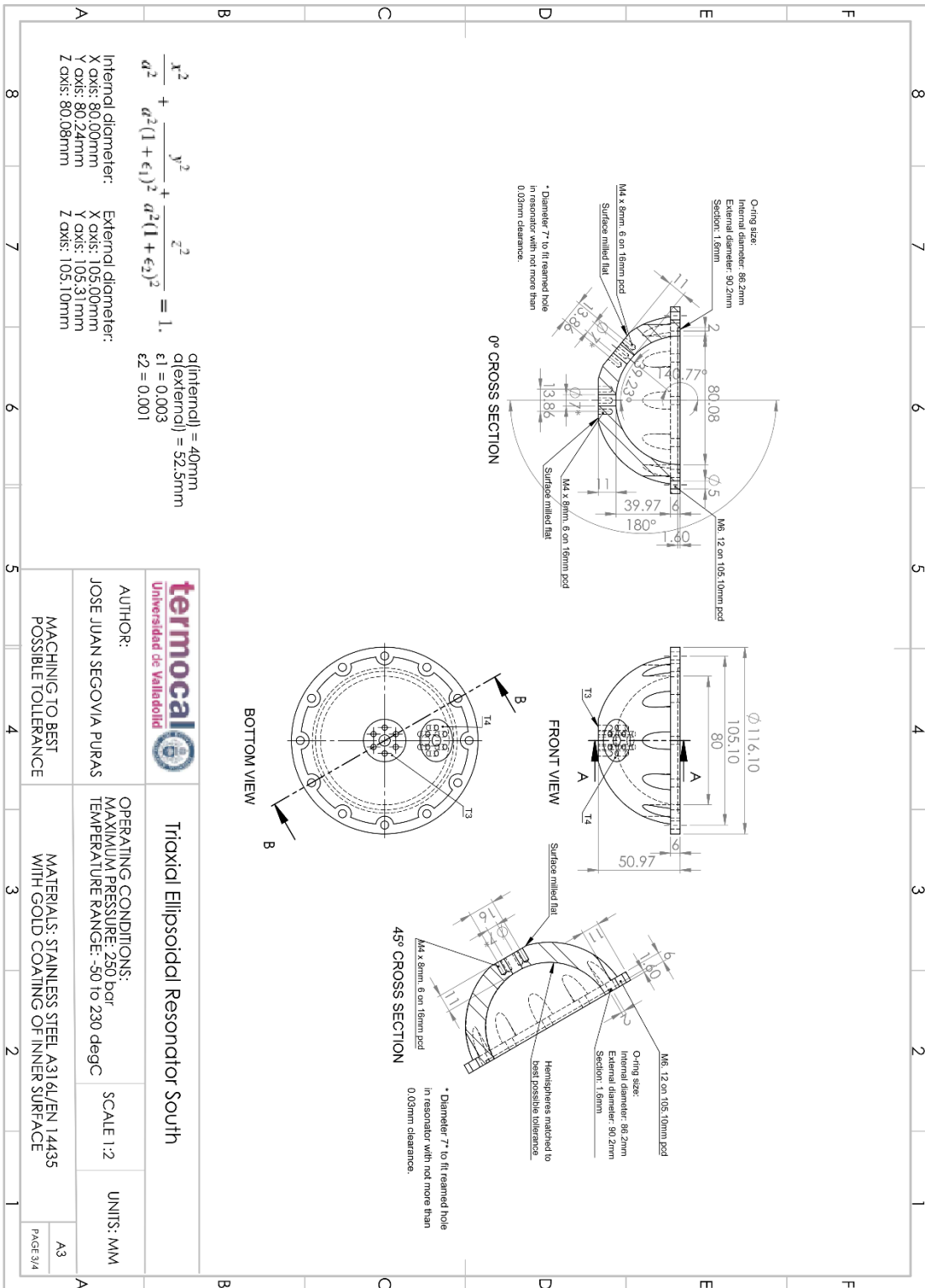
A.1. NEW QUASI-SPHERICAL CAVITY



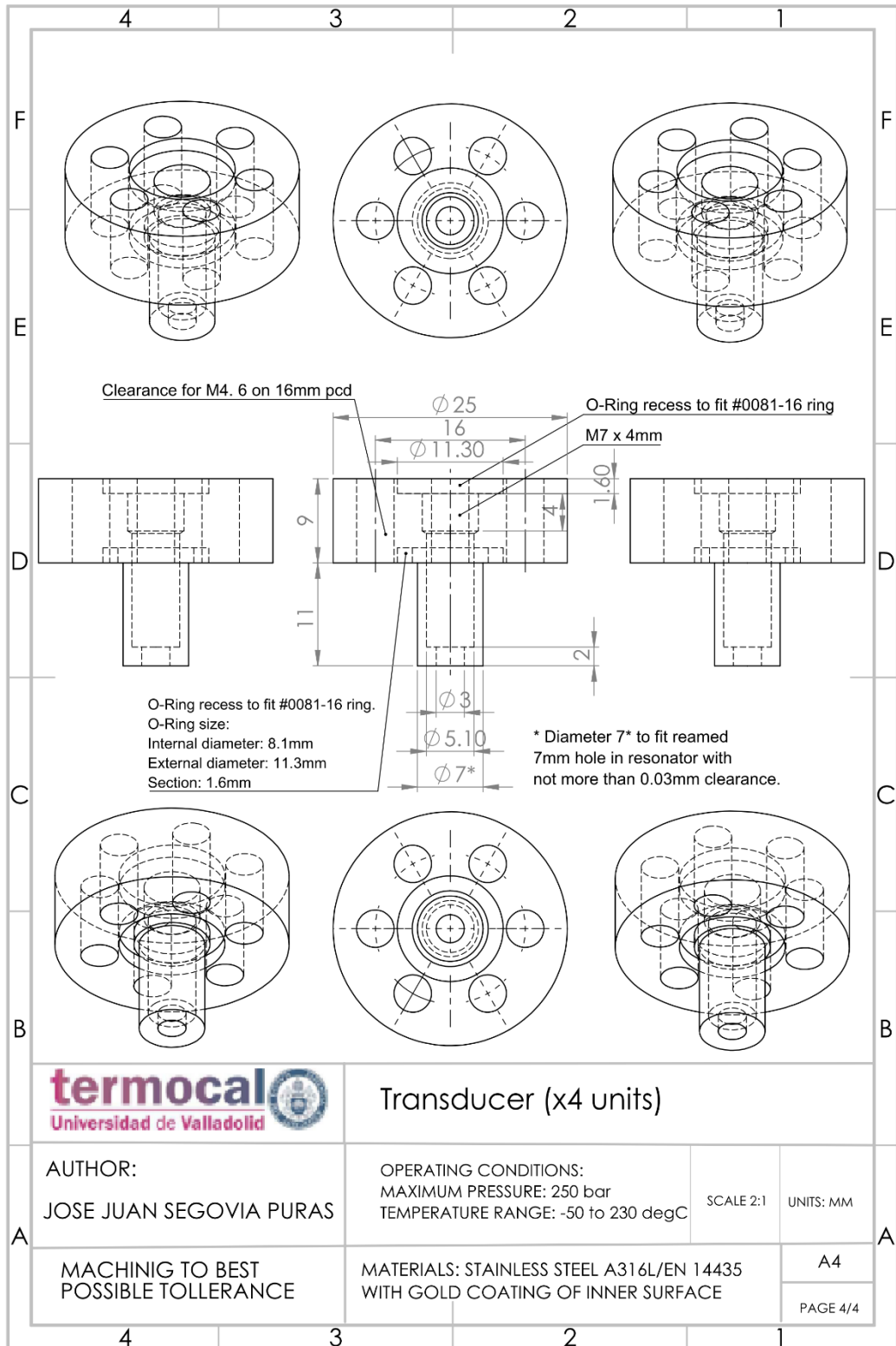


Triaxial Ellipsoidal Resonator North

<p>AUTHOR: JOSE JUAN SEGOVIA PURAS</p>	<p>OPERATING CONDITIONS: MAXIMUM PRESSURE: 250 bar TEMPERATURE RANGE: -50 to 230 degC</p>	<p>SCALE: 1:2</p>	<p>UNITS: MM</p>
<p>MACHINING TO BEST POSSIBLE TOLERANCE</p>	<p>MATERIALS: STAINLESS STEEL A316L/EN 14435 WITH GOLD COATING OF INNER SURFACE</p>		
			<p>A3 PAGE 2/4</p>



A.2. ACOUSTIC TRANSDUCERS



APPENDIX

B.1. List of tables.....	232
B.2. List of figures	236
B.3. Publications related to the thesis	244

B.1. LIST OF TABLES

Table 2.1. Purity, supplier, and critical parameters of the pure components used for the realization of the binary (CH ₄ + He) mixtures at BAM.	33
Table 2.2. Purity, supplier, and critical parameters of the pure components used for the realization of the binary (CH ₄ + H ₂) mixtures at BAM.	33
Table 2.3. Purity, supplier, and critical parameters of the pure components used for the realization of the quaternary synthetic biogas mixture at CEM.	33
Table 2.4. Molar composition from the GC analysis, relative deviations of the gravimetric realization from the GC check and gravimetric composition of the validation mixture for the binary (CH ₄ + He) mixtures.	34
Table 2.5. Molar composition from the GC analysis, relative deviations of the gravimetric realization from the GC check and gravimetric composition of the validation mixture for the binary (CH ₄ + H ₂) mixtures.	35
