



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES**

Grado en Ingeniería Mecánica

**ESTUDIO DE ECUACIONES DE ESTADO
TIPO SAFT EN SISTEMAS DE INTERÉS
PARA LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO**

Autor:

Descalzo Martínez, Rafael

Tutor(es):

**Chamorro Camazón, César Rubén
Lozano Martín, Daniel
Ingeniería energética y
fluidomecánica**

Valladolid, julio 2022

Resumen

Para la introducción del hidrógeno en el panorama energético actual, basado en los combustibles fósiles, es necesario el conocimiento preciso de las propiedades termofísicas de las mezclas del hidrógeno con otros componentes presentes en los sistemas de interés. Este conocimiento permitirá el diseño y análisis de procesos, y la optimización de los parámetros de funcionamiento de las instalaciones implicadas.

En este trabajo, se van a analizar las propiedades de las mezclas de hidrógeno y propano, y la capacidad de los métodos predictivos basados en simulaciones moleculares, como la ecuación PC SAFT, para el ajuste de las propiedades de estas mezclas y para la predicción de las mismas en otros rangos distintos de los de medida.

Estos resultados serán de interés para caracterizar las mezclas de gas natural enriquecido con hidrógeno durante el período de transición hacia las energías renovables limpias.

Palabras clave

Hidrógeno, propano, densidad de gases, ecuaciones de estado, PC-SAFT.

Abstract

The introduction of hydrogen into the current fossil fuel-based energy landscape requires precise knowledge of the thermophysical properties of hydrogen mixtures with other components present in the systems of interest. This knowledge will allow the design and analysis of processes, and the optimization of the operating parameters of the installations involved.

In this work, the properties of hydrogen-propane mixtures will be analyzed, and the capacity of predictive methods based on molecular simulations, such as the PC SAFT equation, to adjust the properties of these mixtures and to predict them in ranges other than those of measurement will be analyzed.

These results will be of interest for characterizing hydrogen-enriched natural gas mixtures during the transition period towards clean renewable energies.

Key words

hydrogen, propane, density of gases, equations of state, PC-SAFT

Índice

Índice de figuras y tablas	7
1. Introducción	14
1.1. Contextualización del trabajo	14
1.2. Objetivos	15
2. Gas natural enriquecido con hidrógeno	16
3. Ecuaciones de estado estadísticas (SAFT)	21
3.1 Ecuación de estado SAFT	21
3.2 Ecuación de estado PC-SAFT	25
4. Medidas de densidad de mezclas de hidrógeno y propano	29
4.1 Descripción de la técnica de medida	29
4.2 Procedimiento de medida	44
5. Ajuste del parámetro de interacción de la ecuación SAFT a partir de los datos experimentales medidos	48
6. Estudio de la capacidad descriptiva del modelo SAFT	55
6.1 Análisis del ajuste con respecto a los datos experimentales medidos	55
6.2 Capacidad predictiva frente a otros datos de la literatura	60
7. Conclusiones.	62
Bibliografía	63
Anexos	65
A. Gráficas obtenidas	65

Índice de figuras y tablas

Índice de figuras

Figura 2.1 Clasificación del hidrógeno según sus materias primas y procesos.	18
Figura 2.2 Red básica de gas natural	20
Figura 4.1 Esquema del densímetro de medida.....	32
Figura 4.2 Microbalanza Mettler Toledo AT261 DeltaRange en el interior de la campana de aislamiento y soporte regulable que la sostiene sobre la celda de medida.	34
Figura 4.3 Efecto de no-linealidad en una balanza entre dos puntos calibrados (A y B). W_{load} se refiere al peso cargado y $W_{indication}$ indica la lectura de la balanza.	35
Figura 4.4 Dispositivo de intercambio de masas calibradas.	36
Figura 4.5 Controlador del sistema de acoplamiento de suspensión magnética.	37
Figura 4.6 Posiciones del sistema de acoplamiento de suspensión magnética.	37
Figura 4.7 Cilindro de acero inoxidable de doble pared y criotermostato de circulación Julabo FP50-HE.	38
Figura 4.8 Esquema del sistema termostático interior con la localización de las sondas de medida de la temperatura en la celda de medida y la resistencia eléctrica. Controlador Julabo MC-E.	39
Figura 4.9 Localización de las sondas de medida PRT-25 de la temperatura en la celda de medida.	40
Figura 4.10 Transductores de presión para medida de la presión en el rango (2 – 20) Mpa (arriba) y (0 – 2) Mpa (abajo).	41
Figura 4.11 Diagrama del sistema de llenado y vaciado de la celda de medida del densímetro. V1-V8: válvulas de alta presión (20 Mpa). EV: electroválvula. PV: válvula de pistón accionada con aire. C1-C3: conexiones cruzadas de alta presión. T1-T6: conexiones en “T” de alta presión. VP: bomba de vacío. M: manómetro. VV1-VV2: válvulas de la línea de vacío. ZT: trampa de zeolitas. CT: trampa criogénica. PP1-PP2: sondas de vacío. AV: manorreductor. F: filtro. RD: disco de ruptura. CV: dispositivo antirretorno.	42
Figura 4.12 Elementos del sistema de generación de vacío: trampa de zeolitas, trampa criogénica, vacuómetro y bomba de vacío.	44
Figura 4.13 Válvula de pistón accionada por aire comprimido.	45

Figura 5.1 Script de MATLAB, muestra la parte inicial del archivo Fit_PCSAFT_H2_C3H8_1	50
Figura 5.2 Definición de la mezcla y lectura de datos para el cálculo posterior.	51
Figura 5.3 Bucle del cálculo iterativo.....	52
Figura 5.4 Script que lanza la iteración definiendo un valor inicial para el parámetro k_{ij}	52
Figura 6.1 Gráfica tipo que se ha diseñado para exponer los resultados obtenidos.	57
Figura A.1 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 5% de H2.....	65
Figura A.2 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 10% de H2.	65
Figura A.3 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 17% de H2.	66
Figura A.4 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 5% de H2.....	66
Figura A.5 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 10% de H2.....	67
Figura A.6 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 17% de H2.....	67
Figura A.7 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Anoune y Hirschfelder y una composición de 5% de H2.....	68
Figura A.8 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Anoune y Hirschfelder y una composición de 10% de H2.	68
Figura A.9 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Anoune y Hirschfelder y una composición de 17% de H2.	69

Figura A.10 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 5% de H ₂	69
Figura A.11 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 10% de H ₂	70
Figura A.12 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 17% de H ₂	70
Figura A.13 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 5% de H ₂	71
Figura A.14 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 10% de H ₂	71
Figura A.15 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 17% de H ₂	72
Figura A.15 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 5% de H ₂	72
Figura A.16 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 10% de H ₂	73
Figura A.17 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 17% de H ₂	73
Figura A.18 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 5% de H ₂	74
Figura A.19 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 10% de H ₂	74
Figura A.20 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 17% de H ₂	75

Figura A.21 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Anoune y Hirschfelder y una composición de 5% de H2.....	75
Figura A.22 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Anoune y Hirschfelder y una composición de 10% de H2.	76
Figura A.23 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Anoune y Hirschfelder y una composición de 17% de H2.	76
Figura A.24 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 5% de H2.....	77
Figura A.25 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 10% de H2.	77
Figura A.25 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 17% de H2.	78
Figura A.26 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 5% de H2.	78
Figura A.27 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 10% de H2.....	79
Figura A.28 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 17% de H2.....	79
Figura A.29 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 5% de H2.....	80
Figura A.30 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 10% de H2.	80
Figura A.31 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 17% de H2.	81

Figura A.32 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 5% de H2.....	81
Figura A.33 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 10% de H2.....	82
Figura A.34 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 17% de H2.....	82
Figura A.35 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 5% de H2.	83
Figura A.36 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 10% de H2.....	83
Figura A.37 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 17% de H2.....	84
Figura A.38 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 5% de H2.	84
Figura A.39 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 10% de H2.....	85
Figura A.40 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 17% de H2.....	85

Índice de tablas

Tabla 4.1 Especificaciones técnicas balanza Mettler Toledo AT261 DeltaRange	33
Tabla 5.1. Recopilación parámetros puros de los distintos elementos y autores.....	49
Tabla 5.2. Parámetros de ajuste calculados en función de los distintos autores, temperaturas y composiciones.	53
Tabla 6.1 Análisis estadístico para mezcla al 5% de H2 diferenciando temperaturas, composición y autores	56

Tabla 6.2 Análisis estadístico para mezcla al 10% de H2 diferenciando temperaturas, composición y autores _____	56
Tabla 6.3 Análisis estadístico para mezcla al 17% de H2 diferenciando temperaturas, composición y autores _____	56
Tabla 6.4 Análisis estadístico para mezcla al 5% de H2 diferenciando temperaturas y autores _____	58
Tabla 6.5 Análisis estadístico para mezcla al 10% de H2 diferenciando temperaturas y autores _____	58
Tabla 6.6 Análisis estadístico para mezcla al 17% de H2 diferenciando temperaturas y autores _____	58
Tabla 6.7 Análisis estadístico para mezcla al 5% de H2 diferenciando autores. _____	59
Tabla 6.8 Análisis estadístico para mezcla al 10% de H2 diferenciando y autores. _____	59
Tabla 6.9 Análisis estadístico para mezcla al 17% de H2 diferenciando autores. _____	59
Tabla 6.10 Parámetro sde ajuste escogidos para el estudio predictivo ____	60
Tabla 6.11 Resultados del análisis estadístico _____	60

1. Introducción

1.1. Contextualización del trabajo

Con el inicio de la industrialización en la segunda mitad del siglo XVIII en Reino Unido con la invención de la máquina de vapor, comenzó la dependencia global de los combustibles fósiles y los problemas que conlleva, como por ejemplo que son recursos finitos, no renovables y favorecedores del incremento del efecto invernadero en el planeta.

Hoy en día, existen varios acuerdos internacionales en los que la tendencia energética está dirigida a la descarbonización, como el *Protocolo de Kioto* [1] o el *Acuerdo de París* [2] los cuales establecen un límite de incremento en la temperatura global. La alternativa que se presenta a los combustibles fósiles son las energías renovables y, entre ellas, el desarrollo de la economía del hidrógeno es una de las que más atención se está llevando últimamente.

Para comprender lo que supondría el cambio del sistema energético actual, primeramente, es necesario conocer los requisitos energéticos que se deben satisfacer. La sociedad se ha acostumbrado a un modelo de vida en el que se dispone en todo momento de energía inmediata, y de una potencia energética suficiente para que funcionen todos los recursos que utilizamos sin ningún problema.

El consumo actual de una persona en España es de 2-3 kW diarios, un consumo que lejos de disminuir sigue aumentando. La dependencia actual española de los combustibles fósiles es de entre el 70% y 80%, llevándose el transporte el 40% del total de energía consumida, siendo uno de los sectores más dependientes del petróleo [3].

Por otra parte, el diseño, la ingeniería de detalle y la síntesis de los procesos químicos que intervienen en el sector energético dependen en gran medida de la disponibilidad y confiabilidad de los datos de las propiedades de las sustancias puras y mezclas involucradas. Si no se conocen dichos datos o los parámetros de los modelos que los estiman, no es posible simular los procesos, ni estudiar la fiabilidad de los equipos ni los costos.

En caso de no tener acceso a las bases de datos que contienen las propiedades fisicoquímicas sólo hay dos opciones: medir la propiedad experimentalmente o calcularla mediante una ecuación de estado predictiva, un método de contribuciones de grupos u otra rutina de estimación. Por regla general, la experimentación es muy costosa por lo que el uso de métodos estimativos es una opción habitual.

Los métodos de contribuciones de grupos consideran la propiedad como una función de la estructura molecular, lo que permite con el uso de un conjunto relativamente pequeño de grupos, predecir las propiedades de un gran número de compuestos. Se basan en el hecho de que todas las propiedades macroscópicas están relacionadas con la estructura molecular, la que determina la magnitud y el tipo predominante de fuerzas intermoleculares. Con esta base se asignan factores de peso a las características relevantes de la estructura, los cuales determinan la propiedad, En ocasiones la propiedad no se calcula a partir de las contribuciones, sino que se usa alguna regla o teoría más simple que se corrige gracias a las contribuciones. De esta manera, se realizan estimados sencillos sin necesidad de altos recursos computacionales.

Las ecuaciones de estado (EOS, del inglés Equations of State) se usan generalizadamente para la estimación de propiedades termodinámicas. Sirve para predecir tanto el comportamiento PVT como presiones de vapor, densidades de líquido, relaciones vapor-líquido y otras variables termodinámicas.

Este trabajo se va a centrar en el estudio de las ecuaciones de estado del tipo SAFT, como veremos más adelante.

1.2. Objetivos

Para la realización de este trabajo, se han fijado los siguientes objetivos a conseguir:

- ✓ Búsqueda bibliográfica de datos termofísicos para ecuaciones de estado estadísticas.
- ✓ Investigación de datos experimentales de densidad de mezclas binarias relevantes en la economía del hidrógeno, en concreto para el sistema hidrógeno con propano.
- ✓ Análisis de la ecuación de estado estadística PC-SAFT: estudio de su formulación matemática.
- ✓ Ajuste de los parámetros de mezcla de la ecuación de estado PC-SAFT para sistemas de hidrógeno con propano usando las medidas experimentales de densidad obtenidas en la Universidad de Valladolid.
- ✓ Estudio de la capacidad predictiva de la ecuación de estado PC-SAFT ajustada frente a otros datos de la bibliografía.

2. Gas natural enriquecido con hidrógeno

En primer lugar, hay que responder a la pregunta de por qué podría interesar la investigación de mezclas de gas natural enriquecido con hidrógeno. Por un lado, el marco energético actual sitúa al gas natural como una de las principales fuentes de energía junto con el petróleo y sus derivados, tanto en aplicaciones domésticas como industriales.

El interés más grande que se pueda tener se debe al objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Dichos gases, que se han estado emitiendo desde el inicio de la revolución industrial, han alterado el efecto invernadero que tan beneficioso era para convertirlo en una peligrosa arma de doble filo que puede destrozar la situación climática gravemente. Estos gases son causantes del aumento de la temperatura media del planeta, la cual se ha acordado que no supere los 2°C de aumento con respecto a los niveles preindustriales, reconociendo que esta limitación reduciría considerablemente los riesgos y los efectos del cambio climático [2].

Entonces, en un primer intento por reducir esas emisiones, entraría en juego el hidrógeno. Sabemos que la combustión del hidrógeno es totalmente limpia, produciendo únicamente como residuo vapor de agua. Parece la solución obvia, pero supone un cambio tan grande que la tecnología necesita evolucionar para poder sustituir al sistema actual de energía.

Centrando el foco en el hidrógeno, no es un tema revolucionario ni novedoso. Ya en el s. XIX, Christian Friedrich Schönbein (1799–1868) y William Robert Grove (1811–1896) publicaron unos trabajos sobre un prototipo de celda de combustible que era capaz de recombinar hidrógeno y oxígeno obteniendo electricidad y calor de manera eficiente y limpia. Conforme ha avanzado el mundo, ha surgido el concepto de la economía del hidrógeno [4].

La economía del hidrógeno es un sistema propuesto en el cual el hidrógeno es el vector principal de energía, sustituyendo a los actuales combustibles fósiles, focalizándose en el desarrollo tecnológico para el uso y aprovechamiento del hidrógeno. Esta economía se puede entender de dos maneras:

- I. Economía basada en la fusión nuclear de hidrógeno como principal fuente de energía.
- II. Economía basada en la pila de hidrógeno como vector de energía y principal fuente de electricidad.

Dado que actualmente la fusión nuclear de hidrógeno está lejos del nivel de madurez tecnológico necesario para implementarse en los procesos productivos energéticos, ni hay previsión a corto plazo de conseguirlo,

usualmente se utiliza el término de economía del hidrógeno para referirse a la pila de hidrógeno.

La base de la economía del hidrógeno contiene 4 aspectos clave en los cuales se ha de profundizar si finalmente se desea optar por este modelo energético:

- a. Producción: al no ser un elemento explotable de la naturaleza, es necesario producirlo a partir de unas materias primas, mediante procesos que requieren grandes cantidades de energía. Tradicionalmente, los métodos no son lo suficientemente eficientes para la producción industrial de hidrógeno, y también son significativamente contaminantes, por lo que la tecnología debe dar un salto hacia delante si se desea producir hidrógeno masivamente.
- b. Almacenamiento: las propiedades fisicoquímicas del hidrógeno lo convierten en un elemento con muy baja densidad, lo cual plantea la problemática de poder almacenar hidrógeno en grandes cantidades sin necesitar un volumen demasiado elevado.
- c. Distribución: si se hace la comparación con el repostaje actual en las gasolineras, se usarían hidrogeneras. El sistema sería equivalente al actual, pero supone un avance tecnológico para un uso similar debido a la necesidad de distribuirlo a alta presión (700 bar) y la compatibilidad de materiales que puedan soportar esas presiones sin degradar y contaminar el hidrógeno en su interior.
- d. Uso del hidrógeno: un posible uso del hidrógeno con un amplio campo de aplicación sería la pila o celda de hidrógeno. Se trata de una pila que almacena el hidrógeno en el ánodo. Al hacer recorrer la electricidad, se rompen los enlaces de hidrógeno y el ion H^+ resultante reacciona con el oxígeno liberando energía y vapor de agua. Esta tecnología se podría utilizar tanto en vehículos como para producción eléctrica.

Enfocando hacia otro punto de vista, el hidrógeno posee ciertos puntos de gran valor que lo pueden colocar como vector energético principal:

- Gran abundancia en el universo: El hidrógeno es el elemento más abundante del universo, en torno al 75% de la materia del universo, lo que lo hace una fuente casi inagotable de energía en comparación con los combustibles fósiles actuales.
- Densidad energética: El hidrógeno posee una densidad energética por unidad de masa de 33,59 kWh/kg mientras que otros combustibles

como la gasolina o el gas natural tienen una densidad energética de 12,36 y 13,93 kWh/kg respectivamente, por lo que se puede extraer mucha más energía del hidrógeno, ratificando el punto de fuente inagotable de energía.

- **Combustión:** al combinar hidrógeno y oxígeno en una reacción química común de combustión, los únicos productos que se obtienen son vapor de agua y una cantidad de energía Q en forma de calor, siendo más respetuoso con el medio ambiente que la emisión de dióxido de carbono que se emite con el sistema global actual.
- **Versátil:** el hidrógeno puede ser utilizado como combustible o como materia prima, en función de las necesidades que se dispongan.
- **Hidrógeno verde:** mediante procesos que utilicen energía excedente de fuentes renovables de energía, se puede obtener hidrógeno al que se denomina *hidrógeno verde*, por estar libre de emisiones contaminantes.

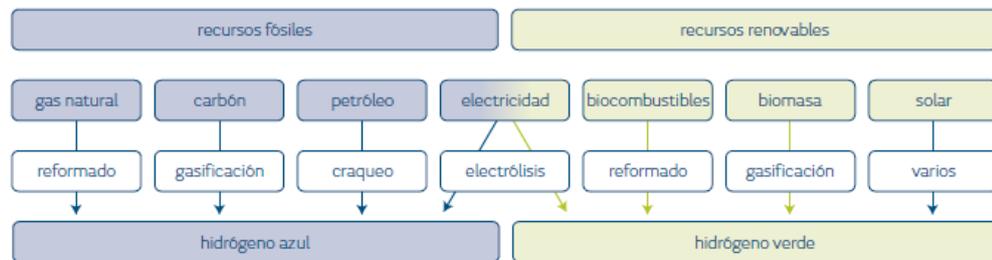


Figura 2.1 Clasificación del hidrógeno según sus materias primas y procesos.

- **Pila de hidrógeno:** la posibilidad de transformar la energía química en energía eléctrica sin necesidad de pasar por una máquina térmica restringida al rendimiento de Carnot permite obtener unos rendimientos mucho mayores que con los motores térmicos actuales, por ejemplo.

Hay que resaltar el término de *vector energético*: son dispositivos o sustancias que almacenan energía que posteriormente puede ser liberada de forma controlada. Se diferencia de las fuentes primarias en que son productos manufacturados, en los que previamente se ha invertido una cantidad de energía mayor para su elaboración [5].

Referido al hidrógeno, es un elemento que en la naturaleza se encuentra combinado con otros elementos, por lo que para que sea una realidad esta transformación hacia este elemento, es necesario que se pueda producir a un bajo coste y de manera respetuosa con el medio ambiente.

Los métodos más utilizados para la producción de hidrógeno se centran en tres procesos:

- Termólisis: extracción del hidrógeno de la molécula que lo alberga mediante la aplicación de calor.
- Electrolisis: consiste en la ruptura de la molécula de agua por el paso de una corriente eléctrica.
- Fotólisis: son procesos que utilizan la luz solar para generar la hidrólisis del agua.

El más extendido es la termólisis, principalmente el reformado con vapor de agua, el cual es un proceso termoquímico endotérmico que transforma metano (gas natural) en H_2 y CO mediante vapor de agua.

Según el informe de la *Agencia Internacional de la Energía (IEA)* [6], en el año 2020, se produjeron 90 Mt de hidrógeno basado casi en su totalidad en combustibles fósiles. Un 79% se obtuvo directamente de industrias dedicadas a la producción de hidrógeno, y el 21% restante como subproducto de otros procesos de producción, resultando en 900Mt de CO_2 emitidas a la atmósfera.

Volviendo la vista al punto inicial de este apartado, una de las estrategias que se pueden aplicar de descarbonización a corto y medio plazo es enriquecer gas natural con hidrógeno. La ventaja de esta estrategia es doble: el consumo directo de la mezcla como combustible puede reducir el impacto en la huella de carbono debido a la combustión limpia del hidrógeno hasta que se complete el desarrollo de motores o quemadores industriales que funcionen únicamente con hidrógeno.

Actualmente se están realizando varias investigaciones importantes en cuanto a funcionamiento de motores con biogás mezclado con hidrógeno como implementación de esta mezcla de gas natural enriquecido con hidrógeno, y metano en ciertos casos [7].

Por otro lado, a partir de la posibilidad de producir hidrógeno de los excedentes energéticos de las fuentes renovables de energía como la solar, eólica o hidroeléctrica, nace el concepto *Power-to-Gas*. El concepto es aprovechar el excedente de energía para producir hidrógeno verde y almacenar dicho hidrógeno para su consumo o inyección en las redes de distribución de energía. Es una tecnología que actualmente se ha empleado en proyectos de demostración en varios países como Alemania, Reino Unido o Francia, consiguiendo en ciertas ocasiones costes eléctricos por debajo de cero [8].

Una de las ventajas de la inyección del hidrógeno en el gas natural es en relación con el transporte y distribución de dicha mezcla. Esta se podría realizar por la infraestructura actual para el gas natural, evitando la inversión que supondría realizar una red exclusiva de transporte de hidrógeno puro. Se podían instalar puntos de separación de hidrógeno si hiciera falta en los puntos finales de la red.



Figura 2.2 Red básica de gas natural

Para poner en práctica esto, hay que tener en cuenta el contenido de H₂ admisible en los gaseoductos sin poner en peligro la seguridad y el funcionamiento de la red de gaseoductos existente. Hay una regla empírica que indica que la cantidad de hidrógeno debe ser entre un 5 y un 15% en volumen, dependiendo de la composición del gas natural y de la red [9].

