



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Energética

**Desarrollo de una técnica experimental de
medida de precisión de la viscosidad en
líquidos energéticos basado en un hilo
vibrante**

Autor:

Nieto Peñas, Teresa

Tutores:

**Vega Maza, David
Ingeniería Energética y
Fluidomecánica**

**Moreau Ortega, Alejandro
Ingeniería Energética y
Fluidomecánica**

Valladolid, julio de 2024.

RESUMEN

La medida de la viscosidad de Líquidos Orgánicos Portadores de Hidrógeno (LOHC) es fundamental para una implementación sostenible de esta tecnología de almacenamiento de hidrógeno. El viscosímetro de hilo vibrante es un instrumento fiable de medida de esta propiedad dado su amplio rango de temperaturas y presiones y baja incertidumbre. Se han realizado medidas experimentales del tolueno en un rango de presiones (0,1 a 70) MPa y (293,15 a 353,15) K con una incertidumbre del $\pm 2\%$. Los resultados obtenidos se han comparado con datos de la literatura, observando que la hidrogenación del tolueno aumenta su viscosidad. Se muestra también el montaje de un sensor con hilo de radio mayor destinado a medir fluidos más viscosos pero obteniendo menores sensibilidades. Finalmente se describe el diseño de una nueva celda de presión, concebida para reducir la cantidad de fluido necesario en las medidas debido al elevado precio de ciertos líquidos.

PALABRAS CLAVE

- Viscosidad
- Viscosímetro de hilo vibrante
- Líquidos Orgánicos Portadores de Hidrógeno (LOHCs)
- Almacenamiento de hidrógeno
- Celda de presión

ABSTRACT

The measurement of the viscosity of Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC) is fundamental for a sustainable implementation of this hydrogen storage technology. The vibrating wire viscometer is a reliable instrument for measuring this property due to its wide temperature and pressure range and low uncertainty. Experimental measurements of toluene have been performed over a range of pressures (0.1 to 70) MPa and (293.15 to 353.15) K with an uncertainty of $\pm 2\%$. The results obtained have been compared with literature data, showing that hydrogenation of toluene increases its viscosity. The assembly of a sensor with a larger radius wire intended to measure more viscous fluids but obtaining lower sensitivities is also shown. Finally, the design of a new pressure cell is described, conceived to reduce the amount of fluid required in the measurements due to the high price of certain liquids.

KEY WORDS

- Viscosity
- Vibrating wire viscosimeter
- Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs)
- Hydrogen storage
- Pressure cell

CONTENIDOS

RESUMEN Y PALABRAS CLAVE	i
LISTA DE ILUSTRACIONES	v
LISTA DE TABLAS	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DEL PROYECTO	7
1.2. OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE	9
2. ESTADO DEL ARTE	11
2.1. VISCOSIDAD	11
2.2. MÉTODOS DE MEDIDA.....	12
2.3. FLUIDOS DE REFERENCIA	17
2.4. LÍQUIDOS ORGÁNICOS PORTADORES DE HIDRÓGENO	20
2.5. TEORÍA DEL HILO VIBRANTE	23
2.5.1. INTRODUCCIÓN.....	23
2.5.2. MECÁNICA DEL HILO.....	24
2.5.3. MECÁNICA DE FLUIDOS.....	28
2.5.4. ECUACIONES DE TRABAJO.....	30
2.5.5. ALGORITMO DE LEVENBERG-MARQUARDT.....	35
3. DESCRIPCIÓN DEL VISCOSÍMETRO EXISTENTE	37
3.1. INTRODUCCIÓN.....	37
3.2. PARTES DEL VISCOSÍMETRO	38
3.3. SOFTWARE DE MEDIDA.....	43
3.4. CALIBRACIÓN DEL SENSOR DE HILO VIBRANTE.....	45
4. MEDIDAS EXPERIMENTALES	47
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS FLUIDOS UTILIZADOS. PAR LOHC....	47
4.2. RESULTADOS OBTENIDOS	49

5.	MONTAJE DEL NUEVO SENSOR DE HILO VIBRANTE	59
5.1.	INTRODUCCIÓN.....	59
5.2.	MONTAJE EXPERIMENTAL	60
5.3.	PLANOS DEL SENSOR DE HILO VIBRANTE.....	65
6.	DISEÑO DE LA NUEVA CELDA DE PRESIÓN	67
6.1.	INTRODUCCIÓN.....	67
6.2.	DISEÑO Y MODELADO	67
6.2.1.	VASIJA DE PRESIÓN EN DETALLE	71
6.2.2.	TUERCA 30-2HM16.....	74
6.2.3.	COLLAR 60-2H16	76
6.2.4.	UNIÓN 30-21HF6HF16 (Racor).....	78
6.2.5.	COLLAR 60-2H6/ TUERCA 60-2HM6/ COLLAR 60-2H4/ TUERCA 60-2HM4.....	80
6.2.6.	CELDA DE ALTA PRESIÓN MONTADA	85
6.3.	NUEVO CIRCUITO DE PRESIÓN	85
6.4.	SIMULACIONES : Prueba de presión.....	87
7.	ESTUDIO ECONÓMICO	93
8.	CONCLUSIONES	95
9.	BIBLIOGRAFÍA	97

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Consumo de energía desde 2011 hasta 2021 [1]	1
Ilustración 2. Emisiones antropogénicas totales de gases de efecto invernadero (GtCO ₂ -eq año ⁻¹) 1990-2019 [2]	3
Ilustración 3. Emisiones de efecto invernadero en la Unión Europea [3]	3
Ilustración 4. Emisiones anuales de CO ₂ [6]	4
Ilustración 5. Crecimiento demográfico de 1950 a 2021 [8]	5
Ilustración 6. Comparación entre las densidades volumétricas y gravimétricas de diferentes fluidos [11]	6
Ilustración 7. Objetivos de Desarrollo Sostenible [13]	9
Ilustración 8. Ley de viscosidad de Newton para un fluido con las fuerzas actuando en una dimensión [16].	11
Ilustración 9. Viscosímetro de cuerpo oscilante [21].	14
Ilustración 10. Viscosímetro de caída [22].	15
Ilustración 11. Viscosímetro capilar [24]	16
Ilustración 12. Almacenamiento en LOHC [28]	21
Ilustración 13. Ciclo de almacenamiento del tolueno/metilciclohexano [28]	22
Ilustración 14. Elemento infinitesimal de un hilo [23]	24
Ilustración 15. Sistema de coordenadas del hilo vibrante [23]	26
Ilustración 16. Sistema de coordenadas para el análisis de mecánica de fluidos [23] ...	28
Ilustración 17. Curva de resonancia con el programa utilizado. Amarillo: componente real del voltaje obtenido por el Lock-In. Azul: parte imaginaria del voltaje obtenido por el Lock-In.	33
Ilustración 18. Viscosímetro de hilo vibrante: a) Esquema de la técnica del viscosímetro de hilo vibrante [18]	37
Ilustración 19. El sensor de hilo vibrante se coloca dentro de una celda de presión [18]	38
Ilustración 20. Celda de presión	39

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 21. Campo magnético, imán de dos polos.....	39
Ilustración 22. Amplificador Lock-In.....	40
Ilustración 23. Esquema de conexión eléctrica del hilo vibrante [18].....	40
Ilustración 24. Circuito de presión	42
Ilustración 25. Conectores de alta presión marca Sitec	42
Ilustración 26. Programa Quick San modified. Permite estimar la frecuencia de resonancia	43
Ilustración 27. Programa Fit for known density (T, p). Permite hallar la viscosidad.....	44
Ilustración 28. Programa Find Radius para calibración del radio	46
Ilustración 29. Ciclo de almacenamiento del tolueno/metilciclohexano [28]	48
Ilustración 30. Viscosidad frente a presión para el tolueno a T=293,15K (+ EXP). La línea sirve para facilitar la lectura de los datos.....	50
Ilustración 31. Desviaciones relativas en % entre las medidas experimentales de la viscosidad y REFPROP [30], frente a la presión para el tolueno a T=293,15K. Las líneas discontinuas rojas indican la incertidumbre experimental relativa expandida (k=2)	50
Ilustración 32. Viscosidad frente a presión para el tolueno a T=353,15K (+ EXP). La línea sirve para facilitar la lectura de los datos.....	52
Ilustración 33. Desviaciones relativas en % entre las medidas experimentales de la viscosidad y REFPROP [30] frente a la presión para el tolueno a T=353,15K. Las líneas discontinuas rojas indican la incertidumbre experimental relativa expandida (k=2)	52
<i>Ilustración 34. Viscosidad frente a presión para el tolueno a varias temperaturas (× 353,15K; ● 333,15K; + 313,15K; ■ 293,15K). Las líneas sirven para facilitar la lectura de los datos.....</i>	<i>53</i>
Ilustración 35. Viscosidad frente a temperatura para el tolueno a diferentes presiones (■ 0,1MPa; × 5 MPa; * 10 MPa; ◆ 20 MPa; △ 40 MPa; ● 60 MPa). Las líneas sirven para facilitar la lectura de los datos.	54
Ilustración 36. Viscosidad frente a presión para el a T=293,15K (■ REFPROP [30]; + EXP 1 [49]; ● EXP 2 [50]). Las líneas sirven para facilitar la lectura de los datos.	55
Ilustración 37. Viscosidad frente a presión para el tolueno a T=353,15K (■ REFPROP [30]; + EXP 1 [49]). Las líneas sirven para facilitar la lectura de los datos.....	56

Ilustración 38. Viscosidad frente a presión a T=293,15K (◆ metilciclohexano; ▲ tolueno). Las líneas sirven para facilitar la lectura de los datos.	57
Ilustración 39. Viscosidad frente a presión a T=353,15K (◆ metilciclohexano; ▲ tolueno). Las líneas sirven para facilitar la lectura de los datos.	58
Ilustración 40. Efecto del radio del hilo en el rango de viscosidades cinemáticas [23]: — 50 μm , - 100 μm , - - 150 μm , — 200 μm . Ω es un valor adimensional relacionado con el Reynolds según -Ec. (27)-. Ejemplo para hilo de tungsteno de 100 μm frecuencia de resonancia de 1 kHz, y agua como fluido de muestra.	59
Ilustración 41. Efecto de la frecuencia de resonancia en la sensibilidad [23]: - - - 1 kHz, — 3 kHz. El eje de abscisas muestra Ω , un valor adimensional relacionado con el Reynolds según -Ec. (27)- y en el de ordenadas se presenta la sensibilidad del hilo. Ejemplo para hilo de tungsteno de 100 μm , frecuencia de resonancia de 1 kHz, y agua como fluido de muestra.	60
Ilustración 42. Partes del sensor de hilo vibrante	61
Ilustración 43. Ensamblaje del sensor de hilo vibrante	61
Ilustración 44. Peso colgante para el tensionado del hilo.....	62
Ilustración 45. Sensor de hilo vibrante sometido a un campo magnético	63
Ilustración 46. Conexión eléctrica del sensor de hilo vibrante.....	63
Ilustración 47. Señal de frecuencia del sensor de hilo vibrante obtenida en aire	64
Ilustración 48. Ampliación del rango de señal de frecuencia del hilo vibrante para detectar la presencia de otros modos secundarios.	65
Ilustración 49. Primera opción de diseño de la nueva celda de presión. Líneas en rojo marcan los nuevos límites del diseño propuesto.	68
Ilustración 50. Boceto inicial de la nueva celda de presión.....	68
Ilustración 51. Vista explosionada de la celda de alta presión	70
Ilustración 52. Diseño nueva vasija de presión	72
Ilustración 53. Historial de precios europeos del acero inoxidable en \$/kg [53].	72
Ilustración 54. Tuerca 30-2HM16	74
Ilustración 55. Collar 60-2H16.....	76
Ilustración 56. Unión 30-21HF6HF16	78

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 57. Collar 60-2H6 y tuerca 60-2HM6	80
Ilustración 58. Collar 60-2H4 y tuerca 60-2HM4	80
Ilustración 59. Nueva celda de presión.....	85
Ilustración 60. Conector de cuatro vías marca HiP utilizado en el nuevo circuito de presión [54].....	86
Ilustración 61. Nuevo circuito de presión diseñado	86
Ilustración 62. Comparación entre el circuito de presión actual (negro) y el nuevo diseñado (rojo).....	87
Ilustración 63. Simulación de la vasija. Secciones de material en azul son las entidades seleccionadas para la prueba.....	88
Ilustración 64. Coeficiente de seguridad para presión de 200MPa. Simulación realizada con el software Autodesk Fusion 360 [55]	89
Ilustración 65. Detalle del punto atípico de la simulación de presión para 200 MPa realizada con e software Autodesk Fusion 360 [55].....	89
Ilustración 66. Factor de seguridad de la vasija simplificada. Vista en planta y vista ortogonal. Simulación de presión realizada a 200 MPa con el software Autodesk Fusion 360 [55]	90
Ilustración 67. Tensión de Von Mises para la simulación de presión de 200 MPa con el software Autodesk Fusion 360 [55].....	90
Ilustración 68. Desplazamiento de la simulación de presión a 200 MPa realizad con el software Autodesk Fusion 360 [55].....	91

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del tolueno y metilciclohexano [28].....	22
Tabla 2. Propiedades nominales del tungsteno [44]	38
Tabla 3. Valores de densidad del tolueno.....	47
Tabla 4. Propiedades del tolueno y metilciclohexano [28].....	48
Tabla 5. Viscosidades η de referencia [30], experimentales, y comparación relativa entre ambas en %, del tolueno a diferentes presiones p y $T=293,15\text{K}$	49
<i>Tabla 6. Viscosidades η de referencia [30], experimentales, y comparación relativa entre ambas en %, del tolueno a diferentes presiones p y $T=353,15\text{K}$</i>	<i>51</i>
Tabla 7. Viscosidades η de referencia [30], de la literatura [49,50], y comparación relativa entre [30] y [49] en %, del metilciclohexano a diferentes p y $293,15\text{K}$. [30] ..	55
Tabla 8. Viscosidades η de referencia [30], de la literatura [49,50], y comparación relativa entre ambas en %, del metilciclohexano a diferentes presiones p y $353,15\text{K}$. [30]	56
Tabla 9. Propiedades del hilo de tungsteno [44].....	61
Tabla 10. Propiedades del Acero inoxidable 302 AISI [52]	71
Tabla 11. Gastos de capital (CAPEX) del diseño y puesta en marcha de la nueva celda de presión del viscosímetro.	93
Tabla 12. Gastos operativos (OPEX) funcionamiento de la celda de presión del viscosímetro.....	94

1. INTRODUCCIÓN

En un mundo cada vez más interconectado y en constante evolución, la energía se establece como un pilar fundamental que impulsa el desarrollo económico, social y tecnológico. Desde los inicios de la civilización, la humanidad ha buscado formas de aprovechar los recursos energéticos disponibles para satisfacer sus necesidades más básicas y, a medida que ha avanzado el tiempo, para sustentar el progreso y la innovación que caracterizan a la era moderna.

La energía desempeña un papel crucial en la economía global actual, afectando directamente la productividad, la competitividad y el desarrollo de las naciones. Las industrias, los servicios y la infraestructura de transporte dependen en gran medida del suministro constante de energía para operar de manera eficiente.

Con el crecimiento de la población, la urbanización y el desarrollo industrial, la demanda global y consumo total de energía ha experimentado un aumento exponencial. Desde los inicios de la revolución industrial hasta la actualidad, esta demanda ha ido en aumento, desafiando la capacidad de los recursos energéticos convencionales para satisfacerla de manera sostenible. Entre los años 2011 y 2021, el consumo mundial de energía total final ha aumentado un 16% [1].

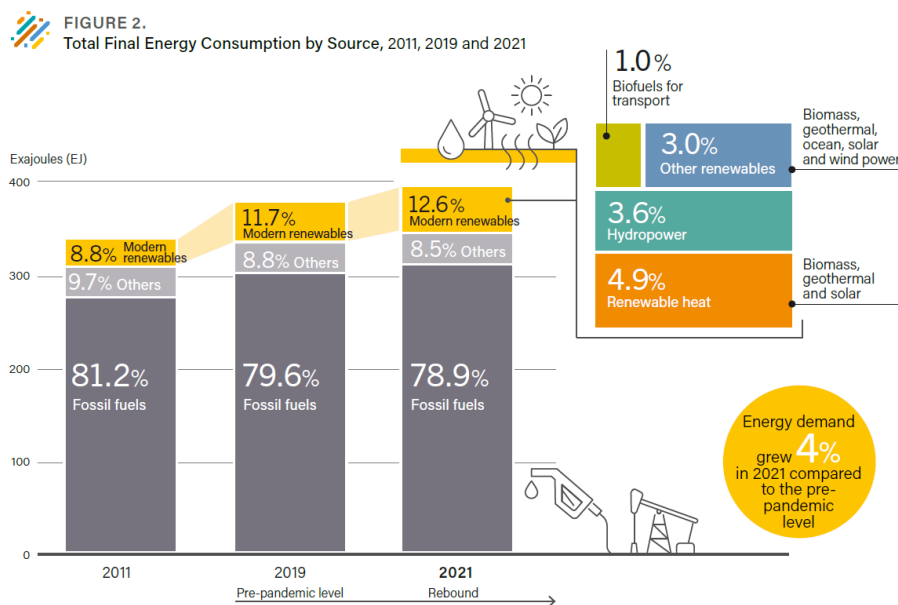


Ilustración 1. Consumo de energía desde 2011 hasta 2021 [1]

Nuestro sistema de energía y de transporte se apoya principalmente en los combustibles basados en recursos fósiles. Debido a los recursos limitados de esta fuente de energía primaria, fluctuaciones de su precio, inestabilidad de suministro dado a tensiones geopolíticas, impacto negativo en la salud y contribución al calentamiento global, el interés en recursos procedentes de energías renovables ha crecido significativamente a lo largo de los años recientes.

Durante las dos últimas décadas, las energías renovables han experimentado una evolución significativa, pasando de ser una mera tendencia emergente a constituir una alternativa legítima y prometedora frente a los combustibles fósiles. Este cambio ha sido impulsado tanto por la creciente conciencia sobre la crisis energética actual como por el deterioro de las condiciones ambientales y climáticas a nivel global. La urgencia de asegurar un suministro energético limpio, estable y asequible ha situado al panorama energético a favor de las energías renovables. En 2021, la energía renovable representó un 12,6% del consumo total de energía final, aumentando un 1% durante el año 2022 [1].

Sin embargo, a pesar del crecimiento indiscutible en el uso de energías renovables, especialmente en la generación de electricidad, representando un 30% de la energía total generada (ver Ilustración 1), aún persisten desafíos significativos en el camino hacia una transición energética completa. Los portadores energéticos críticos, como los combustibles de origen renovable y el calor renovable, continúan siendo desatendidos en gran medida. Además, las energías renovables se enfrentan a obstáculos importantes al no poder competir en igualdad de condiciones con las energías fósiles, las cuales siguen siendo fuertemente subvencionadas en muchos casos.

Uno de los principales desafíos es la necesidad de ajustar los objetivos de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2 , CH_4 , NO_2 y gases fluorados), de acuerdo con las realidades económicas y sociales de los países en desarrollo, cuyas emisiones han aumentado desde el año 1990 (ver ilustración 2) en un 67% en el caso del CO_2 proveniente de la combustión de combustibles fósiles y procesos industriales (CO_2 -FFI), 24% el CH_4 , 33% el NO_2 y 254% los gases fluorados. Estos últimos, cuyos niveles en 2019 se consideraron prácticamente insignificantes, suponen hoy un 2,3% del total de los gases de efecto invernadero [2].

Es imperativo garantizar una transición justa y equitativa para todos los países y comunidades, minimizando las desigualdades y asegurando un acceso equánime a las nuevas tecnologías y recursos energéticos. En 2022, un número cada vez mayor de personas en todo el mundo carecía de acceso a los servicios energéticos necesarios, lo que subraya las diferencias entre países y regiones y pone de manifiesto la vulnerabilidad del actual sistema energético mundial.

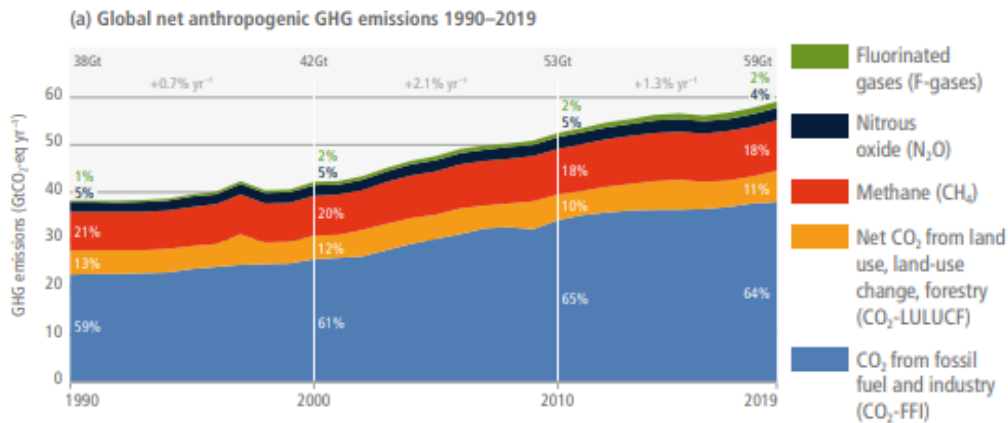


Ilustración 2. Emisiones antropogénicas totales de gases de efecto invernadero (GtCO₂-eq año⁻¹) 1990-2019 [2]

La Unión Europea ha establecido ambiciosos objetivos ambientales para abordar la crisis climática y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. En 2023, la UE adoptó una serie de propuestas de la Comisión que abarcan políticas climáticas, energéticas, de transportes y fiscales, con el objetivo de reducir las emisiones netas de gases de efecto invernadero en al menos un 55% para 2030 en comparación con los niveles de 1990 [3]. Además, en febrero de 2024, la Comisión Europea presentó su evaluación del objetivo climático para 2040, recomendando reducir las emisiones netas de estos gases en un 90% para 2040 con respecto a 1990 [3], como se observa en la ilustración 3. Este objetivo refleja el firme compromiso de la UE de convertirse en el primer continente climáticamente neutro para el año 2050, una meta ambiciosa que busca liderar los esfuerzos globales para mitigar el cambio climático y sus impactos devastadores.