Table 2.6. Specific configuration parameters of the HP 3225B wave synthesizer/function generator. The remaining parameters are set to default.	53
Table 2.7. Specific configuration parameters of the SRS SR850 DSP Lock-In amplifier. The remaining parameters are set to default.	54
Table 2.8. Specific configuration parameters of the Agilent N5230C PNA-L network analyzer. The remaining parameters are set to default.	55
Table 2.9. Expressions for frequency corrections Δf and halfwidths g calculated by the acoustic model for a spherical cavity.	62
Table 2.10. Parameters of the internal radius a of the resonance cavity as function of temperature and pressure and expanded ($k = 2$) relative uncertainty to the pressure expression: $a(T) = a_0(T) + a_1(T) \cdot p + a_2(T) \cdot p^2 + a_3(T) \cdot p^3$	69
Table 2.11. Internal equivalent radius a_{eq} and its standard uncertainty of the triaxial ellipsoid resonance cavity at T_{TPW} and at the pressures of the acoustic measurements. The values are the average of the microwave TE ₁₁ , TM ₁₂ , TE ₁₂ , TM ₁₃ , TE ₁₃ modes. And extrapolation at zero pressure obtained from the different microwave modes.	73
Table 2.12. Molar fraction range for the 21 components included in the AGA and GERG mixture models.	81
Table 2.13. Expanded ($k = 2$) uncertainties of the AGA8-DC92 EoS regarding compressibility factor Z , speed of sound w , and enthalpy H	84