Para la evaluación de todos estos factores de diseño y seguridad, se requiere de cierta cantidad de datos experimentales de densidad y equilibrio vapor-líquido de mezclas binarias de H₂ y componentes principales del gas natural. Sin embargo, tanto el rango como la amplitud de datos disponibles de estas propiedades disminuyen drásticamente, y, si buscamos mezclas multicomponente, los datos son casi inexistentes.

Como los procedimientos experimentales actuales no pueden hacer frente a la demanda urgente de datos en muy diversas condiciones de funcionamiento, es una gran necesidad que se desarrollen enfoques predictivos pragmáticos y eficientes para obtener toda la información requerida para evaluar el impacto de las mezclas de hidrógeno y gas natural en los gaseoductos existentes.

Una opción que cada vez adopta un mayor peso son las ecuaciones de estado estadísticas, las cuales tienen un mayor potencial de cálculo que las tradicionales ecuaciones de estado cúbicas con un coste computacional asequible. A continuación, se nombran y definen dichas ecuaciones de estado.

3. Ecuaciones de estado estadísticas (SAFT)

Se suele llamar ecuaciones de estado a aquellas que relacionan la presión de un fluido con su volumen molar y su temperatura. Aunque también son ecuaciones de estado las que relacionan otras propiedades termodinámicas con la presión, la energía libre de Helmholtz (A), la energía libre de Gibbs (G), la entropía (S)... Las EoS (del inglés *Equation of State*) son el resultado de resolver una ecuación de conservación de la energía, de la aplicación de ciertas leyes empíricas o de tomar una EoS constatada para nuevos grupos de sustancias mediante varios procedimientos.

En un inicio, las EoS se desarrollan para sustancias puras, pero pueden extenderse a mezclas utilizando reglas de combinación o de mezclado, que vinculan la composición de la mezcla con los valores de los parámetros de la EOS para las sustancias puras constituyentes de la mezcla siendo necesario, en determinados casos, parámetros adicionales de iteración k_{ij} .

3.1 Ecuación de estado SAFT

Desarrollada por Walter G. Chapman, Keith E. Gubbins, George Jackson, y Maciej Radosz en 1990, es una ecuación de estado para líquidos asociativos obtenida del desarrollo de la teoría de Wertheim, la cual establece una relación entre la energía residual de Helmholtz debida a la asociación y la densidad de monómeros [10].

La Teoría Estadística de Fluidos Asociados (SAFT) utiliza un modelo de fluido de referencia que aporte tanto la longitud de la cadena como la asociación molecular, en lugar de un fluido de referencia de esfera dura, el cual es mucho más simple. Al utilizar un modelo de fluido más complejo se espera conseguir calcular los principales efectos de la forma no esférica y de la asociación molecular. Otros posibles efectos de fuerzas intermoleculares se suponen más débiles y se incluyen en un término de perturbación de campo medio.

La ecuación de estado SAFT se define en términos de la energía residual de Helmholtz a^{res} por mol, definiendo a^{res} como $a^{res}(T,V,N) = a^{total}(T,V,N) - a^{ideal}(T,V,N)$, siendo T la temperatura, V el volumen y N el número total de moléculas. El término de la energía residual se representa como la suma de tres términos atendiendo a la contribución de distintas fuerzas intermoleculares.

$$a^{res} = a^{seg} + a^{chain} + a^{assoc} \quad (3.1)$$

El primer término $a^{seg} = a^{hs} + a^{dis}$ representa las interacciones segmento-segmento como por ejemplo las interacciones Lennard-Jones (LJ), el segundo

término se debe a la presencia de enlaces covalentes que forman cadenas de segmentos LJ. El último término hace referencia a las interacciones sitio-sitio entre los segmentos como las interacciones de enlace de hidrógeno.

A continuación, se describen los términos de la energía residual de Helmholtz a^{res} .

- Término asociativo:

Se define dependiendo de la composición de la mezcla.

o Para Componentes Puros

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_A \left[\ln X^A - \frac{X^A}{2} \right] + \frac{1}{2}M \quad (3.2)$$

Siendo M el número de puntos de asociación en cada molécula, X^A es la fracción molar de las moléculas no adheridas en el punto A, y el sumatorio representa la suma de todos los puntos de asociación de la molécula.

La fracción molar de las moléculas no asociadas en el punto A se determina como

$$X^A = [1 + N_{Av} \sum_B \rho X^B \Delta^{AB}]^{-1} \quad (3.3)$$

Siendo N_{Av} el número de Avogadro, Δ^{AB} la fuerza de asociación, y el sumatorio se realiza en todos los puntos de asociación A, B, C, etc...

La fuerza de asociación Δ^{AB} se puede aproximar a la siguiente expresión:

$$\Delta^{AB} = d^3 g(d)^{seg} k^{AB} \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{AB}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3.4)$$

Como se aproximan los segmentos como esferas compactas, se aproxima $g(d)^{seg}$ a la función de distribución radial de esferas compactas:

$$g(d)^{seg} \approx g(d)^{hs} = \frac{2-\eta}{2(1-\eta)^3} \quad (3.5)$$

Donde η es la densidad reducida:

$$\eta = \frac{\pi N_{Av}}{6} \rho d^3 m \quad (3.6)$$

o Para Mezclas:

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_i X_i \left[\sum_{Ai} \left[\ln X^{Ai} - \frac{X^{Ai}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (3.7)$$

Donde X^{Ai} es la fracción molar de las moléculas i no asociadas en el punto A, mezcladas con otros componentes, definida de la siguiente forma:

$$X^{Ai} = \left[1 + N_{Av} \sum_j \sum_{Bj} \rho_j X^{Bj} \Delta^{AiBj} \right]^{-1} \quad (3.8)$$

Como se puede observar, la fracción molar depende de la densidad molar

$$\rho_j = X_j \rho_{mezcla} \quad (3.9)$$

Y de la fuerza de asociación

$$\Delta^{AiBj} = d_{ij}^3 g_{ij}(d_{ij})^{seg} k^{AiBj} \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{AiBj}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3.10)$$

Donde $d_{ij} = (d_{ii} + d_{jj})/2$. Al igual que en el caso de componentes puros, se aproxima la función de distribución de segmento radial con las expresiones derivadas para mezclas de esferas compactas:

$$g_{ij}(d_{ij})^{seg} \approx g_{ij}(d_{ij})^{hs} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} \frac{\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + 2 \left[\frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} \right]^2 \frac{\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3} \quad (3.11)$$

Siendo ξ la función densidad

$$\xi_k = \frac{\pi N_{Av}}{6} \rho \sum_i X_i m_i d_{ii}^k \quad (3.12)$$

- Término de cadena:

$$\frac{a^{chain}}{RT} = \sum_i X_i (1 - m_i) \ln(g_{ii}(d_{ii})^{hs}) \quad (3.13)$$

Donde g_{ij} es la función de correlación de pares de esferas duras para la interacción de dos esferas i en una mezcla de esferas, evaluada en el contacto de esferas duras.

La ecuación anterior se deriva basándose en la teoría de fluidos asociados, donde los enlaces de asociación se sustituyen por enlaces covalentes que forman cadenas.

- Término de segmento LJ:

$$a^{seg} = a_0^{seg} \sum_i X_i m_i \quad (3.14)$$

Donde a_0^{seg} se define como la energía residual de Helmholtz de segmentos esféricos no asociados. El término $\sum_i X_i m_i$ es una relación entre el número de segmentos y el número de moléculas de fluido.

El término a_0^{seg} se puede descomponer en 2 partes, una referida a esferas duras (referencia) y la otra a las partes de dispersión del potencial intermolecular LJ (perturbación):

$$a_0^{seg} = a_0^{hs} + a_0^{disp} \quad (3.15)$$

El término de esferas duras para componentes puros y para mezclas se puede calcular como proponen Carnahan y Starling (1969)

$$\frac{a_0^{hs}}{RT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (3.16)$$

Donde η es la densidad reducida

$$\eta = \frac{\pi N_{Av}}{6} \rho d^3 m (\text{componentes puros}) \quad (3.17)$$

$$\eta = \frac{\pi N_{Av}}{6} \rho d^3 \sum_i X_i m_i (\text{mezclas}) \quad (3.18)$$

El término de dispersión para componentes puros y mezclas se puede determinar como la correlación de datos de simulación molecular para fluidos LJ. Un ejemplo de una expresión para a_0^{disp} puede ser la siguiente, determinada por Cotterman et al. (1986)

$$a_0^{disp} = \frac{\epsilon R}{k} \left(a_{01}^{disp} + \frac{a_{02}^{disp}}{T_R} \right) \quad (3.19)$$

Donde:

$$a_{01}^{disp} = \rho_R [-8.5959 - 4.5424 \rho_R - 2.1268 \rho_R^2 + 10.285 \rho_R^3] \quad (3.20)$$

$$a_{02}^{disp} = \rho_R[-1.9075 + 9.9724\rho_R - 22.216\rho_R^2 + 15.904\rho_R^3] \quad (3.21)$$

$$T_R = kT/\epsilon \quad (3.22)$$

$$\rho_R = \left[6/(2^{0.5}\pi)\right]\eta \quad (3.22)$$

3.2 Ecuación de estado PC-SAFT

Con el paso de los años, se han ido creando modificaciones sobre la teoría SAFT original. En este trabajo nos centramos en la modificación Perturbed-Chain SAFT (PC-SAFT), la cual aplica una teoría de perturbación para las moléculas en cadena con el fin de obtener el término de dispersión a^{dis} de la ecuación que forma parte de a^{seg} . Los otros dos términos, de cadena y de asociación, se mantienen de las anteriores ecuaciones SAFT.

Esta modificación de la ecuación de estado SAFT fue desarrollada por Joachim Gross y Gabriele Sadowski en el año 2001, los cuales utilizaron un modelo de fluido de cadena dura para realizar su teoría [11].

Entrando ya en el desarrollo de la teoría, lo primero en definir es el modelo molecular sobre el que se van a aplicar la teoría. En esta ecuación de estado, las moléculas se interpretan como cadenas de segmentos esféricos. Para cada segmento, se define un par potencial dado por un pozo de potencial finito:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < (\sigma - s_1) \\ 3\epsilon & \text{si } (\sigma - s_1) \leq r < \sigma \\ -\epsilon & \text{si } \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (3.23)$$

Siendo $u(r)$ es el par potencial, r es la distancia radial entre dos segmentos, σ es el diámetro del segmento independiente de la temperatura, ϵ es la profundidad del pozo de potencial y λ es la anchura reducida del pozo. Estos tres parámetros van a definir los componentes puros que aparezcan en la ecuación. Se asume el ratio de $s_1/\sigma = 0.12$ indicado en el trabajo de Chen and Kreglewski [12].

Comenzando con la definición de la ecuación de estado, se define mediante integración del par potencial $u(r)$ se obtiene el diámetro de segmento duro dependiente de la temperatura $d_i(T)$ del componente i :

$$d_i(T) = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp\left(-\frac{3\epsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (3.24)$$

La ecuación de estado completa se compone de una contribución como gas ideal (id), una contribución como cadena dura (hc), y una contribución de la perturbación, que tiene en cuenta las interacciones de atracción (disp).

$$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (3.25)$$

Donde Z es el factor de compresibilidad

$$Z = Pv/(RT) \quad (3.26)$$

Con P siendo la presión, v el volumen molar, R la constante de los gases y T la temperatura. Z^{id} se establece igual a 1.

Contribución de cadena dura:

Es igual que en la ecuación EoS PC-SAFT para componentes puros:

$$Z^{hc} = \bar{m}Z^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \rho \frac{\partial \ln g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \quad (3.27)$$

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (3.28)$$

Y también para mezclas:

$$Z^{hc} = \frac{\xi_3}{(1-\xi_3)} + \frac{3\xi_1\xi_2}{\xi_0(1-\xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^3 - \xi_3\xi_2^3}{\xi_0(1-\xi_3)^3} \quad (3.29)$$

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\xi_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \frac{3\xi_2}{(1-\xi_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1-\xi_3)^3} \quad (3.30)$$

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad (3.31)$$

Para el término de la dispersión, se han basado en la teoría de perturbación de Barker y Henderson, representada por términos de la energía libre de Helmholtz.

$$\frac{a^{disp}}{kTN} = \frac{A_1}{kTN} + \frac{A_2}{kTN} \quad (3.32)$$

Los coeficientes A_1 y A_2 tienen dependencia de la densidad y de la composición, así como del tamaño moléculas, tal y como se definen a continuación:

$$\frac{A_1}{kTN} = -2\pi\rho m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sigma^3 \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx \quad (3.33)$$

$$\frac{A_2}{kTN} = -\pi\rho m \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} m^2 \sigma^3 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_1^\infty \tilde{u}(x)^2 g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx\right] \quad (3.34)$$

Donde x es la distancia radial reducida alrededor de un segmento ($x=r/\sigma$, $\tilde{u}(x)=u(x)/\varepsilon$) denota la función de potencial reducido, y $g^{hc}(m; x\sigma/d)$ es la función de distribución radial media segmento-segmento del fluido de cadena dura con un diámetro de segmento que depende de la temperatura $d(T)$.

Desarrollando obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$I_1 = \sum_{i=0}^6 a_i \eta^i \quad (3.35)$$

$$I_2 = \sum_{i=0}^6 b_i \eta^i \quad (3.36)$$

Siendo

$$a_i = a_{0i} + \frac{m-1}{m} a_{1i} + \frac{(m-1)(m-2)}{m^2} a_{2i} \quad (3.37)$$

$$b_i = b_{0i} + \frac{m-1}{m} b_{1i} + \frac{(m-1)(m-2)}{m^2} b_{2i} \quad (3.38)$$

Como se ha trabajado con sistemas de varios compuestos, las reglas de mezclas que se han aplicado son las reglas de Lorentz-Berthelot 3.40 y 3.41:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (3.39)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.40)$$

En la ecuación 3.41 aparece el parámetro de interacción k_{ij} , el cual permite el ajuste de la ecuación para obtener los resultados deseados con alta precisión.

En cuanto a la definición de los distintos elementos químicos, se necesita de tres parámetros que definen los elementos puros: el diámetro de segmento independiente de la temperatura σ , la profundidad de potencial intermolecular ε y el número de segmentos en cada cadena m . Estos parámetros se van a obtener de la literatura de varios autores para el hidrógeno H_2 y para el propano C_3H_8 , de forma que también se va a realizar una comparativa de qué parámetros consiguen el mejor ajuste con la ecuación PC-SAFT, como veremos más adelante.

El modelo PC-SAFT se puede aplicar para sistemas de moléculas largas o cortas, en un gran rango de temperaturas y condiciones de presión. Es capaz

de correlacionar y predecir de forma precisa equilibrios vapor-líquido y líquido-líquido para mezclas de componentes asociativos, no asociativos, polares y no polares. Debido a sus buenos resultados estimando propiedades termofísicas, su uso se ha visto extendido en el modelado de sistemas de polimerización.

4. Medidas de densidad de mezclas de hidrógeno y propano

4.1 Descripción de la técnica de medida

Un buen conocimiento de las propiedades termodinámicas de las mezclas de elementos, en este caso hidrógeno y propano, es fundamental para el diseño e implementación en la industria. Una forma de obtener las propiedades termodinámicas de una sustancia es a partir de las ecuaciones de estado, pero para tener unas ecuaciones de estado que predigan correctamente esas propiedades es necesario tener una buena base de datos experimentales, con una baja incertidumbre y un amplio rango de situaciones.

La densidad es una de las propiedades más importantes para el desarrollo de dichas ecuaciones de estado, por lo que la obtención de datos experimentales es un aspecto fundamental.

Analizando el estado del arte, hay varias categorías en las que se pueden clasificar los densímetros:

a) Cuerpos vibrantes

Son sistemas masa – resorte en los que la densidad del fluido que rodea el cuerpo vibrante se relaciona con la frecuencia de resonancia del sistema.

b) Piezómetros

Se agrupan en 3 principales métodos para la determinación de la densidad:

- De volumen constante: la densidad se calcula mediante la gravimetría, determinando la masa del fluido dentro de la celda.
- De volumen variable: la determinación del cambio de volumen en la celda está relacionada con la presión.
- De expansión: la muestra se expande de un volumen inicial a uno final y la ratio entre ambos volúmenes se relaciona con las densidades antes y después de la expansión.

c) Volumetría de fuelles

Son un tipo particular de los piezómetros en los cuales el fluido pasa a una celad con fuelle flexible para ser comprimido. La compresión del fluido se relaciona con la variación de cota del fuelle debido al cambio de presión. Hay varios tipos de densímetro que emplean esta técnica, pero

todos están orientados al trabajo con líquidos, no con gases como es el caso.

d) Métodos isocóricos

Son densímetros en los cuales una determinada cantidad de fluido es comprimido en el interior de un recipiente con un volumen conocido, que está inmerso en un baño termostático controlado con gran precisión. Para obtener la densidad del fluido, se relaciona el volumen conocido del recipiente con la cantidad de fluido y las condiciones de presión y temperatura que existen a cada instante. Son sencillos de automatizar y herméticos, por lo que su uso con fluidos tóxicos o peligrosos es elevado.

e) Densímetros de flotador

Se fundamentan en el principio de Arquímedes, relacionan la fuerza de empuje que sufre un flotador inmerso en un fluido con su densidad. Dentro de este tipo de densímetros se diferencian 4 grupos, diferenciándose en los sistemas de medida, incertidumbres y rangos operativos.

o Densímetros hidrostáticos de balanza:

Suelen utilizarse para medidas de líquidos a presión ambiente y rango de temperatura moderados. Consisten en una esfera o cilindro de cristal o metal, suspendido por un alambre de platino anclado a una balanza analítica comercial. El fluido que se desea medir está en el interior de una celda termostatazada y el flotador está inmerso en dicho fluido.

o Densímetros de flotador y suspensión magnéticos

Suelen ser utilizados para medir densidades de líquidos, con presiones de hasta 5MPa y temperaturas entre 90 y 300K. El flotador incorpora un imán y se mantiene en una posición estable debido a la acción de un solenoide instalado debajo de la celda de medida que genera una fuerza magnética. Un dispositivo óptico controla que el flotador se mantenga en una posición fija de forma que la densidad del líquido puede ser determinada a partir de la masa y el volumen del flotador, y de la fuerza magnética requerida para mantener el flotador en su posición.

o Densímetros de flotador y suspensión magnéticos en combinación con balanzas

La diferencia con el anterior grupo es que el flotador no se calcula por un solenoide, sino que se pesa directamente mediante una balanza conectada al flotador magnético mediante un delgado alambre. Una celda termostatazada contiene el líquido cuya densidad se desea determinar y el flotador puede ser

magnéticamente suspendido en el líquido por medio de un solenoide con núcleo de aire situado encima de la celda. Para determinar la densidad del líquido, se mide el cambio de peso del flotador en el vacío y cuando está en suspensión magnética. La presión está limitada hasta 5MPa debido a que las celdas se fabrican en cristal.

- Densímetros hidrostáticos de balanza con acoplamiento magnético
Los densímetros hidrostáticos con acoplamiento magnético calculan el cambio de masa aparente de forma similar al anterior caso, con la peculiaridad de que no existe contacto directo entre la balanza y el flotador. La masa del flotador se transmite a la balanza mediante un sistema de acoplamiento suspendido. De esta forma, se consigue la mayor precisión de los equipos descritos, pudiendo aplicarse tanto en líquidos como en gases y permite operar en un amplio rango de temperatura, presión y densidad.

Tradicionalmente, las técnicas que han tenido más peso son la volumetría de fuelles, los piezómetros y los métodos isocóricos, pero la mayoría de las medidas que se hacen hoy son con cuerpos vibrantes y densímetros de flotador.

Para la obtención de la muestra de datos experimentales, se ha utilizado un densímetro hidrostático de balanza con acoplamiento magnético de flotador sencillo, ubicado en el laboratorio de TERMOCAL, en el sótano de la Escuela de Ingenierías Industriales de la Universidad de Valladolid. Es una sala a presión atmosférica y climatizada manteniendo una temperatura constante de $23\pm 2^\circ\text{C}$. La temperatura puede afectar al funcionamiento de los transductores de presión por lo que también se registra durante el proceso de medida.

Dentro de la sala se encuentran todos los elementos del densímetro, elementos de control, y el ordenador que controla el proceso y registra los datos experimentales. Existe un sistema de extracción continua de aire para que en caso de fuga de algún gas no se produzca una concentración peligrosa de gases nocivos o inflamables, dado que es común trabajar con mezclas de hidrocarburos, monóxido de carbono o altos contenidos de dióxido.

Centrándome en el densímetro, la parte central es una versión compacta del densímetro de flotador original, fabricado por la empresa alemana "*Rubotherm Präzisionsmesstechnik GmbH*" y adquirido por la Universidad en 1996. Se emplea en la determinación de la densidad de fluidos puros y mezclas binarias y multicomponente en fase gaseosa. Es capaz de operar en un rango de temperatura de 233 a 533 K y alcanzar una presión máxima de 20 MPa.

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

A modo de esquema del densímetro utilizado, la ilustración 4.1 muestra los principales elementos que serán descritos a continuación.

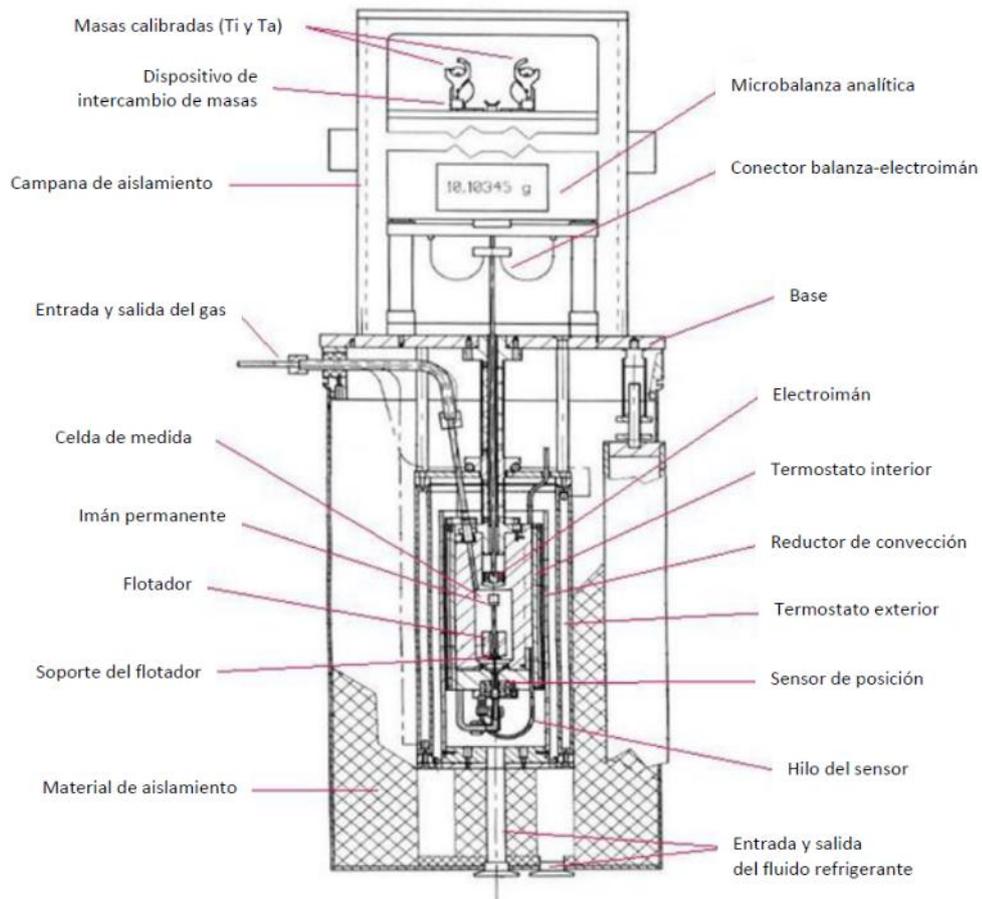


Figura 4.1 Esquema del densímetro de medida.