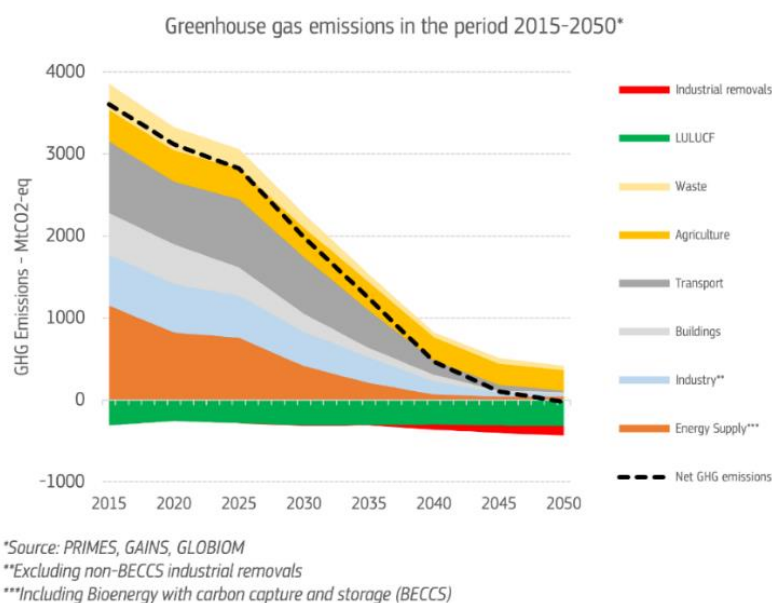


Ilustración 3. Emisiones de efecto invernadero en la Unión Europea [3]

Sin embargo, a pesar de estos objetivos ambiciosos, existen varias barreras que obstaculizan su consecución. A nivel mundial, las emisiones continúan aumentando (ilustraciones 2 y 4), especialmente en el continente asiático, donde se encuentran los dos países más poblados del mundo China e India (ver ilustración 5), ambos con más de 1400 millones de habitantes cada uno, representando cada uno casi el 18% de la población mundial [4]. En el año 2022 las emisiones de CO₂ alcanzaron el récord [5] y es probable que este patrón se mantenga en el futuro cercano con el desarrollo de países emergentes.

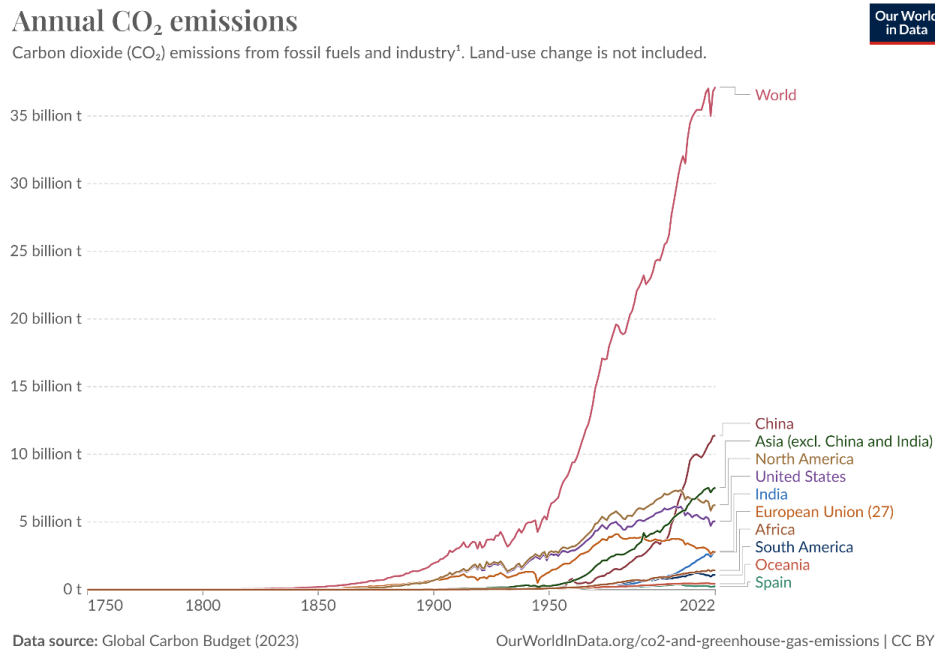


Ilustración 4. Emisiones anuales de CO₂ [6]

Aunque las emisiones en Europa puedan disminuir, la proporción de la población mundial representada por la UE está disminuyendo gradualmente. La población de los países que la conforman representa hoy en día un 5,7% de la población mundial, y se estima que para el año 2070 la UE suponga solo el 3,7%, lo que limita el impacto relativo de las acciones europeas en el panorama global [7].

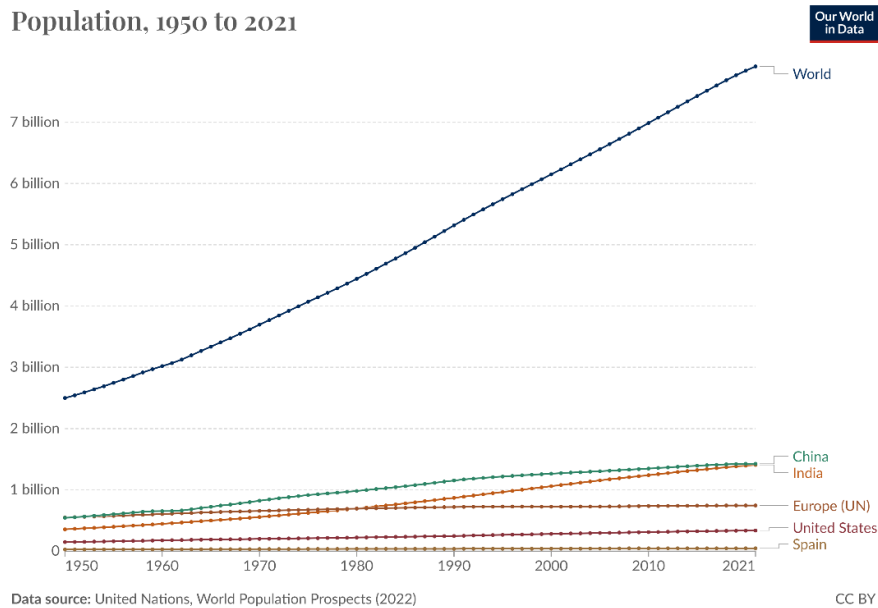


Ilustración 5. Crecimiento demográfico de 1950 a 2021 [8]

Si esta transición se quiere llevar a cabo con objetivos necesarios tan difíciles de cumplir, es necesario desarrollar cambios sustanciales en el sistema energético en general y en particular en el sistema de suministro eléctrico. Se debe prestar especial atención al carácter fluctuante de la electricidad procedente de los aerogeneradores y los sistemas fotovoltaicos, dado que estos sistemas pueden provocar sobreproducción y escasez regionales de electricidad. Es necesario tener en cuenta conceptos como el factor de capacidad e intermitencia de estos sistemas, ya que juegan un papel importante en este carácter fluctuante. El factor de capacidad expresa la proporción de energía que una instalación puede generar en comparación con su máximo potencial teórico, mientras que la intermitencia está relacionada con la variabilidad y discontinuidad en la generación de energía debido a factores climáticos. Por lo tanto, estos sistemas no son ajustables a una demanda energética también fluctuante. Además, las diferencias de radiación solar y potencia del viento entre regiones contribuyen aún más a estos desequilibrios.

Para contrarrestar y equilibrar esta distribución desigual de la energía/electricidad, se requieren sistemas eficientes de almacenamiento de energía eléctrica a largo plazo y de transporte de energía para largas distancias. Además, para contribuir en la descarbonización del sector de la movilidad, el sistema de suministro eléctrico debe estar mejor emparejado con el sector del transporte.

En este contexto, el hidrógeno ha emergido como una opción prometedora para la transición energética, especialmente en las áreas de aplicación de la movilidad, almacenamiento energético y transporte de energía, gracias a su versatilidad y potencial como vector energético. Este atractivo se debe a que a diferencia de la electricidad, este puede ser almacenado directamente. Además, su poder calorífico (PCI) es muy elevado, 120 MJ/kg [9], y con una densidad gravimétrica superior a otros combustibles

ampliamente utilizados como el diésel o la gasolina. Sin embargo, como se muestra en la ilustración 6, su principal desventaja es su baja densidad volumétrica, tanto en estado gaseoso, como en estado líquido. Este reducido valor da lugar a complicaciones para su uso e implica grandes esfuerzos económicos y energéticos de cara a su almacenamiento y transporte de manera eficiente. En respuesta a este desafío, los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHC) se posicionan como una opción prometedora para el almacenamiento y transporte de hidrógeno de manera segura y eficiente [10].

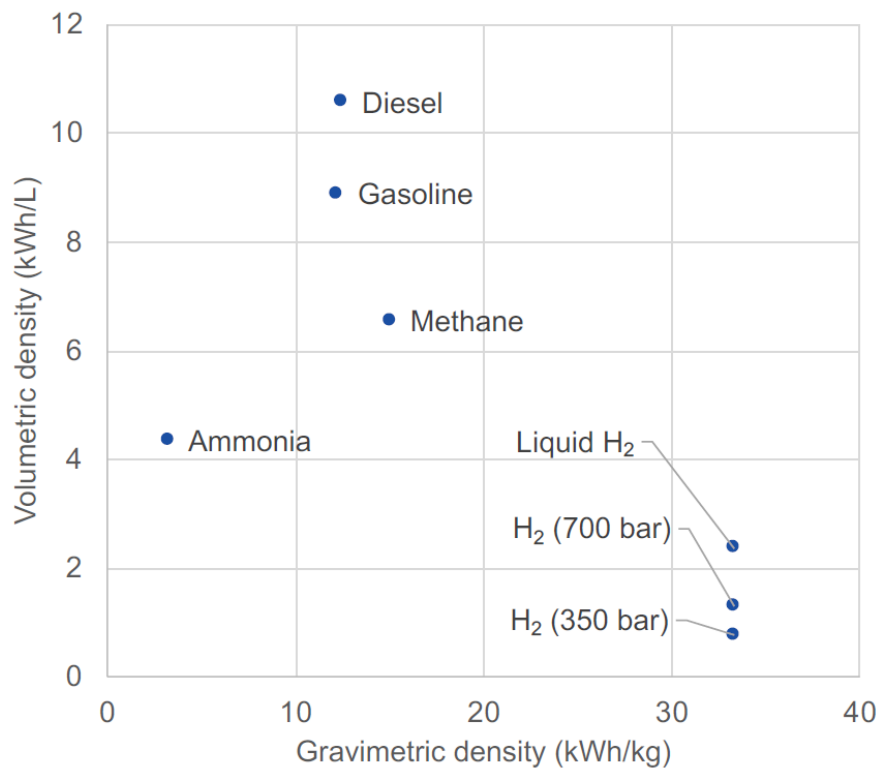


Ilustración 6. Comparación entre las densidades volumétricas y gravimétricas de diferentes fluidos [11].

Estas sustancias permiten el almacenamiento de energía a largo plazo en condiciones ambientes y sin sufrir pérdidas y su transporte es posible haciendo uso de métodos ya existentes para la distribución de combustibles. Con la visión puesta en el desarrollo y optimización de tecnologías de almacenamiento de hidrógeno basadas en LOHCs, la medida precisa de propiedades como la viscosidad de los fluidos se vuelve fundamental. La viscosidad, una propiedad de transporte intrínseca de los fluidos, se manifiesta como la resistencia de un fluido a fluir cuando se le aplica un esfuerzo, y puede influir en la eficiencia y estabilidad de los sistemas y procesos. La importancia de la viscosidad en los LOHC radica en su impacto directo sobre el comportamiento del fluido en condiciones de operación, especialmente por pérdidas de presión en las tuberías de transporte, y su necesaria transferencia de masa cuando se pasa de una sustancia a otra del par hidrogenado-deshidrogenado. Por lo tanto, es crucial desarrollar métodos y técnicas de

medida precisos y confiables para caracterizar los fluidos utilizados en estos procedimientos.

En este sentido, emergen diferentes métodos de medida de esta propiedad, tanto absolutos como relativos, entre los que se encuentra el viscosímetro de hilo vibrante, que se presenta como una herramienta precisa y fiable que permite obtener los valores de la viscosidad a altas presiones y rangos amplios de temperaturas de líquidos energéticos obteniendo incertidumbres muy bajas.

1.1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DEL PROYECTO

Este proyecto se trata del Trabajo de Fin de Grado del grado en Ingeniería Energética del curso 2023-2024. Para de su desarrollo se pondrán en práctica los conocimientos y competencias adquiridas. En el marco de las competencias genéricas y específicas del plan se pueden destacar:

- Capacidad para aprender y trabajar de forma autónoma.
- Capacidad para diseñar y desarrollar proyectos.
- Conocimiento aplicado sobre energías renovables, hidrógeno y almacenamiento energético.
- Conocimiento aplicado del comportamiento termodinámico de fluidos puros y mezclas de interés industrial.
- Capacidad para la determinación de propiedades termofísicas de fluidos.
- Conocimientos de termodinámica aplicada y transmisión de calor.

El objetivo principal del presente consiste en la mejora de los viscosímetros de hilo vibrante del grupo de investigación reconocido de la UVa GIR TermoCal, así como la caracterización y toma de medidas de fluidos LOHC.

Los objetivos específicos son:

- **Caracterización del viscosímetro de hilo vibrante:** estudiar y analizar las características y el funcionamiento de estos métodos de medida, enfocándose en su precisión y fiabilidad en la medición de la viscosidad de diferentes tipos de fluidos.
- **Medidas Experimentales:** realizar medidas experimentales utilizando un viscosímetro de hilo vibrante existente para obtener datos de viscosidad de diversos LOHCs, evaluando su comportamiento en diferentes condiciones operativas.

- **Montaje de un Nuevo Viscosímetro:** llevar a cabo el proceso de montaje de un nuevo viscosímetro, específicamente diseñado para caracterizar fluidos con viscosidades más elevadas.
- **Diseño de una Nueva Celda de Presión:** diseñar una celda de presión optimizada que reduzca el volumen de fluido necesario para su funcionamiento, minimizando así los costos asociados al uso de fluidos.
- **Modelaje y Simulaciones:** desarrollar el modelaje y los planos de la nueva celda de presión, acompañados de simulaciones que validen su diseño y funcionamiento.

Con ello, se busca contribuir al desarrollo de sistemas de almacenamiento de hidrógeno más eficientes y estables, apoyando la transición hacia una economía basada en energías renovables.

En la memoria presentada a continuación se detalla todo el proceso realizado, desde las primeras etapas de investigación, experimentación y análisis hasta el modelaje y planos de la nueva celda de presión del viscosímetro de hilo vibrante y simulaciones realizadas, junto a las conclusiones derivadas de la realización del proyecto.

Este primer capítulo presenta la introducción del proyecto que se va a desarrollar, los objetivos que se quieren cumplir y la justificación de porqué se ha llevado a cabo dicho proyecto.

El segundo capítulo, estado del arte, incluye la investigación llevada a cabo sobre los distintos conceptos que se van a tratar en el proyecto, desde qué es la viscosidad, pasando por los instrumentos disponibles para su medida y los fluidos de referencia utilizados, hasta la mecánica del hilo vibrante con la que se caracterizan los viscosímetros de hilo vibrante.

En el tercer capítulo se describen los distintos circuitos y componentes que forman el viscosímetro de hilo vibrante situado en el laboratorio de TermoCal y con el que se han llevado a cabo las medidas experimentales presentadas en el capítulo cuatro.

El quinto capítulo muestra cómo se ha llevado a cabo el montaje de un nuevo sensor de hilo vibrante y la calibración de diferentes parámetros ligados a él.

En el sexto capítulo se desarrolla el proceso de diseño de una nueva celda de presión para el viscosímetro existente. En él se muestran los objetivos que han llevado al nuevo diseño, los planos realizados y las simulaciones que ayudan a validarlo.

En el séptimo capítulo se expone el estudio económico, CAPEX y OPEX de la celda de presión diseñada.

Finalmente en el octavo capítulo, se presentan las conclusiones derivadas de la realización del proyecto.

1.2. OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE

Los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) son un conjunto de 17 objetivos globales establecidos por la Asamblea General de las Naciones Unidas en el año 2015 como parte de la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible [12].



Producido en colaboración con TROLLBÄCK + COMPANY | TheGlobalGoals@trollback.com | +1.212.526.1010
Para cualquier duda sobre la utilización, por favor comuníquese con: dpcicampaign@un.org

Ilustración 7. Objetivos de Desarrollo Sostenible [13]

Este Trabajo de Fin de Grado se puede englobar dentro de diversos objetivos:

7. Energía asequible y no contaminante

“Garantizar el acceso a una energía limpia y asequible, clave para el desarrollo de la agricultura, las empresas, las comunicaciones, la educación, la sanidad y el transporte” [14].

Mediante la medida de la viscosidad a partir de los viscosímetros de hilo vibrante, se busca caracterizar los distintos Líquidos Orgánicos Portadores de Hidrógeno (LOHC) con el fin de utilizarlos para el almacenamiento y transporte de hidrógeno. El desarrollo de este vector energético podría permitir en el futuro la descarbonización de diferentes sectores en un futuro como el transporte, la edificación o la industria, de manera asequible, segura y sostenible.

Algunos datos relevantes del ODS 7 incluyen [14]:

- “7.1.: De aquí a 2030, garantizar el acceso universal a servicios energéticos asequibles, fiables y modernos”: la implementación de LOHCs puede proporcionar una fuente de energía limpia y accesible, dado a su sencillo proceso de almacenamiento y la posibilidad de utilizar estructuras ya existentes para su transporte.
- 7.2.: “De aquí a 2030, aumentar considerablemente la proporción de energía renovable en el conjunto de fuentes energéticas”: al facilitar el uso de hidrógeno en diversos sectores, se puede incrementar la proporción de energía renovable en el suministro energético global.
- 7.3.: “De aquí a 2030, duplicar la tasa mundial de mejora de la eficiencia energética”: conocer la viscosidad de los LOHCs contribuye a la optimización especialmente de su transporte y procesado, y por lo tanto a la eficiencia energética de estos sistemas.

13. Acción por el clima

“El cambio climático se debe a las actividades humanas y amenaza la vida en la Tierra tal como la conocemos [15].”

Este trabajo de fin de grado contribuye principalmente a la meta 13.2 “Incorporar medidas relativas al cambio climático en las políticas, estrategias y planes nacionales”, debido a que con él se busca mejorar técnicas que faciliten la inclusión de los LOHCs como medio de transporte y almacenamiento del hidrógeno. El hidrógeno es una fuente de energía limpia que, cuando se utiliza, no emite gases de efecto invernadero, ayudando a reducir la dependencia de combustibles fósiles y las emisiones de CO₂.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1. VISCOSIDAD

La viscosidad es una propiedad de transporte intrínseca de los fluidos, que se manifiesta como la resistencia de un fluido a fluir cuando se le aplica un esfuerzo cortante. Aplica a fluidos compresibles e incompresibles. Este esfuerzo cortante, o fuerza tangencial, tiende a deformar las capas del fluido adyacentes entre sí, provocando un deslizamiento relativo. Sin embargo, esta deformación no ocurre instantáneamente, sino que se opone por una resistencia interna del fluido, que es proporcional a la viscosidad de este.

La ilustración 8 muestra en un modelo infinitesimal la relación entre esfuerzos cortantes y el gradiente de velocidad inducido en este desplazamiento relativo.

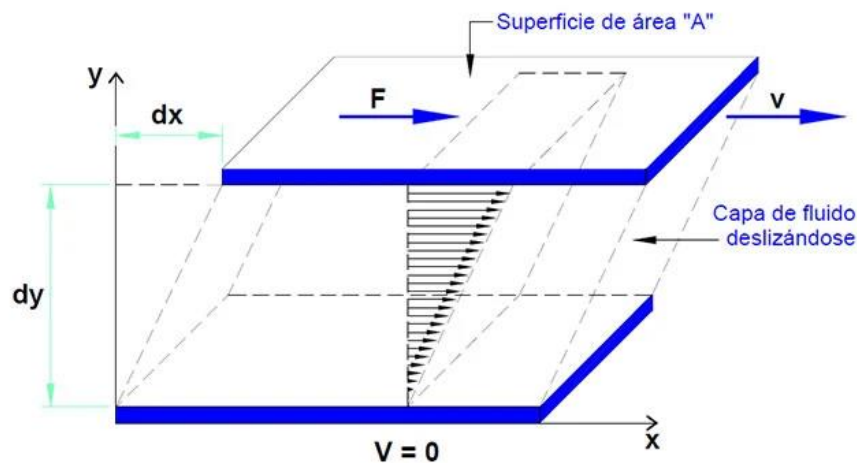


Ilustración 8. Ley de viscosidad de Newton para un fluido con las fuerzas actuando en una dimensión [16].