Table 2.14. Pure fluid equations of state for the 21 components considered in the mixture model at its reference form (state of the art of the EoS) and at the original form used by the GERG-2008 EoS.	87
Table 2.15. Overview of the experimental binary data used for the development of the GERG-2004 EoS.	89
Table 2.16. Expanded ($k = 2$) uncertainties of the GERG-2008 EoS regarding different thermodynamic properties at different conditions.	90
Table 3.1. Molar composition and expanded ($k = 2$) uncertainty of the binary ($\text{CH}_4 + \text{He}$) mixtures studied in this thesis.	98
Table 3.2. Experimental speeds of sound with their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$) and comparison with AGA8-DC92 EoS and GERG-2008 EoS for (0.95 $\text{CH}_4 + 0.05 \text{ He}$) mixture with compositions specified in table 3.1.	100
Table 3.3. Experimental speeds of sound with their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$) and comparison with AGA8-DC92 EoS and GERG-2008 EoS for (0.90 $\text{CH}_4 + 0.10 \text{ He}$) mixture with compositions specified in table 3.1.	104
Table 3.4. Adiabatic coefficient γ^{pg} , isochoric heat capacity C_v^{pg} , isobaric heat capacity C_p^{pg} , acoustic second virial coefficient β_a and acoustic third virial coefficient γ_a derived from the speed of sound data with their corresponding expanded uncertainty ($k = 2$) and comparison with AGA8 and GERG-2008 EoS. The superscript <i>pg</i> indicates perfect-gas property.	108
Table 3.5. Uncertainty budget for the speed of sound measurements. Coverage factor $k = 1$	110
Table 3.6. Fitting parameters of the square speed of sound according equation (2.57) and their corresponding expanded ($k = 2$) uncertainties determined by the Monte Carlo method.	113
Table 3.7. Statistical analysis of the speed of sound data with respect to AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS for the three binary ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) mixtures of this research.	117
Table 3.8. Parameters of the hard-core square well (HCSW) and Lennard-Jones (LJ (12,6)) potential from the fit to the acoustic virial coefficients measured for the ($\text{CH}_4 + \text{He}$) mixtures.	121
Table 4.1. Molar composition and expanded ($k = 2$) uncertainty of the binary ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) mixtures studied in this thesis.	130
Table 4.2. Experimental speeds of sound with their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$) and comparison with AGA8-DC92 EoS and GERG-2008 EoS for (0.95 $\text{CH}_4 + 0.05 \text{ H}_2$) mixture with composition specified in table 4.1.	132

Table 4.3. Experimental speeds of sound with their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$) and comparison with AGA8-DC92 EoS and GERG-2008 EoS for (0.90 CH ₄ + 0.10 H ₂) mixture with composition specified in table 4.1.	135
Table 4.4. Experimental speeds of sound with their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$) and comparison with AGA8-DC92 EoS and GERG-2008 EoS for (0.50 CH ₄ + 0.50 H ₂) mixture with composition specified in table 4.1.	138
Table 4.5. Adiabatic coefficient γ^{pg} , isochoric heat capacity C_v^{pg} , isobaric heat capacity C_p^{pg} , acoustic second virial coefficient β_a , and acoustic third virial coefficient γ_a derived from the speed of sound data with their corresponding expanded uncertainty ($k = 2$) and comparison with AGA8 and GERG-2008 EoS. The superscript pg indicates perfect-gas property.	140
Table 4.6. Uncertainty budget for the speed of sound measurements. Coverage factor $k = 1$. 143	
Table 4.7. Fitting parameters of the square speed of sound with respect to equation (2.57) and their corresponding expanded ($k = 2$) uncertainties determined by the Monte Carlo method. 147	
Table 4.8. Statistical analysis of the speed of sound data with respect to AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS for the three binary (CH ₄ + H ₂) mixtures of this research.	151
Table 4.9. Parameters of the hard-core square well (HCSW) and Lennard-Jones (LJ (12,6)) potential fit to the acoustic virial coefficients measured for the (CH ₄ + H ₂) mixtures.....	156
Table 5.1. Molar composition and expanded ($k = 2$) uncertainty of the synthetic biogas mixture studied in this thesis.	164
Table 5.2. Molar composition and standard ($k = 1$) uncertainty of the three biogas-like mixtures from the Valdemingómez landfill biomethanation plant studied in this thesis.....	165
Table 5.3. Experimental speeds of sound with their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$) and comparison with AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS for the synthetic biogas with composition reported in table 5.1.....	166
Table 5.4. Experimental speeds of sound with their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$) and comparison with EoS GERG-2008 at $T = (273, 300, \text{ and } 325)$ K for three biogases from a real bio-methane production process, with compositions reported in table 5.2.	168
Table 5.5. Adiabatic coefficient γ^{pg} , isochoric heat capacity C_v^{pg} , isobaric heat capacity C_p^{pg} , acoustic second virial coefficient β_a and acoustic third virial coefficient γ_a derived from the speed of sound data with their corresponding expanded relative uncertainty ($k = 2$) and comparison with AGA8, GERG-2008 and Peng-Robinson (PR) EoS for the synthetic multicomponent biogas mixture. The superscript pg indicates perfect-gas property.....	170