❖ Celda de medida

Está dividida en 2 espacios aislados entre sí: la carcasa de acoplamiento (superior) y la celda de medida propiamente dicha (inferior). En la carcasa de acoplamiento se encuentra un electroimán conectado físicamente al gancho de la balanza mediante una fina varilla metálica. La celda de medida, situada debajo, contiene el flotador y un

imán permanente del sistema de acoplamiento magnético, que está a su vez conectado al soporte del flotador.

La celda está fabricada de una aleación de cobre, cromo y circonio, por lo que presenta un comportamiento magnético casi nulo y una alta resistencia mecánica.

Una espuma de silicona cubre la celda de medida aislándola del exterior, para un rango de trabajo de 213 a 473 K, trabajando en combinación con una cubierta de polietileno (Armaflex) apropiada para temperaturas entre 203 y 383 K. El fluido que se desea medir se introduce y se evacúa de la celda mediante dos conducciones.

❖ Microbalanza analítica de precisión

La microbalanza (Mettler Toledo AT261 DeltaRange) se encarga de las medidas de la masa aparente del flotador. Esta balanza se encuentra dentro de una campana de aislamiento en la parte superior de la celda de medida, sobre una sólida estructura de aluminio diseñada para tal fin, la cual también puede regular su altura e inclinación, para garantizar la horizontalidad de la barra. En la Ilustración 4.2 se muestra la microbalanza y dicho soporte. Las especificaciones técnicas de la balanza se recogen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Especificaciones técnicas balanza Mettler Toledo AT261 DeltaRange

Características	Valor
Resolución	0.01 mg
Máxima capacidad	205 g
Repetibilidad	0.015 mg
Linealidad	±0.08 mg
Linealidad por debajo de 10g	±0.03 mg
Tiempo de estabilización	8 – 12 segundos
Deriva con la temperatura	±1.5 ppm/°C

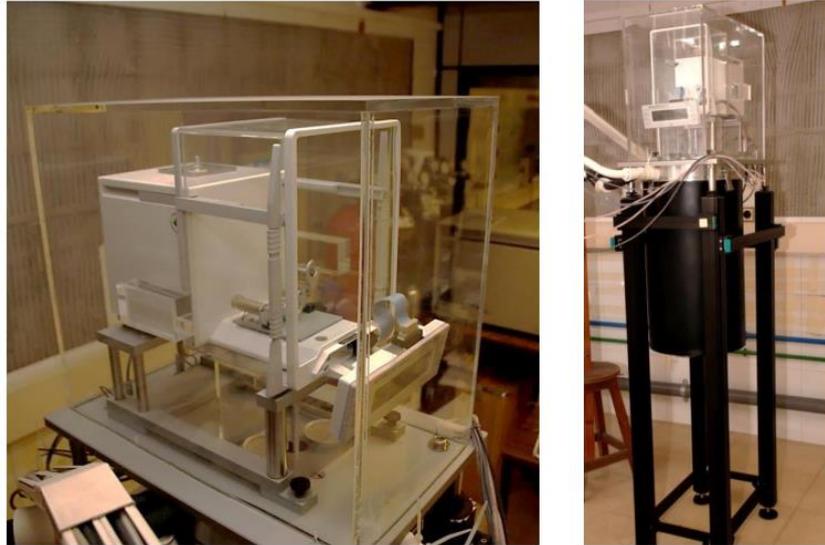


Figura 4.2 Microbalanza Mettler Toledo AT261 DeltaRange en el interior de la campana de aislamiento y soporte regulable que la sostiene sobre la celda de medida.

El cálculo de la masa aparente del flotador se realiza a través de un sistema de acoplamiento de suspensión magnética entre el enganche inferior de la balanza y el flotador en el interior de la celda de medida, de forma que no exista un contacto directo entre ambos. El acoplamiento magnético permite trabajar con una gran precisión con presiones y temperaturas extremas en el interior de la celda. La balanza está conectada a un ordenador mediante un bus de datos, permitiendo un trabajo automatizado desde el programa de control y adquisición de datos, registrando las medidas realizadas.

❖ Dispositivo de intercambio de masas

Para asegurarnos de tomar unas medidas reales y precisas, la balanza tiene un sistema de calibración automático mediante un dispositivo de intercambio de masas, calibradas previamente según las directrices de calibración de instrumentos no automáticos de medida de masas desarrollados por Euramet [13]. El sistema de calibración no utiliza las masas internas de la propia balanza sino unas externas calibradas de tántalo y titanio.

Las masas de tántalo ($\rho \approx 16670 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) y titanio ($\rho \approx 4507 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) y ambas tienen un volumen de aproximadamente 4.9 cm^3 . Es necesario que la diferencia de pesos sea próxima a la masa del flotador para obtener una mayor precisión. Estas masas fueron suministradas por *Rubotherm*, y calibradas en el Laboratorio de Masas del Centro Español de Metrología (CEM).

Con este sistema de intercambio de masas, se puede realizar una calibración de masas sin ser afectada por el empuje de aire sobre las masas. Con esta calibración se calcula el factor de calibración (*CF*)

para determinar un valor aceptable de la masa aparente del flotador a partir del dato registrado por la balanza. La determinación de este factor se realiza comparando la diferencia de pesos de las dos masas medido en la balanza ($W_{Ta} - W_{Ti}$) con la diferencia de pesos extraída de los certificados de calibración de ambas masas ($m_{Ta} - m_{Ti}$).

$$CF = \frac{m_{Ta} - m_{Ti}}{W_{Ta} - W_{Ti}}$$

4.1

Con este factor de calibración corregimos el valor de la masa aparente.

$$m = CF \cdot m_{med}$$

4.2

El motivo de realizar esta calibración de masas se debe a que cualquier balanza electrónica presenta el denominado efecto de no-linealidad debido al carácter no lineal de las balanzas. Ese efecto, Figura 4.3, indica que existe una desviación entre el peso real cargado sobre la balanza y el resultado indicado en la balanza.

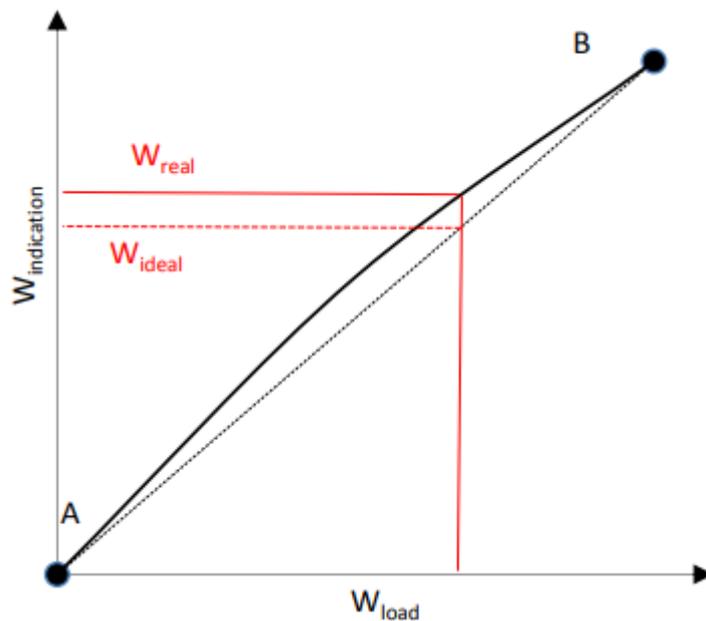


Figura 4.3 Efecto de no-linealidad en una balanza entre dos puntos calibrados (A y B). W_{load} se refiere al peso cargado y $W_{indication}$ indica la lectura de la balanza.

De manera que, si una balanza se calibra para los puntos A y B, al realizar una medida entre estos puntos, el resultado indicado en la balanza puede variar respecto al peso real de carga. Cuanto más próximo a estos puntos de calibración, más imperceptible será ese error. Por ello, como las masas para calibrar una balanza siempre están

afectadas por una incertidumbre, se puede producir una distorsión entre el valor real y el establecido por la balanza.



Figura 4.4 Dispositivo de intercambio de masas calibradas.

❖ Sistema de acoplamiento de suspensión magnética

Es el sistema principal del densímetro de flotador sencillo. Este sistema desarrollado transmite la fuerza de empuje que genera el fluido sobre el flotador dentro de la celda de medida a la balanza de precisión sin contacto entre ambas.

Para conseguir el acoplamiento magnético, el densímetro cuenta con un electroimán, colocado en un enganche situado en la parte inferior de la balanza y aislado, y un imán permanente, fijado al soporte del flotador en el interior de la celda de medida. Con este sistema, no se produce contacto directo entre el flotador, inmerso en el fluido, y la balanza.

El sistema de acoplamiento de suspensión magnética puede ser controlado de forma manual a través del controlador suministrado por *Rubotherm* o automáticamente con el programa de control y adquisición de datos (Figura 4.5)

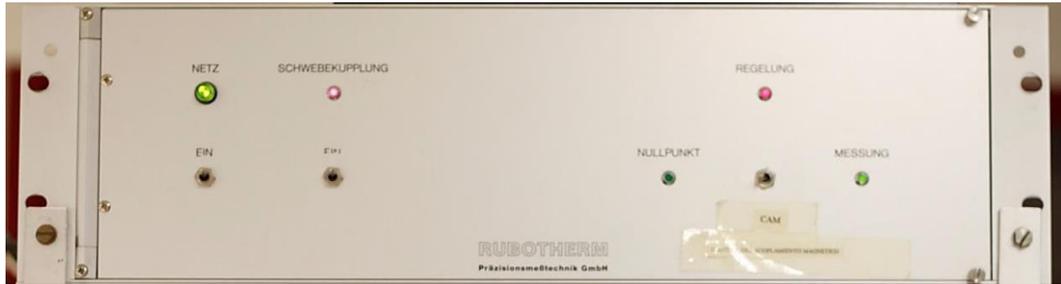


Figura 4.5 Controlador del sistema de acoplamiento de suspensión magnética.

El sistema permite controlar la distancia entre el imán permanente y el electroimán, determinando la posición del soporte del flotador. Existen dos posiciones estables, además de la resultante cuando el sistema se encuentra *apagado* (OFF). Las dos posiciones son la *posición de tara* (TP) y la *posición de medida* (MP), como se muestra en la Figura 4.6.

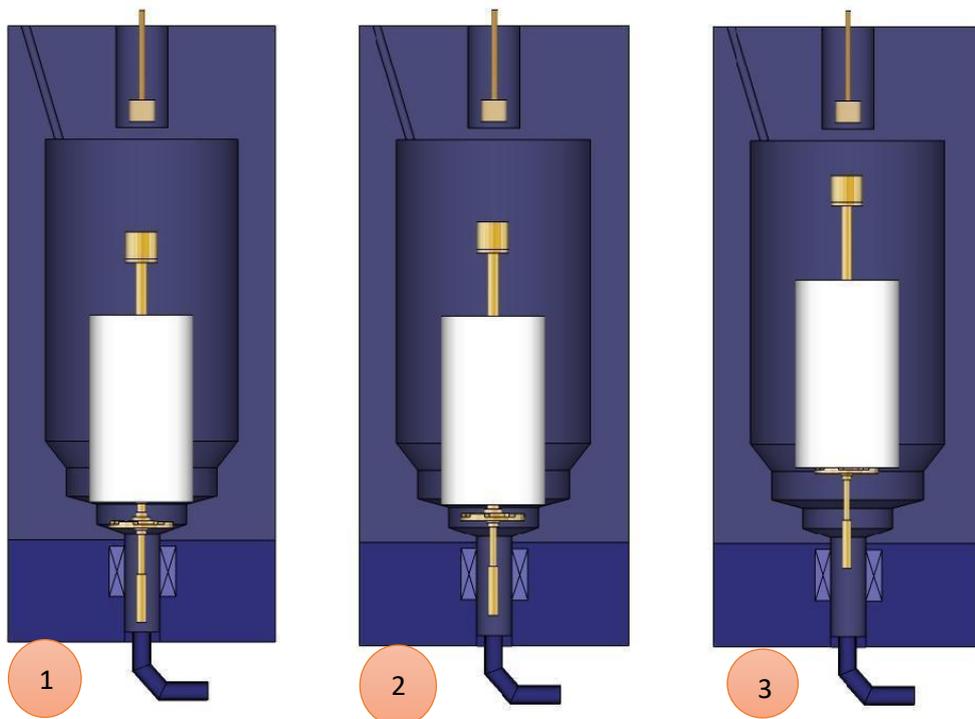


Figura 4.6 Posiciones del sistema de acoplamiento de suspensión magnética.

- 1) **Apagado (OFF):** Cuando el sistema está apagado, el soporte del flotador y el flotador descansan sobre el fondo de la celda de medida.
- 2) **Posición de tara (TP):** Al iniciar el sistema de acoplamiento, el imán permanente es atraído por el electroimán y levita en el interior de la celda de medida. En este caso la celda de medida controla los pesos de las masas del electroimán, el enganche con la balanza y el soporte del flotador.

- 3) **Posición de medida (MP):** Cuando accionamos la posición de medida, el flotador y el soporte levitan juntos dentro de la celda de medida. En este caso la balanza leerá la suma del electroimán, el enganche, el soporte del flotador y el propio flotador, que estará afectado o no por el empuje del fluido en función de si la celda está llena o evacuada.

❖ **Sistema de control y medida de la temperatura**

La celda de medida cuenta con dos sistemas termostáticos independientes: un sistema exterior, con el cual se hace un ajuste más basto de la temperatura, y otro sistema interior, en contacto directo con la celda de medida, con el que se realiza un ajuste de precisión. Con el trabajo en conjunto de ambos sistemas se puede alcanzar la temperatura deseada en la celda de medida minimizando los gradientes térmicos en la celda.

- Sistema termostático exterior:

Se compone por un cilindro de acero inoxidable con doble pared situado alrededor de la celda de medida por el cual circula un aceite especial de transferencia de calor. La temperatura de dicho aceite se controla mediante un criotermostato de circulación (Julabo FP50-HE) que actúa sobre un baño termostático (Julabo FP50). El rango de operación indicado por el fabricante es de -50 a 200 °C. Aun estando recubierto por material aislante, la temperatura ambiente afecta sobre el rendimiento del baño y la temperatura del fluido recirculado, así que la temperatura programada en cada isoterma se establece ligeramente por encima o debajo de la temperatura deseada, en función de si la temperatura requerida de medida es mayor o menor que la temperatura ambiente.



Figura 4.7 Cilindro de acero inoxidable de doble pared y criotermostato de circulación Julabo FP50-HE.

- Sistema termostático interior:

Este sistema consta de una resistencia eléctrica insertada en un bloque de cobre de forma cilíndrica en contacto directo con la celda de medida, la cual proporciona la potencia eléctrica adecuada a la temperatura requerida. Un controlador electrónico (Julabo MC-E) regula la potencia eléctrica suministrada a la resistencia en función de las temperaturas que registran tres sondas de temperatura PRT-100 (A1, A2 y S en la Figura 4.8). La sonda “A2” es la utilizada para el control de temperatura, la sonda “S” es una sonda de temperatura de seguridad, y la sonda “A1” es una sonda de control secundaria, aunque no se utiliza para el control de la temperatura con la configuración actual del equipo.

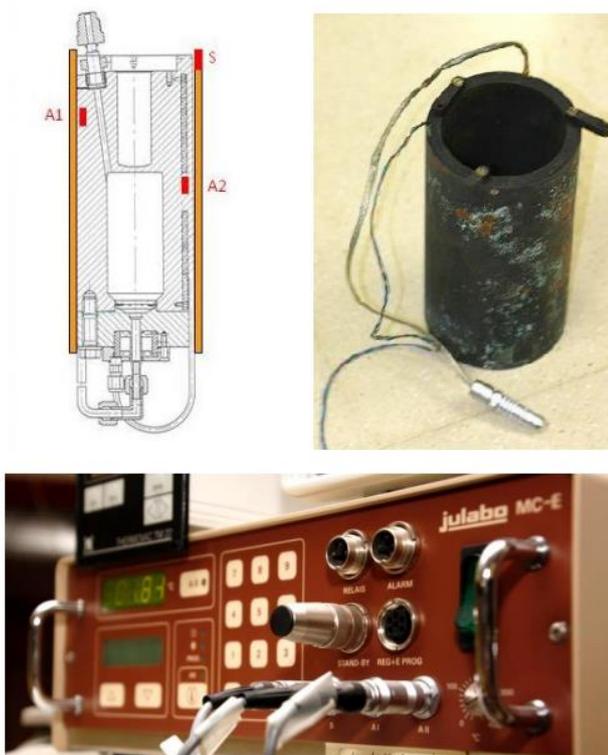


Figura 4.8 Esquema del sistema termostático interior con la localización de las sondas de medida de la temperatura en la celda de medida y la resistencia eléctrica. Controlador Julabo MC-E.

La medida de la temperatura interior de la celda de medida se determina mediante dos sondas PRT-25 Minco S1059PJ5X6 (Minco 712 y Minco 713) colocadas enfrentadas en torno a la mitad de la celda de medida. Para comprobar si hay gradiente vertical de temperaturas, se coloca otra sonda PTR-25 Rosemount a la altura de la carcasa de acoplamiento. Estas tres sondas se encuentran conectadas al puente comparador de resistencias AC (Automatic Systems Laboratory F700) a través de una caja de distribución multicanal (Automatic Systems Laboratory SB 148/01). Este puente mide el ratio de resistencia entre

la sonda PRT-25 y un resistor externo estándar calibrado y termostatzado a 36 °C (Tinsley 5685^a, 25Ω)

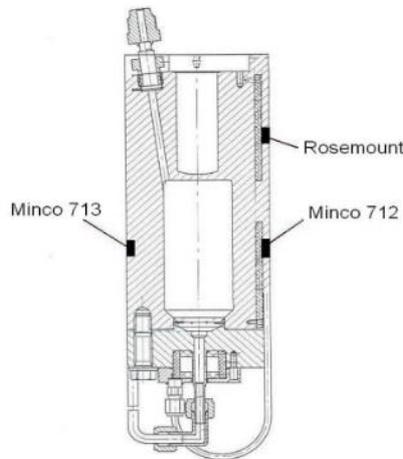


Figura 4.9 Localización de las sondas de medida PRT-25 de la temperatura en la celda de medida.

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

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

La presión interior de la celda de medida se registra por dos transductores de presión, operando en 2 rangos distintos. Para un rango de presión entre 2 y 20 MPa, se utiliza un Paroscientific 43KR-HHT-101, mientras que para un rango de presiones de 0 a 2 MPa se utiliza un Paroscientific 2300A-101. Ambos transductores están conectados a dos *Digiquartz® intelligent displays* (730 y 735 respectivamente) observables en la Figura [], y al sistema de llenado. Como medida de protección, el transductor de baja presión está separado del resto de la red mediante una válvula de accionamiento manual para evitar sobrepresiones en el dispositivo que puedan deteriorarlo.



Figura 4.10 Transductores de presión para medida de la presión en el rango (2 - 20) MPa (arriba) y (0 - 2) MPa (abajo).

Los valores registrados por estos medidores de presión se corrigen con una función polinómica de grado cinco a partir de las constantes determinadas en el correspondiente certificado de calibración. Los medidores de presión fueron calibrados por el servicio de calibración de TERMOCAL.

El sistema de llenado y vaciado de la celda de medida y todos sus componentes está representado en la Figura 4.11.

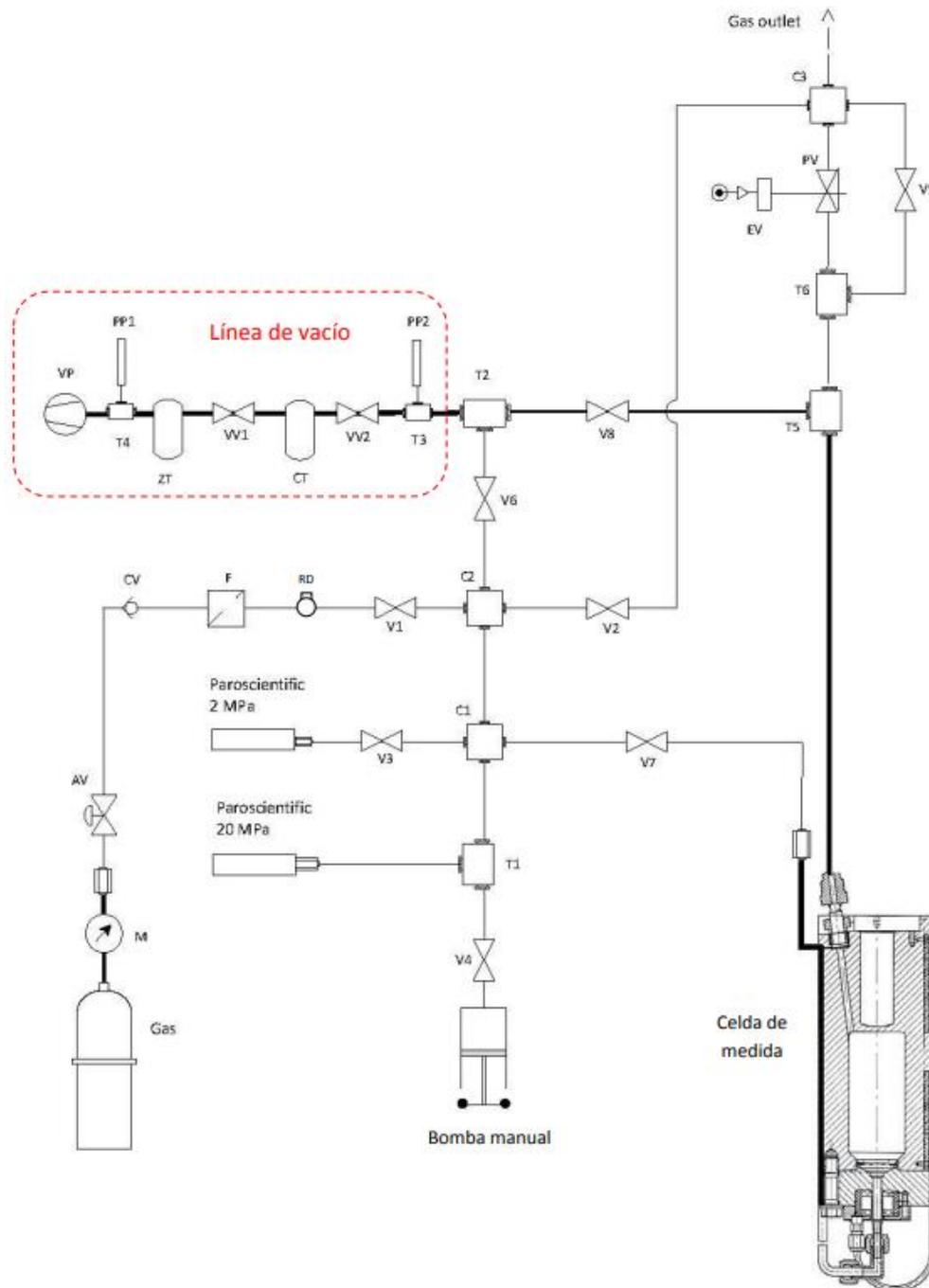


Figura 4.11 Diagrama del sistema de llenado y vaciado de la celda de medida del densímetro. V1-V8: válvulas de alta presión (20 MPa). EV: electroválvula. PV: válvula de pistón accionada con aire. C1-C3: conexiones cruzadas de alta presión. T1-T6: conexiones en "T" de alta presión. VP: bomba de vacío. M: manómetro. VV1-VV2: válvulas de la línea de vacío. ZT: trampa de zeolitas. CT: trampa criogénica. PP1-PP2: sondas de vacío. AV: manorreductor. F: filtro. RD: disco de ruptura. CV: dispositivo antirretorno.