Esta propiedad se manifiesta a través de la ley de viscosidad de Newton [17], que establece una relación directa entre el esfuerzo cortante aplicado y el gradiente de velocidad inducido en el líquido. Matemáticamente, esta relación se expresa como:

$$\tau = -\eta\dot{\gamma} \quad (1)$$

donde:

τ es la velocidad de cizallamiento

$\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación del fluido

η es la viscosidad dinámica

Su unidad en el Sistema Internacional es Pa·s, aunque para fines prácticos se utiliza comúnmente el milipascal-segundo (mPa·s) como unidad de medida [18].

La viscosidad, varía de un fluido a otro y depende de, además de la temperatura, la presión y la composición del fluido, de las características del flujo. La viscosidad no es, por lo tanto, una propiedad termodinámica.

Los **fluidos Newtonianos** poseen una η constante e independiente de la velocidad de cizalladura, tensión cortante y tiempo. Aquellos fluidos en los que esta característica no se cumple son **fluidos no Newtonianos**. El ámbito experimental de este trabajo no incluye fluidos no Newtonianos y por lo tanto todas las discusiones posteriores se limitarán a fluidos Newtonianos.

La viscosidad cinemática ν es la relación entre la viscosidad dinámica y la densidad del fluido ρ :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2)$$

2.2. MÉTODOS DE MEDIDA

No existen métodos primarios de medida de la viscosidad de fluidos. Todos los métodos absolutos existentes involucran una calibración.

Los métodos de medición disponibles se pueden clasificar como:

- En función de si miden directamente la viscosidad de un fluido o una relación entre ellas, en absolutos y relativos [19].
- En función de si permiten una medida en función de los parámetros de medida sin necesidad de una calibración con fluidos de viscosidad conocida, en primarios y secundarios.

Métodos absolutos: el valor medido de la viscosidad debe estar definido con precisión en función de los parámetros medibles. Además, la calidad de las ecuaciones de trabajo y las incertidumbres de los principales parámetros de medida deben estar sujetos a una evaluación matemática. Sin embargo, alcanzar esta precisión requiere una caracterización completa del instrumento de medición y una evaluación rigurosa de las incertidumbres asociadas. Además, los métodos absolutos implican la calibración independiente de estándares conocidos para determinar ciertos parámetros, lo que puede ser complicado y limita su aplicabilidad práctica.

Los **métodos relativos** son más comunes en la práctica, debido a que no requieren una precisión absoluta en la determinación de los parámetros. Son aquellos instrumentos que requieren otros valores de la viscosidad para su calibración y medida. Estos métodos, pese

a ser menos precisos, son más fáciles de implementar y se utilizan ampliamente en la industria.

Métodos secundarios: los viscosímetros capilares y de caída de cuerpo son ampliamente utilizados para medir la viscosidad de los fluidos. Estos instrumentos requieren calibración con líquidos de viscosidad conocida.

Dentro de los métodos de medida existentes, se pueden considerar como "**cuasi-primarios**" [19] cualquier método para el que está disponible una ecuación física para relacionar la viscosidad con parámetros experimentales medidos. Sin embargo, algunos de estos parámetros aún deben ser obtenidos mediante la calibración independiente de estándares conocidos. Métodos cuasi-primarios son:

- El cuerpo oscilante,
- el hilo vibrante,
- el cuarzo oscilante
- la espectroscopía de dispersión de la luz superficial (SLS).

VISCOSÍMETRO DE CUERPO OSCILANTE

Los viscosímetros de cuerpo oscilante se basan en la observación del deterioro de las oscilaciones torsionales de un cuerpo axial simétrico suspendido de un hilo elástico, que ocurren como resultado de la interacción entre el fluido y el cuerpo en movimiento.

El principio detrás de estos instrumentos radica en el cambio del momento de inercia efectivo en el cuerpo debido al efecto del fluido. Este cambio se manifiesta como un decremento logarítmico de la amplitud del desplazamiento angular del cuerpo oscilante y un incremento en su periodo de oscilación [20]. Es importante destacar que existen varios tipos de cuerpos oscilantes, como disco, cubo, cilindro y esfera, siendo el viscosímetro de disco oscilante el más preciso, apto para medidas tanto en fase gaseosa como líquida.

La precisión del instrumento depende en gran medida de la alineación perfectamente paralela entre las placas fijas y el disco, así como de la planitud de este. Dado que lograr esta perfección en la práctica es prácticamente imposible, se requiere calibrar el efecto de los bordes en el disco y las placas para garantizar resultados precisos y confiables. En términos de incertidumbres, los viscosímetros de cuerpo oscilante han alcanzado niveles notables de precisión, con incertidumbres por debajo del 1% en condiciones normales. A temperaturas elevadas, con peores incertidumbres, los viscosímetros de esfera pueden presentar incertidumbres del orden del (3 al 4) %, excepto en el caso del agua, donde se han logrado incertidumbres inferiores al 2% [19].

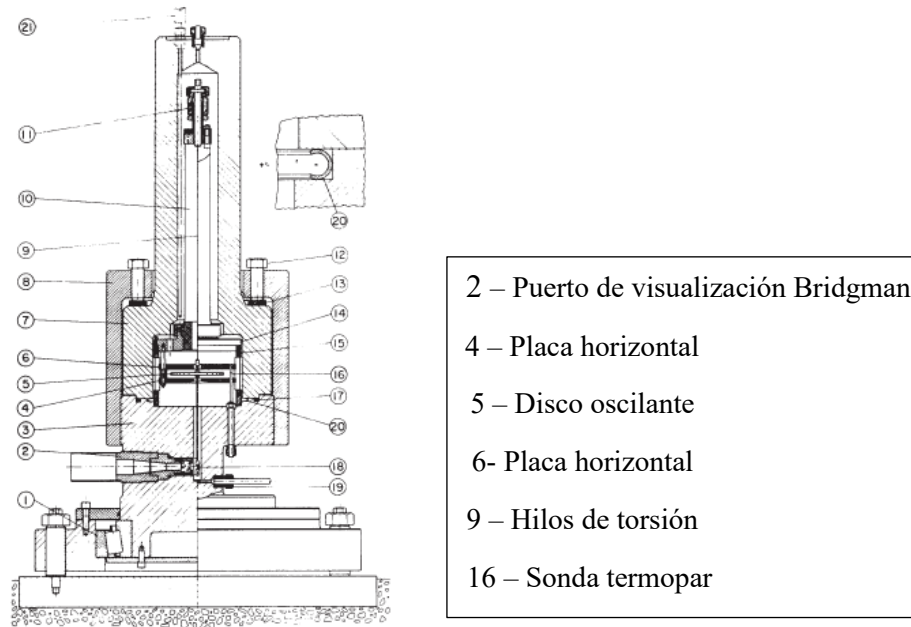


Ilustración 9. Viscosímetro de cuerpo oscilante [21].

VISCOSÍMETRO DE CAÍDA

Este método de medida se basa en los principios que rigen la caída libre de un objeto en un fluido, utilizando el tiempo de caída libre de dicho objeto bajo la influencia de la gravedad a través del fluido de interés como medida de la viscosidad del fluido.

Comúnmente, se utilizan objetos como esferas y cilindros como cuerpos de caída en estos viscosímetros. El principio detrás de estos instrumentos se basa en la ley de Stokes, que establece la relación entre la velocidad terminal de caída de un objeto y las propiedades viscosas del fluido a través del cual se desplaza. La velocidad terminal del objeto es aquella en la que la resultante de todas las fuerzas es nula, y por lo tanto el objeto se mueve con velocidad uniforme, permitiendo trasladar el tiempo en velocidad conocido el espacio.

La fabricación de cuerpos de caída dependen requiere unos requisitos rigurosos impuestos por la ecuación de trabajo del método (número de Reynolds, $Re < 0.1$). Esto garantiza que el objeto se desplace a una velocidad suficientemente baja para que la resistencia viscosa del fluido sea dominante sobre otros efectos, como la turbulencia [19].

Estos viscosímetros tienen la ventaja de poder operar con altas presiones, hasta 1.2 GPa, lo que los hace adecuados para una variedad de aplicaciones industriales y científicas. En términos de precisión, los viscosímetros de caída normalmente la alcanzan del orden del 3% [20].

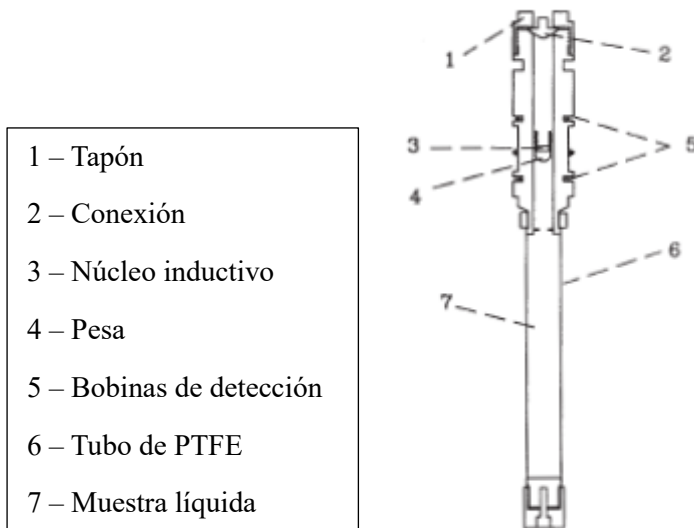
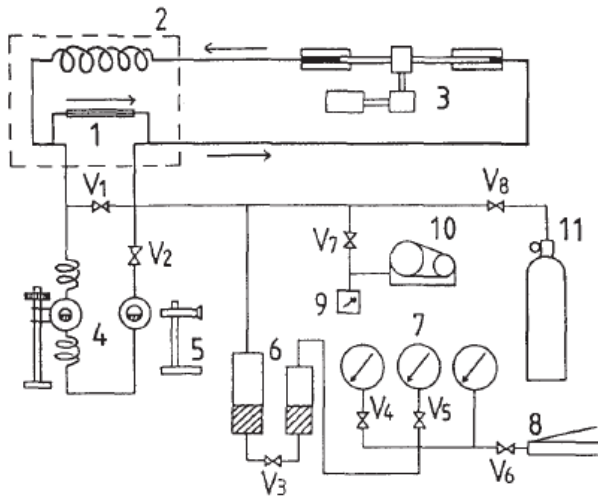


Ilustración 10. Viscosímetro de caída [22].

VISCOSÍMETRO CAPILAR

Los viscosímetros capilares son ampliamente utilizados en la medición de la viscosidad cinemática de los fluidos, especialmente en la fase líquida, debido a su simplicidad de construcción y operación [23]. Estos instrumentos aprovechan el principio de la dinámica de fluidos establecido por la ecuación de Hagen-Poiseuille para forzar el flujo del fluido a través de un tubo pequeño o capilar de longitud conocida mediante la aplicación de un diferencial de presión a lo largo del mismo.

Los viscosímetros capilares se utilizan principalmente con líquidos a presión ambiente pero también pueden ser utilizados a altas presiones y temperaturas tomando precauciones especiales y utilizando instrumentos adicionales a aquellos empleados para realizar las medidas a condiciones ambiente.



- 1 – Sección de prueba (capilar)
- 2 – Termostato
- 3 – Inyector circulante
- 3 – Manómetro de mercurio
- 5 – Microscopio móvil
- 6 – Separador
- 7 – Medidor de presión Bourdon
- 8 – Bomba manual
- 9 – Medidor de presión de vacío
- 10 – Bomba de vacío
- 11 – Contenedor del fluido

Ilustración 11. Viscosímetro capilar [24].

VISCOSÍMETRO DE HILO VIBRANTE

Este viscosímetro se trata del objeto de estudio de este trabajo y se desarrollará más en detalle en capítulos posteriores.

El viscosímetro de hilo vibrante es un instrumento diseñado para medir la viscosidad de los fluidos mediante la vibración, inducida por un campo externo aplicado, de un cuerpo sólido sumergido en el fluido, generalmente un alambre. En modo de operación resonante, la amortiguación de estas oscilaciones está determinada por la viscosidad (y densidad) del fluido.

Para garantizar el máximo nivel de precisión, este método requiere algún tipo de calibración. En este sentido, el radio medio del sensor de hilo vibrante se obtiene a partir de un solo experimento, sumergiendo el sensor en un fluido de viscosidad y densidad conocidas, en lugar de medirlo directamente.

Los viscosímetros de hilo vibrante ofrecen varias ventajas sobre otros instrumentos: 1) los sensores de hilo vibrante están respaldados por un conjunto riguroso de ecuaciones de trabajo, lo que, combinado con la geometría simple del sensor, evita la necesidad de realizar calibraciones basadas en la temperatura y la presión. 2) no se ven afectados por efectos interfaciales, como en los capilares.

Una ventaja significativa de este tipo de instrumento es que elimina por completo la necesidad de procedimientos de calibración dentro de su rango de medición. Esto lo hace particularmente valioso para medir la viscosidad de fluidos patrón de referencia para la viscosidad, ya que ha demostrado ser capaz de cubrir un rango de hasta 2 órdenes de magnitud por encima del punto de referencia del agua, lo que lo convierte en una herramienta versátil y precisa para la caracterización de la viscosidad de los fluidos [9].

OTRAS TÉCNICAS DE MEDIDA

- **Oscilador de cristal de cuarzo:** un cilindro de cristal de cuarzo vibra con movimiento de torsión debido a una excitación alterna a través de su eje. Cuando el cristal se emerge en un medio viscoso, este ejerce una fricción que cambia la frecuencia de resonancia, ancho de banda y conductancia del cristal con respecto a las observadas en vacío. Este cambio se relaciona con el producto de la viscosidad por la densidad. Permiten medidas en un amplio rango de viscosidades tanto en gases como líquidos, y con una incertidumbre por debajo del 1% [19][25].
- **Giro de bola:** de sencillo diseño optimizado para un rango amplio en altas presiones. Su principio de funcionamiento se basa en medir el tiempo que tarda una bola en recorrer una distancia en su giro en el seno de un fluido cuya viscosidad desea medirse. Precisa calibración. Su incertidumbre es del 3% [25].
- **Espectroscopía:** se trata de una técnica versátil para determinar las propiedades termodinámicas y de transporte de fluidos. Su principio de funcionamiento se basa en analizar la dinámica de las fluctuaciones presentes en la frontera de fase del sistema fluido investigado. Cuando la viscosidad es baja y/o la tensión interfacial es grande, las fluctuaciones superficiales muestran un comportamiento oscilatorio. En caso contrario, a alta viscosidad y/o baja tensión interfacial, las fluctuaciones superficiales se amortiguan en exceso y no se propagan.
El método SLS está restringido a sistemas de fluidos en la región bifásica. A diferencia de los viscosímetros convencionales, esta técnica permite determinar la viscosidad y la tensión interfacial en equilibrio macroscópico termodinámico [20].

2.3. FLUIDOS DE REFERENCIA

Las calibraciones precisan de fluidos con una viscosidad conocida y con baja incertidumbre. Estos son los fluidos de referencia. Como requerimiento necesario a la hora de seleccionar un fluido de referencia, estos deben estar muy bien caracterizados y se deben poder obtener con alta pureza, dado que la viscosidad es una de las propiedades físicoquímicas más afectadas por la presencia de impurezas. Requerimientos generales para un candidato adecuado a fluido de referencia son: un amplio rango de estabilidad en fase líquida; baja solubilidad en agua; baja presión de vapor: alta pureza.

AGUA

El agua fue la primera sustancia escogida como estándar de referencia para la medida de la viscosidad porque satisface todos los requisitos recomendados en términos de disponibilidad, pureza y seguridad de uso [19]. Algunas dificultades particulares de este fluido son su alta tensión superficial, capacidad calorífica y conductividad térmica. Otro problema se presenta con su limitado rango de estados termodinámicos para actuar como líquido de referencia. Debido al comportamiento específico en la transición de líquido a sólido, no es seguro utilizar la mayoría de los viscosímetros con agua a temperaturas cercanas al extremo inferior del intervalo de la fase líquida, acortando el rango de valores recomendados para viscosidad a (15, 20, 23, 25, 30 y 40) °C a 0,1 MPa.

Debido a la relativamente baja resistencia eléctrica del agua, su uso puede generar problemas en la operación de algunos viscosímetros creando rutas conductoras de electricidad alternativas que pueden limitar las prestaciones del instrumento. Además, las características químicas pueden causar problemas de reactividad con algunas partes del instrumento.

TOLUENO

se encuentra en estado líquido con baja presión de saturación en un gran rango de temperaturas, desde $T = 178,15$ K a $T = 593,95$ K, siendo la temperatura normal del punto de ebullición $T = 383,764$ K. Este fluido es un material de referencia de calibración para muchas propiedades, porque puede obtenerse con una gran pureza. Recientemente, se han propuesto los datos de referencia estándar para la viscosidad del tolueno entre (210 hasta 400) K, así como valores recomendados a 298,15 K y a otras temperaturas de este intervalo [26].

HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS

Estos compuestos orgánicos constituidos por carbono e hidrógeno están disponibles a alta pureza y tienen buenas características para ser un fluido de referencia. En particular, el nonano, decano y undecano tienen una viscosidad cercana a la del agua a temperatura ambiente, tienen un amplio rango de estabilidad en estado líquido, baja solubilidad en agua y baja presión de vapor. Son hidrocarburos alifáticos, que no reaccionan con la mayoría de los materiales utilizados normalmente en las células de los viscosímetros, y tienen bajos valores de tensión superficial, capacidad calorífica y conductividad térmica [19].

Otros hidrocarburos alifáticos como el tetradecano y hexadecano son también importantes, debido a que su viscosidad cerca de la temperatura ambiente es mucho mayor que la del agua o tolueno, y en el punto de ebullición del agua la viscosidad del hexadecano es similar a la del agua a temperatura ambiente.

ÉSTERES DIAQUILUILOS

Las propiedades físicas de los ésteres dialquílicos, al igual que los dialquiltalatos, dependen de las cadenas alquílicas, por lo que, en principio, debería ser posible obtener una sustancia con una viscosidad próxima a un valor predefinido de los grupos alquilo. Aun teniendo un amplio rango de estabilidad en fase líquida, baja solubilidad en agua y baja presión de vapor, la dificultad en obtenerlos con baja pureza limita su aplicación. Sin embargo, surgen algunas dificultades en cuanto a la pureza obtenible para estos

NUEVOS ESTÁNDARES PARA LA INDUSTRIA

Se han identificado [27] dos fluidos adecuados como Estándares Internacionales para la viscosidad a temperatura hasta 473 K y presión por debajo de 200 MPa con un requerimiento de la industria de encontrar fluidos estándar con incertidumbres por debajo del 5%, temperaturas hasta 473,15 K y presiones hasta 200 MPa, con un rango de viscosidad por debajo de 20 mPa·s. Son fundamentalmente de interés para la industria petrolera, motivada por la explotación de reservas de hidrocarburos más profundas, tanto en tierra como en alta mar. Estos fluidos son escualeno y TOTM (trimelitato de tris (2-etilhexilo)), que a $T = 473,15$ K y $p = 200$ MPa, presentan valores de viscosidad de 5 mPa·s y 10 mPa·s respectivamente.

ESCUALENO

Se considera una solución provisional debido a que es un material relativamente barato, disponible en los principales proveedores de productos químicos con purezas químicas de al menos el 99% de fracción másica. Es químicamente estable a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas y tiene una baja presión de vapor, pero su viscosidad dinámica a la temperatura y presión deseada es de alrededor 5 mPa·s, considerablemente menor que el valor buscado de 20 mPa·s [27]. Como fluido puro de viscosidad moderada, puede servir como un estándar temporal hasta que se identifiquen y caractericen otros fluidos de referencia con viscosidades más altas.

TOTM

TOTM (trimelitato de tris (2-etilhexilo)): los trimelitatos generalmente tienen baja presión de vapor, se presentan en estado líquido dentro de un amplio rango de temperaturas y tienen altas viscosidades. TOTM es un compuesto puro cuyas temperaturas normales de congelación y ebullición son (230 y 687) K respectivamente, por lo que se encuentra en estado líquido en un amplio rango. Además, el carácter Newtoniano de este líquido ha sido confirmado para índices de cizalla hasta 600s^{-1} [27].

2.4. LÍQUIDOS ORGÁNICOS PORTADORES DE HIDRÓGENO

El hidrógeno es un atractivo vector energético debido a que a diferencia de la electricidad, este puede ser almacenado directamente y sus propiedades son muy específicas, ya que se trata del carburante con un poder calorífico (PCI) muy elevado 120 MJ/kg. Sin embargo, su principal desventaja es su baja densidad, tanto en estado gaseoso, 0,089 kg/m³ (0°C y 1bar), 1/10 de la densidad del gas natural, como en estado líquido, 70,79 kg/m³ (-253°C y 1 bar), 1/6 de la densidad del gas natural licuado. Su baja densidad da lugar a complicaciones para su uso, implica una baja densidad de energía en volumen, e implica grandes esfuerzos económicos y energéticos de cara a su almacenamiento [9].

En la actualidad, existen diferentes métodos de almacenamiento de H₂ como:

- almacenamiento en estado gaseoso en depósitos a presión
- en estado líquido a temperaturas criogénicas
- en hidruros sólidos
- amoníaco
- metanol
- en materiales porosos
- portadores líquido-orgánicos (LOHC)

Este Trabajo de Fin de Grado foca su atención en los portadores líquido-orgánicos (LOHC). Los LOHCs son potencialmente baratos, seguros y fácilmente manejables. Además, permiten el almacenamiento de energía a largo plazo sin pérdidas por ebullición u otras pérdidas, así como un transporte sencillo. Permite el almacenamiento y recuperación del hidrógeno en ciclos idealmente reversibles.