Table 5.6. Adiabatic coefficient γ^{pg} , isochoric heat capacity C_v^{pg} , isobaric heat capacity C_p^{pg} , acoustic second virial coefficient β_a and acoustic third virial coefficient γ_a derived from the speed of sound data with their corresponding expanded relative uncertainty ($k = 2$) and comparison with AGA8 and GERG-2008 EoS for the three biogases obtained from the biomethanation plant of Valdemingómez landfill (Madrid, Spain). The superscript pg indicates perfect-gas property.....	171
Table 5.7. Uncertainty budget for the speed of sound measurements of the synthetic biogas. Coverage factor $k = 1$	173
Table 5.8. Uncertainty budget for the speed of sound measurements of the three biogases from a real production process. Coverage factor $k = 1$	174
Table 5.9. Fitting parameters of the square speed of sound according equation (2.57) and their corresponding expanded uncertainties ($k = 2$).....	176
Table 5.10. Standard deviations (σ) of the residuals of the different tested fittings to the acoustic virial equation.....	177
Table 5.11. Statistical analysis of the speed of sound data with respect to AGA8-DC92 and GERG-2008 EoS for the quaternary synthetic biogas mixture and the <i>Raw Biogas</i> , <i>Washed Biogas</i> , and <i>Bio-Methane</i> mixtures studied in this thesis.....	184
Table 6.1. Comparison of the reference constants to define the units and their standard relative uncertainties u_r for the old and the proposed as new SI at 2018.	187
Table 6.2. Parameters of the adjustment of the speed of sound to virial type equation (6.35) and their corresponding uncertainties. Average value and standard deviation of the mean of the parameter A_0	198
Table 6.3. Uncertainty budget for the determination of the molar gas constant R. All the contributions are estimated as relative standard uncertainties.....	201
Table 6.4. Determinations of k_B considered as input data in 2014 and 2017 CODATA adjustment shorted by their relative uncertainty.	202

B.2. LIST OF FIGURES

- Figure 1.1.** Schematic diagram of: (a) stainless-steel spherical resonator [38]; (b) aluminum alloy spherical resonator [27]; (c) copper spherical resonator [35].....20
- Figure 1.2.** Schematic diagram of: (a) cylindrical resonator of Younglove et al [40]; (b) cylindrical resonator of Gillis et al [41]; (c) cylindrical resonator of Liu et al [43].....21
- Figure 1.3.** Schematic diagram of: (a) hemispherical acoustic resonator [49]; (b) annular acoustic resonator [52].....22
- Figure 1.4.** Schematic diagram of: (a) cylindrical interferometer used by Ewing et al [54]; (b) stainless steel interferometer of Henderson et al [55]; (c) brass interferometer of Quinn et al [56]; (d) cylindrical interferometer used by Gammon et al [57].....23
- Figure 1.5.** Schematic diagram of different time of flight setups: (a) pulse-echo apparatus used by Greenspan et al [59], Younglove et al [60], and Straty et al [61]; (b) ultrasonic cell of Kortbeck et al [62], [63].....25
- Figure 1.6.** Schematic diagrams of different acoustic resonators for the measurement of transport properties: (a) dumbbell-shaped Greenspan acoustic viscometer [67], [68]; (b) honeycomb-shaped cylindrical acoustic resonator for the Prandtl determination [64].....27
- Figure 2.1.** (a): acoustic spectrum and wavefunctions for a spherical resonator, and (b): resonance signal as amplitude and phase of the acoustic pressure at an arbitrary resonance frequency.....40
- Figure 2.2.** Microwave wavefunctions on a spherical cavity in the meridian plane for (a): TE_{11} , and (b): TM_{11} modes.43
- Figure 2.3.** Schematic plot and picture of the acoustic resonance cavity within the thermostat setup: 1. Spherical resonance cavity, 2. Acoustic transducers, 3. Standard platinum resistance thermometers (SPRTs), 4. Copper block, 5. Internal shell, 6. External shell, 7. Gas inlet duct, 8. Tube to vacuum.....44
- Figure 2.4.** Schematic plot and pictures of the triaxial ellipsoid resonance cavity within and outside the thermostat setup: 1. Resonance cavity; 2. Microwave antenna; 3. Electroacoustic transducers; 4. Copper Block; 5. Isothermal shield; 6. Vacuum jacket; 7. Inlet gas duct; 8. Tube to vacuum.....47
- Figure 2.5.** Schematic diagram of the gas manifold and thermostat housing for the resonance cavity: 1. Acoustic cavity suspended from the copper block within the isothermal and vacuum shells; 2. Cooling coil; 3. Ethanol Dewar; 4. Cooling bath; 5. Turbomolecular pump; 6. Centrifugal pump; 7. 20 MPa pressure transducer; 8. 2 MPa pressure transducer; 9. Vacuum

pump; 10. Gas sample bottle; 11. Pressure regulator; 12. Hand operated piston pump; 13. Gas purifying filters of moisture, hydrocarbons, and oxygen (bypassed except for the molar gas constant measures). 49

Figure 2.6. Picture of the whole experimental setup: 1. Thermostat housing for the resonance cavity; 2. Loading gas piston; 3. Gas bottle; 4. Vacuum pump; 5. Gas manifold; 6. 2 MPa pressure gauge; 7. 20 MPa pressure gauge; 8. Rubidium frequency standard; 9. Vacuum pressure displays; 10. Vector Network Analyzer; 11. Gas pressure displays; 12. Lock-In amplifier; 13. Wave generator; 14. Switch units; 15. Multimeter; 16. AC bridge; 17. Power supplies for the amplifier circuit; 18. Power supplies for the thermal resistors; 19. Computers; 20. Turbomolecular pump; 21. Thermal bath; 22. Rotatory vacuum pump. 50