Todas las conducciones de la red están fabricadas en acero inoxidable. Las líneas conectadas de la celda de medida a la línea de vacío tienen un diámetro externo de 1/4". En el cilindro que contiene el fluido de medida está conectado a la red mediante conducciones con

un diámetro externo de 1/8". El resto de las canalizaciones tienen un diámetro externo de 1/16". La red fue diseñada para operar con presiones de hasta 105 MPa. Los elementos fueron suministrados por HiP (*High Pressure Equipment Company*). La bomba manual para incrementar la presión en la celda de medida (HiP Model 87-6-5; 5000 psi) está también fabricada en acero inoxidable.

❖ Sistema de vacío

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

Para generar el vacío dentro de la celda de medida se emplea una bomba de vacío con rotor de dos etapas ((Leybold TRIVAC D8B), capaz de crear un vacío de 0.5 Pa.

Como medida de prevención de transmisión de impurezas y vapores perniciosos que puedan contaminar la celda de vacío o la bomba, se colocan 2 trampas: la primera trampa es una trampa de zeolitas (Leybold FA 2-4) que evita la migración de agua o moléculas de hidrocarburo desde la bomba de vacío a la celda de medida; la segunda trampa se trata de una trampa criogénica (Leybold TK 4-8) que protege la bomba de vapores dañinos. La trampa debe mantenerse llena de nitrógeno líquido durante el tiempo de funcionamiento de la bomba de vacío. Para medir la presión durante el proceso de generación de vacío, se utilizan dos sondas de vacío conectadas a un vacuómetro (Thermovac TM22) que trabaja en el rango de presiones de $5 \cdot 10^{-4}$ Pa hasta presión atmosférica.



Figura 4.12 Elementos del sistema de generación de vacío: trampa de zeolitas, trampa criogénica, vacuómetro y bomba de vacío.

4.2 Procedimiento de medida

El proceso de la toma de datos se lleva a cabo registrando la densidad de 3 mezclas de (hidrógeno + propano) de fracciones molares nominales $x_{H_2} = (0.05, 0.10 \text{ y } 0.17)$, en isotermas a (250, 275, 300, 325, 350 y 375) K, descendiendo la presión en pasos de 1 MPa desde 20 MPa (o correspondiente presión de saturación) hasta 1 MPa. Al final de cada isoterma se evacúa la celda de medida y se acciona el sistema de vacío para medir nuevamente la masa del flotador. Al tratarse de una mezcla de gases, se han tomado todas las medidas posibles en las que la mezcla se encuentra en equilibrio gaseoso, es decir, sin que llegue a condensar ningún componente. Esto hace que el muestreo sea limitado a las concentraciones de ambos compuestos.

Para realizar el llenado de la celda de medida, se utiliza el panel de válvulas manuales de la Figura 4.11. Se conecta la botella con el gas que se desea medir a la red mediante una válvula que controla el flujo de gas en el proceso de llenado, teniendo en cuenta la presión a la cual se suministra el gas. Como inicialmente se presuriza la celda hasta los 20 MPa por temas de eficiencia energética, si la presión de suministro es superior a esos 20 MPa el llenado de la celda se realiza abriendo las válvulas V1 y V7, proporcionando un

flujo de gas controlado hasta alcanzar los 20 MPa. Por el contrario, si la presión de suministro es inferior a 20 MPa, es necesario presurizar la celda con la bomba manual. Para realizar esa presurización se sigue el siguiente procedimiento: se llena la celda de medida y la bomba manual con el gas a la presión de suministro (abriendo válvulas V1, V7 y V4). A continuación, se cierra la V1 y se presuriza mediante la bomba manual. Si la presión interior de la celda sigue siendo inferior a 20 MPa, habrá que realizar una nueva presurización manual. Se cierra la válvula V7 y se abre la válvula V1, permitiendo que entre gas nuevo a la red presurizada y a la bomba manual. Se cierra la V1 y se incrementa la presión hasta alcanzar la presión en el interior de la celda de medida, y a continuación se abre de nuevo la V7 y se continúa presurizando con la bomba manual. Este proceso ha de repetirse hasta alcanzar la presión deseada.

Se ha de tener en cuenta que, si se hace el incremento de presión al mismo que tiempo que se calienta el gas, ese aumento de la temperatura va a provocar también un incremento de presión, por lo que es importante no sobrepasar los 20 MPa en el interior de la celda. Como medida de seguridad, la celda consta con 2 mecanismos de evacuación automática si se supera la presión máxima: uno mediante un disco de ruptura y otro mediante la válvula de pistón accionada por aire comprimido y controlada mediante el programa de adquisición de datos.

Para el proceso de disminución de presión de cada isoterma, se puede hacer de forma manual o utilizar una válvula neumática de evacuación. La evacuación manual permite también despresurizar la celda antes de las medidas de la masa del flotador en el vacío al final de cada isoterma, con las válvulas V2 y/o V5. La evacuación automática se lleva a cabo gracias a una válvula de pistón accionada por aire comprimido (Mini-Hippo Pistón air.operated valve 50-90 psi) de la Figura 4.13.



Figura 4.13 Válvula de pistón accionada por aire comprimido.

- Procedimiento de medida de la masa aparente:

Combinando las diferentes posiciones de acoplamiento magnético, se consigue realizar el cálculo de la masa aparente. La medida del flotador, tanto con la celda presurizada como en vacío, se realiza de manera que se reduzca al máximo la influencia de la no-linealidad de la balanza. Todos los pesos registrados para el soporte del flotador, el electroimán y el enganche son cancelados, permitiendo conocer únicamente el peso del flotador. Para conseguir esto, se definen 2 medidas:

- **Punto 'cero' (ZP):** El sistema de acoplamiento magnético está en la posición de tara (TP) y la masa de tántalo se coloca en el plato de balanza. La carga de la balanza viene expresada en la ecuación 4.3.

$$m_{ZP} = m_{Ta} + m_{electroimán} + m_{imán}$$

4.3

- **Punto de medida (MP):** El sistema de acoplamiento magnético está en la posición de medida (MP) y la masa de titanio se coloca sobre el plato de la balanza. La carga en este caso viene dada por la ecuación 4.4.

$$m_{MP} = m_{Ti} + m_{electroimán} + m_{imán} + m_{sf}$$

4.4

Los pasos por seguir del procedimiento de medida son:

- I. Antes de cada punto de medida el sistema de acoplamiento magnético se enciende y coloca en la posición de tara.
- II. Se determina el factor de calibración. Para realizar esto, con el acoplamiento en la posición de tara, se coloca en el plato de la balanza la masa calibrada de tántalo. Tras una estabilización de unos 25 segundos, la balanza es tarada. A continuación, se retira la masa de tántalo y se coloca la masa calibrada de titanio. La lectura de la balanza da directamente la diferencia entre ambos valores.
- III. Para calcular la masa aparente del flotador inmerso en el fluido, con el sistema en la posición de tara, se coloca la masa de tántalo sobre el plato de balanza y se realiza de nuevo la tara del dispositivo una vez que la medida se ha estabilizado. En este momento se registra el "punto cero" (ZP).
- IV. Seguidamente, la masa de tántalo es remplazada por la masa de titanio y el sistema de acoplamiento magnético pasa a la posición de medida (MP). Después de un tiempo de estabilización se toma la lectura de la balanza y se registra el punto de medida (MP).
- V. Finalmente, ambas masas regresan a sus posiciones iniciales y el sistema de acoplamiento se reinicia.

5. Ajuste del parámetro de interacción de la ecuación SAFT a partir de los datos experimentales medidos

El parámetro de interacción k_{ij} proviene de las reglas convencionales de mezcla, en concreto de la regla de Lorentz-Berthelot mostrada en la ecuación 3.41.

La obtención del parámetro de interacción k_{ij} se realiza gracias al uso del programa de cálculo numérico MATLAB. Se parte de una base ya creada de scripts por el departamento de Ingeniería Química y Tecnología Ambiental de la Universidad de Valladolid [14], los cuales se han modificado para conseguir los distintos parámetros de ajuste según el tipo de datos seleccionados de este trabajo. Se ha utilizado un archivo Excel como fuente para estos scripts de MATLAB y, después, se han volcado los resultados de la obtención de la densidad con los parámetros ya calculados en otro Excel distinto, a modo de recopilación de datos y su posterior tratamiento para realizar el análisis de los mismos.

Para comenzar con la obtención del parámetro de interacción de las mezclas, primero ha sido necesaria una búsqueda previa de los parámetros básicos de los elementos hidrógeno, H_2 , y propano, C_3H_8 , en la literatura. Se han seleccionado los siguientes documentos como fuentes de los parámetros:

- I. Senol et al; JoMME, 2011, *Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under supercritical conditions* [15].
- I. Anoune et al., 2021, *New modified PC-SAFT pure component parameters for accurate VLE and critical phenomena description* [16].
- Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B.; New York, 1987; *Molecular theory of gases* [17].
- Pàmies, J. C.; PhD Thesis, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Spain, 2004; *Bulk and Interfacial Properties of Chain Fluids: A Molecular Modelling Approach* [18].

Tabla 5.1. Recopilación parámetros de los puros para los distintos elementos.

FUENTE	H ₂			C ₃ H ₈		
	<i>m</i>	$\sigma / (\text{Å})$	$\epsilon/k / (\text{K})$	<i>m</i>	$\sigma / (\text{Å})$	$\epsilon/k / (\text{K})$
I Sennol et al. JoMME 2011	0,94	2,91	25,6	1,629	3,867	230,9
I Anoune et al. 2020	-	-	-	2,121	3,627	199,46
Clásicos (Hirschfelder 1954)	1	2,915	37	-	-	-
Tesis Pàmies (Rovira i Virgili)	0,487	4,244	33,9	1,776	3,811	219,5

Una vez recogidos estos parámetros básicos en la Tabla 5.1, el siguiente paso es la implementación en MATLAB del método iterativo para obtener el mejor parámetro de interacción. Se ha partido de una colección de scripts realizados por el departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Valladolid [14]. Dentro de esta colección de scripts, me he centrado en modificar el archivo que muestra un ejemplo de uso de la EoS PC-SAFT para, a partir de los datos que hemos obtenido en el laboratorio de las densidades de las distintas mezclas de hidrógeno y propano, calcular la densidad teórica, centrándose en la iteración del cálculo del parámetro de interacción k_{ij} que mejor aproxime la ecuación a los datos experimentales.

Para realizar la tarea de obtención del parámetro de interacción k_{ij} , son necesarios dos archivos, que trabajan en conjunto:

- El primero es el archivo 'Fit_PC-SAFT_H2_C3H8_1', el cual contiene toda la información sobre los datos experimentales, los parámetros que definen ambas sustancias y el bucle de iteración en el que la EoS calcula el parámetro de interacción.
- El segundo archivo es 'FMinSearch_Fit_1'. Este archivo se utiliza como lanzadera del primero, y en él se da un valor inicial al k_{ij} para que comience la iteración.

Para el funcionamiento de ambos archivos, se ha utilizado el archivo Excel 'Data_H2_C3H8.xlsx' como fuente, en el que se han introducido todos los valores obtenidos de la densidad, presión, temperatura y composición en la fase experimental del trabajo, los parámetros de ajuste obtenidos con MATLAB en función de la temperatura y composición, y los parámetros de definición del hidrógeno y el propano de los distintos autores.

A continuación, se va a describir bloque a bloque cada archivo. Referido al primer archivo, lo primero que se realiza es la llamada a la función que vamos a utilizar, en este caso, EoS PC-SAFT, y la definición de los componentes de la

mezcla con los parámetros característicos que ya se han mencionado, como se observa en la Figura 5.1.

```
function res = Fit_PC-SAFT_H2_C3H8_1 (par)
% To run the minimization:
% [X FVAL FLAG] = fminsearch('Fit_PC-SAFT_H2_C3H8_1', 0.1)

% This example shows the calculation of the density of a mixture
% of hydrogen and propane using PC-SAFT EOS with interaction
% coefficients.

% format longEng
% clear all; close all; clc

% Specification of EoS.
EoS = cPCSAFTEoS;

% Definition of components.
% Ref.: Clasicos
%
H2 = cSubstance;
H2.name = 'Hydrogen';
H2.MW = 2.01588; % g/mol
H2.EoSParam(1) = xlsread("Data_H2+C3H8.xlsx",2,'K8'); % m
H2.EoSParam(2) = xlsread("Data_H2+C3H8.xlsx",2,'L8'); % sigma, angstrom
H2.EoSParam(3) = xlsread("Data_H2+C3H8.xlsx",2,'M8'); % epsilon/k, K
% H2.EoSParam(4) = 0; % NumAss
% H2.EoSParam(5) = [0 0; 0 0]; % Association parameters (2B scheme)
% H2.EoSParam(6) = [0 0; 0 0]; % Association parameters (2B scheme)

% Ref.: Anoune 2021
%
C3H8 = cSubstance;
C3H8.name = 'Propane';
C3H8.MW = 44.0956; % g/mol
C3H8.EoSParam(1) = xlsread("Data_H2+C3H8.xlsx",2,'N8'); % m
C3H8.EoSParam(2) = xlsread("Data_H2+C3H8.xlsx",2,'O8'); % sigma, angstrom
C3H8.EoSParam(3) = xlsread("Data_H2+C3H8.xlsx",2,'P8'); % epsilon/k, K
% C3H8.EoSParam(4) = 0; % NumAss
% C3H8.EoSParam(5) = [0 0; 0 0]; % Association parameters (2B scheme)
% C3H8.EoSParam(6) = [0 0; 0 0]; % Association parameters (2B scheme)
```

Figura 5.1 Script de MATLAB, muestra la parte inicial del archivo Fit_PC-SAFT_H2_C3H8_1.

Seguidamente, se define la mezcla de los compuestos y se leen los datos experimentales almacenados en el Excel, como se muestra en la Figura 5.2.

```

% Definition of mixture.
mix = cMixture;
mix.comp(1) = H2;
mix.comp(2) = C3H8;

% The global composition of the mixture must be set in 'mix.x' or
% 'mix.molFrac'.
% mix.molFrac = [0.x 0.x];

% PC-SAFT-EoS uses conventional quadratic mixing rules, requiring one
% interaction parameter k, which is used to calculate the cohesive energy
% of the mixture. This parameter can be temperature-dependent.
% mix.k(1,2) = 0.x;
% mix.k(2,1) = 0.x;
mix.k(1,2) = par(1);
mix.k(2,1) = mix.k(1,2);

% The function returns the mass density (kg/m3), the molar density (mol/m3)
% and the compressibility coefficient.
% data = [300 1]; % K MPa
data_T = xlsread('Data_H2+C3H8.xlsm',1,'A2:A234'); % K
data_p = xlsread('Data_H2+C3H8.xlsm',1,'B2:B234'); % MPa
data_xH2 = xlsread('Data_H2+C3H8.xlsm',1,'C2:C234'); % mol/mol
data_xC3H8 = xlsread('Data_H2+C3H8.xlsm',1,'D2:D234'); % mol/mol
data_ro = xlsread('Data_H2+C3H8.xlsm',1,'E2:E234'); % kg/m3
data_ro_unc = xlsread('Data_H2+C3H8.xlsm',1,'F2:F234'); % kg/m3
data = [data_T data_p data_xH2 data_xC3H8 data_ro data_ro_unc];
numData = size(data,1);

```

Figura 5.2 Definición de la mezcla y lectura de datos para el cálculo posterior.

Se define el bucle para el cálculo de la densidad para cada punto definido en los datos experimentales (T, p), tal como indica la Figura 5.3.

```

% Calculates density at each experimental T,P,x and compares
% experimental and calculated ro.
dif = 0;
rocalc = zeros(1,numData);

for i = 1:numData
    T = data(i,1); % K
    p = data(i,2)*1e6; % Pa
    mix.molFrac = [data(i,3) data(i,4)]; % mol/mol
    ro = data(i,5); % kg/m3
    ro_unc = data(i,6); % kg/m3

    % [denMass,denMol,Z,EoS] = Density(EoS,mix,T,p,'gas');
    [denMass,~,~,~] = Density(EoS,mix,T,p,'gas');

    rocalc(i) = denMass;
    fprintf('%d/%d: ro_exp %d kg/m3 / ro_calc %d kg/m3 \n',i,numData,ro,denMass);

    % dif = dif + abs(denMass-ro)/denMass*100;
    dif = dif + (denMass - ro)^2/ro_unc^2;
end

```

Figura 5.3 Bucle del cálculo iterativo.

En cuanto al segundo archivo, se define un valor inicial para el parámetro de interacción k_{ij} y se inicia la búsqueda del parámetro k_{ij} que minimice el error en el cálculo de la densidad, es decir, se busca el mínimo de la función anterior teniendo en cuenta los puntos seleccionados, según muestra la Figura 5.4.

```

clear all; close all; clc

format longEng

% options = optimset('Display','final','FunValCheck','on',...
% 'TolX',1e-40,'TolFun',1e-40,'MaxIter',1000000,'MaxFunEvals',1000000);

par_guess = 0.075; |

tic

% fminsearch('Fit_PCRAFT_H2_C3H8',par_guess,options)
fminsearch('Fit_PCRAFT_H2_C3H8_1', par_guess)
toc

timeElapsed = toc;
fprintf('%d4.2',timeElapsed)

```

Figura 5.4 Script que lanza la iteración definiendo un valor inicial para el parámetro k_{ij} .

Como se ha podido observar, para definir los parámetros característicos se leen los datos del correspondiente Excel. Esto es debido a que en este Excel están recogidos los diferentes parámetros que dan los distintos autores y,

gracias a unas macros, es posible cambiar rápidamente de unos autores a otros de manera mucho más sencilla que introduciendo a mano cada vez que se quiera cambiar de fuente de parámetros.

Paralelamente, una vez se haya obtenido el parámetro de interacción, también se pueden volcar esos datos a otro Excel con el script 'Obtencion_Todasdensidades.m', el cual traspasa todos los datos calculados al archivo 'Results.xlsx'. Este archivo es capaz también de seleccionar el parámetro de interacción por tramos de temperatura de los datos experimentales o, por el contrario, puede coger uno general de la mezcla y calcular la densidad para ese parámetro de interacción.

A continuación, se incluye en la Tabla 5.2 con todos los parámetros obtenidos, en función de las concentraciones de las mezclas y las temperaturas de medida indicadas en el apartado 4.2, así como los autores de los parámetros de los compuestos puros.

Tabla 5.2. Parámetros de ajuste calculados en función de los distintos autores, temperaturas y composiciones.

		k_{ij}					
Parámetros puros	x_{H_2}	T / K					
		250	275	300	325	350	375
Senol	0,05 – 0,17	0,093					
	0,05 – 0,17*	-	0,13	0,0803	0,106	0,087	0,085
	0,05	0,075	0,13	0,11	0,13	0,11	0,085
	0,10	-	0,15	0,078	0,12	0,076	0,084
	0,17	-	0,00303	0,0403	0,064	0,11	0,087
Senol+Anoune	0,05 – 0,17	0,058					
	0,05 – 0,17*	-	0,097	0,052	0,073	0,047	0,032
	0,05	0,066	0,096	0,069	0,078	0,055	0,023
	0,10	-	0,14	0,048	0,076	0,0309	0,031
	0,17	-	0,036	0,057	0,06	0,096	0,066
Clas+Anoune	0,05 – 0,17	No converge					
	0,05 – 0,17*	-	0,369	0,251	0,253	0,220	0,199
	0,05	0,422	0,374	0,334	0,316	0,278	0,229
	0,10	-	0,358	0,242	0,252	0,205	0,193
	0,17	-	0,236	0,241	0,227	0,248	0,221
Clas+Senol	0,05 – 0,17	0,29					
	0,05 – 0,17*	-	0,410	0,283	0,073	0,047	0,248
	0,05	0,448	0,419	0,381	0,369	0,335	0,288
	0,10	-	0,373	0,274	0,292	0,249	0,243
	0,17	-	0,216	0,234	0,237	0,268	0,244
Rovira i Virgili	0,05 – 0,17	-0,391					
	0,05 – 0,17*	-	-0,581	-0,355	-0,343	-0,397	-0,513
	0,05	-0,568	-0,619	-0,729	-0,809	-0,914	-1,027
	0,10	-	-0,196	-0,321	-0,341	-0,423	-0,467
	0,17	-	-0,127	-0,134	-0,158	-0,149	-0,198

* En función de la Temperatura.

Hay que mencionar que, para la combinación de las fuentes de parámetros puros I. Anoune y Clásicos, no se ha conseguido obtener una solución final, ya que por problemas de convergencia el programa no ha sido capaz de llegar a un resultado.

En cuanto a tiempos de cálculo resaltar que, cuanto mayor es la muestra, la optimización de la ecuación para buscar el mejor parámetro de interacción hace que el tiempo de cálculo llegue en ocasiones a ser excesivo si no se selecciona un valor inicial adecuado.

6. Estudio de la capacidad descriptiva del modelo SAFT

Una vez se ha conseguido obtener el cálculo de la densidad mediante la Ecuación de Estado PC-SAFT, el siguiente paso es analizar cuan descriptiva es para poder establecer una fiabilidad o una desviación estimada de los futuros datos que quisiéramos obtener.

En primer lugar, se va a hacer un análisis estadístico de los resultados obtenidos con los parámetros de interacción ajustados para cada tramo de temperatura y concentración en específico y, también se aportan los gráficos que exponen el error relativo entre el cálculo teórico y la medición experimental en función de la presión.

Se va a definir las medidas que se van a utilizar en el análisis estadístico y el error relativo que se representa en las gráficas:

- ❖ **Error relativo:** en este caso, se va a calcular el error relativo en tanto por ciento, que corresponde con la ecuación 6.1:

$$\varepsilon = 100 \frac{|V_r - V_A|}{V_r}$$

6.1

Siendo V_r el valor determinado experimentalmente y V_A el valor calculado mediante la EoS PC-SAFT según nuestros ajustes.