El objetivo real de este proyecto se centra en desarrollar las herramientas adecuadas para conocer la viscosidad de dichos portadores líquidos a diferentes presiones y temperaturas, y realizar medidas en uno de ellos.

El almacenamiento de hidrógeno en líquidos LOHC (ilustración 12) suele basarse en la hidrogenación y deshidrogenación reversibles de dobles enlaces de carbono. Durante el proceso de hidrogenación, los enlaces dobles se saturan con hidrógeno en un proceso exotérmico y que normalmente se lleva a cabo a elevada presión y temperatura. En el proceso de deshidrogenación, el hidrógeno puede ser liberado en su forma pura mediante una reacción endotérmica catalítica a presión cercana a la atmosférica y a elevada temperatura [28].

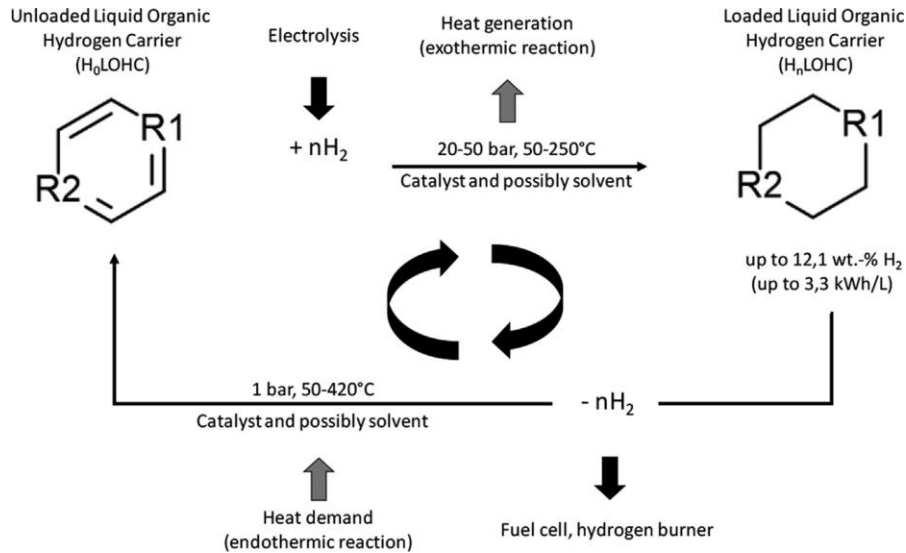


Ilustración 12. Almacenamiento en LOHC [28]

Debido a este proceso de almacenamiento, la densidad energética volumétrica puede aumentar significativamente, simplificando además su manipulación, dado que las propiedades de los LOHC suelen ser similares a las de los derivados del petróleo (por ejemplos diésel o la gasolina). Por lo tanto, los sistemas LOHC podrían utilizar las estructuras existentes asociadas al transporte, procesado y utilización de hidrocarburos líquidos, permitiendo una inmediata implementación de esta tecnología y ofreciendo una oportunidad a la industria del petróleo para reducir su huella de carbono [29].

Los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno más prometedores hasta la fecha son dibenciltolueno para el transporte de energía y almacenamiento energético y el N-etilcarbazol para aplicaciones de movilidad. A mayores, el uso del tolueno en el sector del transporte también es concebible [28].

La capacidad de almacenamiento del hidrógeno en tolueno se puede calcular estequiométricamente, conociendo las masas moleculares de ambos compuestos [30] así como sus fórmulas moleculares.

Fórmula molecular del tolueno: C_7H_8

Fórmula molecular del metilciclohexano: C_7H_{14}

Cuando el tolueno se hidrogena para formar metilciclohexano se almacenan 6 átomos adicionales de hidrógeno frente a los 8 átomos iniciales.

$$\frac{6,06 \text{ g } H_2}{92,138 \text{ g } C_7H_8} = 0,066$$

Asumiendo ciclo reversible de hidrogenación-deshidrogenación, la tasa de almacenamiento de H_2 en el ciclo es de 0,066 kg de H_2 /kg de tolueno.

TOLUENO - METILCICLOHEXANO

El tolueno es un hidrocarburo aromático, incoloro e insoluble en agua. La forma hidrogenada se llama metilciclohexano.

Las principales características de este LOHC se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del tolueno y metilciclohexano [28]

	TOLUENO	METILCICLOHEXANO
Densidad (kg/m ³)	880	770
Rango de temperatura en estado líquido (°C)	(-95, 111)	(-127, 101)
Temperatura de ignición (°C)	535	260
Viscosidad dinámica a 20°C (mPa·s)	0,6	0,7
Presión de vapor a 40°C (Pa)	7880	10900

La hidrogenación de este compuesto puede llevarse a cabo a 120°C y 30 bar mediante un catalizador de platino (Pt) o alternativamente mediante un catalizador de níquel (Ni), cobalto (Co) y molibdeno (Mo) a 200°C y 20 bar. Su deshidrogenación se realiza normalmente con un catalizador de platino (Pt) o níquel (Ni) con temperatura variable entre (350-450) °C [28].

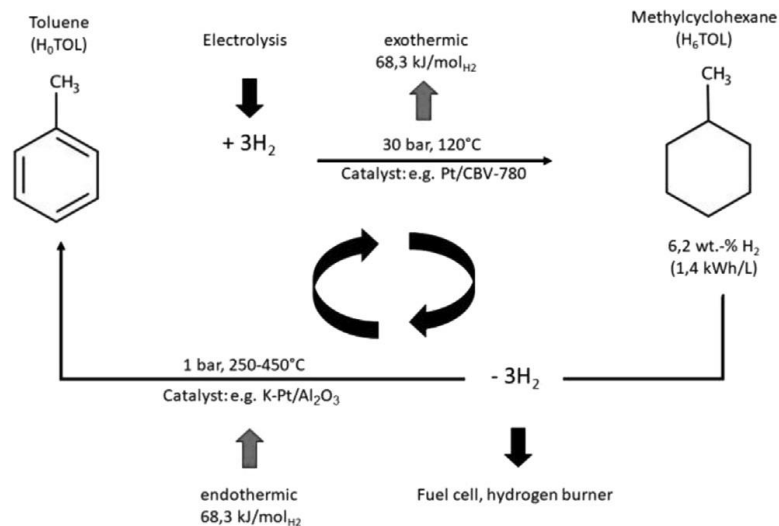


Ilustración 13. Ciclo de almacenamiento del tolueno/metilciclohexano [28]

Es importante remarcar los precios baratos de estos compuestos y su elevada disponibilidad, siendo el precio de mercado aproximado del tolueno (0,3-0,4) €/kg [31].

2.5. TEORÍA DEL HILO VIBRANTE

2.5.1. INTRODUCCIÓN

Detrás de la teoría de los sistemas de hilo vibrante se encuentra la evidencia de que un fluido que rodea a un cuerpo sólido vibratorio afecta su modo de oscilación con respecto al observado en vacío.

El movimiento de un hilo oscilante en un líquido denso fue descrito por primera vez por Bessel alrededor de 1830, quién reconoció que tanto el efecto de flotación del aire como su inercia aumentarían el periodo de vibración de un cuerpo sólido vibratorio, señalando la necesidad de una corrección del incremento de la masa al mover dicho péndulo en el aire [32]. Ciertos estudios de péndulos mostraron como la densidad y la viscosidad de un fluido influenciaban los modos de oscilación naturales del material, un incremento en una o ambas propiedades daba lugar a un incremento en el periodo de oscilación del péndulo [20]. Esto se puede observar en los estudios de Stokes, quién aplicó las ecuaciones de Navier, conocidas hoy en día como las ecuaciones de Navier-Stokes, a un péndulo. La solución obtenida relacionó los efectos de la densidad y la viscosidad de un fluido con su periodo de vibración.

A pesar de estos descubrimientos, no fue hasta el año 1963 cuando el primer dispositivo práctico fue desarrollado basándose en la teoría hidrodinámica. Este elemento se trataba de un hilo vibrante que media la viscosidad de helio líquido a muy baja temperatura [33]. La principal razón por la que llevó tanto tiempo el desarrollo de un instrumento práctico fue la falta de la electrónica necesaria para detectar los movimientos del hilo.

Más tarde, la teoría del viscosímetro de hilo vibrante fue revisada y refinada por Retsina et al [34], mejorando la teoría hidrodinámica al introducir menores correcciones y remodelando el hilo como una varilla prismática constituida en tungsteno, dándole una mayor rigidez a la flexión.

Con el tiempo, se han ido perfeccionando el diseño y teoría originales con la finalidad de que la técnica de medida de la viscosidad con hilo vibrante sea más precisa y fiable [35–37].

La teoría correspondiente a estos elementos se puede dividir en dos partes: la mecánica o movimiento del hilo; la mecánica del fluido que lo rodea. La división de la teoría simplifica el análisis y los resultados en dos conjuntos de condiciones que deben cumplirse por el dispositivo físico de manera que la teoría se cumpla correctamente.

2.5.2. MECÁNICA DEL HILO

Un hilo vibrante puede considerarse un trozo de cuerda estirada, sin rigidez a la flexión, con la libertad de vibrar en dirección transversal. Además, el movimiento de dicho hilo se fundamenta en la clásica teoría de una viga elástica asumiendo que:

- Una de las dimensiones del hilo es predominante a las otras dos.
- El eje está definido a lo largo de la dirección con la mayor dimensión.
- Es homogéneo

Existen dos enfoques fundamentales para analizar este tipo de vigas. El primero se basa en la teoría de Euler-Bernoulli, también conocida como teoría clásica de la viga [38]. Esta teoría considera que los efectos de la deformación por corte y la inercia de rotación de las secciones transversales son insignificantes en comparación con la deformación por flexión e inercia de traslación. El segundo enfoque es la teoría de Timoshenko, o viga de Timoshenko [39], que incorpora correcciones para tener en cuenta los efectos de la inercia de rotación de las secciones transversales y del corte transversal.

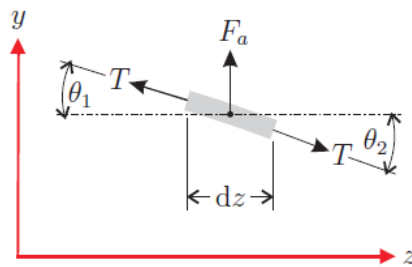


Ilustración 14. Elemento infinitesimal de un hilo [23]

Aplicando la teoría de la viga clásica a un elemento infinitesimal del hilo (ilustración 14) se pueden determinar las fuerzas que actúan sobre él.

$$F_a = m_s \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} dz \quad (3)$$

$$F_y = -\frac{\partial V}{\partial z} dz \quad (4)$$

Igualando ambas ecuaciones obtenemos la ecuación de la fuerza de inercia:

$$m_s \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = - \frac{\partial V}{\partial z} \quad (5)$$

Donde m_s es la masa por unidad de longitud y V es la fuerza de corte. A partir del equilibrio del momento flector cerca de $(z + dz)$, se obtiene que:

$$\frac{\partial M}{\partial z} = V \quad (6)$$

Donde M son los momentos de flexión. Sustituyendo (6) en (5) se tiene:

$$m_s \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = - \frac{\partial^2 M}{\partial z^2} \quad (7)$$

Además, de la teoría de flexión se obtiene la siguiente relación:

$$M = EI_a \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} \quad (8)$$

Donde E es el módulo de elasticidad de Young del material e I_a es el segundo momento de área.

Sustituyendo (8) en (7), se llega a:

$$m_s \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(EI_a \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} \right) = - EI_a \frac{\partial^4 y}{\partial z^4} \quad (9)$$

Esta ecuación representa la vibración lateral del hilo, en la que no se experimenta la fuerza de carga axial.

Si el hilo es sometido a una tensión T provocada por una fuerza axial (ver ilustración 15), este oscilará de manera similar a una cuerda en tensión.

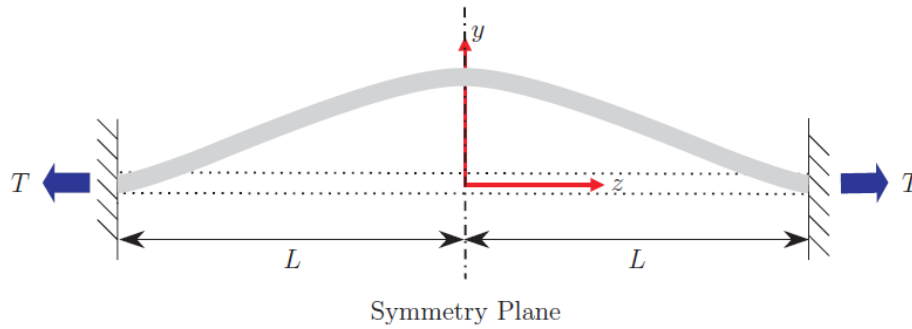


Ilustración 15. Sistema de coordenadas del hilo vibrante [23]

$$-T \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} dz + m_s \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} dz = 0 \quad (10)$$

Donde T es la tensión del hilo. Aunque la tensión determina en gran medida la fuerza restauradora¹ sobre el hilo, la suposición de que la cuerda no tiene rigidez no es válida al tratarse de un material metálico. El hilo utilizado en instrumentos vibratorios tiene una importante rigidez a la flexión. Por lo tanto, el elemento infinitesimal también estará sometido a fuerzas de cizallamiento y momentos de flexión. Combinando las ecuaciones (9) y (10) se obtiene como resultado:

$$EI_a \frac{\partial^4 y}{\partial z^4} - T \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + m_s \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0 \quad (11)$$

Esta ecuación describe el efecto de carga de tensión axial de un hilo vibrante, despreciando los efectos de la deformación por corte y la inercia de rotación de las secciones transversales.

Esta suposición es válida siempre que la longitud del hilo sea significativamente mayor que el radio ($L \gg R$).

Para completar el análisis se debe incluir el amortiguamiento y la masa adicional debido al fluido circundante, ya que su presencia modifica la frecuencia natural de oscilación del hilo observada en vacío y el ancho de banda de este pico de resonancia [23]. La frecuencia de resonancia es modificada por la densidad del fluido y el ancho del pico de resonancia por su viscosidad.

¹ De acuerdo con el principio de acción y reacción, la Tercera Ley de Newton, toda interacción involucra dos fuerzas. Esto significa que al aplicar una fuerza sobre un resorte, este también ejerce una fuerza de igual magnitud y dirección pero en sentido opuesto.

La fuerza requerida para desplazar el fluido, responsable de la modificación de la frecuencia de resonancia, se representa como:

$$F_m = m_f \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} dz \quad (12)$$

Donde m_f es la masa adicional del fluido, determinada mediante la mecánica de fluidos.

La fuerza debida a la amortiguación, responsable de la modificación del ancho del pico de resonancia, viene dada por:

$$F_d = (d_f + d_0) \frac{\partial y}{\partial t} dz \quad (13)$$

Donde d_f es el amortiguamiento viscoso del fluido que se determina también mediante la mecánica de fluidos y d_0 es el amortiguamiento debido a que el hilo no es perfectamente elástico y por lo tanto se le conoce como amortiguamiento interno.

Añadiendo las ecuaciones (12) y (13) a (11) se obtiene la ecuación para un hilo rígido rodeado de un fluido sometido a oscilaciones transversales libres:

$$EI_a \frac{\partial^4 y}{\partial z^4} - T \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + (m_f + m_s) \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + (d_f + d_0) \frac{\partial y}{\partial t} = 0 \quad (14)$$

Para oscilaciones forzadas:

$$EI_a \frac{\partial^4 y}{\partial z^4} - T \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + (m_f + m_s) \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + (d_f + d_0) \frac{\partial y}{\partial t} = F(z, t) e^{i\omega t} \quad (15)$$

Donde $F(z, t)$ es la amplitud de la fuerza por unidad de longitud y $e^{i\omega t}$ describe la manera en la que la función se comporta con el tiempo, siendo ω la frecuencia angular de la oscilación.

La masa por unidad de longitud se describe como:

$$m_s = \rho_s \pi R^2 \quad (16)$$

Donde ρ_s es la densidad del material del hilo. El segundo momento de inercia es:

$$I_a = \frac{1}{2}\pi R^4 \quad (17)$$

Y el amortiguamiento interno del material del hilo se obtiene como:

$$d_0 = 2\rho_s\pi R^2\omega\Delta_0 \quad (18)$$

donde Δ_0 es el coeficiente de amortiguamiento del hilo, que se establece a partir de mediciones en vacío.

2.5.3. MECÁNICA DE FLUIDOS

Es necesario describir la mecánica de fluidos de un sistema genérico para ser capaces de entender las limitaciones de operación del viscosímetro de hilo vibrante [20].

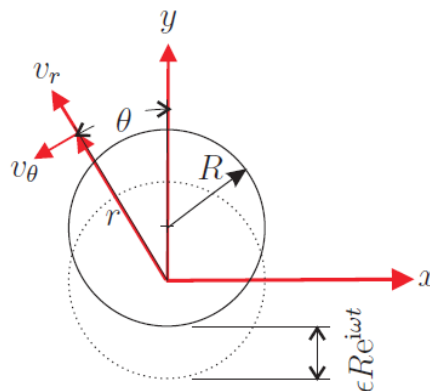


Ilustración 16. Sistema de coordenadas para el análisis de mecánica de fluidos [23]

Por ello se asume un cilindro sólido infinitamente largo (ilustración 16) bajo oscilaciones periódicas de amplitud ϵR y frecuencia ω en un fluido Newtoniano sin fronteras. La mecánica de fluido se fundamenta en la ecuación de continuidad y la ecuación de Navier-Stokes, dadas por:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (19)$$

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \mathbf{v} \right) = \rho \mathbf{g} - \nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} \quad (20)$$

Donde ρ es la densidad del fluido, \mathbf{v} es el vector de la velocidad del fluido, p es la presión, η es la viscosidad y \mathbf{g} es el vector aceleración gravitacional.

Una de las razones por la que se escoge un cilindro infinitamente largo y un sistema sin fronteras para realizar el estudio, se debe a que el campo de velocidades es plano y por lo tanto la velocidad a una distancia infinita del cilindro es cero. Con el fin de obtener una solución exacta al problema es necesario aplicar ciertas hipótesis:

- Fluido incompresible
- Condiciones estacionarias

Para que estas hipótesis se cumplan, se debe introducir una restricción en el número de Mach ($M_a \ll 1$) de manera que la velocidad de las oscilaciones sea pequeña en comparación de la velocidad del sonido en el fluido. Con ello la ecuación de continuidad se simplifica como:

$$\nabla \mathbf{v} = 0 \quad (21)$$

La linealización de la ecuación de Navier-Stokes depende de la magnitud de varios términos de velocidad (v_θ y v_r) y puede llevarse a cabo cuando $Re \ll 1$ y $\epsilon = \frac{y}{R} \ll 1$.

Como conclusión, la solución a estas ecuaciones junto con sus debidas correcciones da lugar a los términos de la masa adicional m_f y el amortiguamiento viscoso del fluido d_f comentados anteriormente.

$$m_f = \rho_s \pi R^2 \beta \quad (22)$$

$$d_f = 2 \rho_s \pi^2 R^2 f \beta' \quad (23)$$

donde los términos β y β' son la masa adimensional añadida y el término del amortiguamiento viscoso adimensional respectivamente debidos al fluido circundante. Estos términos se relacionan con la densidad y la viscosidad del fluido respectivamente:

$$\beta = \frac{\rho}{\rho_s} \{2\Im(A) - 1\} \quad (24)$$

$$\beta' = \frac{\rho}{\rho_s} 2\Re(A) \quad (25)$$

donde A es un parámetro que se obtiene al aplicar condiciones de frontera, \Re representa la componente real de dicho parámetro y \Im la parte imaginaria.

$$A = i \left\{ 1 + \frac{2K_1(\sqrt{i\Omega})}{(\sqrt{i\Omega})K_0\sqrt{i\Omega}} \right\} \quad (26)$$

donde la K_I representa la función de Bessel modificada de segunda clase [40] y Ω es un valor adimensional que se define de la siguiente manera:

$$\Omega = \frac{\rho 2\pi f R^2}{\eta} \quad (27)$$

2.5.4. ECUACIONES DE TRABAJO

El dispositivo empleado en este trabajo se trata de un hilo de longitud L y radio R sujeto y tensionado en ambos extremos mediante dos abrazaderas fijas ensambladas a los extremos del cuerpo del sensor de hilo vibrante (ver ilustración 19 en 3.2). Dicho sensor se coloca en un campo magnético que provoca oscilaciones transversales, poniéndolo en movimiento, cuando una corriente alterna pasa a través del hilo. El movimiento dentro del campo magnético a su vez induce una tensión a través del hilo debido a la ley de Faraday-Lenz.