Figure 2.7. Schematic diagram of the acoustic transducers: 1. Transducer housing, 2. Solid-dielectric diaphragm, 3. Glass sleeve, 4. Backplate, 5. Spring of electrical contact, 6. Screw, 7. Cover plate. 51

Figure 2.8. Schematic diagram of the high input impedance amplifier circuit of unity gain that drives the acoustic detector transducer through a triaxial cable and provides signal to the lock-in amplifier through a coaxial cable. 52

Figure 2.9. Schematic diagram of the microwave antennas: 1. Transducer housing, 2. Copper cable with triple-loop shape, 3. Insulator, 4. Cover plate. 55

Figure 2.10. Screenshots of an acoustic measurement for (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) mixture at $p = 1.0$ MPa and $T = 300$ K: (a) location software to obtain resonance frequency and halfwidth estimations of (0,2) mode, nearby to (3,1) mode; (b) fitting software to measure experimental resonance frequency and halfwidth of (0,2) mode. 57

Figure 2.11. Screenshots of a microwave measurement with the quasi-spherical cavity in air at ambient conditions of TE₁₁ triplet before inserting it within the thermostat: (a) location software to obtain resonance frequency estimations f_x^* , f_y^* , f_z^* ; (b) fitting software to measure experimental resonance frequencies and halfwidths of the triplet, with initial conditions input: Initial Frequency Factor 1 = f_x^*/f_y^* , Initial Frequency factor 2 = 1.0, Initial Frequency factor 3 = f_z^*/f_y^* , Initial $g = 0.15$ 59

Figure 2.12. Relaxation time constants τ_{vib} derived from excess halfwidths Δg as a function of pressure due to vibrational relaxation at $T = 273.16$ K for radial modes: \triangle (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6) and mixtures: (a) (0.95 CH₄ + 0.05 He); (b) (0.95 CH₄ + 0.05 H₂); (c) (CH₄ + N₂ + CO₂ + CO); (d) *Bio-methane* from the biomethanation plant of landfill Valdemingómez at Madrid (Spain). 66

Figure 2.13. Overall relative frequency corrections $\Delta f/f$ (a) and halfwidth contributions g/f (b) as function of pressure at $T = 273.16$ K for binary (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture, and for radial modes: \triangle (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6).67

Figure 2.14. Internal radius $a(p,T)$ of the resonance cavity calibrated in argon as a function of pressure at $T = 273.16$ K (\times), $T = 300$ K (\square), $T = 325$ K (\circ), $T = 350$ K ($+$), and $T = 375$ K ($*$). The radius at $T = 300$ K (\triangle) are the check measures performed in this work.68

Figure 2.15. Relative microwave excess halfwidths $(\Delta g/f)_{1n} = [(g_{\text{exp}} - g_{\text{skin}})/f]_{1n}$ for the modes: TE₁₁, TM₁₂, TE₁₂, TM₁₃, TE₁₃ at T_{TPW} as function of frequency with the g_{skin} obtained from electrical conductivity σ deduced from TM₁₁ mode and equation (2.40).....70

Figure 2.16. Internal equivalent radius a_{eq} at T_{TPW} as function of pressure for each microwave mode: \triangle TE₁₁, \diamond TM₁₂, \square TE₁₂, \times TM₁₃, $*$ TE₁₃.....72

Figure 3.1. End uses of helium [6]. Left figure: apparent consumption as function of the time in United States from 1975 up to 2005 in metric tons. Right Figure: estimated helium consumption in the United States in 2015 by application in million cubic meters.....96

Figure 3.2. Helium-bearing natural gas reservoirs. Left figure: Worldwide (estimations at 2006). Right figure: United States (estimations at 2016).....97

Figure 3.3. Speed of sound $w(p,T)$ as a function of pressure for binary mixtures (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) and (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) at temperatures: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.99

Figure 3.4. Relative excess halfwidths $(\Delta g/f)$ of radial modes as a function of pressure at $T = 273.16$ K for binary mixtures (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) and (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) and for modes: \triangle (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6).112

Figure 3.5. Residual analysis $\Delta w = (w_{\text{fitted}} - w_{\text{exp}})/w_{\text{exp}}$ as a function of pressure of the measured speed of sound and the values fitted by equation (2.57), for binary mixtures (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) and (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) at temperatures: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.114

Figure 3.6. Relative deviations $\Delta w = (w_{\text{exp}} - w_{\text{EoS}})/w_{\text{EoS}}$ as function of pressure for binary mixture (0.95 CH₄ + 0.05 He) from calculated values from: (a): AGA8 EoS and (b): GERG-2008 EoS, expanded ($k = 2$) experimental uncertainty in speed of sound as a dotted line and uncertainty of model EoS as a dashed line at temperatures: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.115

Figure 3.7. Relative deviations $\Delta w = (w_{\text{exp}} - w_{\text{EoS}})/w_{\text{EoS}}$ as function of pressure for binary mixture (0.90 CH₄ + 0.10 He) from calculated values from: (a): AGA8 EoS and (b): GERG-

2008 EoS, expanded ($k = 2$) experimental uncertainty in speed of sound as a dotted line and uncertainty of model EoS as a dashed line at temperatures: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K..... 116