- ❖ **AAD (Desviación Promedio Absoluta):** es el cálculo de la media de las desviaciones absolutas. Corresponde con la ecuación 6.2:

$$AAD = \frac{\sum |\varepsilon|}{n}$$

6.2

Donde n corresponde con el número de datos de la muestra a estudiar.

- ❖ **MaxD (Máxima Desviación):** es el dato que mayor desviación representa de una muestra de datos.

6.1 Análisis del ajuste con respecto a los datos experimentales medidos

Ajuste diferenciando temperaturas, composiciones y fuentes de parámetros puros:

En este primer ajuste, se ha determinado el parámetro de interacción diferenciando entre las concentraciones de la mezcla, el rango de

temperaturas, y probando con diferentes combinaciones de fuentes para los parámetros puros.

En primer lugar, se realizan los cálculos para el análisis estadístico de los resultados obtenidos, que se muestran a continuación en las tablas 6.1, 6.2 y 6.3:

Tabla 6.1 Análisis estadístico para mezcla al 5% de H₂ diferenciando temperaturas, composición y autores

Análisis estadístico 5%					
	Senol	Senol+Anoune	Clas+anoune	Clas+senol	Rovira
n	102	102	102	102	102
AAD	0,063	0,054	0,021	0,028	0,056
MaxD	0,26	0,26	0,24	0,25	0,26

Tabla 6.2 Análisis estadístico para mezcla al 10% de H₂ diferenciando temperaturas, composición y autores

Análisis estadístico 10%					
	Senol	Senol+Anoune	Clas+anoune	Clas+senol	Rovira
n	86	86	86	86	86
AAD	0,040	0,031	0,047	0,030	0,030
MaxD	0,12	0,13	0,17	0,14	0,13

Tabla 6.3 Análisis estadístico para mezcla al 17% de H₂ diferenciando temperaturas, composición y autores

Análisis estadístico 17%					
	Senol	Senol+Anoune	Clas+anoune	Clas+senol	Rovira
n	45	45	45	45	45
AAD	0,20	0,21	0,22	0,21	0,21
MaxD	0,71	0,73	0,74	0,73	0,73

Como se ha expuesto anteriormente, cuanto mayor es el valor de AAD, significa que la muestra de datos es más dispersa con respecto al valor medio de esta, lo que, traducido a este caso, indica que el error que ocasiona la iteración con MATLAB sea más homogéneo o disperso comparado con los datos experimentales.

Entonces una vez aclarado lo anterior, para este ajuste en concreto, observamos en las Tablas 6.1 a 6.3 que cuanto mayor es la concentración de hidrógeno en la mezcla el ajuste es peor, algo que también muestra el valor máximo de esta desviación.

Se observa también diferencias dentro de la elección de las distintas fuentes de los parámetros puros, aunque se mueven en rangos similares.

Para una mayor información sobre el ajuste, se han diseñado gráficas con los resultados obtenidos, comparando la desviación frente a la presión de los datos calculados. La Figura 6.1 se muestra como ejemplo, el resto de las gráficas se pueden visualizar en el Anexo 9.

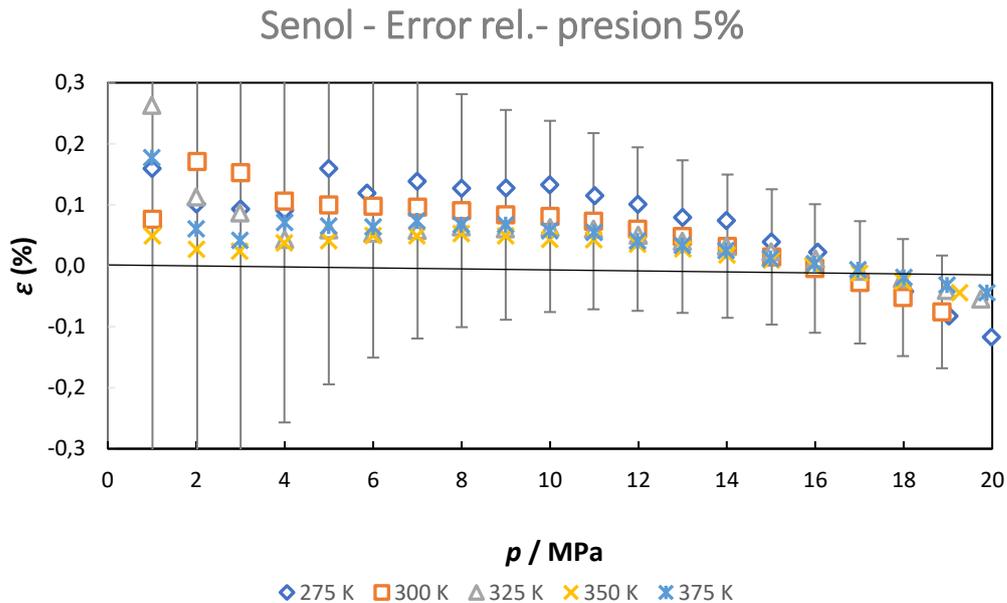


Figura 6.1 Desviaciones relativas de las densidades estimados por la EoS PC-SAFT ajustada frente a las medidas experimentales en función de la presión para la mezcla del 5% en H_2 , tomando los parámetros de los puros de Senol et al. [15].

Las gráficas se han diseñado incluyendo todos los datos estimados por la ecuación. Se podría conseguir unas desviaciones incluso menores si se omiten los puntos más atípicos, sobre todo a bajas presiones, que es donde más incertidumbre experimental presentan los datos experimentales. En las gráficas se observa que todos los datos entran dentro de la incertidumbre de la medida experimental que muestran las barras de error, la cual se puede observar en el Excel que recoge toda la muestra de datos experimentales *Data_H2+C3H8.xls/m*.

Ajuste diferenciando únicamente temperaturas y fuentes de parámetros puros:

En este segundo ajuste, se ha diferenciado sólo por rangos de temperaturas y los distintos autores, ya no se ha hecho la iteración diferenciando composiciones. A continuación, las Tablas 6.4, 6.5 y 6.6 muestran los cálculos del análisis estadístico.

Tabla 6.4 Análisis estadístico para mezcla al 5% de H₂ diferenciando temperaturas y autores

Análisis estadístico 5%					
	Senol	Senol+Anoune	Clas+Anoune	Clas+Senol	Rovira
n	98	98	98	98	98
AAD	2,57	0,054	0,11	0,30	0,79
MaxD	5,78	0,26	0,38	1,12	1,63

Tabla 6.5 Análisis estadístico para mezcla al 10% de H₂ diferenciando temperaturas y autores

Análisis estadístico 10%					
	Senol	Senol+Anoune	Clas+Anoune	Clas+Senol	Rovira
n	86	86	86	86	86
AAD	2,37	0,048	0,055	0,43	0,16
MaxD	5,42	0,15	0,17	1,57	1,48

Tabla 6.6 Análisis estadístico para mezcla al 17% de H₂ diferenciando temperaturas y autores

Análisis estadístico 17%					
	Senol	Senol+Anoune	Clas+Anoune	Clas+Senol	Rovira
n	45	45	45	45	45
AAD	0,903	0,25	0,29	0,60	0,83
MaxD	2,31	0,78	0,78	1,17	1,53

Para este segundo ajuste, se puede apreciar que comienza a haber mayor desviación. Esto tiene sentido ya que, al seleccionar una muestra con mayor número de datos y datos con mayor dispersión de valores, es lógico pensar que el ajuste va a presentar un error mayor que si se hace en muestras más pequeñas de valores similares.

También se observa que hay mayores diferencias entre fuentes de los parámetros, lo cual nos podría servir para comenzar a escoger los mejores parámetros puros para el ajuste con PC-SAFT.

Ajuste en todo el rango de datos, discretizando por distintas fuentes de parámetros puros:

Este ajuste se hace seleccionando todo el rango de datos experimentales, sin diferenciar temperaturas ni concentraciones.

Antes que nada, hay que comentar que no se ha conseguido el parámetro de interacción para la combinación de parámetros Clásicos+I.

Anoune, al realizar la optimización con MATLAB pues no se ha logrado la convergencia del programa en torno a una solución con sentido.

A continuación, se aportan los cálculos para el análisis estadístico en la Tablas 6.7, 6.8 y 6.9:

Tabla 6.7 Análisis estadístico para mezcla al 5% de H₂ diferenciando autores

Análisis estadístico 5%				
	Senol	Senol+Anoune	Clas+Senol	Rovira
n	102	102	102	102
AAD	0,39	0,062	0,43	0,85
MaxD	0,66	0,26	0,71	2,34

Tabla 6.8 Análisis estadístico para mezcla al 10% de H₂ diferenciando y autores

Análisis estadístico 10%				
	Senol	Senol+Anoune	Clas+Senol	Rovira
n	86	86	86	86
AAD	0,38	0,088	0,72	1,51
MaxD	0,78	0,27	1,53	3,41

Tabla 6.9 Análisis estadístico para mezcla al 17% de H₂ diferenciando autores

Análisis estadístico 17%				
	Senol	Senol+Anoune	Clas+Senol	Rovira
n	45	45	45	45
AAD	0,29	0,23	0,50	1,21
MaxD	0,67	0,77	1,36	2,55

Al igual que en el ajuste anterior, se observa una mayor desviación media, y diferencias notables entre las distintas fuentes de los parámetros puros.

Tras obtener los datos del análisis estadístico, se pueden obtener varias conclusiones en líneas generales:

- La conclusión más evidente es que con el aumento de la fracción molar de hidrógeno, el ajuste presenta mayor desviación media y valores máximos de desviación por lo que es un ajuste de peor calidad que con concentraciones bajas de hidrógeno.
- Otra conclusión que se puede obtener es que siempre que sea posible, el ajuste se ha de realizar con rangos de datos que presenten puntos de operación cercanos o muy similares, para obtener desviaciones menores, como se puede observar comparando las Tablas 6.1 y 6.9.
- Finalmente realizando una comparación entre las distintas fuentes de los parámetros puros, el mejor ajuste que se llega a alcanzar es con la combinación de los parámetros de I.Senol et al. [15] y los de I. Anoune et al. [16].

6.2 Capacidad predictiva frente a otros datos de la literatura

Tras realizar una búsqueda en la bibliografía de autores que hubieran realizado algún ajuste similar al mostrado en este trabajo, se ha podido encontrar sólo un trabajo realizado por Mihara, et al. [19] en el cual han obtenido el factor de compresibilidad Z para mezclas de hidrógeno y propano experimentalmente y mediante la ecuación BWR [20]. Realizaron las medidas mediante el método de Burnett para tres mezclas con concentraciones de hidrógeno en fracción molar de $x_{H_2} = (0.8, 0.73 \text{ y } 0.84)$ a temperaturas desde (298.15 a 348.15) K y presiones hasta 5 MPa. La incertidumbre experimental de la medida de la densidad estimada por Mihara, et al. [19] fue de 0.14 %.

Para realizar este análisis de la capacidad predictiva de la PC-SAFT frente a datos de la literatura, se han escogido los mejores parámetros de ajuste obtenidos anteriormente y calculado la densidad.

Como fuente de los datos, se ha escogido la combinación de parámetros puros del hidrógeno de I. Senol y los parámetros puros del propano de I. Anoune.

Al no ser concentraciones iguales a las anteriores a las ajustadas con la PC-SAFT, no se escogen parámetros de ajuste diferenciados por concentraciones, sino que se han seleccionado los parámetros de ajuste mostrados en la Tabla 6.10:

Tabla 6.10 Parámetro de ajuste escogidos para el estudio predictivo

	k_{ij}
T = 300 K	0,052
T = 325 K	0,073
T = 350 K	0,047
General	0,058

Una vez escogidos los parámetros de ajuste, se calcula la densidad y se obtienen los cálculos del análisis estadístico, mostrado a continuación en la Tabla 6.11.

Tabla 6.11 Resultados del análisis estadístico

	300	325	350	General
n	73	73	73	73
AAD	0,035	0,039	0,035	0,035
MaxAD	0,095	0,158	0,080	0,113

Como se puede observar en la Tabla 6.11, no hay una diferencia muy significativa entre los parámetros de ajuste seleccionados, ni entre los valores

de la desviación media absoluta, así como tampoco de los valores máximos de la desviación. Además todas estas diferencias se encuentran dentro del valor de la incertidumbre experimental establecida por los autores de las medidas.

Como conclusión a este análisis predictivo de la PC-SAFT, se obtiene que el ajuste mediante la EoS es muy adecuado, presentando unos errores relativos significativamente bajos, lo que indica que la capacidad predictiva de la ecuación es adecuada, destacando de nuevo que el parámetro utilizado fue ajustado en condiciones nada parecidas a las estimadas en este apartado.

7. Conclusiones.

Como capítulo final de este trabajo, se van a recoger todas las conclusiones obtenidas en cuanto a los objetivos marcados al inicio del trabajo.

En primer lugar, el resultado de la búsqueda bibliográfica de otras investigaciones que traten la medida y modelado de mezclas de hidrógeno y propano lo que demuestra es que estas mezclas requieren de un estudio más extenso, determinándose datos experimentales con más precisión y en rangos de temperatura y presión más amplios. De esta forma, se podrán reajustar las ecuaciones de estado para que estimen las propiedades termofísicas de este sistema con la exactitud requerida en la industria.

Por otra parte, lo que sí se ha constatado es que la investigación experimental y modelado de los componentes puros, es decir, del hidrógeno y el propano, se ha llevado a cabo con mucho más detalle, existiendo en la literatura varios conjuntos de valores de los parámetros descriptivos de los compuestos puros para distintas ecuaciones de estado, entre ellas las de tipo estadístico.

En segundo lugar, tras analizar las distintas variantes en que se ha realizado el cálculo del parámetro de interacción de las reglas de mezcla, k_{ij} , con MATLAB, se llega a la conclusión que el mejor valor ajustando los datos de densidad medidos en la Universidad de Valladolid es $k_{ij} = 0.058$, y la mejor fuente de los parámetros puros es la combinación de los parámetros para el hidrógeno de Senol et al. [15] y los parámetros del propano de Anoune et al. [16].

Por último, en cuanto a la capacidad predictiva de la ecuación PC-SAFT, se ha comprobado que la ecuación posee grandes cualidades descriptivas, observando que la desviación media absoluta se estima en un 0,035%, con una desviación máxima de 0,11%, para la otra fuente de datos de densidad encontrada en la literatura, la de Mihara et al. [19].

Bibliografía

- [1] N. U. «Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático,» Kyoto, 1997.
- [2] N. U. «Acuerdo de París de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC),» París, 2015.
- [3] Asociación de Empresas de Energía Renovables, «appa renovables,» 19 junio 2022. [En línea]. Available: [https://www.appa.es/la-energia-en-espana/produccion-nacional-y-autoabastecimiento/#:~:text=La%20energ%C3%ADa%20de%20origen%20f%C3%B3sil,y%20carb%C3%B3n%20%2C6%25\)..](https://www.appa.es/la-energia-en-espana/produccion-nacional-y-autoabastecimiento/#:~:text=La%20energ%C3%ADa%20de%20origen%20f%C3%B3sil,y%20carb%C3%B3n%20%2C6%25)..)
- [4] D. P. Gregory, A Hydrogen-Energy System, American Gas Association, 1972.
- [5] F. Benjumea Llorente, «Felipe Benjumea Llorente,» 2020. [En línea]. Available: [https://www.felipebenjumeallorete.com/glosario/vector-energetico/.](https://www.felipebenjumeallorete.com/glosario/vector-energetico/)
- [6] I. E. Agency, «Global Hydrogen Review,» 2021.
- [7] A. J. Cardona-Vargas, J. S. Jaramillo-Álvarez y A. A. Amell-Arrieta, «Evaluación del comportamiento mecánico y ambiental de un motor diésel modo encendido provocado con biogás enriquecido con CH₄ e hidrógeno,» *Scientia et Technica*, 2020.
- [8] A. Rodríguez Ramírez, «ANÁLISIS TÉCNICO-ECONÓMICO-NORMATIVO ACERCA DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICO Y SU INYECCIÓN EN GASODUCTO DE GAS NATURAL,» Escuela Técnica Superior de ingeniería Universidad de Sevilla, Sevilla, 2021.
- [9] I. I. I. Alkhatib, A. AlHajaj, A. Almansoori y L. F. Vega, «Accurate Predictions of the Effect of Hydrogen Composition on the Thermodynamics and Transport Properties of Natural Gas,» *ACS Publications*, 2022.
- [10] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson y M. Radosz, «New Reference Equation of State for Associating Liquids,» *Industrial & engineering chemistry research*, 29(8), pp. 1709-1721, 1990.
- [11] J. Gross y G. Sadowski, «Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules,» *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (4), pp. 1244-1260, 2001.

- [12] S. S. Chen y A. Kreglewski, «Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids.: I. Pure Fluids.,» *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 81, pp. 1048-1052, 1977.
- [13] J. Klimeck, R. Kleinrahm y W. Wagner, «Measurements of the (p, ρ , T) relation of methane and carbon dioxide in the temperature range 240 K to 520 K at pressures up to 30 MPa using a new accurate single-sinker densimeter,» *Journal Chemistry Thermodynamics*, pp. vol. 33, 251-267, 2001.
- [14] Á. Martín, M. D. Bermejo, F. A. Mato y M. J. Cocero, «Teaching advanced equations of state in applied thermodynamics courses using open source programs,» *Education for Chemical Engineers*, pp. Volume 6, Issue 4, Pages e114-e121,, 2011.
- [15] I. Senol, «Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under Supercritical Conditions,» *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, p. Vol: 5; No: 11, 2011.
- [16] I. Anoune, Z. Mimoune, H. Madani y A. Merzougui, «New modified PC-SAFT pure component parameters for accurate VLE and critical phenomena description,» *Fluid Phase Equilibria*, p. Volume 532, 2011.
- [17] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss y R. B. Bird, *Molecular theory of gases*, New York, 1987.
- [18] J. C. Pàmies, «Bulk and Interfacial Properties of Chain Fluids,» *PhD Thesis, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona*, 2004.
- [19] S. MIHARA, H. SAGARA, Y. ARAI y S. SAITO, «THE COMPRESSIBILITY FACTORS OF HYDROGEN METHANE, HYDROGEN-ETHANE AND HYDROGEN-PROPANE GASEOUS MIXTURES,» *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 10(5), pp. 395-399, 1977.
- [20] L. C. Rubi, M. Benedic y . G. B. Webb, «An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures I. Methane, Ethane, Propane and n-Butane,» *The Journal of Chemical Physics*, Volume 8, Issue 4, 1940.

Anexos

A. Gráficas obtenidas.

Gráficas diseñadas a partir del ajuste realizado diferenciando entre composiciones, rango de temperaturas y fuentes de los parámetros puros.

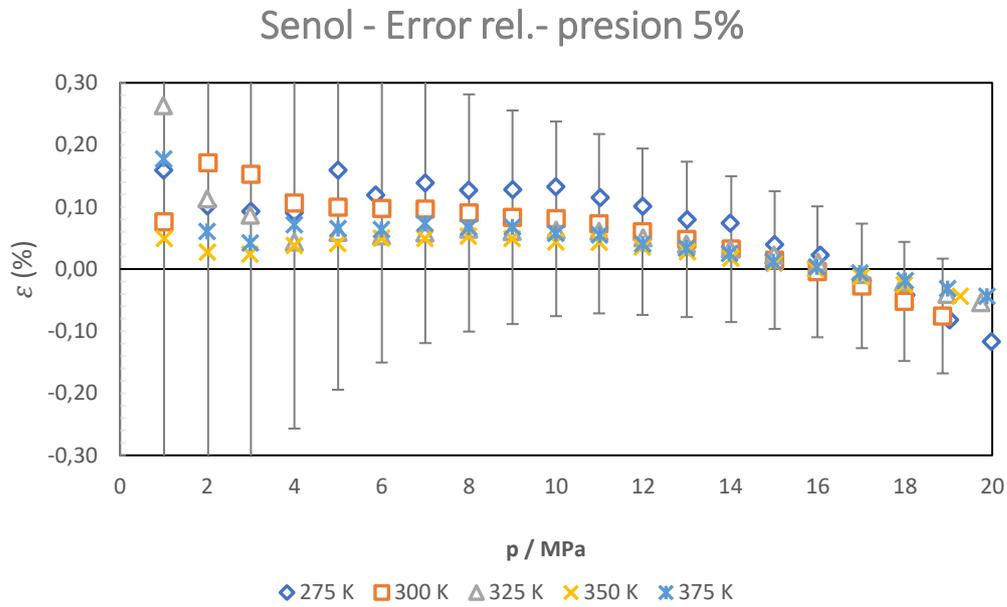


Figura A.1 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 5% de H_2 .

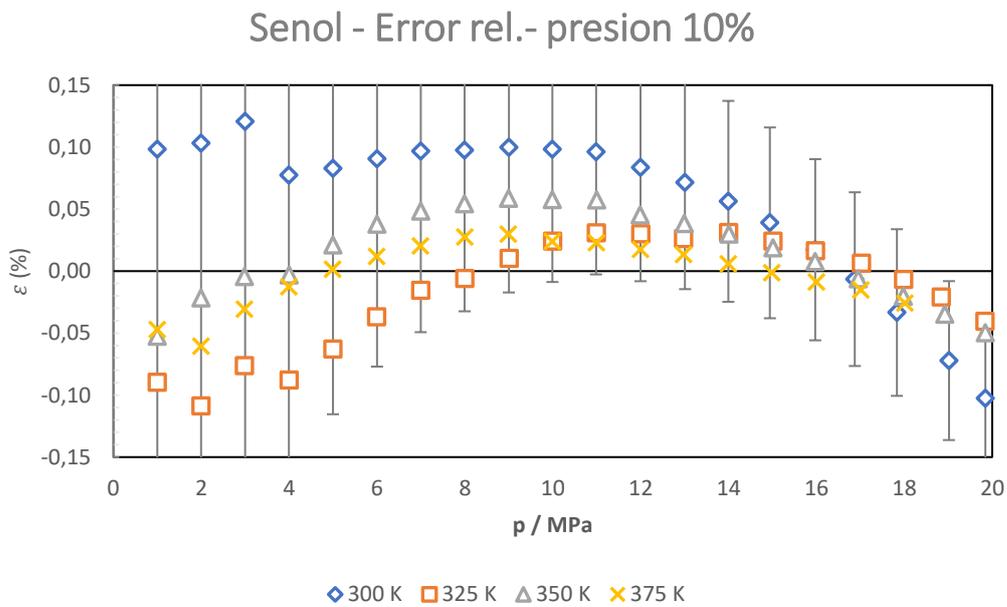


Figura A.2 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 10% de H_2 .