La tensión a través del hilo se puede medir mediante un amplificador lock-in y se representa como [20,23]:

$$V = V_1(f) + V_2(f) \quad (28)$$

donde $V_1(f)$ proviene de la impedancia eléctrica del hilo estacionario y $V_2(f)$ representa la tensión inducida debido al movimiento del hilo. El término $V_1(f)$ se expresa como:

$$V_1(f) = a + ib + icf \quad (29)$$

donde f es la frecuencia a la que se mueve el hilo; a , b y c son constantes reales determinadas por regresión. El segundo término es proporcional a la velocidad del hilo y a la fuerza del campo magnético y se expresa de la siguiente manera:

$$V_2 = \frac{\Lambda fi}{f_0^2 - f^2(1 + \beta) + f^2(\beta' + 2\Delta_0)i} \quad (30)$$

donde Λ es la amplitud, f_0 es la frecuencia de resonancia transversal fundamental “corregida por flotabilidad” del hilo en vacío [35] y Δ_0 es el decremento logarítmico de desplazamiento interno en vacío. La ecuación de la tensión total queda representada como:

$$V = \frac{\Lambda fi}{f_0^2 - f^2(1 + \beta) + f^2(\beta' + 2\Delta_0)i} + a + ib + icf \quad (31)$$

Al ser complicado obtener un buen vacío en condiciones de operación, Δ_0 se calcula como:

$$\Delta_0 = \Delta'_0 - \frac{\beta'}{2} \quad (32)$$

donde Δ'_0 es el decremento logarítmico en aire.

La respuesta en frecuencia en estado estacionario del hilo oscilante se mide cerca del modo de resonancia transversal fundamental. La frecuencia de resonancia de este modo es sensible a la densidad del fluido circundante, y la tensión del cable. La anchura de la curva de resonancia es sensible a la viscosidad del fluido [35].

FRECUENCIA DE RESONANCIA EN VACÍO

La frecuencia de resonancia en vacío de un alambre sometido a tensión mediante una masa suspendida viene dada por:

$$f_{0,vac} = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi^2 ER^2}{16\rho_s L^4} + \frac{gM_w}{\pi\rho_s R^2 L^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (33)$$

Donde $f_{0,vac}$ es la verdadera frecuencia de resonancia en vacío y M_w la masa del flotador que ejerce tensión. Se puede relacionar con f_0

$$f_0^2 = f_{0,vac}^2 - \frac{gV_w\rho}{16\pi\rho_s R^2 L^2} \quad (34)$$

Donde V_w es el volumen del flotador. La ecuación (33) no es exacta, las desviaciones observadas en [23] se deben a las condiciones no ideales del hilo. Se añade un parámetro empírico k ($k \geq 1$) para que se tengan en cuenta las no idealidades de las condiciones en los extremos.

$$f_{0,vac} = \frac{1}{4} k \left(\frac{\pi^2 E R^2 k^2}{16\rho_s L^4} + \frac{gM_w}{\pi\rho_s R^2 L^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (35)$$

$$f_0^2 = f_{0,vac}^2 - \frac{gV_w\rho}{\left(\frac{\pi^3 E R^4 k^2}{16L^2} + gM_w \right)} f_{0,vac}^2 \quad (36)$$

Aplicando la ecuación (35) en [35] se han obtenido resultados experimentales satisfactorios dando lugar a incertidumbres del 2%. Pese a estos resultados, la ecuación (35) tampoco es exacta dado que la constante k no tiene generalmente una justificación teórica completa.

PROCESADO DE LA SEÑAL

Para calcular la viscosidad de un fluido, la señal muestreada por el sensor de hilo vibrante debe ajustarse a la ecuación (31). Para ajustar los parámetros de dicha ecuación, existen cinco incógnitas que deben determinarse: la amplitud A , la viscosidad η y las constantes a , b y c . El ajuste de este problema no lineal por mínimos cuadrados se realiza con el Algoritmo de Levenberg-Marquard [41].

Los valores iniciales de estas propiedades se obtienen mediante el análisis de la curva de resonancia como una función Lorentziana simple con un fondo constante y asumiendo el parámetro c (29) igual a 0.

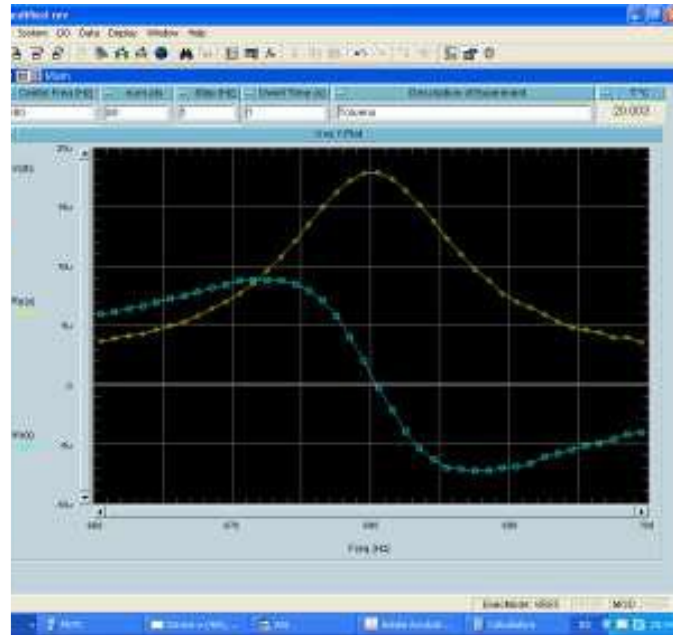


Ilustración 17. Curva de resonancia con el programa utilizado. Amarillo: componente real del voltaje obtenido por el Lock-In. Azul: parte imaginaria del voltaje obtenido por el Lock-In.

$$V = \frac{-\Lambda_i}{f - f_r - \frac{1}{2}f_b i} + a + b_i \quad (37)$$

Donde f_r es la frecuencia de resonancia y f_b el ancho de banda. Usando la aproximación de 1^{er} orden de diferencias finitas para evaluar el diferencial se obtiene:

$$\left| \frac{dV}{df} \right| = \frac{\Lambda}{(f - f_r)^2 + \frac{1}{4}f_b^2} \quad (38)$$

El máximo de (38) ocurre cuando la frecuencia coincide con la frecuencia de resonancia:

$$\left| \frac{dV}{df} \right|_{f_r} = \frac{4\Lambda}{f_b^2} \quad (39)$$

El ancho de banda se obtiene mediante interpolación lineal para encontrar las frecuencias f_{\mp} que cumplan que:

$$\left| \frac{dV}{df} \right|_{f_{\mp}} = \frac{1}{2} \left| \frac{dV}{df} \right|_{f_r} \quad (40)$$

Por lo tanto el ancho de banda se puede expresar como:

$$f_b = 2|f_r - f_{\mp}| \quad (41)$$

Conocidas la frecuencia de resonancia f_r y el ancho de banda f_b , se puede obtener la amplitud A mediante (39) y las constantes a y b .

La viscosidad se puede obtener a partir de la siguiente aproximación:

$$\eta = \frac{\pi f_r R^2 \rho}{6} \left(\frac{f_b}{f_r} \right)^2 \left(1 + \frac{\rho_s}{\rho} \right)^2 \quad (42)$$

Es necesario recalcular la amplitud A y repetir el proceso, dado que la función Lorentziana simplificada difiere de la ecuación exacta de trabajo.

$$A = [V(f_r) - V_2] f_r \beta' \quad (43)$$

RANGO DE MUESTREO

En [23] se han estudiado diferentes técnicas de muestreo para para determinar la configuración óptima del muestreo en términos de calidad de los datos y tiempo de escaneo. Es un muestreo no uniforme de manera que la mayor cantidad de los puntos de muestreo se encuentren cerca de la resonancia.

Las ecuaciones para determinar las frecuencias muestreadas son:

$$f_1 = f_r - n \frac{f_b}{2} \quad (44)$$

$$f_{1+i} = f_i + \frac{f_b}{4} \left[1,01 - \exp \left(-\frac{|f_i - f_r|}{f_b} \right) \right] \quad (45)$$

donde n es el número de anchos de banda a muestrear. Para evitar que (42) sea cero cuando f_i tienda a f_r , se añade un valor de 1,01 para mantener un incremento mínimo cerca de la resonancia.

2.5.5. ALGORITMO DE LEVENBERG-MARQUARDT

El algoritmo de Levenberg-Marquardt [42,43], también conocido como el método de mínimos cuadrados amortiguados, es una técnica ampliamente utilizada para resolver problemas de mínimos cuadrados no lineales. Este algoritmo combina las ventajas del método de Gauss-Newton (serie de Taylor) y el método del gradiente descendente, que son inaplicables o ineficientes cuando el problema de mínimos cuadrados aumenta de dificultad, debido a sus limitaciones de divergencia de los sucesivos parámetros tentativos y convergencia lenta respectivamente. Su aplicación abarca diversos campos, como la optimización de parámetros en modelos matemáticos, el ajuste de curvas, la estimación de parámetros en modelos estadísticos y la resolución de sistemas de ecuaciones no lineales.

El problema viene dado como:

Dado un conjunto de m pares de datos empíricos (x_i, y_i) de variables dependientes e independientes, encontrar los parámetros $\boldsymbol{\beta}$ de la curva del modelo $f(x, \boldsymbol{\beta})$ de modo que la suma de los cuadrados de las desviaciones $S(\boldsymbol{\beta})$ se minimice:

$$\hat{\boldsymbol{\beta}} \in \operatorname{argmin}_{\boldsymbol{\beta}} S(\boldsymbol{\beta}) \equiv \operatorname{argmin}_{\boldsymbol{\beta}} \sum_{i=1}^m [y_i - f(x_i, \boldsymbol{\beta})]^2 \quad (46)$$

3. DESCRIPCIÓN DEL VISCOSÍMETRO EXISTENTE

3.1. INTRODUCCIÓN

Este capítulo describe el viscosímetro de hilo vibrante existente desarrollado en el laboratorio de TermoCal en [18], con el que se tomaron las medidas de viscosidad dinámica de los fluidos que se presentan en este trabajo.

Este sistema fue construido para medir la viscosidad dinámica de fluidos hasta 35 mPa·s dentro de los rangos de temperatura de (288,15 hasta 423,15) K y presiones (0,1 a 140) MPa. En la ilustración 18 se puede observar una vista esquemática de la técnica del viscosímetro en la que se pueden diferenciar sus diferentes componentes.

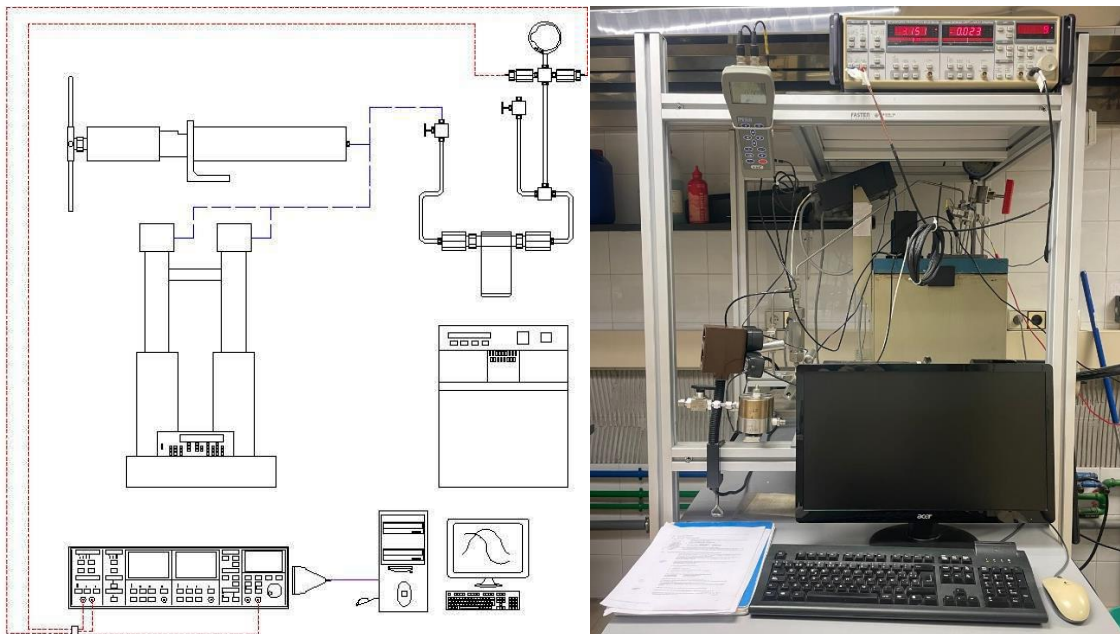


Ilustración 18. Viscosímetro de hilo vibrante: a) Esquema de la técnica del viscosímetro de hilo vibrante [18]

b) Montaje del viscosímetro de hilo vibrante desarrollado en el laboratorio TermoCal

3.2. PARTES DEL VISCOSÍMETRO

SENSOR DE VISCOSIDAD

El sensor que forma parte de este equipo está compuesto por tres partes (ver ilustración 19): el hilo de tungsteno, el cuerpo del sensor y las abrazaderas de sujeción.

El hilo de tungsteno está recubierto de oro y tiene una longitud de 50 mm y un radio nominal de 75µm. Se encuentra anclado por ambos extremos mediante las abrazaderas de sujeción. Sus propiedades nominales son:

Tabla 2. Propiedades nominales del tungsteno [44]

Densidad (ρ_s)	19300 kg/m ³
Módulo de Young (E)	410 kN/mm ²
Coefficiente de expansión térmica (σ)	4.5·10 ⁻⁶ K ⁻¹

El hilo se sitúa dentro del cuerpo del sensor de interior cerámico, con un coeficiente de expansión térmica similar al del tungsteno. Sus dimensiones son de 48 mm de longitud, 8 mm de diámetro interno y 10 mm de diámetro externo.

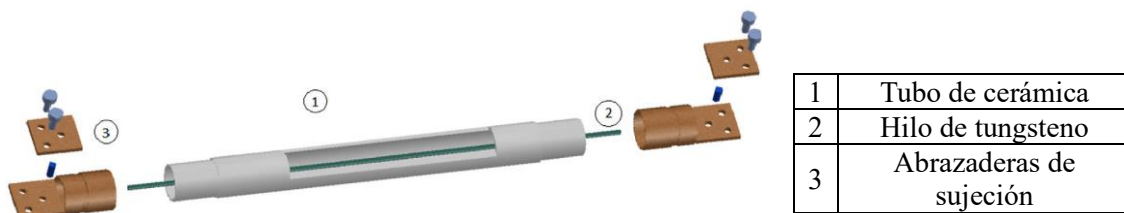


Ilustración 19. El sensor de hilo vibrante se coloca dentro de una celda de presión [18]

El sensor de hilo vibrante se coloca dentro de una celda de presión comercial de la marca HiP, fabricada en acero inoxidable tipo 316 (ilustración 20). Esta celda se corresponde a la serie MS-16 [45] del fabricante HiP. Para evitar su movimiento dentro de ella, dado que su longitud es superior a las del cuerpo del sensor, se colocan dos camisas de teflón a los lados para mantenerlo centrado.



Ilustración 20. Celda de presión

CAMPO MAGNÉTICO

El sensor de viscosidad dentro de la celda de presión se coloca de forma perpendicular entre los dos polos de un bloque magnético en forma de “U” de aluminio-níquel-cobalto-hierro (Al-Ni-Co-Fe) tipo 862 (Alnico 3) (ilustración 21). Este campo es responsable de la generación de los pares de fuerza que hacen oscilar el hilo cuando circula la señal de excitación por este, y además permite inducir la señal de respuesta debido a la variación del flujo magnético enlazado debido a las oscilaciones, según la ley de Inducción de Faraday-Lenz [46].

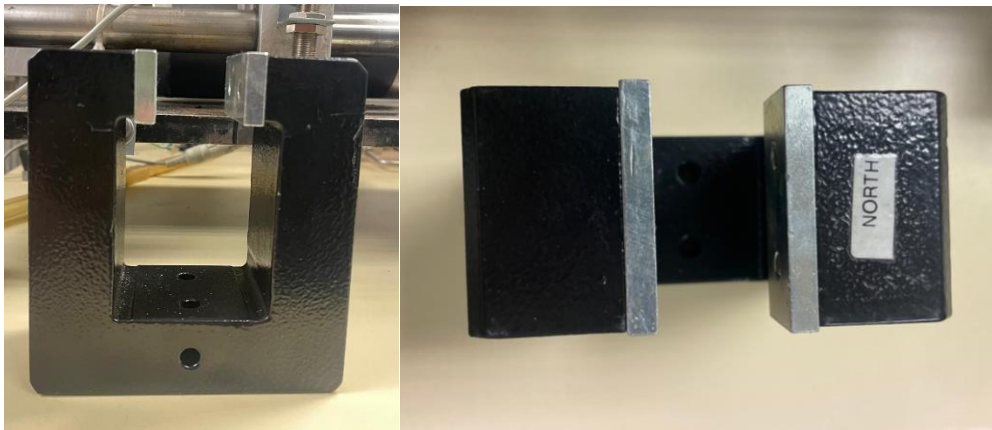


Ilustración 21. Campo magnético, imán de dos polos

FUENTE DE ALIMENTACIÓN DEL SENSOR Y CIRCUITO ELÉCTRICO

El viscosímetro cuenta con un circuito eléctrico compuesto por cuatro hilos conductores. Dos de estos hilos suministran una corriente de excitación sinusoidal constante de frecuencia variable, mientras que los otros dos miden la tensión inducida desarrollada por el hilo vibrante. Las tensiones de este circuito son suministradas, controladas y visualizadas por un amplificador Lock-In (ilustración 22). Este amplificador no solo permite seleccionar los parámetros de la corriente alterna suministrada, sino también ajustar el tiempo de exposición y espera antes del cambio de frecuencias, así como la señal inducida en fase y cuadratura, y la sensibilidad de medición. Además, facilita la visualización simultánea de la componente real e imaginaria de la respuesta de la tensión inducida, y el barrido de la frecuencia de oscilación.

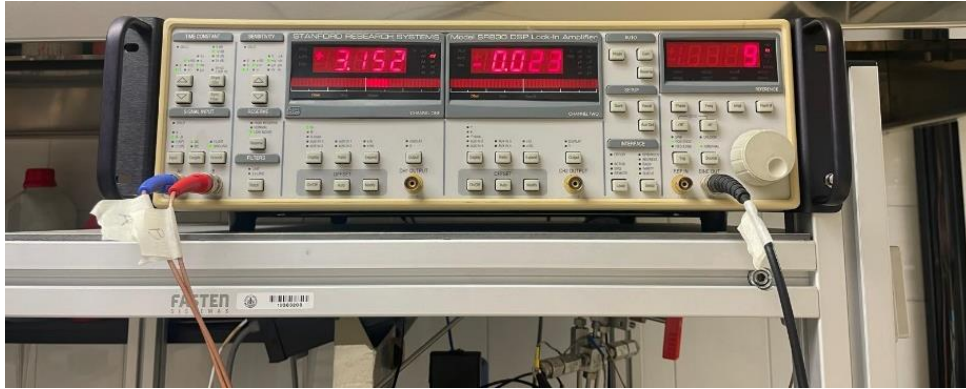


Ilustración 22. Amplificador Lock-In

DETECCIÓN DE SEÑAL

Cuando el hilo vibrante se coloca en un campo magnético generado por el imán y se hace pasar una corriente sinusoidal a través del hilo, se induce una oscilación transversal en el mismo. Este movimiento dentro del campo magnético genera una tensión de acuerdo con la ley de Inducción de Faraday-Lenz, la cual es detectada por el amplificador Lock-in utilizando la técnica de detección sensible a la fase (PSD).

En detalle, la señal de entrada al Lock-in es amplificada internamente, mezclada con una señal a una frecuencia de referencia que coincide con la de excitación del hilo, demodulada y filtrada para producir una señal de corriente continua proporcional a la amplitud y fase de la señal de entrada. Esta técnica de detección proporciona anchos de banda muy estrechos en su demodulado, lo que permite la amplificación efectiva de señales con relaciones señal/ruido muy pequeñas, mientras se ignoran las señales a otras frecuencias asociadas a armónicos superiores al de referencia.

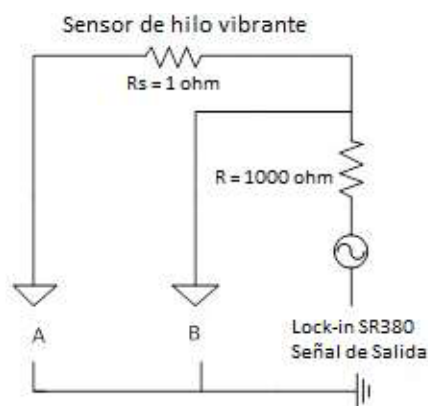


Ilustración 23. Esquema de conexión eléctrica del hilo vibrante [18]

SISTEMA DE CONTROL DE TEMPERATURA

La temperatura del viscosímetro se controla sumergiendo la celda de presión, que contiene el sensor y el imán, en un baño termostático, con un rango operativo que abarca desde los 20 °C a 300 °C. El fluido de trabajo puede ser mezcla agua-glicol hasta 100 °C, o aceites con base de silicona para un mayor rango de medida.

La medida de la temperatura se realiza con un equipo ASL F-100 y dos sondas termométricas de platino Pt-100, dentro del baño, calibradas y con trazabilidad conforme a los estándares nacionales con una incertidumbre combinada expandida de ± 0.02 K (factor de cobertura $k=2$), en el rango de -40 °C a 230 °C [18].

CIRCUITO DE PRESIÓN

El circuito de presión mostrado en la ilustración x está compuesto por la celda de presión conectada en cada extremo a una tubería de acero inoxidable HiP 20-9M4-316SS, con un diámetro exterior de 6 mm (equivalente a ¼" de diámetro nominal), diseñadas para soportar presiones de trabajo de hasta 140 MPa. Una de las tuberías se conecta en su extremo opuesto a dos válvulas de dos vías HiP 20-11LF4 31688HT-A11135, para el llenado y vaciado de los fluidos en la celda de medida respectivamente, mediante un accesorio tipo T marca HiP-20-23LF4. También se incluye un conector de cuatro vías marca HiP 20-24LF4, que facilita la conexión eléctrica del sensor de presión y la conexión al otro extremo de la celda de presión mediante otro tubo de acero inoxidable HiP 20-9M4-316SS, con un diámetro exterior de 6 mm.