Figure 3.8. Relative deviations $\Delta C_p^{pg} = (C_p^{pg,exp} - C_p^{pg,EoS})/C_p^{pg,EoS}$ as function of temperature for binary mixture (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) and (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) from calculated values with: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Expanded ($k = 2$) experimental uncertainty as a dashed line. 118

Figure 3.9. Relative deviations $\Delta\beta_a = (\beta_{a,exp} - \beta_{a,EoS})/\beta_{a,EoS}$ as function of temperature for binary mixture (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) and (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) from calculated values with: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Expanded ($k = 2$) experimental uncertainty as a dashed line..... 119

Figure 3.10. Relative deviations $\Delta\gamma_a = (\gamma_{a,exp} - \gamma_{a,EoS})/\gamma_{a,EoS}$ as function of temperature for binary mixture (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) and (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) from calculated values with: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Expanded ($k = 2$) experimental uncertainty as a dashed line..... 120

Figure 3.11. Relative deviations $\Delta B = (B_{exp} - B_{ref})/B_{ref}$ as a function of temperature for mixtures (a): (0.95 CH₄ + 0.05 He) and (b): (0.90 CH₄ + 0.10 He) from the literature values of Hernández-Gómez et al [129] - [130] with respect to deductions from \triangle HCSW and \diamond LJ (12,6) potentials, and from RefProp [83] according to derivations from \times HCSW and $+$ LJ (12,6) potential. The short dash line illustrates the expanded ($k = 2$) uncertainty of this work, and the dotted line the expanded ($k = 2$) uncertainty of literature..... 122

Figure 3.12. Density second interaction virial coefficient $B_{12}(T)$ as function of temperature for the (CH₄ + He) binary mixture: dashed line from experimental values for (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture, dotted line from experimental values for (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture, \diamond Bignell and Dunlop [132], $+$ Elias et al [133], \square Hernández-Gómez et al for (0.95 CH₄ + 0.05 He) mixture [130], $*$ Hernández-Gómez et al for (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture [130]..... 123

Figure 3.13. Frequency measures as function of time (in days) performed for the assessment of the stability of the mixtures studied. They correspond to the acoustic (0,3) mode at $p \sim 5$ MPa and $T = 273.16$ K for the binary (0.90 CH₄ + 0.10 He) mixture. 124

Figure 4.1. Schematic diagram of the Power to Gas concept of using H₂ as energy carrier [140]. 1

Figure 4.2. Tolerances results of H₂ injection in the natural gas grid as function of the vol-% concentration of hydrogen. Preliminary results from DVGW (German Technical and Scientific Association for Gas and Water) project [141]..... 129

Figure 4.3. Speed of sound $w(p,T)$ as a function of pressure for binary mixtures (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), and (c): (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) at temperatures: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.....131

Figure 4.4. Relative excess halfwidths ($\Delta g/f$) as a function of pressure due to vibrational relaxation of radial modes at $T = 273.16$ K for binary mixture (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), and (c): (0.50 CH₄ + 0.50 H₂); for modes: \triangle (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6).....145

Figure 4.5. Residuals plot $\Delta w = (w_{\text{fitted}} - w_{\text{exp}})/w_{\text{exp}}$ (a): as a function of the pressure (the independent variable) and (b): as a function of the fitted speed of sound from the values regressed to equation (2.57), for the mixture (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) at temperatures $T = \triangle$ 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.....146

Figure 4.6. Relative deviations $\Delta w = (w_{\text{exp}} - w_{\text{EoS}})/w_{\text{EoS}}$ as function of pressure for binary mixture (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) from calculated values from: (a): AGA8 EoS and (b): GERG-2008 EoS, expanded ($k = 2$) experimental uncertainty in speed of sound as a dotted line and uncertainty of model EoS as a dashed line at temperatures: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.148

Figure 4.7. Relative deviations $\Delta w = (w_{\text{exp}} - w_{\text{EoS}})/w_{\text{EoS}}$ as function of pressure for binary mixture (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) from calculated values from: (a): AGA8 EoS and (b): GERG-2008 EoS, expanded ($k = 2$) experimental uncertainty in speed of sound as a dotted line and uncertainty of model EoS as a dashed line at temperatures: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K, \times 350 K, $*$ 375 K.149

Figure 4.8. Relative deviations $\Delta w = (w_{\text{exp}} - w_{\text{EoS}})/w_{\text{EoS}}$ as function of pressure for binary mixture (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) from calculated values from: (a): AGA8 EoS and (b): GERG-2008 EoS, expanded ($k = 2$) experimental uncertainty in speed of sound as a dotted line and uncertainty of model EoS as a dashed line at temperatures: \triangle 273.16 K, \diamond 300 K, \square 325 K.150

Figure 4.9. Relative deviations $\Delta C_p^{\text{pg}} = (C_p^{\text{pg,exp}} - C_p^{\text{pg,EoS}})/C_p^{\text{pg,EoS}}$ as function of temperature for binary mixture (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), and (c): (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) from calculated values with: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Expanded ($k = 2$) experimental uncertainty as a dashed line.....152

Figure 4.10. Relative deviations $\Delta \beta_a = (\beta_{a,\text{exp}} - \beta_{a,\text{EoS}})/\beta_{a,\text{EoS}}$ as function of temperature for binary mixture (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), and (c): (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) from calculated values with: \square AGA8-DC92 EoS, \times GERG-2008 EoS. Expanded ($k = 2$) experimental uncertainty as a dashed line.....153