Senol - Error rel.- presion 17%

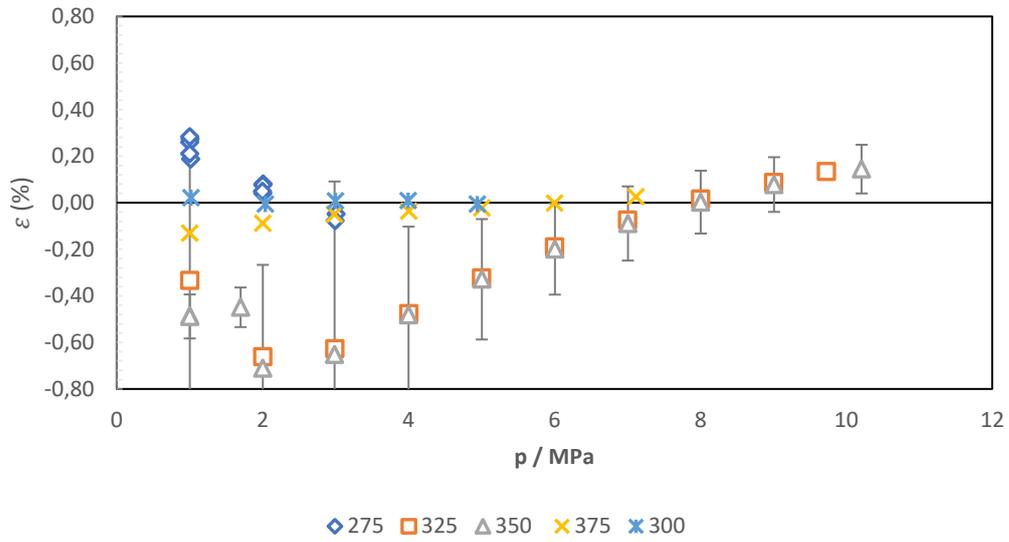


Figura A.3 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 17% de H2.

Senol+Anoune - Error rel.- presion 5%

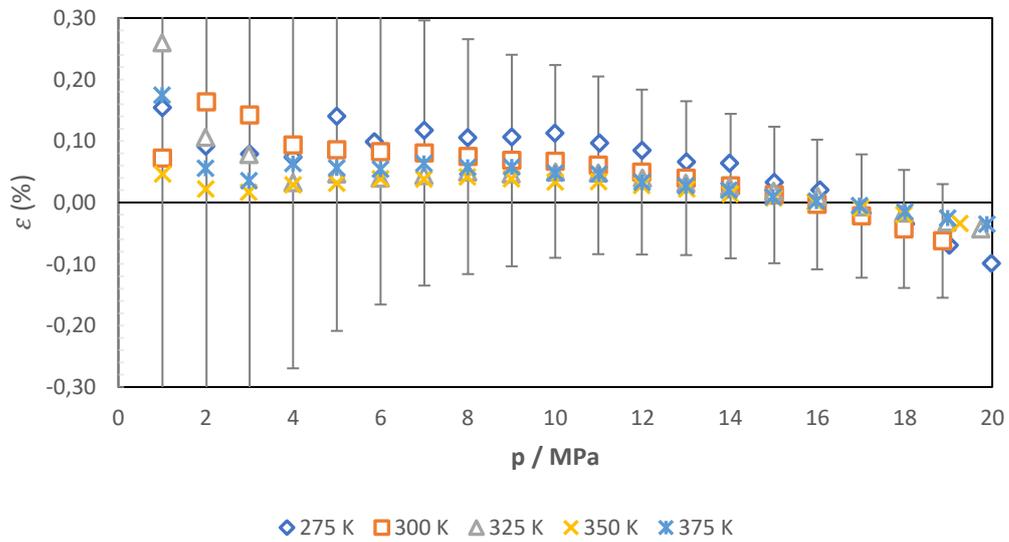


Figura A.4 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 5% de H2.

Senol+Anoune - Error rel.- presion 10%

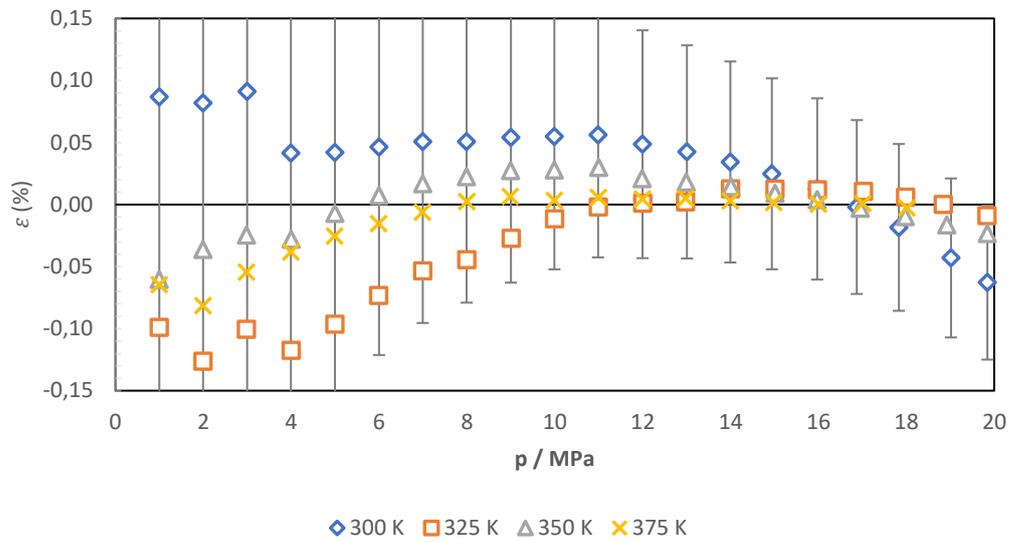


Figura A.5 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 10% de H₂.

Senol+Anoune - Error rel.- presion 17%

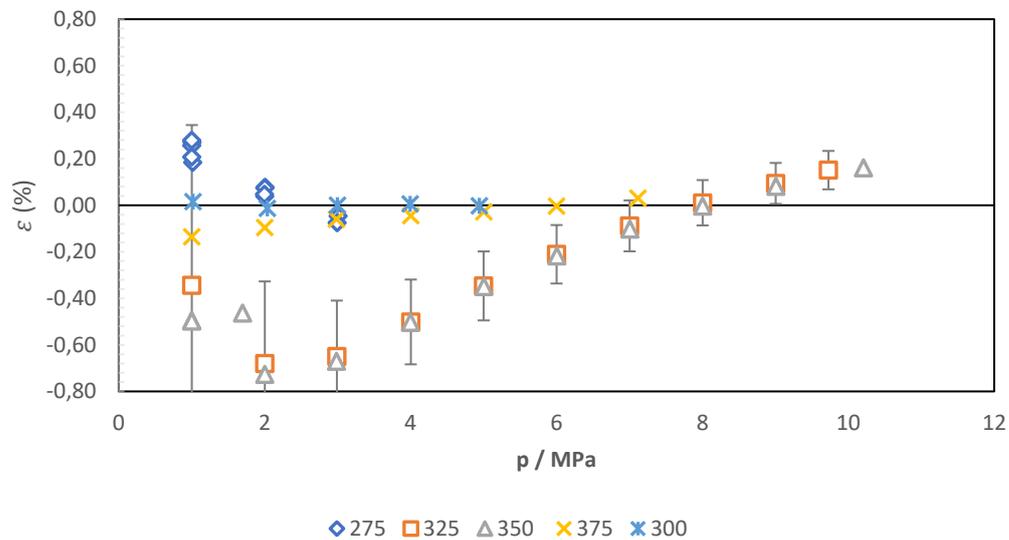


Figura A.6 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 17% de H₂.

Clas.+Anoune - Error rel.- presion 5%

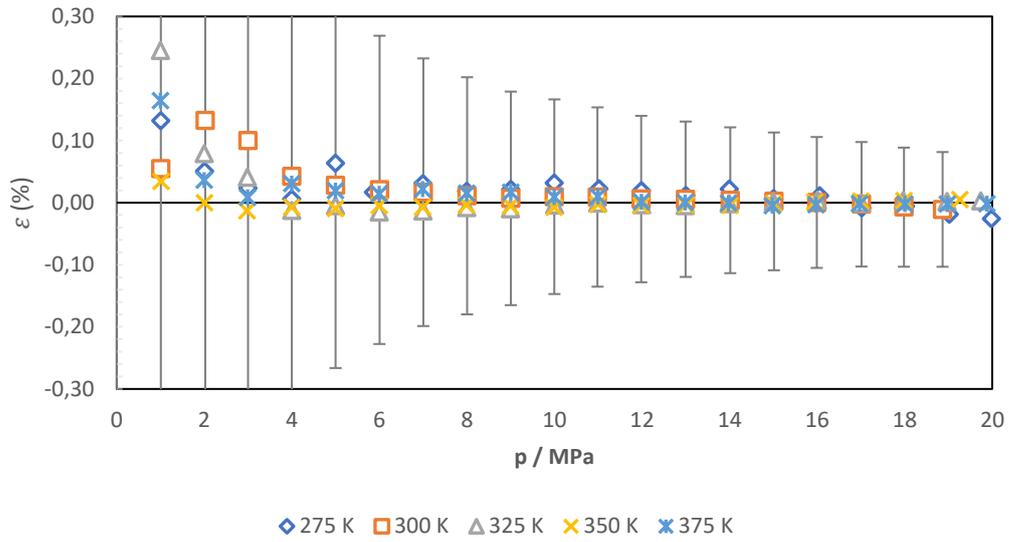


Figura A.7 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Anoune y Hirschfelder y una composición de 5% de H₂.

Clas.+Anoune - Error rel.- presion 10%

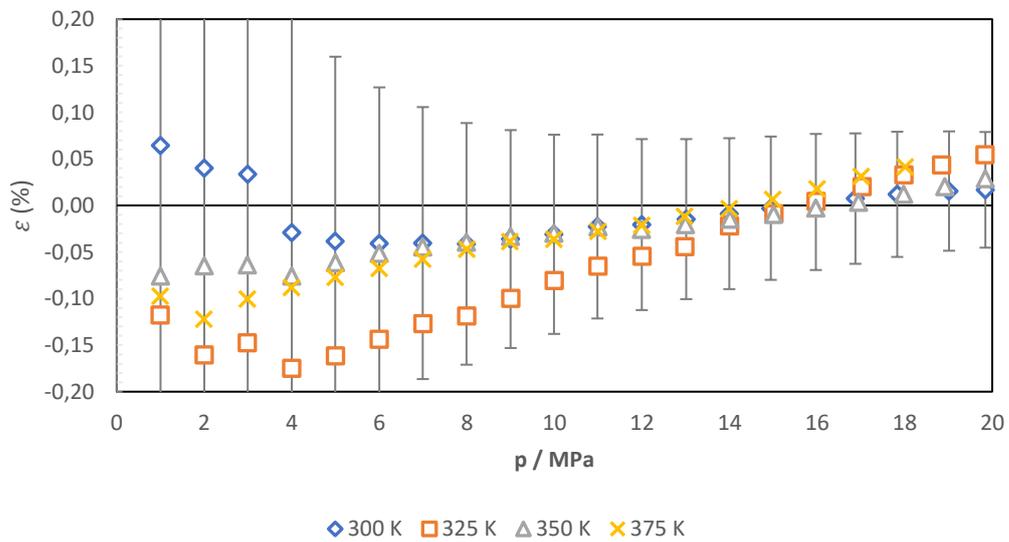


Figura A.8 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Anoune y Hirschfelder y una composición de 10% de H₂.

Clas.+Anoune - Error rel.- presion 17%

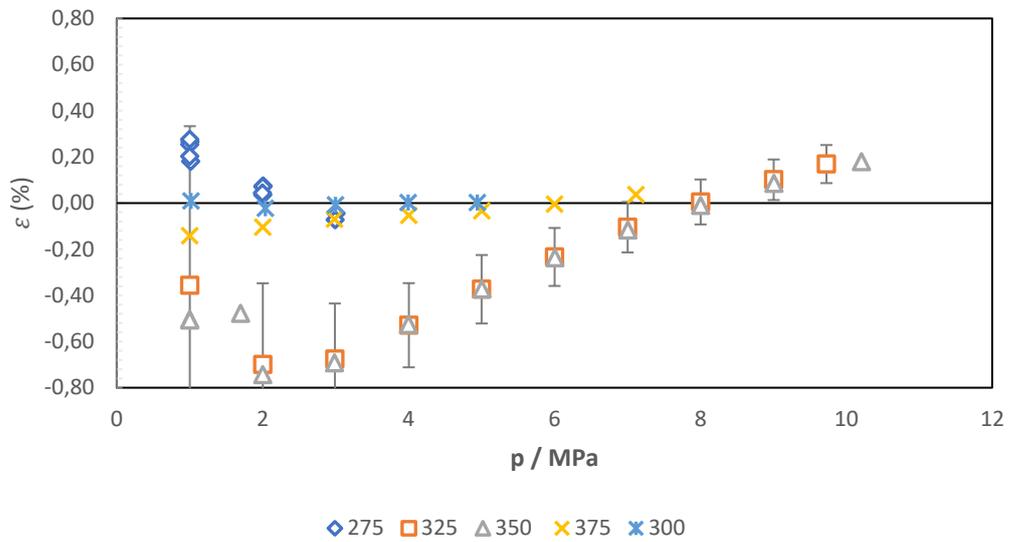


Figura A.9 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Anoune y Hirschfelder y una composición de 17% de H₂.

Clas.+Senol - Error rel.- presion 5%

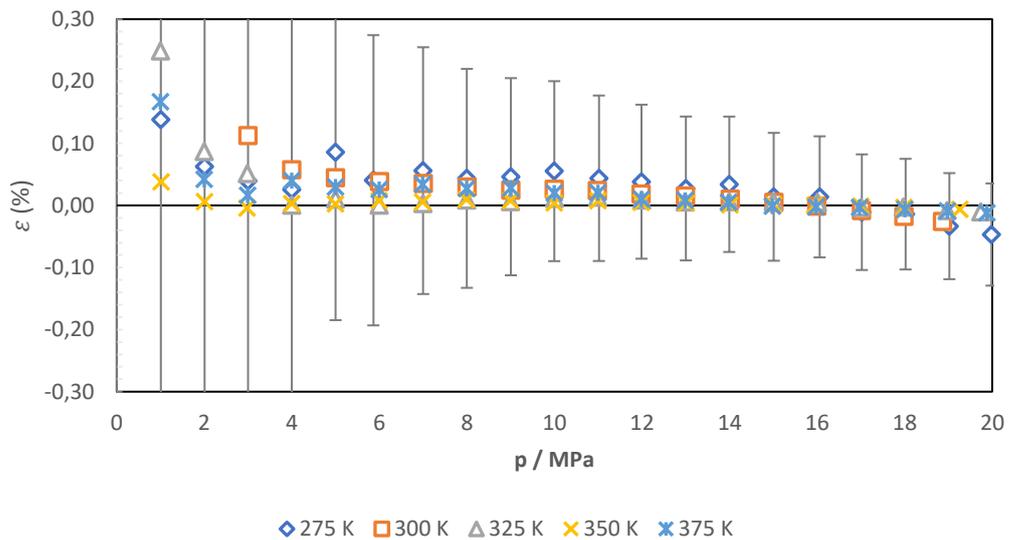


Figura A.10 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 5% de H₂.

Clas.+Senol - Error rel.- presion 10%

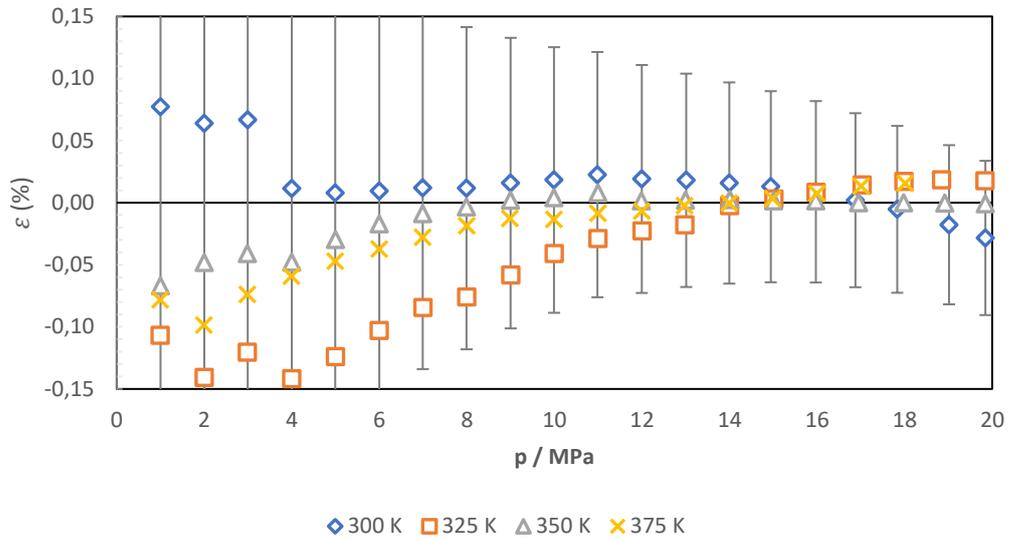


Figura A.11 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 10% de H₂.

Clas.+Senol - Error rel.- presion 17%

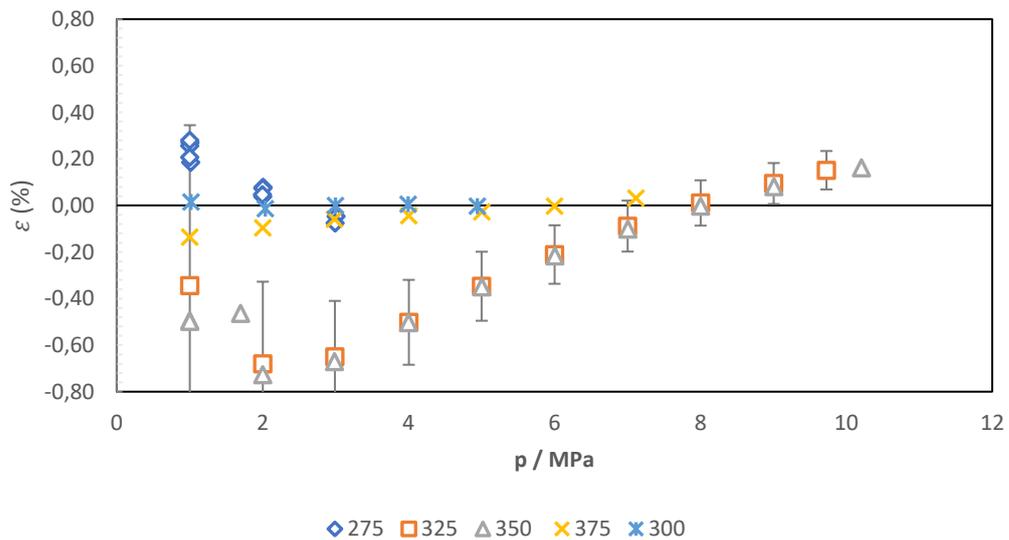


Figura A.12 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 17% de H₂.

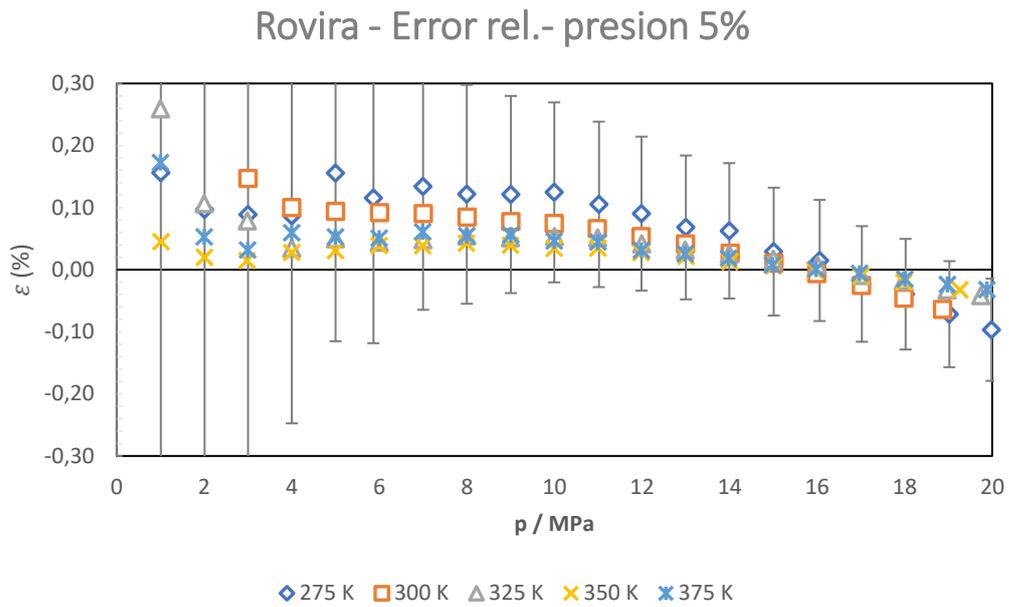


Figura A.13 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 5% de H₂.

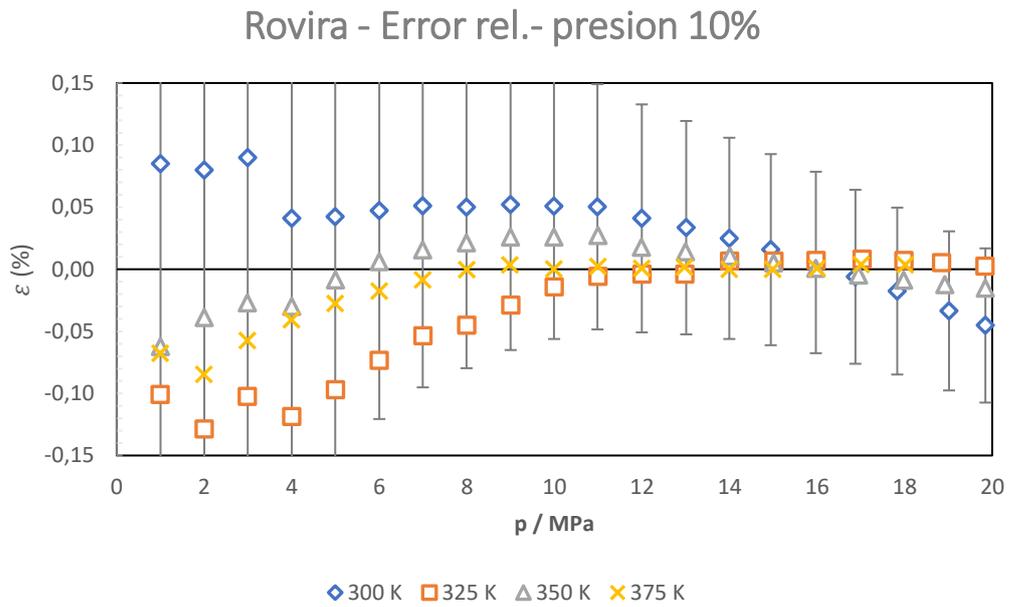


Figura A.14 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 10% de H₂.