La presurización del circuito se lleva a cabo mediante un generador de presión HiP 68-5.75-10, que utiliza un pistón de volumen variable impulsado manualmente, cuyo rango de operación abarca desde 0 hasta 140 MPa. El fluido utilizado en el circuito hidráulico es el mismo cuya viscosidad dinámica se está midiendo. El sistema cuenta con un sensor de presión, un manómetro digital General Electric DRUCK DPI 104 controlado por microprocesador, con resolución de 0.01 MPa en todo el rango de medición (0,0 a 140,0) MPa calibrado en el Laboratorio de TermoCal con una incertidumbre relativa combinada expandida de ± 0.02 % (factor de cobertura $k = 2$) [47].

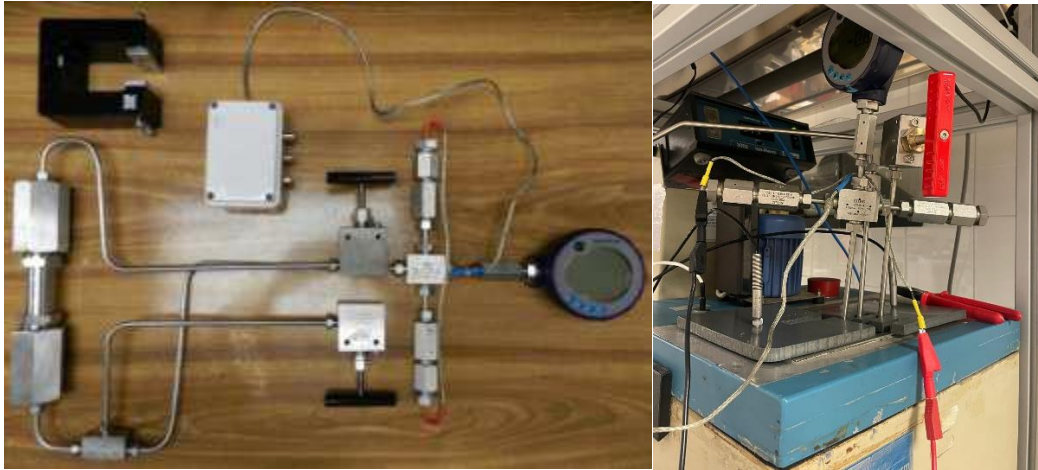


Ilustración 24. Circuito de presión

Las exigencias específicas de presión y temperatura han implicado la necesidad de utilizar conectores especiales para garantizar la transmisión segura de la señal eléctrica en el sistema de medición. Estos dispositivos, situados en dos de los lados del conector de cuatro vías, se encargan de llevar los cables de alimentación de la señal (que suministran una corriente sinusoidal constante) al sensor de hilo vibrante, así como los cables de recepción de la excitación (tensión inducida), en busca de su frecuencia de resonancia, utilizando una técnica o circuito de cuatro hilos.

Para cumplir con estos requerimientos, se han seleccionado conectores eléctricos de alta presión de la marca Sitec, modelo 770.8350-10 (ilustración 25). Estos conectores están diseñados para soportar presiones de hasta 400 MPa. Además, tienen un amplio rango de temperatura de trabajo que va desde los $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta los $175\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Ilustración 25. Conectores de alta presión marca Sitec

3.3. SOFTWARE DE MEDIDA

Se emplean tres programas diseñados en VEE-Pro V7.0 para llevar a cabo la medición de la viscosidad dinámica.

El primer programa, denominado *Quick Scan modified* (ilustración 26), tiene como finalidad encontrar de manera rápida la frecuencia de resonancia (f_r) aproximada del sistema. Este requiere que se tenga conocimiento previo de una frecuencia de resonancia estimada o calculada, la cual se obtiene mediante la aplicación de una fuerza durante el montaje del sensor. Una vez que se dispone de esta frecuencia estimada, el programa realiza un barrido de frecuencia ascendente y proporciona la frecuencia de resonancia (f_r) aproximada. Entre las opciones configurables del programa se encuentran la elección del número de puntos a barrer, el paso en Hz entre los puntos y el tiempo de espera en segundos por punto.

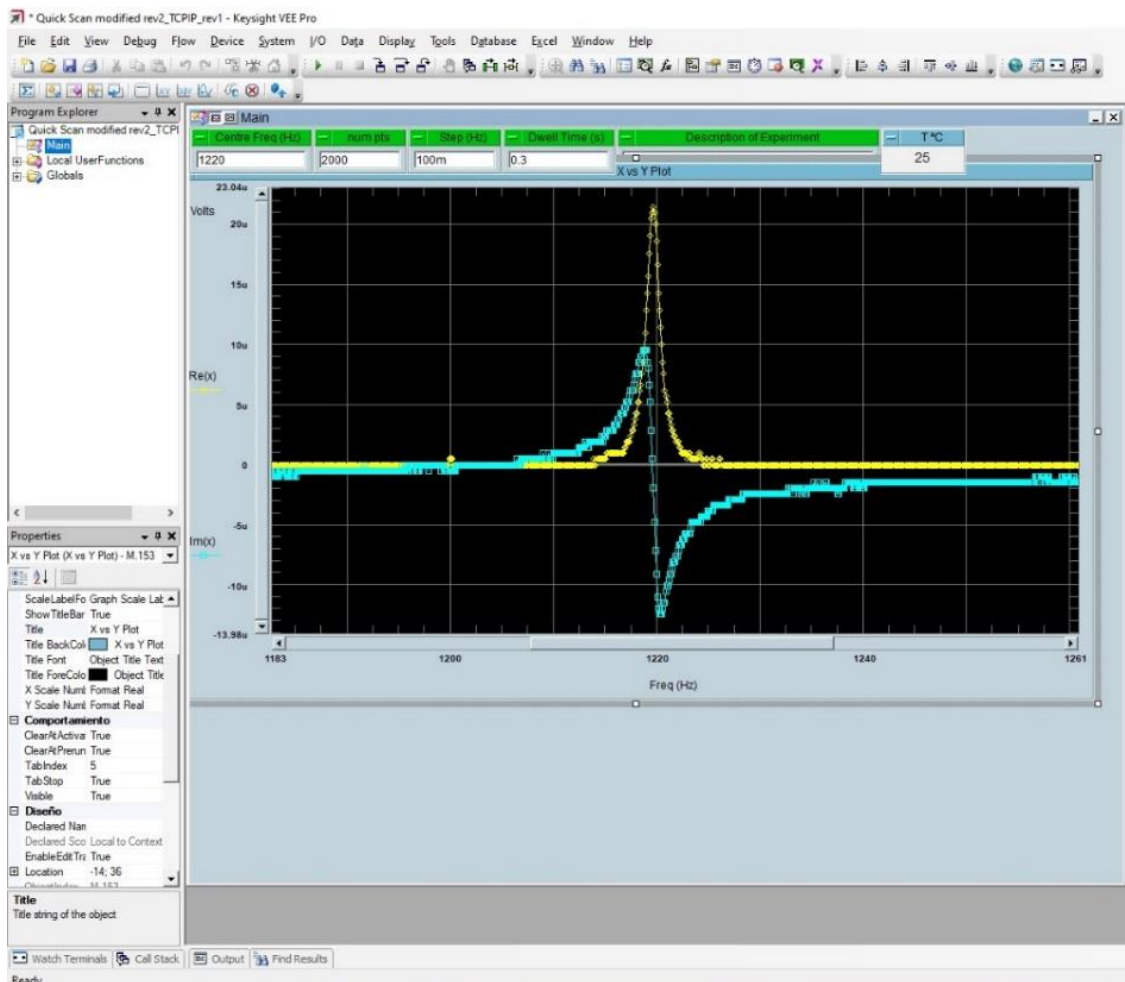


Ilustración 26. Programa *Quick San modified*. Permite estimar la frecuencia de resonancia

El programa *Find Radius* (ver ilustración 28 en 3.4) sirve para encontrar el radio real del hilo, que forma parte de la calibración de este instrumento.

El programa *Fit for known density* (T, p) (iustración 27) está diseñado para calcular la viscosidad dinámica de manera precisa. Para su funcionamiento, el programa requiere la introducción de cuatro parámetros: la densidad del fluido que se está midiendo; la frecuencia de resonancia aproximada (f_r), la cual se obtiene previamente utilizando el programa de exploración rápida *Quick Scan modified*; la estimación del ancho de banda medio (f_b) obtenido durante la exploración rápida; y el número de ancho de banda medio. Posteriormente, el programa calcula un valor preciso de f_b y el ancho de banda, lo que permite calcular la viscosidad (η).

Durante la medición, este software realiza dos exploraciones: una con frecuencias crecientes y otra con frecuencias decrecientes. Durante estas exploraciones, registra las tensiones inducidas, tanto reales como imaginarias, en el hilo vibrante.

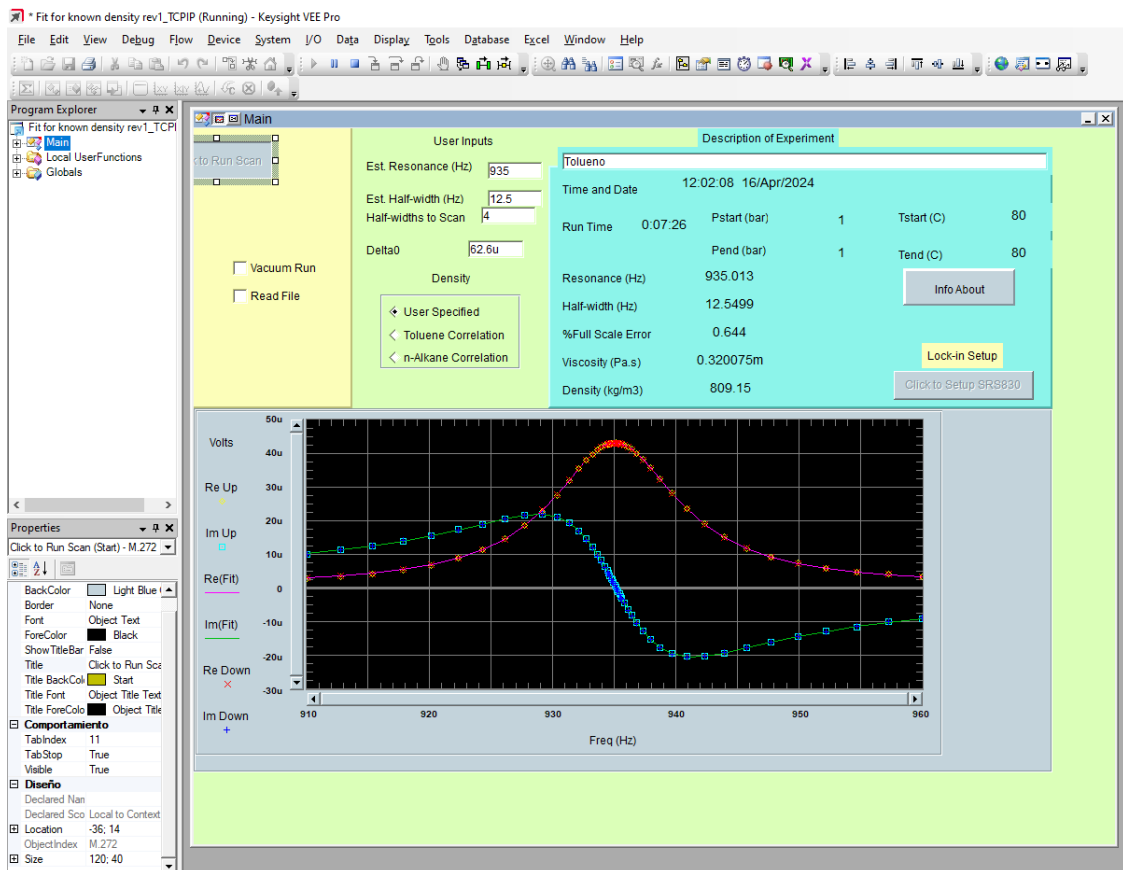


Ilustración 27. Programa *Fit for known density* (T, p). Permite hallar la viscosidad.

3.4. CALIBRACIÓN DEL SENSOR DE HILO VIBRANTE

El viscosímetro de hilo vibrante es teóricamente un instrumento de medida absoluto. Sin embargo, como se describe en el capítulo 2, estado del arte, en la práctica requiere de calibración a partir de ciertos fluidos de referencia. Los parámetros presentados en las ecuaciones de trabajo, R , Δ_0 y f_0 , son necesario obtenerlos mediante medidas directas o calibración.

Para determinar Δ_0 , el coeficiente de amortiguación o decremento logarítmico del hilo en vacío, se deben tomar medidas de la tensión del hilo en vacío. Para ello es necesario hacer el vacío al circuito de presión a una temperatura fijada. Este valor se obtiene con ayuda del programa *Fit for known density (T, p)*, ejecutando un barrido de frecuencia en la opción *Vacuum Run*. Obtener un buen vacío del sistema puede ser complicado, por lo que este valor se puede obtener también mediante medidas realizadas al aire ambiente utilizando la siguiente igualdad:

$$\Delta_0 = \left(\Delta'_0 - \frac{1}{2} \beta' \right) \quad (47)$$

Donde Δ'_0 es el decremento logarítmico del hilo en el aire y β' es el término del amortiguamiento viscoso adimensional para el aire ambiente.

De manera análoga se utiliza el programa *Fit for known density (T, p)* para adquirir el valor Δ'_0 , y calculando β' a partir de valores de densidades y viscosidades conocidas, se obtiene el valor de Δ_0 .

También es necesario calibrar el radio del hilo. Para ello se ha utilizado tolueno, cuya densidad y viscosidad son conocidas [48]. Utilizando el programa *Quick Scan modified* a unas condiciones de presión y temperaturas fijadas, se realiza una exploración de f_r a partir de una frecuencia de resonancia estimada. El valor obtenido se utiliza como entrada en el programa *Fit for known density (T, p)*, en el que ingresando los valores de Δ_0 obtenido anteriormente y el radio nominal del hilo dado por el fabricante, se realiza un barrido de frecuencia y se obtienen f_r , f_b y η .

Finalmente el programa *Find Radius* (ilustración 28) se ejecuta para obtener el verdadero radio del hilo. Es necesario aportar los datos de la viscosidad a una p y T establecidas, Δ_0 , y el archivo que contiene el barrido de frecuencia realizado previamente a las mismas condiciones de p y T . El programa entrega el valor del radio del hilo promedio, con el que se obtendrá un nuevo valor de la viscosidad al correr de nuevo el programa *Fit for known density (T, p)*, verificando así las desviaciones con el valor de referencia en la calibración utilizando el nuevo radio.

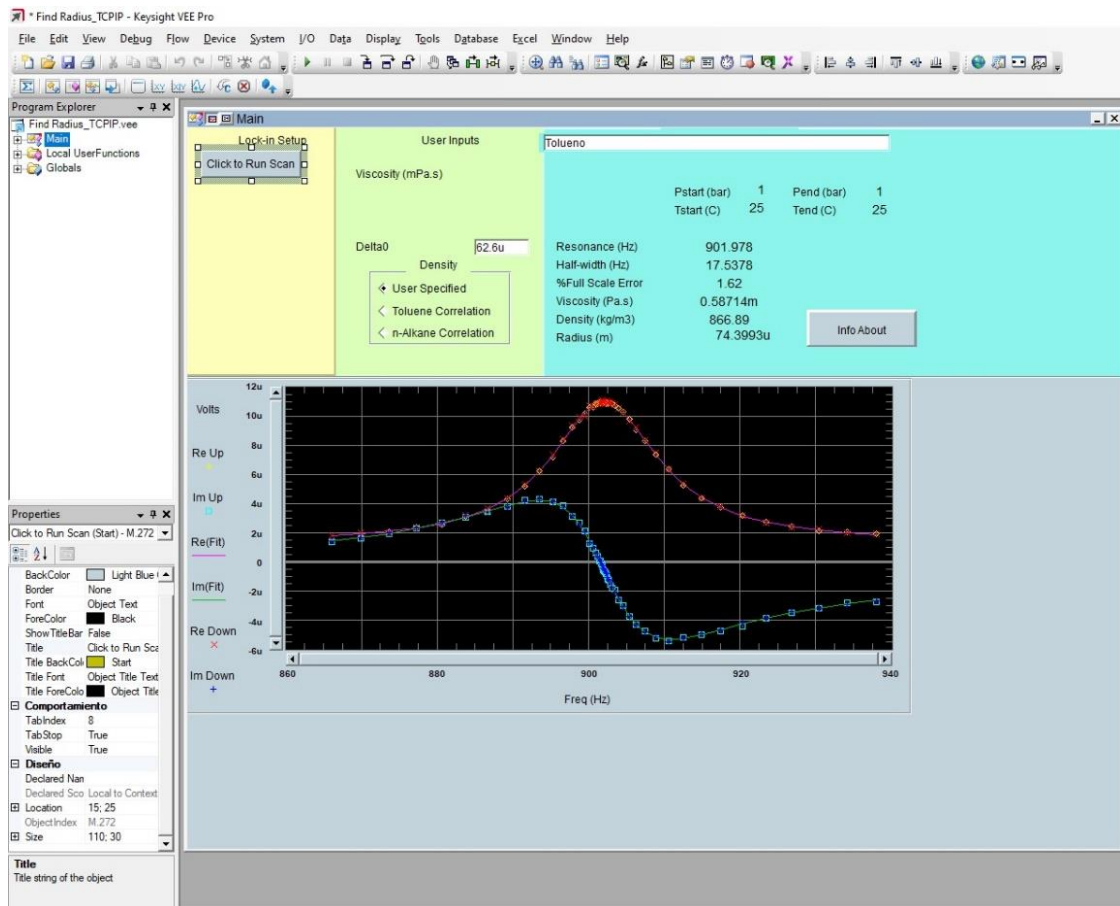


Ilustración 28. Programa Find Radius para calibración del radio

4. MEDIDAS EXPERIMENTALES

Se han llevado a cabo diferentes medidas de la viscosidad con el viscosímetro de hilo vibrante previamente descrito del fluido tolueno en un rango de temperaturas (293,15 a 373,15) K a presiones hasta 70 MPa. La incertidumbre relativa combinada expandida de los resultados de viscosidad obtenidos se estima en un $\pm 2\%$ con un factor de cobertura $k=2$. Las muestras de tolueno se mantuvieron a la temperatura deseada mediante un baño termostático con un control de temperatura llevado a cabo mediante el sistema de control de la temperatura descrito en el capítulo 3, sección 2.

Las densidades deben ser conocidas para poder obtener viscosidades en todos los estados termodinámicos de medida. Los datos de las densidades fueron obtenidos previamente utilizando un densímetro de tubo vibrante Anton Para DMA 512 P. Este instrumento mide en un rango de temperaturas (253,15 a 423,15) K y de presiones atmosféricas hasta 70 MPa, por lo que solo se han realizado medidas de la viscosidad hasta dicha presión pese a que el rango de presiones del viscosímetro de hilo vibrante llegue a los 140 MPa.

Los datos experimentales de la densidad que se utilizaron se presentan a continuación:

Tabla 3. Valores de densidad del tolueno

p/MPa	T/K						
	273,15	293,15	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15
0,1	885,6	866,7	847,6	828,7	809,1		
1	886,2	867,3	848,3	829,6	810,2	790,4	769,9
2	886,9	868,0	849,2	830,5	811,4	791,7	771,5
5	888,9	870,3	851,7	833,4	814,6	795,5	775,8
10	892,0	873,8	855,8	837,9	819,8	801,4	782,7
15	895,1	877,3	859,6	842,3	824,7	806,9	788,9
20	898,2	880,6	863,3	846,4	829,3	812,1	794,7
30	903,6	886,9	870,3	854,1	837,8	821,6	805,3
40	909,1	892,8	876,9	861,3	845,6	830,2	814,9
50	914,2	898,4	882,9	867,9	852,8	838,1	823,5
60	919,1	903,8	888,7	874,2	859,7	845,5	831,4
70	923,7	908,9	894,2	880,0	866,0	852,3	838,8

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS FLUIDOS UTILIZADOS. PAR LOHC

El par LOHC seleccionado ha sido el tolueno (deshidrogenado) – Metilciclohexano (hidrogenado). El fluido utilizado para realizar las medidas de viscosidad ha sido el tolueno. Se ha estudiado en la literatura la viscosidad del metilciclohexano a partir de medidas obtenidas de [49,50].

El tolueno es un hidrocarburo aromático, incoloro e insoluble en agua. La forma hidrogenada se llama metilciclohexano.

Las principales características de estos LOHC se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Propiedades del tolueno y metilciclohexano [28]

	TOLUENO	METILCICLOHEXANO
Densidad ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	880	770
Rango de temperatura en estado líquido ($^{\circ}\text{C}$)	(-95, -111)	(-127, -101)
Temperatura de ignición ($^{\circ}\text{C}$)	535	260
Viscosidad dinámica a 20°C (mPas)	0,6	0,7
Presión de vapor a 40°C (Pa)	7880	10900

La hidrogenación puede llevarse a cabo a 120°C y 30 bar mediante un catalizador de platino (Pt), o alternativamente mediante un catalizador de níquel (Ni) cobalto (Co) y molibdeno (Mo) a 200°C y 20 bar. Deshidrogenación se realiza normalmente con un catalizador de platino (Pt) o níquel (Ni) con temperatura variable entre ($350\text{-}450$) $^{\circ}\text{C}$ [28].