Figure 4.11. Relative deviations $\Delta\gamma_a = (\gamma_{a,\text{exp}} - \gamma_{a,\text{EoS}})/\gamma_{a,\text{EoS}}$ as function of temperature for binary mixture (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂), (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂), and (c): (0.50 CH₄ + 0.50 H₂) from calculated values with \square AGA8-DC92 EoS. Expanded ($k = 2$) experimental uncertainty as a dashed line..... 155

Figure 4.12. Relative deviations $\Delta B = (B_{\text{exp}} - B_{\text{ref}})/B_{\text{ref}}$ as a function of temperature for mixtures (a): (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) and (b): (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) from the literature values of Hernández-Gómez et al [146] with respect to deductions from \triangle HCSW and \diamond LJ (12,6) potentials, and from RefProp [83] according to derivations from \times HCSW and $+$ LJ (12,6) potential. The short dash line illustrates the expanded ($k = 2$) uncertainty of this work.. 157

Figure 4.13. Density second interaction virial coefficient $B_{12}(T)$ as function of temperature for the (CH₄ + H₂) binary mixture: solid line from experimental values, dotted line from AGA8-DC92 EoS, dashed line from GERG-2008 EoS, $+$ Hernández-Gómez et al for (0.95 CH₄ + 0.05 H₂) mixture [146], $*$ Hernández-Gómez et al for (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) mixture [146], \triangle Mueller, Leland, and Kobayashi [147], \diamond Mihara, Sagara, Arai, and Saito [148]..... 158

Figure 4.14. Frequency measures as function of time (in days) performed for the assessment of the stability of the mixtures studied. They correspond to the acoustic (0,3) mode at $p \sim 7$ MPa and $T = 273.16$ K for the binary (0.90 CH₄ + 0.10 H₂) mixture..... 159

Figure 5.1. Overall production of biogas in the European Union by countries in 2016 [151]. 163

Figure 5.2. Overall production of bio-methane in the European Union by countries in 2016 [152]. 164

Figure 5.3. Speed of sound $w(p,T)$ as a function of pressure for the quaternary synthetic biogas mixture at temperatures: \triangle 273 K, \diamond 300 K, \square 325 K..... 166

Figure 5.4. Speed of sound $w(p,T)$ as a function of pressure for the three biogases from a real bio-methane production process: (a) *Bio-Methane* at $T = 325$ K, (b) *Washed Biogas* at $T = 273$ K, (c) *Washed Biogas* at $T = 325$ K, and (d) *Raw Biogas* at $T = 300$ K. The dashed line represents the fitting to the acoustic virial equation as described in the discussion section. ... 168

Figure 5.5. Relative excess halfwidths ($\Delta g/f$) of radial modes as a function of pressure for the synthetic biogas mixture and modes \diamond (0,2), \square (0,3), \triangle (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6), at temperatures (a): $T = 273$ K, (b): $T = 300$ K, and (c): $T = 325$ K..... 175

Figure 5.6. Residual analysis $\Delta w = (w_{\text{fitted}} - w_{\text{exp}})/w_{\text{exp}}$ as a function of pressure of the measured speed of sound and the values fitted by equation (2.57), for the synthetic biogas mixture at temperatures $T = 273$ K (\times), $T = 300$ K ($*$), $T = 325$ K ($+$)..... 176

Figure 5.7. Relative deviations $\Delta w = (w_{\text{GERG-2008}} - w_{\text{exp}})/w_{\text{exp}}$ as function of pressure, expanded

($k = 2$) uncertainty as a dotted line and uncertainty of model GERG-2008 EoS as a dashed line at $T = 273 \text{ K}$ (\times), $T = 300 \text{ K}$ ($*$), $T = 325 \text{ K}$ ($+$).178

Figure 5.8. Relative excess halfwidths ($\Delta g/f$) of radial modes as a function of pressure for modes: \triangle (0,2), \diamond (0,3), \square (0,4), \times (0,5), $*$ (0,6), for the biogases from the bio-methanation plant at Valdemingómez landfill (Madrid, Spain): (a) *Bio-Methane* at $T = 325 \text{ K}$, (b) *Washed Biogas* at $T = 273 \text{ K}$, (c) *Washed Biogas* at $T = 325 \text{ K}$, and (d) *Raw Biogas* at $T = 300 \text{ K}$180

Figure 5.9. Residual analysis $\Delta w = (w_{\text{fitted}} - w_{\text{exp}})/w_{\text{exp}}$ as a function of pressure of the measured speeds of sound and the values fitted by equation (2.57): *Bio-Methane* at 325 K (\times), *Washed Biogas* at 273 K (\bullet), *Washed Biogas* at 325 K ($+$), and *Raw Biogas* at 300 K ($*$).181

Figure 5.10. Relative deviations of speeds of sound $\Delta w = (w_{\text{EoS}} - w_{\text{exp}})/w_{\text{exp}}$ as function of pressure for GERG-2008 EoS (ae) and AGA8 EoS (b), expanded ($k = 2$) uncertainty as a dashed line and uncertainty of model as a dotted line for *Bio-Methane* at 325 K (\times), *Washed Biogas* at 273 K ($*$), *Washed Biogas* at 325 K (\circ), and *Raw Biogas* at 300 K ($+$).182

Figure 6.1. Normalized residuals of data fitting to equation (6.35) for the acoustic modes: \triangle (0,3), \diamond (0,4), and \square (0,5), at T_{TPW} as function of pressure.199