Rovira - Error rel.- presion 17%

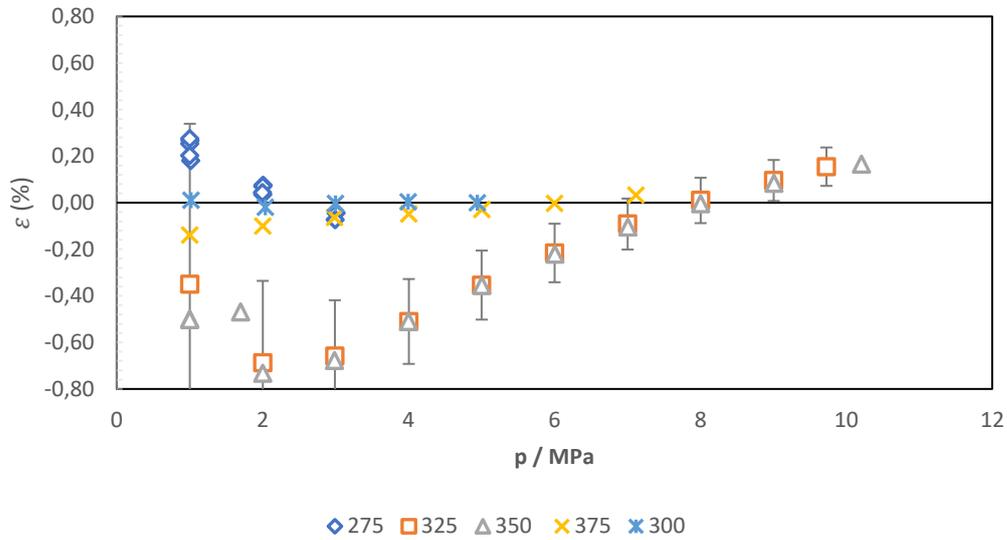


Figura A.15 Representación del primer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 17% de H2.

Gráficas diseñadas a partir del ajuste realizado diferenciando rango de temperaturas y fuentes de los parámetros puros:

Senol - Error rel.- Presion 5 %

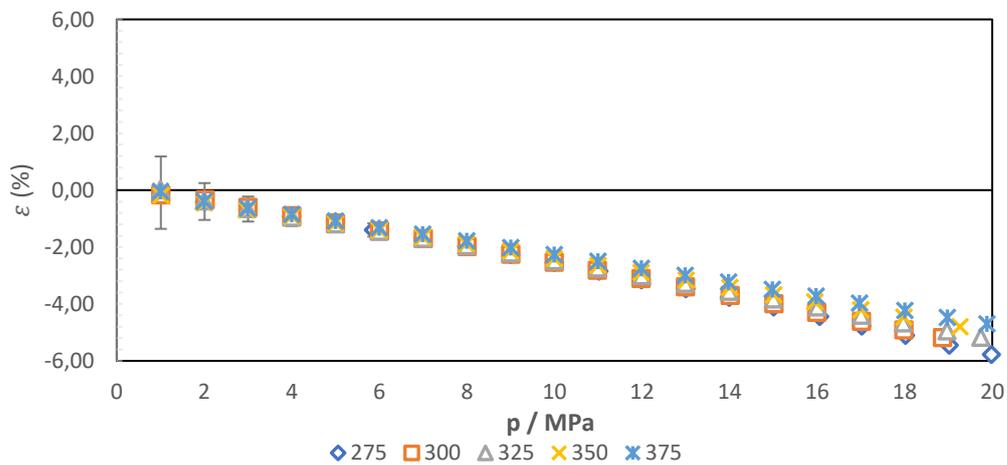


Figura A.25 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 5% de H2.

Senol - Error rel.- Presion 10 %

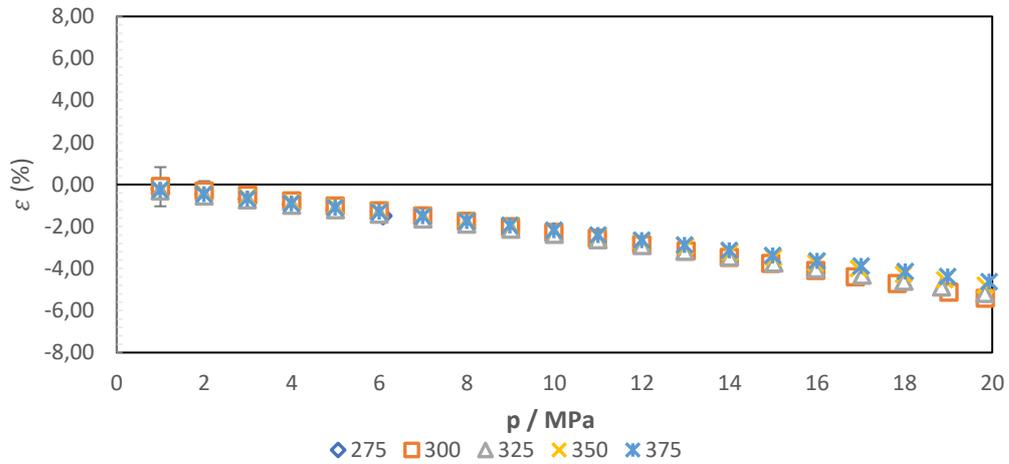


Figura A.36 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 10% de H2.

Senol - Error rel.- Presion 17 %

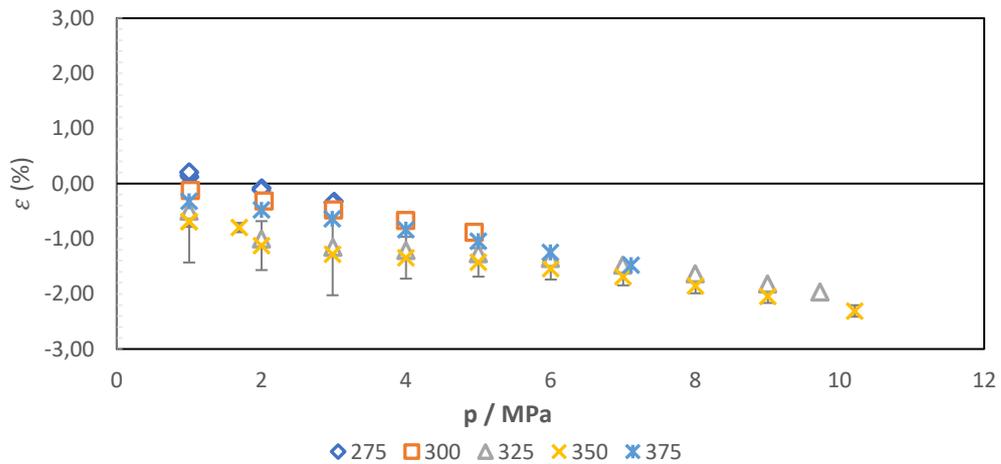


Figura A.47 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 17% de H2.

Senol+Anoune - Error rel.- Presion 5 %

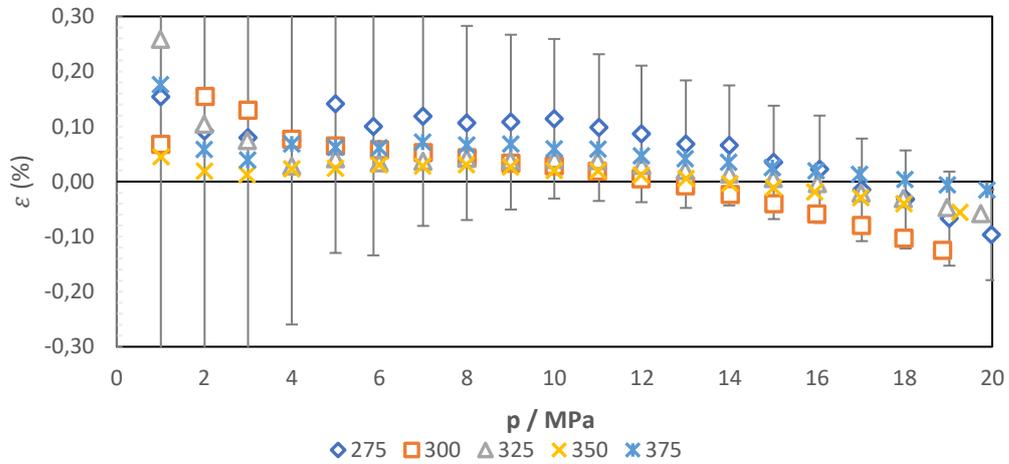


Figura A.18 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 5% de H_2 .

Senol+Anoune - Error rel.- Presion 10 %

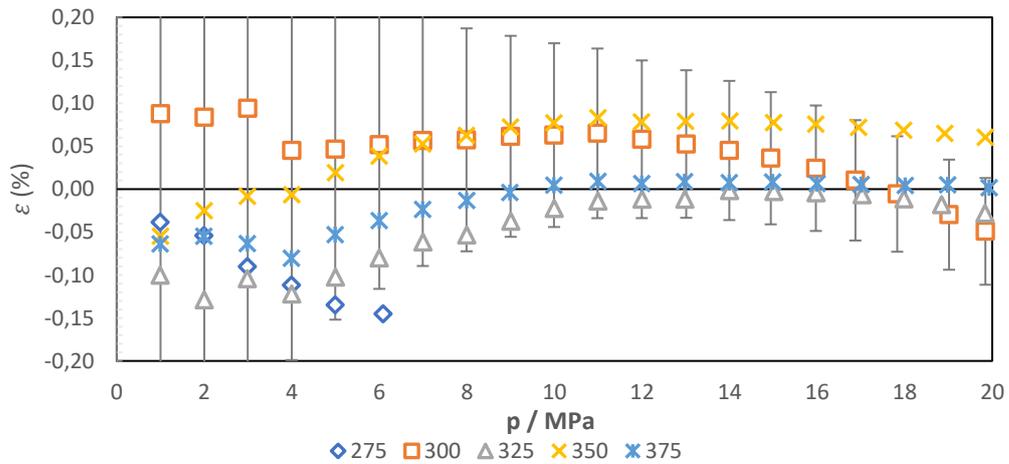


Figura A.19 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 10% de H_2 .

Senol+Anoune - Error rel.- Presion 17 %

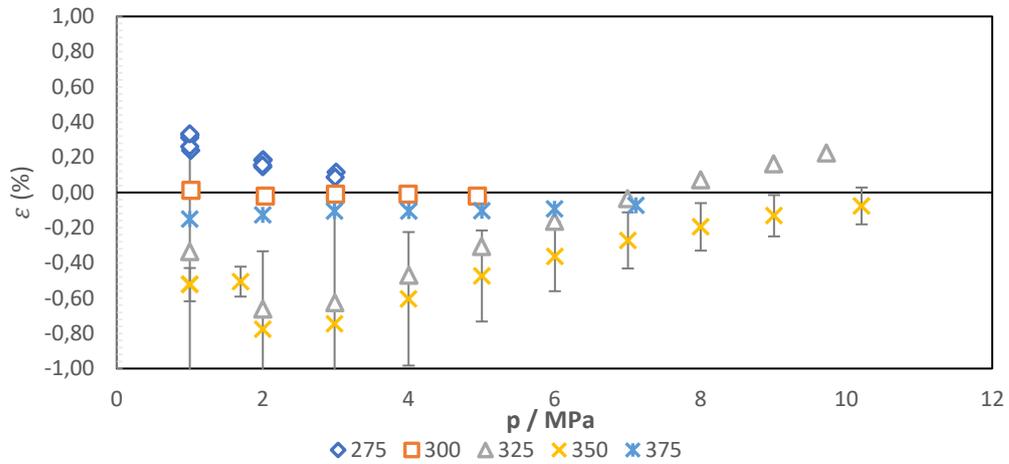


Figura A.20 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 17% de H₂.

Clas.+Anoune - Error rel.- Presion 5 %

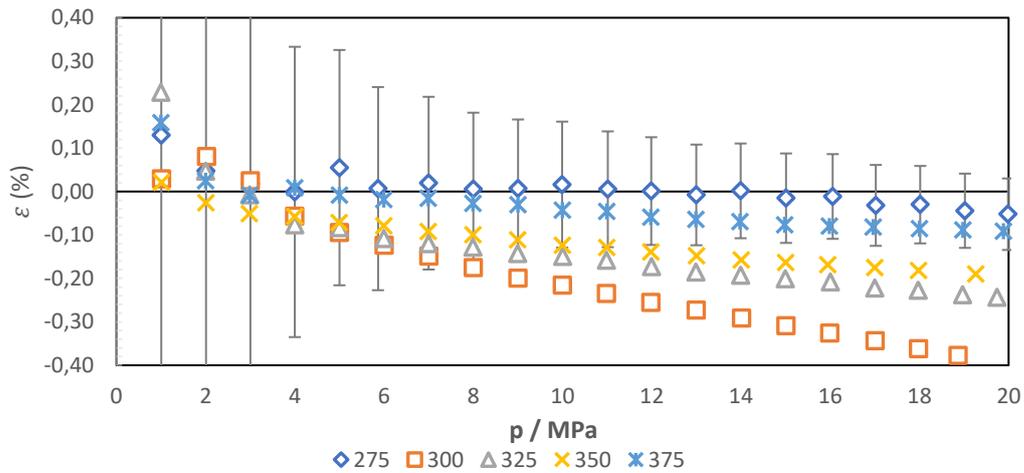


Figura A.21 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Anoune y Hirschfelder y una composición de 5% de H₂.

Clas.+Anoune - Error rel.- Presion 10 %

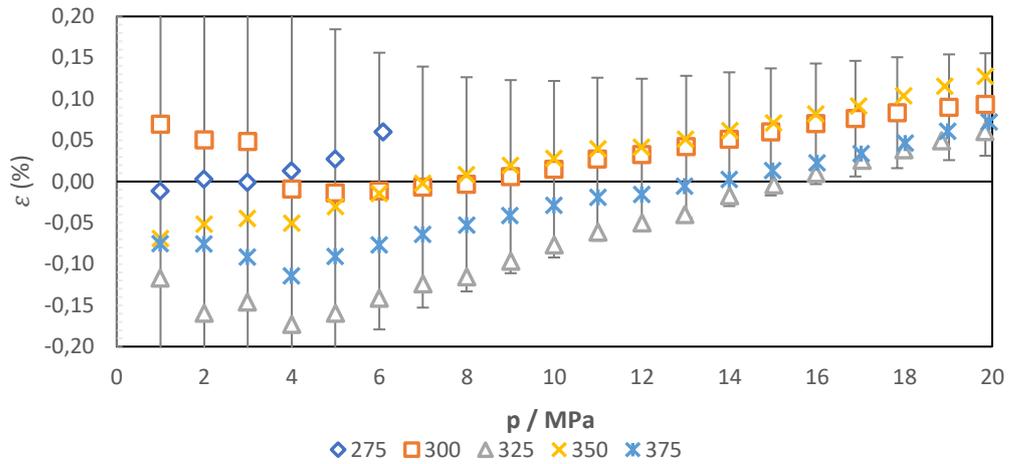


Figura A.22 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Anoune y Hirschfelder y una composición de 10% de H_2 .

Clas.+Anoune - Error rel.- Presion 17 %

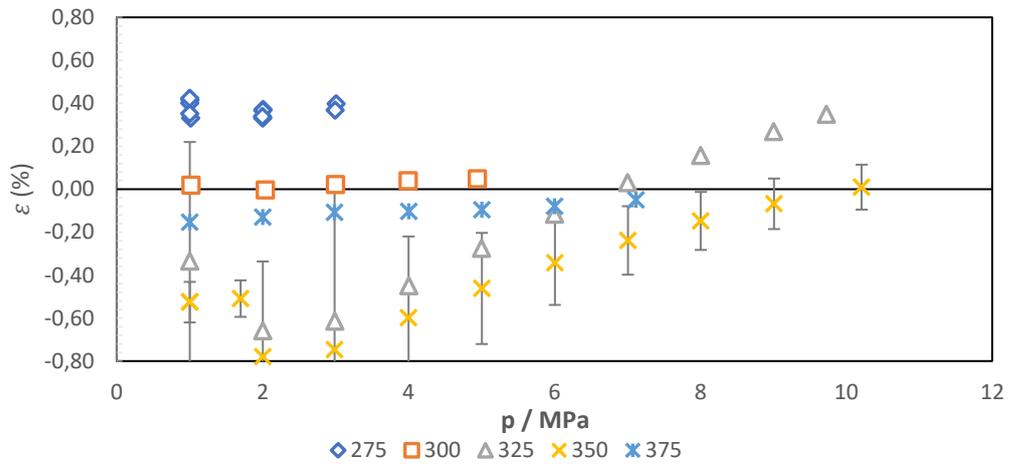


Figura A.23 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Anoune y Hirschfelder y una composición de 17% de H_2 .

Clas.+Senol - Error rel.- Presion 5 %

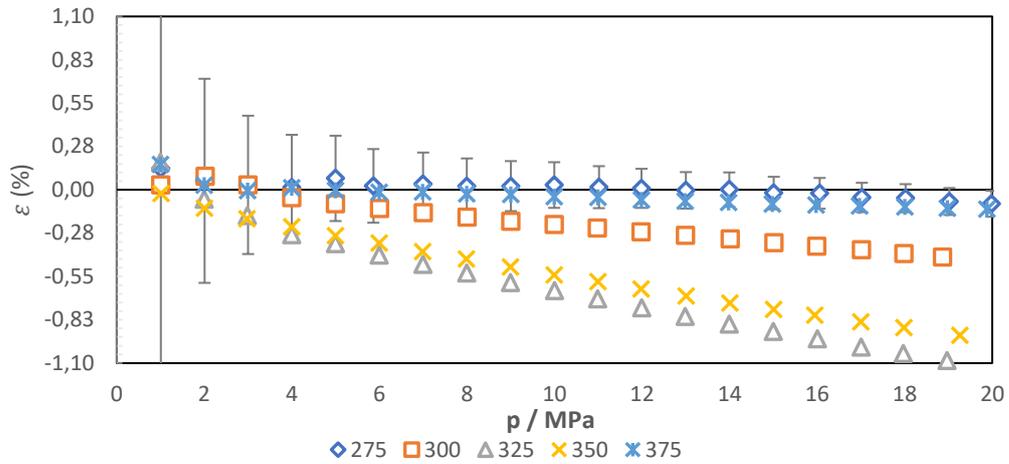


Figura A.24 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 5% de H₂.

Clas.+Senol - Error rel.- Presion 10 %

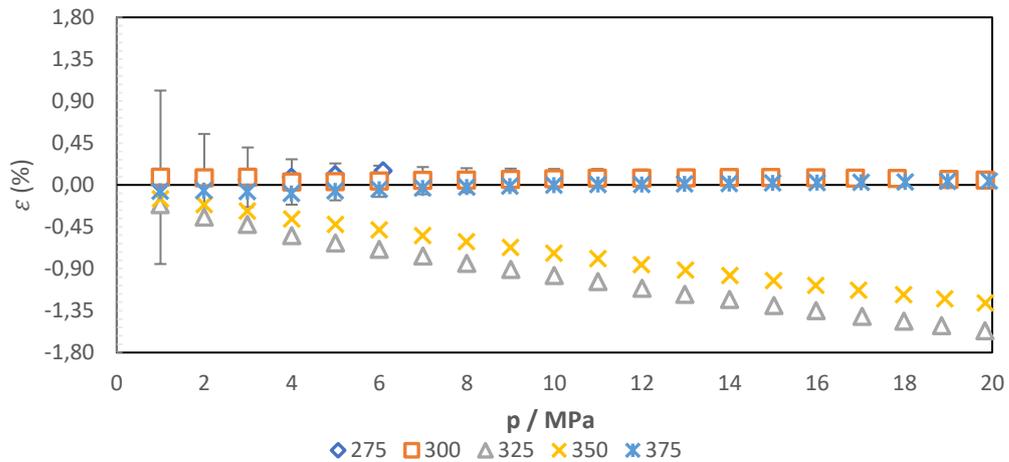


Figura A.25 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 10% de H₂.

Clas.+Senol - Error rel.- Presion 17 %

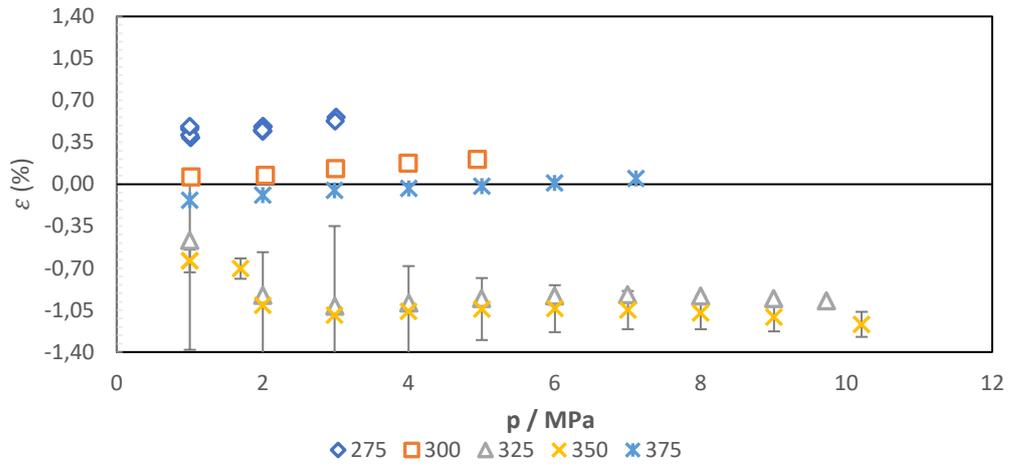


Figura A.25 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 17% de H₂.

Rovira - Error rel.- Presion 5 %

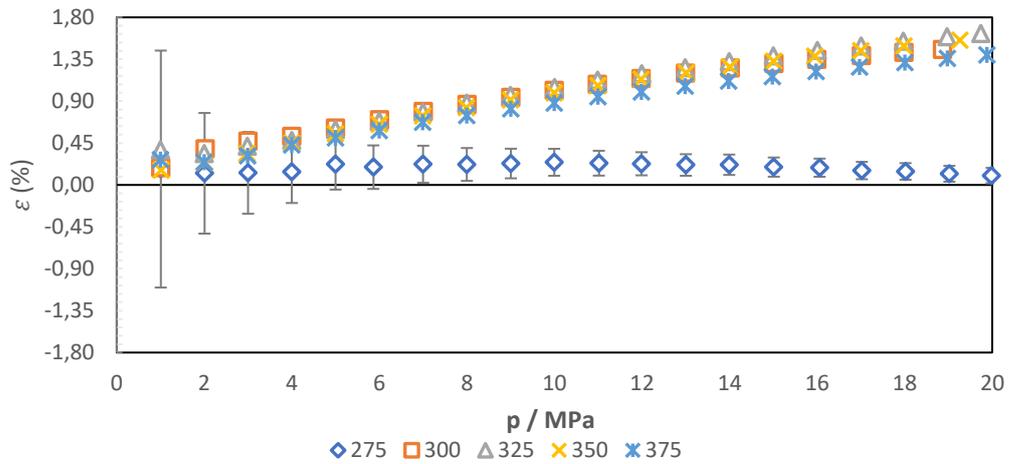


Figura A.26 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 5% de H₂.