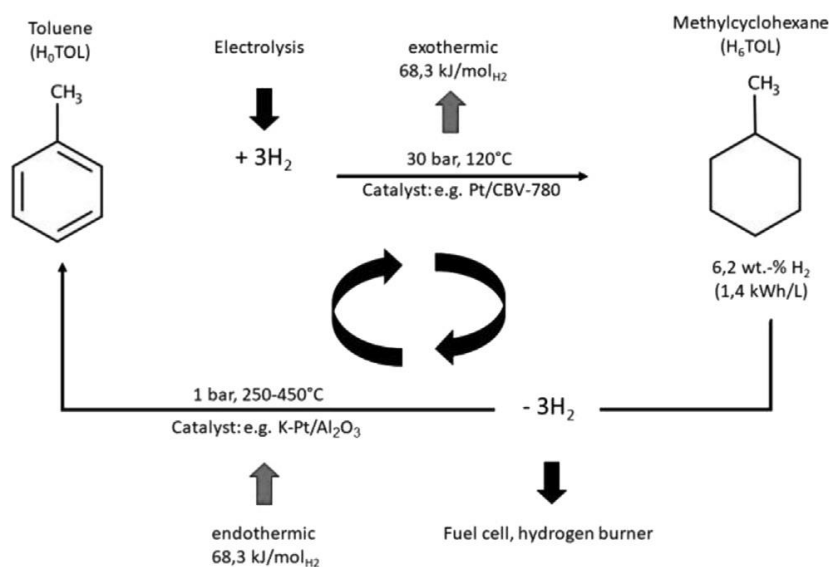


Ilustración 29. Ciclo de almacenamiento del tolueno/metilciclohexano [28]

Además, es importante remarcar los precios baratos de estos compuestos y su elevada disponibilidad, siendo el precio de mercado aproximado del tolueno (0,3-0,4) €/kg [31]. 1 kg de hidrógeno verde almacenado en este par LOHC necesita de 16.33 kg de tolueno. El precio del hidrógeno verde puede optimistamente situarse en 5 €/kg. Eso implica que el coste de capital inicial en material, sin tener en cuenta el del proceso, muy intensivo energéticamente, es de 10.7 €/kg. Algo más de la mitad es debido al coste del tolueno. El modelo de negocio puede funcionar siempre que el proceso sea reversible, con ciclos de hidrogenación-desidrogenación que no pierdan su eficiencia.

Los datos del metilciclohexano han sido obtenidos del programa REFPROP (Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database) [30] y de la bibliografía [49,50], con el fin de comparar sus viscosidades con las medidas para el tolueno.

4.2. RESULTADOS OBTENIDOS

En este estudio se ha medido la viscosidad del tolueno en un rango de presiones hasta 70 MPa a cuatro diferentes temperaturas: 293,15 K, 313,15 K, 333,15 K y 353,15 K. Las presiones a las que se ha estudiado la viscosidad del fluido para cada temperatura fueron: 0,1 MPa, 1 MPa, 2 MPa, 5 MPa, 10 MPa, 15 MPa, 20 MPa, 30 MPa, 40 MPa, 50 MPa, 60 MPa y 70 MPa. Para cada combinación de temperatura y presión, se tomaron tres lecturas de la viscosidad asegurando que las condiciones experimentales se mantuvieran constantes durante todo el proceso, y el valor presentado en los resultados es la media aritmética de estas tres mediciones, estimando y minimizando de esta forma la incertidumbre tipo A [51].

Dos gráficas muestran la influencia de la presión en la viscosidad. La primera corresponde a la isoterma a 293,15 K (ilustración 30), mostrando la presión en el eje de abscisas y la viscosidad en el eje de ordenadas. La segunda gráfica muestra la misma relación pero a 353,15 K (ilustración 31). En ambas gráficas, se presentan dos conjuntos de datos: los obtenidos experimentalmente y los valores de referencia tomados de REFPROP [30].

Tabla 5. Viscosidades η de referencia [30], experimentales, y comparación relativa entre ambas en %, del tolueno a diferentes presiones p y $T=293,15K$.

$T = 293,15 \text{ K}$			
$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$			
p/MPa	η (REFPROP)	η (EXP)	$100\cdot(\eta_{exp}-\eta_{ref})\cdot\eta_{ref}^{-1}$
0,1	0,587	0,589	0,3
1	0,592	0,590	-0,3
2	0,597	0,598	0,3
5	0,612	0,614	0,3
10	0,637	0,641	0,5
15	0,663	0,662	-0,2
20	0,689	0,687	-0,4
30	0,743	0,739	-0,5
40	0,798	0,794	-0,6
50	0,855	0,850	-0,6
60	0,913	0,909	-0,4
70	0,974	0,974	0,0

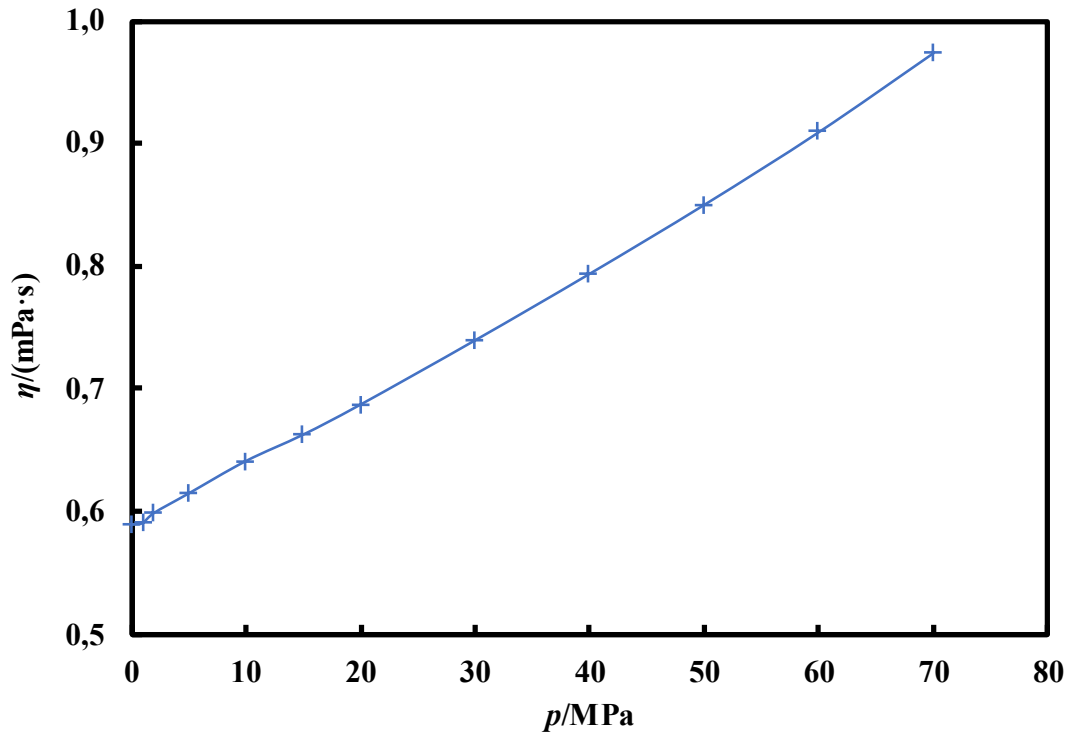


Ilustración 30. Viscosidad frente a presión para el tolueno a $T=293,15K$ (+ EXP). La línea sirve para facilitar la lectura de los datos.

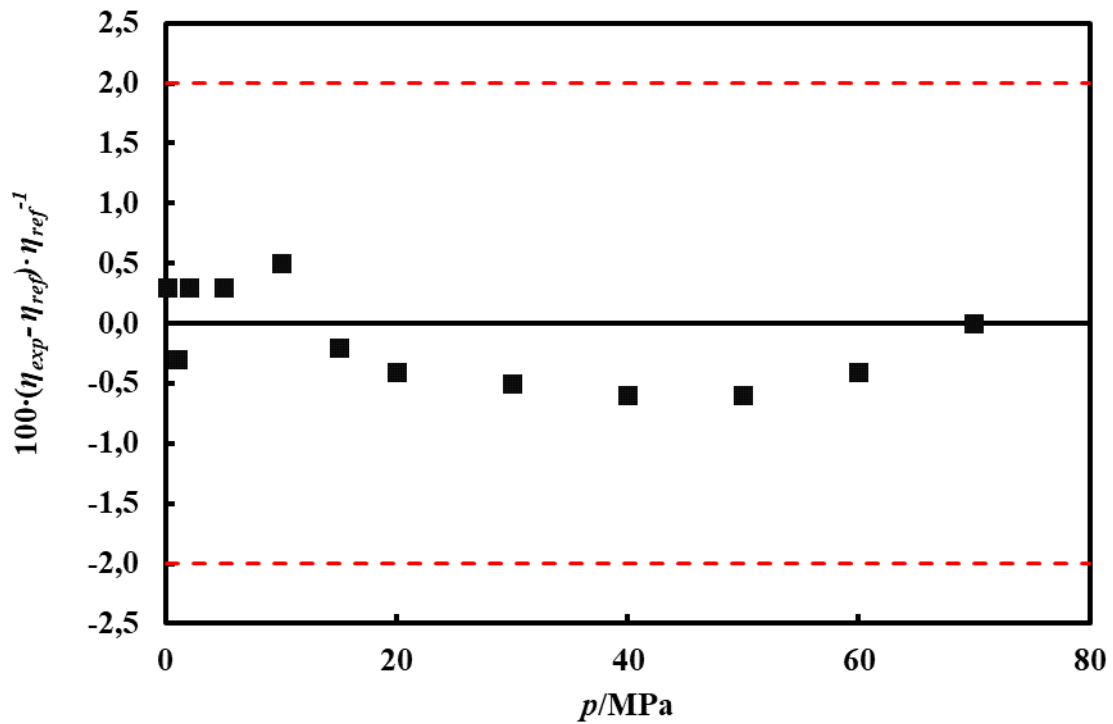


Ilustración 31. Desviaciones relativas en % entre las medidas experimentales de la viscosidad y REFPROP [30], frente a la presión para el tolueno a $T=293,15K$. Las líneas discontinuas rojas indican la incertidumbre experimental relativa expandida ($k=2$)

En la ilustración 30 se observa que la viscosidad del tolueno aumenta con la presión para la temperatura estudiada. Este aumento tiende a la linealidad. El comportamiento de los datos experimentales es consistente con los datos de referencia, con diferencias dentro del 2% de incertidumbre experimental. En la tabla 5, se adjunta una tercera columna que muestra la desviación relativa entre las medidas experimentales y REFPROP [30].

Tabla 6. Viscosidades η de referencia [30], experimentales, y comparación relativa entre ambas en %, del tolueno a diferentes presiones p y $T=353,15$ K.

$T = 353,15$ K			
$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$			
p/MPa	η (REFPROP)	η (EXP)	$100\cdot(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{ref}}) \cdot \eta_{\text{ref}}^{-1}$
0,1	0,317	0,321	1,1
1	0,320	0,323	1,0
2	0,323	0,327	1,5
5	0,331	0,338	2,1
10	0,345	0,352	1,8
15	0,360	0,365	1,4
20	0,374	0,380	1,5
30	0,402	0,410	1,8
40	0,431	0,439	1,8
50	0,460	0,468	1,8
60	0,490	0,496	1,3
70	0,519	0,526	1,3

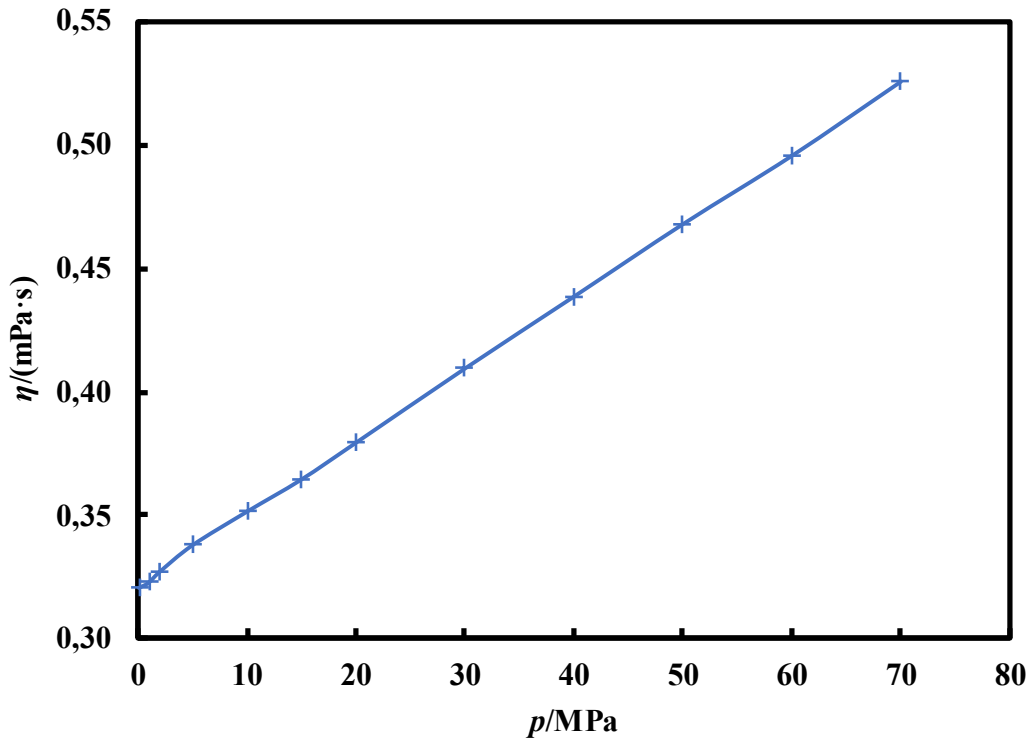


Ilustración 32. Viscosidad frente a presión para el tolueno a $T=353,15K$ (+ EXP). La línea sirve para facilitar la lectura de los datos.

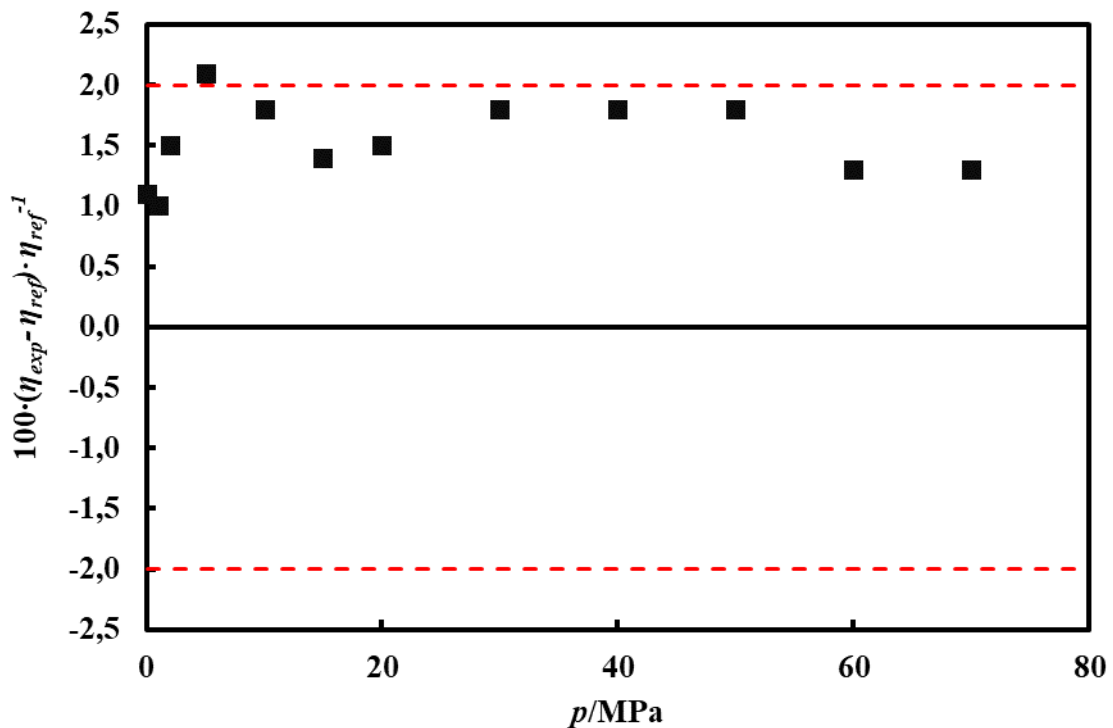


Ilustración 33. Desviaciones relativas en % entre las medidas experimentales de la viscosidad y REFPROP [30] frente a la presión para el tolueno a $T=353,15K$. Las líneas discontinuas rojas indican la incertidumbre experimental relativa expandida ($k=2$)

En la ilustración 32, los resultados muestran la misma tendencia que aquellos presentados en la ilustración 30. A esta temperatura más alta, la diferencia entre la viscosidad experimental y la de referencia se acerca al valor de la incertidumbre experimental. La incertidumbre del valor de referencia integrada en REFPROP [30], es del 0.7 % [26]. Aun cubierta por la incertidumbre, el hecho de que sea una diferencia sistemática, siempre negativa, esto puede indicar cambios en la composición del fluido debido a la temperatura, presencia de impurezas, o problemas en la calibración.

El aumento de la viscosidad con la presión observado en este estudio es un fenómeno bien documentado en la literatura existente. A medida que la presión aumenta, las moléculas del fluido se acercan más entre sí, incrementando la importancia de las fuerzas intermoleculares en la resistencia a la cizalla, y, por lo tanto la viscosidad. Las gráficas obtenidas demuestran esta tendencia y la comparación con los datos de REFPROP [30] valida las mediciones experimentales realizadas.

Comparando ambas gráficas se visualiza que las viscosidades obtenidas para $T = 293,15$ K son mayores que para $T = 353,15$ K, pudiendo intuir que la temperatura tiene el efecto contrario en la viscosidad que la presión.

Para comprobar cómo influye la temperatura en la variación de la viscosidad se presenta la ilustración 32, en la que se muestran las cuatro isothermas estudiadas (293,15 K, 313,15 K, 333,15 K y 353,15 K) en un solo gráfico, observando que a mayor temperatura la viscosidad es menor para todas las presiones estudiadas. Además, cabe recalcar que la variación de la viscosidad es mayor a medida que disminuye la temperatura.

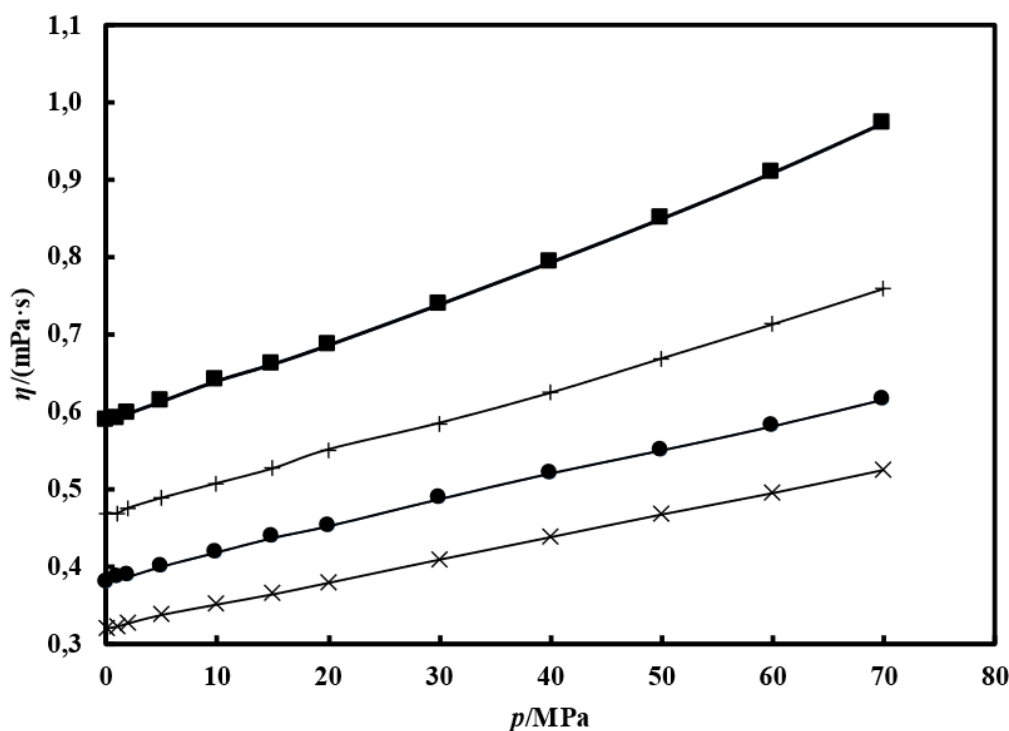


Ilustración 34. Viscosidad frente a presión para el tolueno a varias temperaturas (\times 353,15K; \bullet 333,15K; $+$ 313,15K; \blacksquare 293,15K). Las líneas sirven para facilitar la lectura de los datos.

En la ilustración 33, se exhibe una gráfica que presenta la viscosidad frente a la temperatura para presiones de 0,1 MPa, 5 MPa, 10 MPa, 20 MPa, 40 MPa y 60 MPa. En ella se observa que a mayor temperatura, la viscosidad disminuye, con mayor dependencia con la temperatura a presiones altas. Sin embargo, a medida que la presión aumenta, la viscosidad también lo hace. Este comportamiento se debe a que la viscosidad disminuye con la temperatura debido a la reducción en la resistencia al flujo molecular, pero aumenta con la presión debido a la compresión molecular y la mayor interacción entre las moléculas.