Figure 6.2. Relative excess half-widths $\Delta g/f$ for the acoustic modes: \triangle (0,3), \diamond (0,4), and \square (0,5), at T_{TPW} as function of pressure.200

Figure 6.3. Comparison of the determination of k_B from this thesis with the values considered as input data in 2014 and 2017 CODATA adjustment sorted by their relative uncertainty. The number to the right of each name indicates the year of publication of each work: NPL79 [187], INRiM10 [79], UVa/CEM17 [188], NIST17 [189], PTB15 [190], NIM/NIST15 [191], NIM13 [174], NPL10 [36], LNE9 [35], NIM/NIST17 [192], NIM17 [45], PTB17 [193], NIST88 [38], LNE11 [171], INRiM15 [37], LNE15 [194], NPL13 [173], [175], NPL17 [195], and LNE17 [196]. The dashed line depicts the CODATA 2017 value of k_B for the revision of the SI.203

B.3. PUBLICATIONS RELATED TO THE THESIS

The most relevant results of this thesis are:

1. **Speeds of sound for a biogas mixture $\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO}$ from $p = (1-12)$ MPa at $T = (273., 300, \text{ and } 325)$ K measured with a spherical resonator;** Daniel Lozano-Martín, José J. Segovia, M. Carmen Martín, Teresa Fernández-Vicente, D. del Campo; *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 102, pp. 348-356, 2016. DOI: 10.1016/j.jct.2016.07.033.
2. **Updated determination of the molar gas constant R by acoustic measurements in argon at UVA-CEM;** J. J. Segovia, D. Lozano-Martín, M. C. Martín, C. R. Chamorro, M. A. Villamañán, E. Pérez, C. García Izquierdo, D. del Campo; *Metrologia*, vol. 54, pp. 663-673, 2017. DOI: 10.1088/1681-7575/aa7c47.
3. **Speeds of sound for $(\text{CH}_4 + \text{He})$ mixtures from $p = (0.5 \text{ to } 20)$ MPa at $T = (273.16 \text{ to } 375)$ K;** in press.
4. **Speed of sound for three binary $(\text{CH}_4 + \text{H}_2)$ mixtures from $p = (0.5 \text{ up to } 20)$ MPa at $T = (273.16 \text{ to } 375)$ K;** in press.
5. **Accurate experimental (p, ρ, T) data of natural gas mixtures for the assessment of reference equations of state when dealing with hydrogen-enriched natural gas;** Roberto Hernández-Gómez, Dirk Tuma, Daniel Lozano-Martín, César R. Chamorro; *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 21983-21998, 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.027.
6. **Speed of sound in gaseous cis-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(Z)) between 307 K and 420 K;** D. Lozano-Martín, D. Madonna Ripa, R. M. Gavioso; *International Journal of Refrigeration*, vol. 100, pp. 37-47, 2019. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2019.01.021.

Moreover, some results of this thesis have been presented in national and international conferences:

1. **ATPC 2016. The 11th Asian Thermophysical Properties Conference.** Yokohama, Japan. 2/10 - 6/10/2016.
Poster: Speed of sound measurements of methane with water; D. Lozano-Martín, M. C. Martín, C. R. Chamorro, D. del Campo, J. J. Segovia.
2. **ECTP 2017. 21th European Conference on Thermophysical Properties.** Graz, Austria. 3/09 - 08/09/2017.

Poster: Speed of sound measurements of biogas; D. Lozano-Martín, R. Hernández-Gómez, C. R. Chamorro, D. del Campo, J. J. Segovia.

3. **ECTP 2017. 21th European Conference on Thermophysical Properties.** Graz, Austria. 3/09 - 08/09/2017.

Poster: Experimental determination of (p, ρ , T) data for three binary mixtures of nitrogen and hydrogen; R Hernández-Gómez, D Tuma, D Lozano-Martín, M C Martín, C R Chamorro.

4. **ECOS 2018. 31st International Conference on Efficiency, Cost, optimization, Simulation and Environmental Impact of energy Systems.** Guimarães, Portugal. 17/06 - 21/06/2018.

Oral presentation: Characterization of biogas through speed of sound measurements, Daniel Lozano-Martín, Rodrigo Susial, César R. Chamorro, José J. Segovia.

5. **20th Symposium on Thermophysical Properties.** Boulder, Colorado, USA. 24/06 - 29/06/2018.

Poster: Speed of sound measurements of methane with helium; Daniel Lozano-Martín, Ángel Gómez-Hernández, Rodrigo Susial, Eduardo Pérez, César R. Chamorro, José J. Segovia, Dirk Tuma.

6. **20th Symposium on Thermophysical Properties.** Boulder, Colorado, USA. 24/06 - 29/06/2018.

Poster: Determination of the Boltzmann constant by acoustic measurements in argon; José J. Segovia, Daniel Lozano-Martín, M. Carmen Martín, César R. Chamorro, Miguel A. Villamañán, Eduardo Pérez, Carmen García-Izquierdo, Dolores del Campo.

7. **XVI Encuentro Inter-Bienal del Grupo Especializado de Termodinámica.** Santa Cruz (Oleiros, A Coruña), España, 16/09 - 18/09/2018.

Oral presentation: Caracterización termodinámica de mezclas CH₄ + H₂ mediante la velocidad del sonido para su introducción en la red de gas natural; Daniel Lozano-Martín, M. Carmen Martín, Miguel A. Villamañán, José J. Segovia.