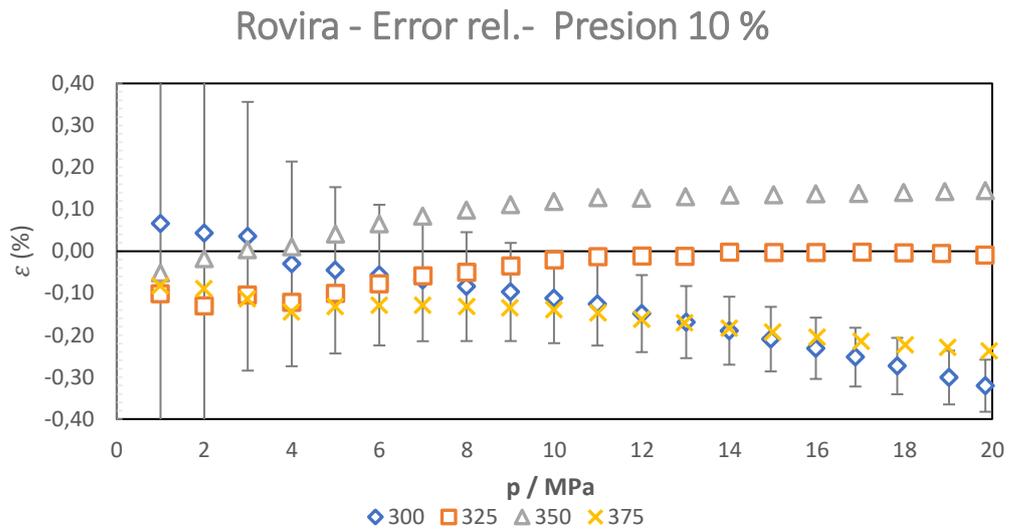


Figura A.27 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 10% de H2.

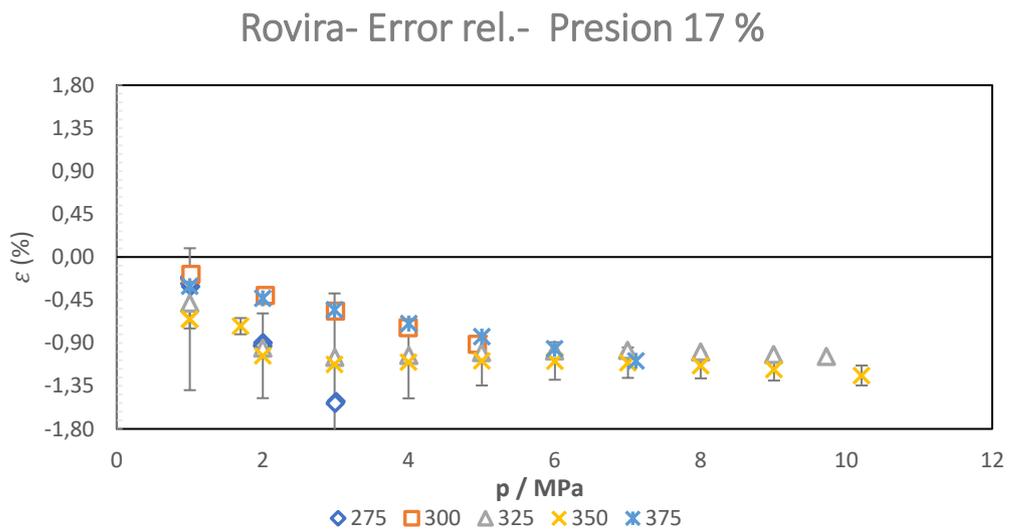


Figura A.28 Representación del segundo ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 17% de H2.

Gráficas diseñadas a partir del ajuste realizado diferenciando únicamente las fuentes de los parámetros puros:

Senol - Error rel.- Presion 5 %

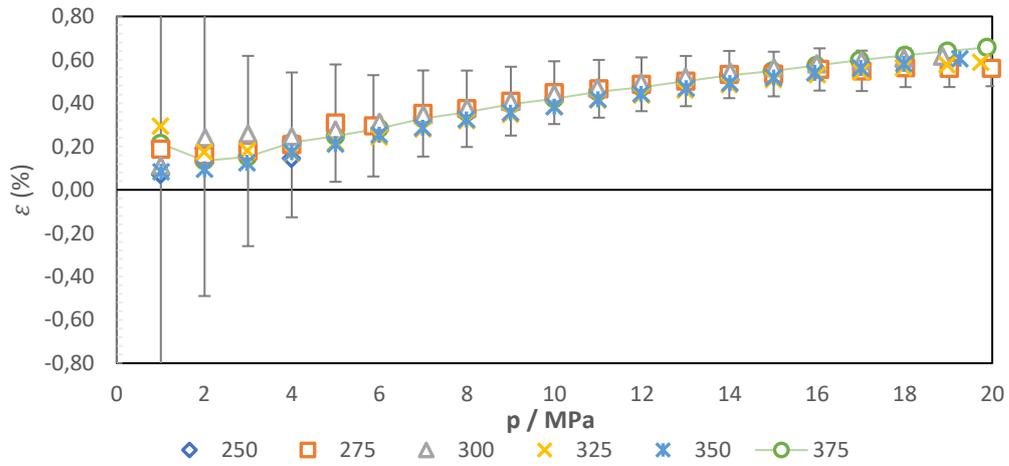


Figura A.29 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 5% de H2.

Senol - Error rel.- Presion 10 %

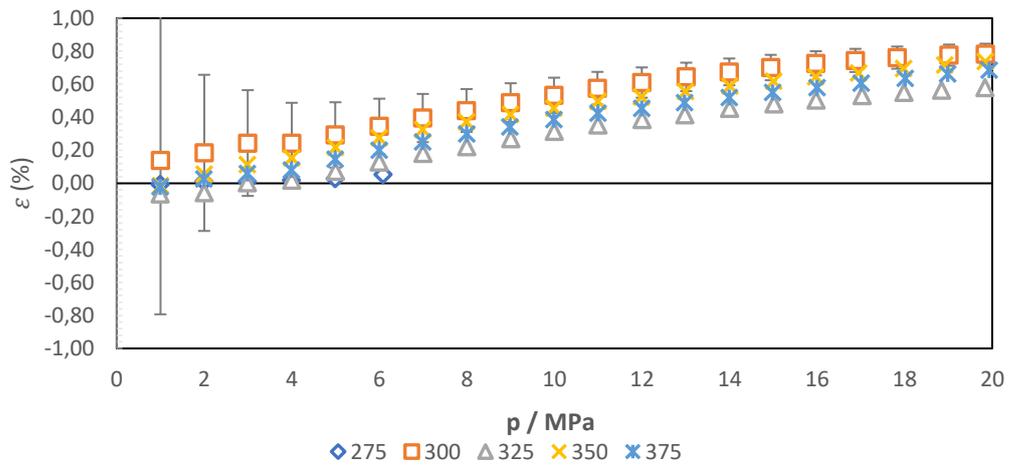


Figura A.30 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 10% de H2.

Senol - Error rel.- Presion 17 %

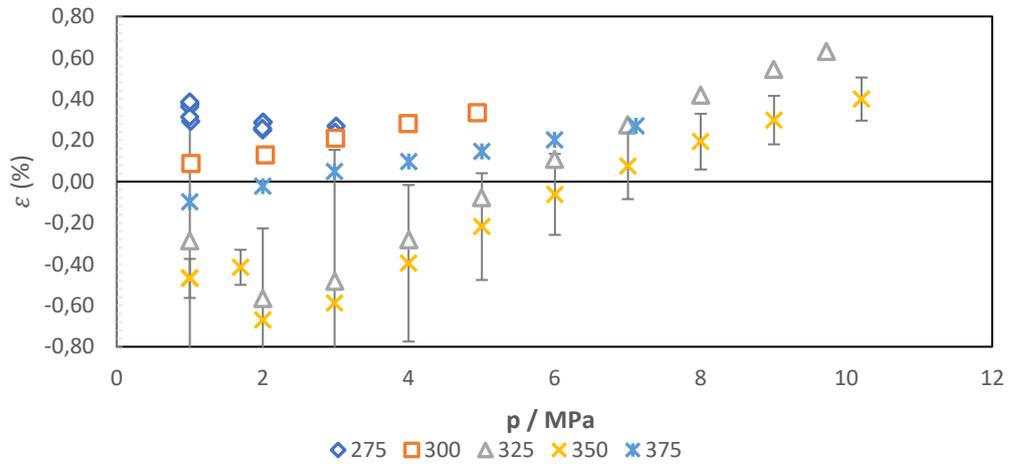


Figura A.31 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor I. Senol y una composición de 17% de H2.

Senol+Anoune - Error rel.- Presion 5 %

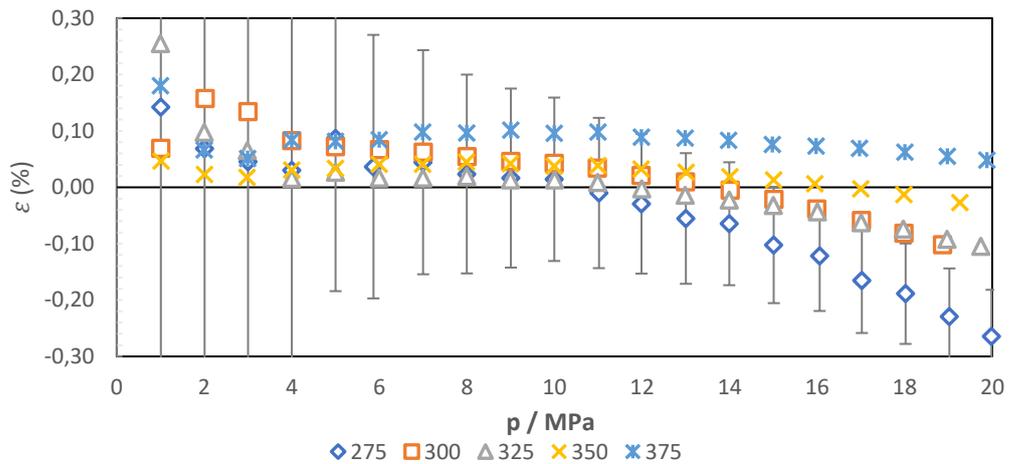


Figura A.32 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 5% de H2.

Senol+Anoune - Error rel.- Presion 10 %

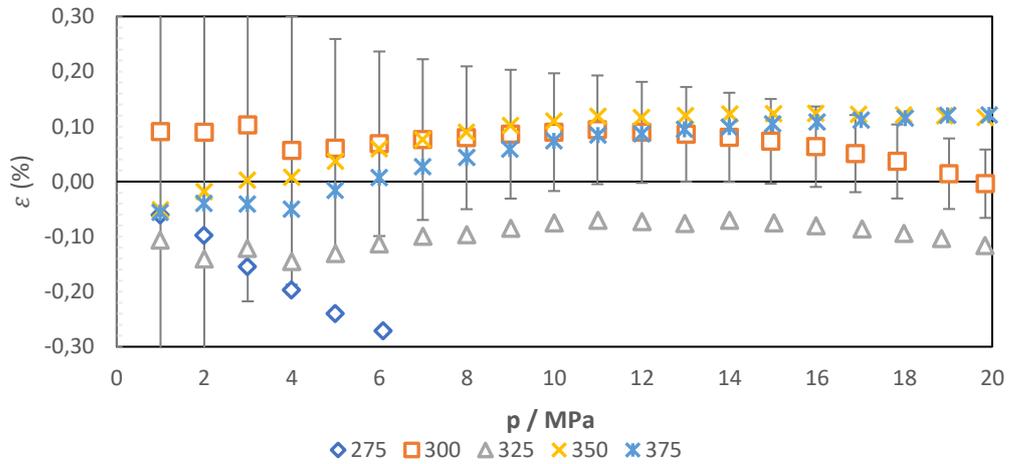


Figura A.33 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 10% de H₂.

Senol+Anoune - Error rel.- Presion 17 %

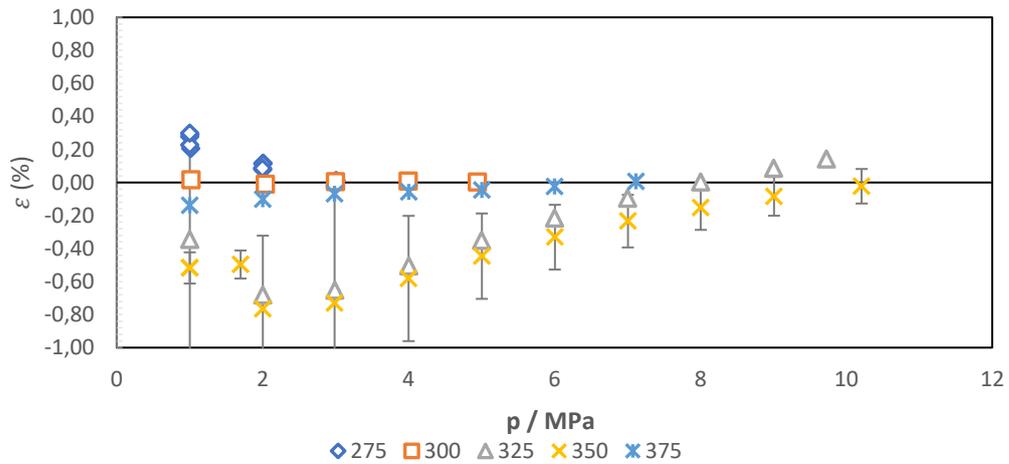


Figura A.34 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol e I. Anoune y una composición de 17% de H₂.

Clas.+Senol - Error rel.- Presion 5 %

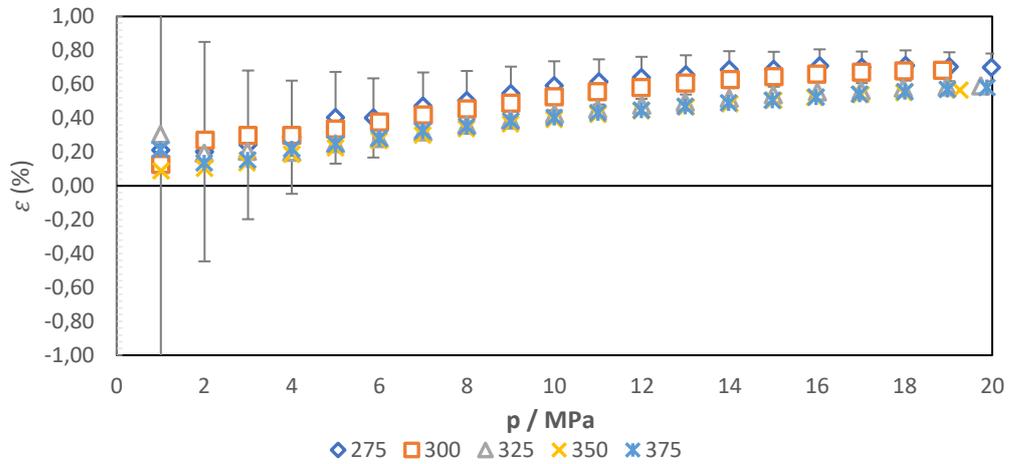


Figura A.35 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 5% de H₂.

Clas.+Senol - Error rel.- Presion 10 %

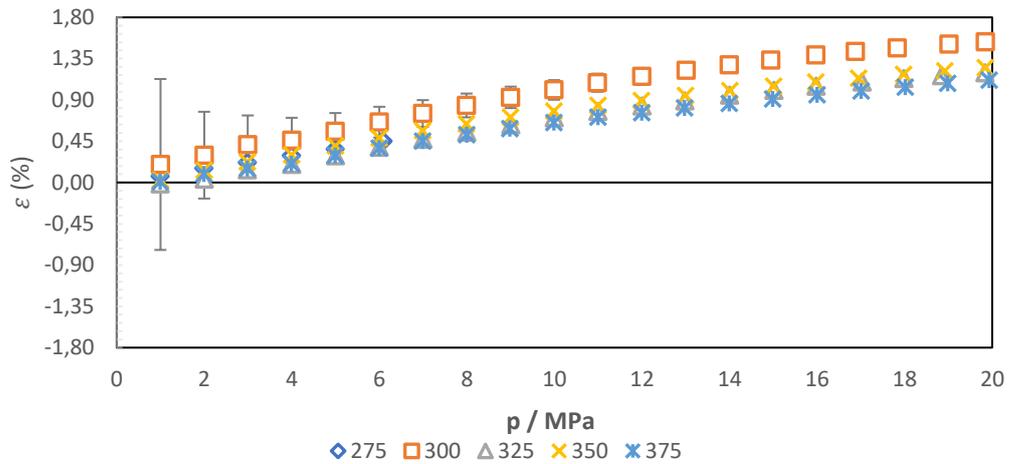


Figura A.36 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 10% de H₂.

Clas.+Senol - Error rel.- Presion 17 %

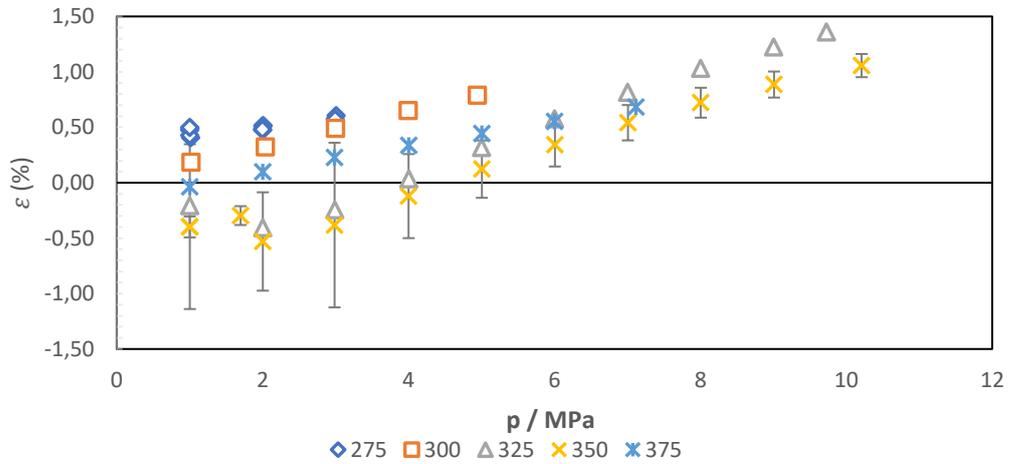


Figura A.37 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros de los autores I. Senol y Hirschfelder y una composición de 17% de H2.

Rovira - Error rel.- Presion 5 %

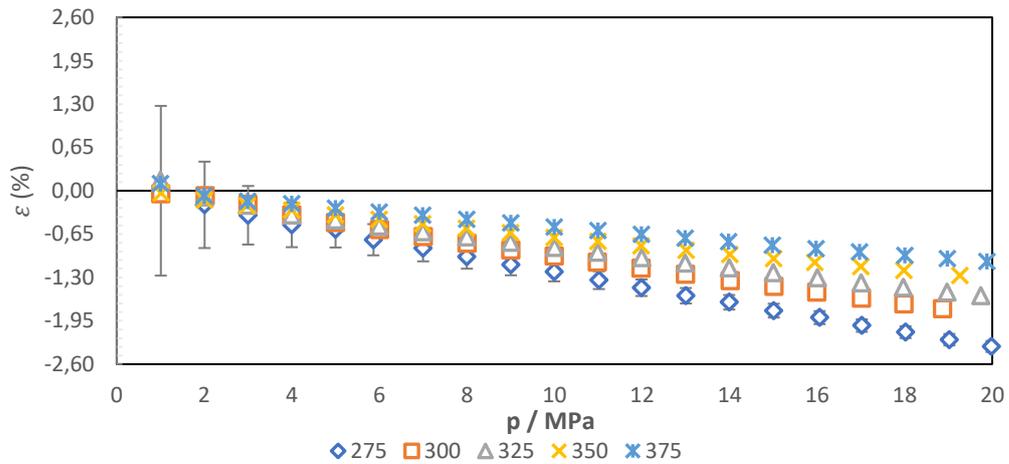


Figura A.38 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 5% de H2.

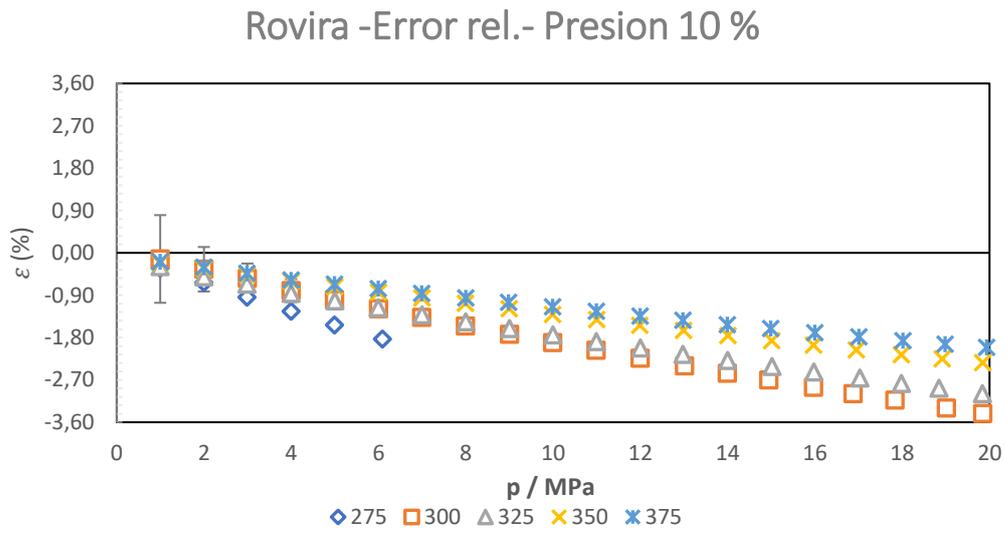


Figura A.39 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 10% de H2.

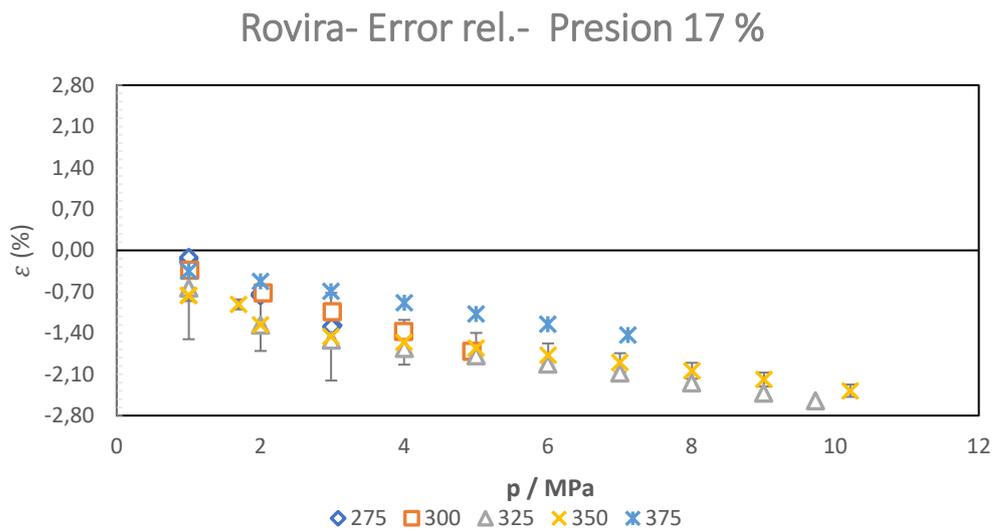


Figura A.40 Representación del tercer ajuste del error relativo en función de la presión de la mezcla para los parámetros del autor Rovira i Virgili y una composición de 17% de H2.