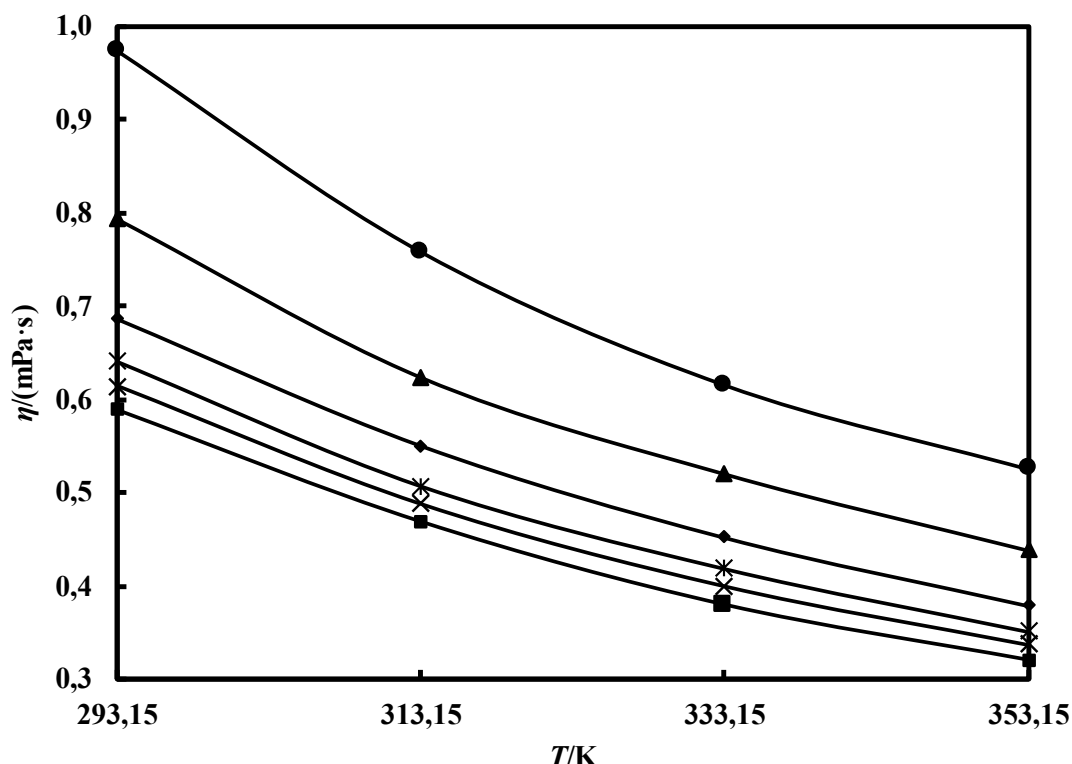


Ilustración 35. Viscosidad frente a temperatura para el tolueno a diferentes presiones (■ 0,1MPa; × 5 MPa; * 10 MPa; ◆ 20 MPA; △ 40 MPa; ● 60 MPa). Las líneas sirven para facilitar la lectura de los datos.

Con el fin de comparar cómo varía la viscosidad entre el fluido deshidrogenado (tolueno) e hidrogenado (metilciclohexano), se obtuvieron datos de la literatura de viscosidad del metilciclohexano. Son datos para diferentes temperaturas (293,15 K y 353,15K) y presiones (0,1 MPa, 20 MPa, 40 MPa, 60 MPa y 80 MPa) tomados de [49,50] y de REFPROP [30], y se muestran en las tablas 7 y 8 y gráficas 34 y 35.

Tabla 7. Viscosidades η de referencia [30], de la literatura [49,50], y comparación relativa entre [30] y [49] en %, del metilciclohexano a diferentes p y 293,15 K.

$T = 293,15 \text{ K}$				
$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$				
p/MPa	η (REFPROP)	η (ref [49])	η (ref [50])	$100 \cdot (\eta_{\text{ref}[49]} - \eta_{\text{ref}[30]}) \cdot \eta_{\text{ref}[30]}^{-1}$
0,1	0,735	0,736	0,729	0,1
20	0,923	0,937		1,5
40	1,137	1,138		0,1
60	1,380	1,366		-1,0
80	1,655	1,622		-2,0

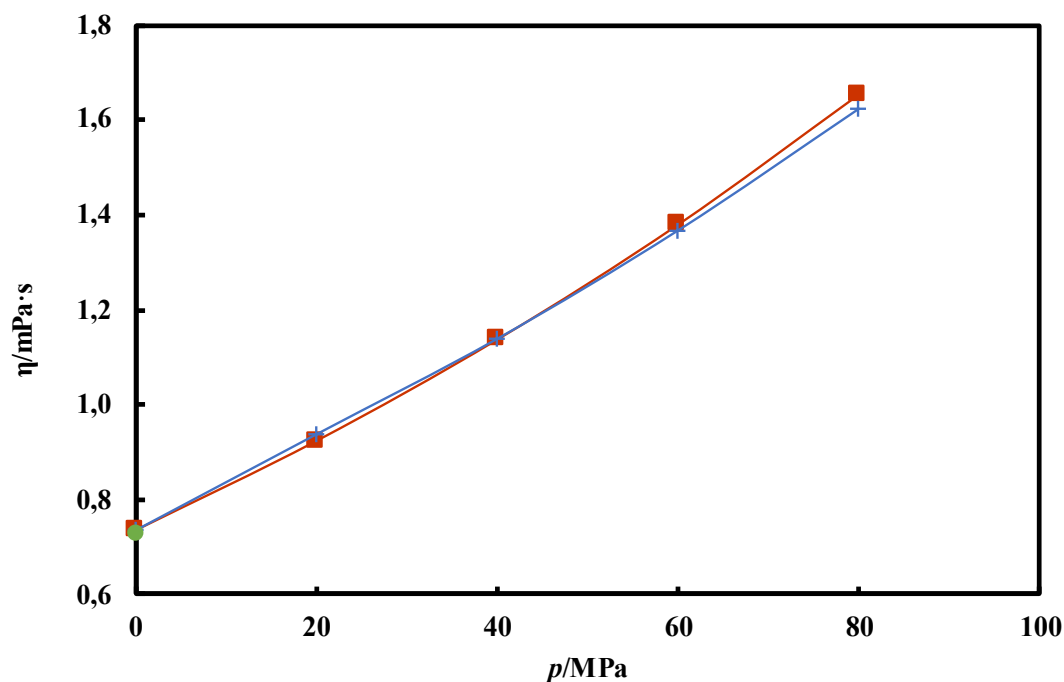


Ilustración 36. Viscosidad frente a presión para el a $T=293,15\text{K}$ (■ REFPROP [30]; + EXP 1 [49]; ● EXP 2 [50]). Las líneas sirven para facilitar la lectura de los datos.

En la ilustración 34, se muestran las viscosidades del metilciclohexano para $T = 293,15 \text{ K}$ frente a la presión. Realizando un análisis de esta se llegan a las mismas conclusiones que con la ilustración 30 del tolueno, observando que la viscosidad aumenta a medida que lo hace la presión.

Tabla 8. Viscosidades η de referencia [30], de la literatura [49,50], y comparación relativa entre ambas en %, del metilciclohexano a diferentes presiones p y 353,15 K.

$T = 353,15 \text{ K}$			
$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$			
p/MPa	η (REFPROP)	η (EXP 1)	$100\cdot(\eta_{exp} - \eta_{ref})\cdot \eta_{ref}^{-1}$
0,1	0,376	0,371	-1,3
20	0,476	0,461	-3,1
40	0,582	0,567	-2,6
60	0,698	0,687	-1,6
80	0,825	0,820	-0,6

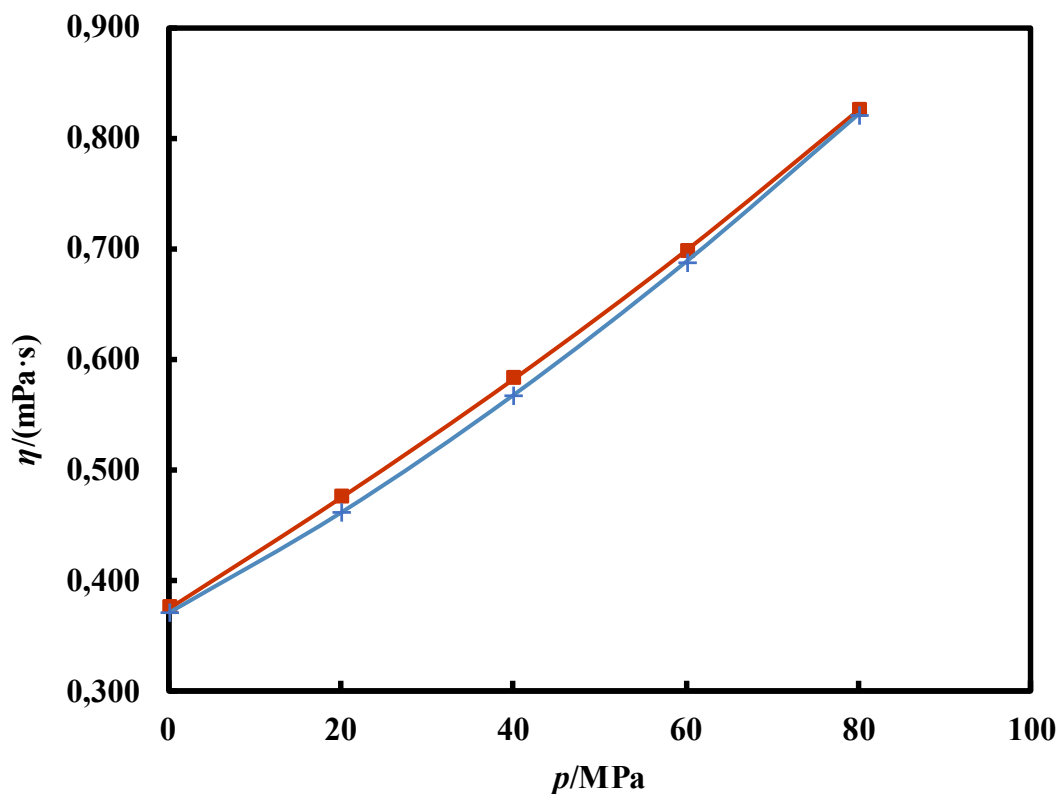


Ilustración 37. Viscosidad frente a presión para el tolueno a $T=353,15\text{K}$ (■ REFPROP [30]; + EXP 1 [49]). Las líneas sirven para facilitar la lectura de los datos.

En la ilustración 35, se visualiza la viscosidad frente a la presión del metilciclohexano para $T = 353,15 \text{ K}$. También crece monótonamente con la presión, al igual que el tolueno, y comparando los datos de la viscosidad frente a los de la isoterma de $293,15 \text{ K}$, se comprueba que la viscosidad también disminuye con el aumento de la temperatura.

Finalmente se busca comparar el cambio de la viscosidad del fluido deshidrogenado al hidrogenado, ya que ello permitirá caracterizar los LOHCs de una manera más precisa, debido a que esta propiedad influye en la eficiencia energética y la pérdida de energía por fricción durante el transporte.

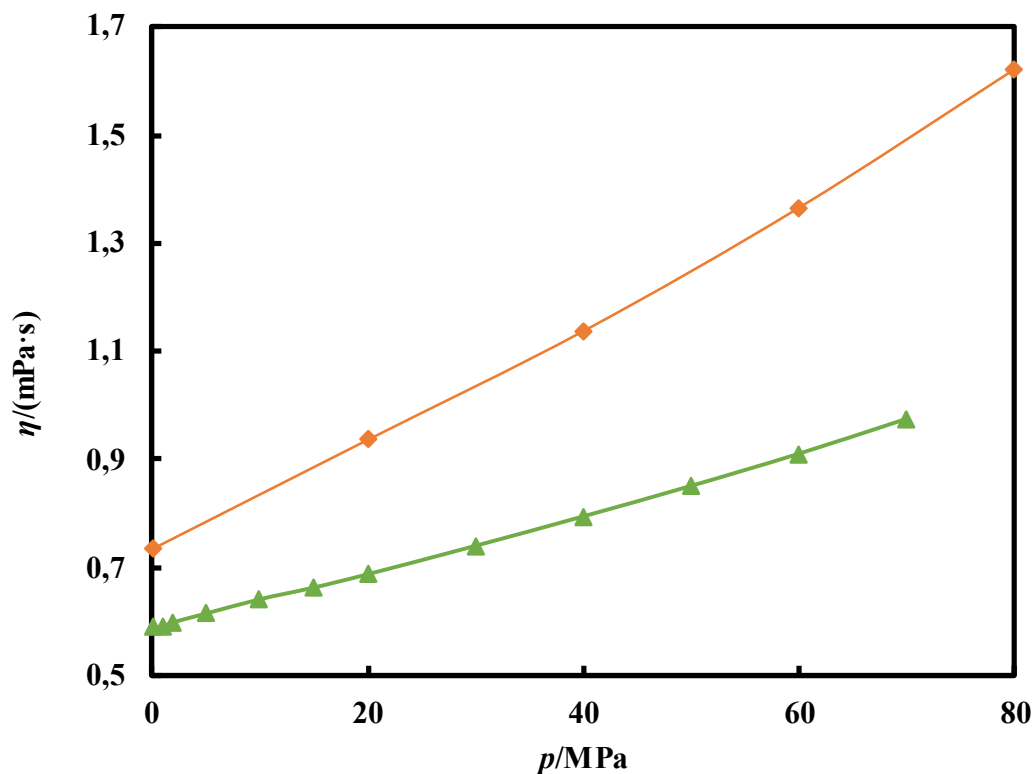


Ilustración 38. Viscosidad frente a presión a $T=293,15\text{K}$ (♦ metilciclohexano; ▲ tolueno). Las líneas sirven para facilitar la lectura de los datos.

Esta (ilustración 36) muestra la viscosidad frente a la presión, comparando los datos del metilciclohexano y el tolueno a 293,15 K. Se observa que las viscosidades del compuesto hidrogenado (metilciclohexano) son mayores en todas las presiones y crecientes con estas, con incrementos de 25% a 0.1 MPa y 52% a 60 MPa.

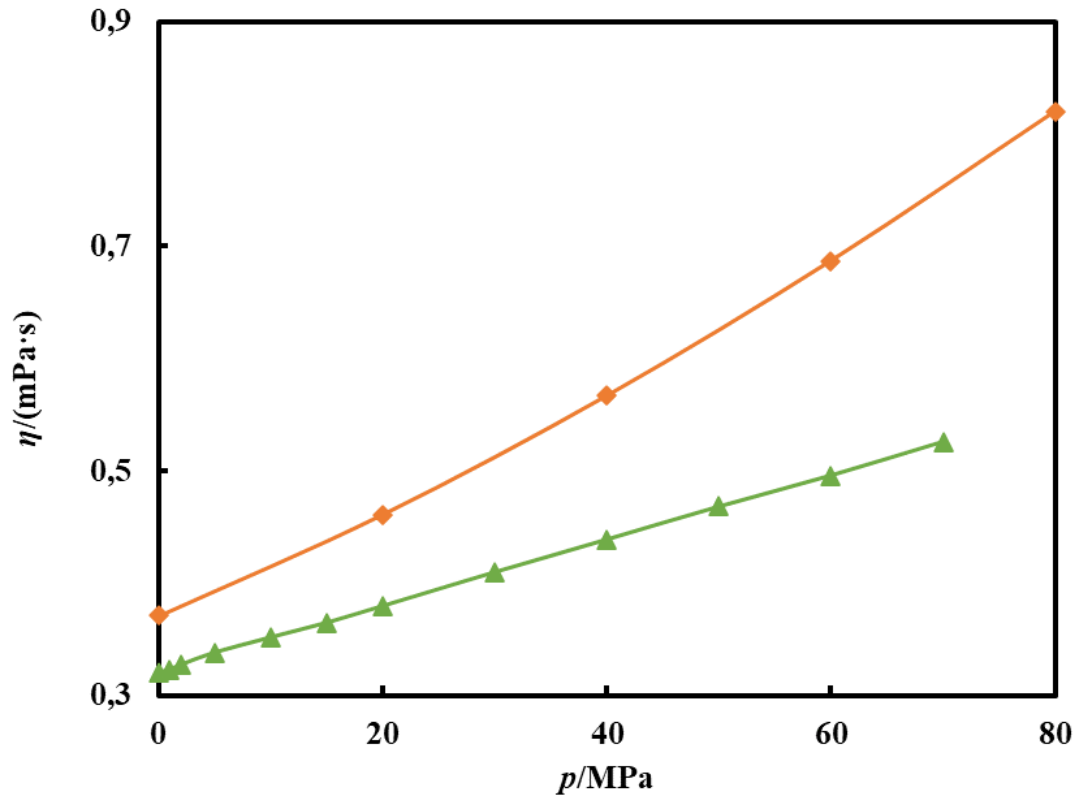


Ilustración 39. Viscosidad frente a presión a $T=353,15\text{K}$ (♦ metilciclohexano; ▲ tolueno). Las líneas sirven para facilitar la lectura de los datos.

La ilustración 37, que compara los datos de viscosidad del metilciclohexano y el tolueno a 353,15 K, vuelve a mostrar que las viscosidades del compuesto hidrogenado (metilciclohexano) son mayores en todas las presiones y crecientes con estas, con incrementos de 14% a 0.1 MPa y 28% a 60 MPa. Se observa también como al aumentar la temperatura la diferencia entre las viscosidades de ambos compuestos es menor. Esto es importante tenerlo en cuenta ya que la hidrogenación y deshidrogenación ocurre a altas temperaturas.

5. MONTAJE DEL NUEVO SENSOR DE HILO VIBRANTE

5.1. INTRODUCCIÓN

Se ha llevado a cabo el proceso de montaje de un nuevo sensor para el viscosímetro de hilo vibrante, con la intención de aumentar su capacidad de medición en fluidos de mayor viscosidad. Este nuevo diseño incorpora un hilo de mayor diámetro, específicamente con un diámetro de 300 μm (equivalente a un radio de 150 μm), en contraste con el sensor actual de diámetro 150 μm . Este nuevo sensor permitirá la caracterización de fluidos más viscosos ofreciendo una mayor resistencia al flujo. El mismo efecto se lograría aumentando la frecuencia, pero esto produce una disminución de la sensibilidad, lo que no es aconsejable. Las ilustraciones 38 y 39 muestran estos cambios.

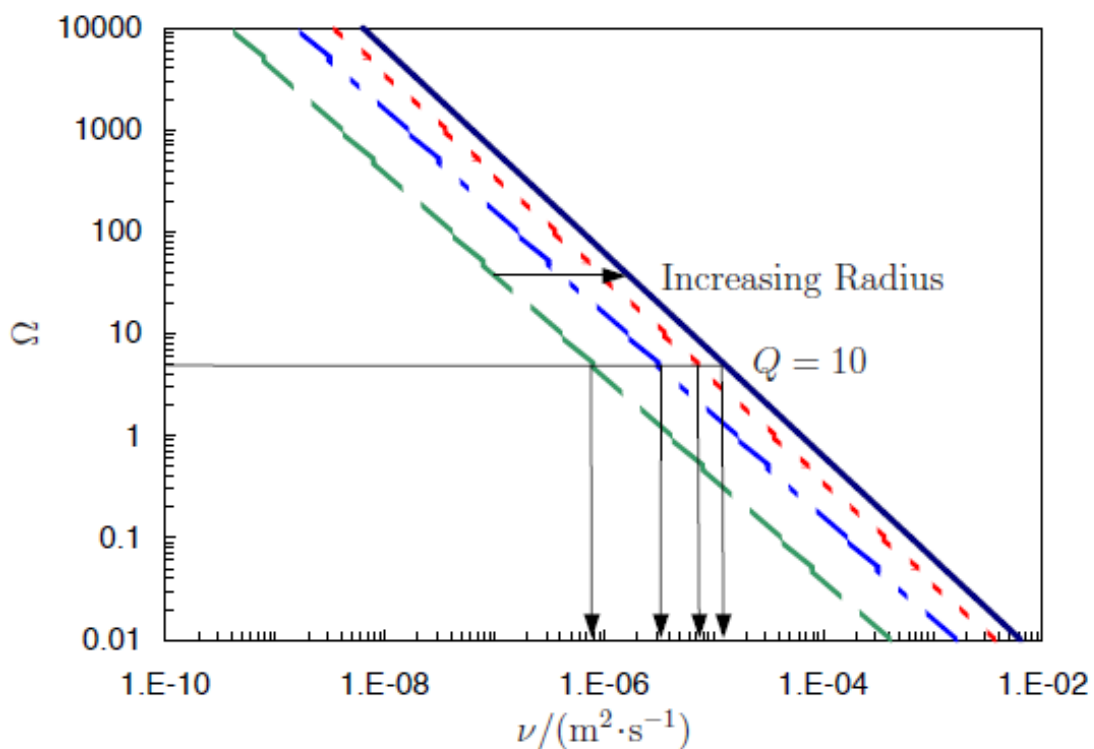


Ilustración 40. Efecto del radio del hilo en el rango de viscosidades cinemáticas [23]:
 — 50 μm , - - 100 μm , - - - 150 μm , — 200 μm . Ω es un valor adimensional relacionado con el Reynolds según -Ec. (27)-. Ejemplo para hilo de tungsteno de 100 μm frecuencia de resonancia de 1 kHz, y agua como fluido de muestra.

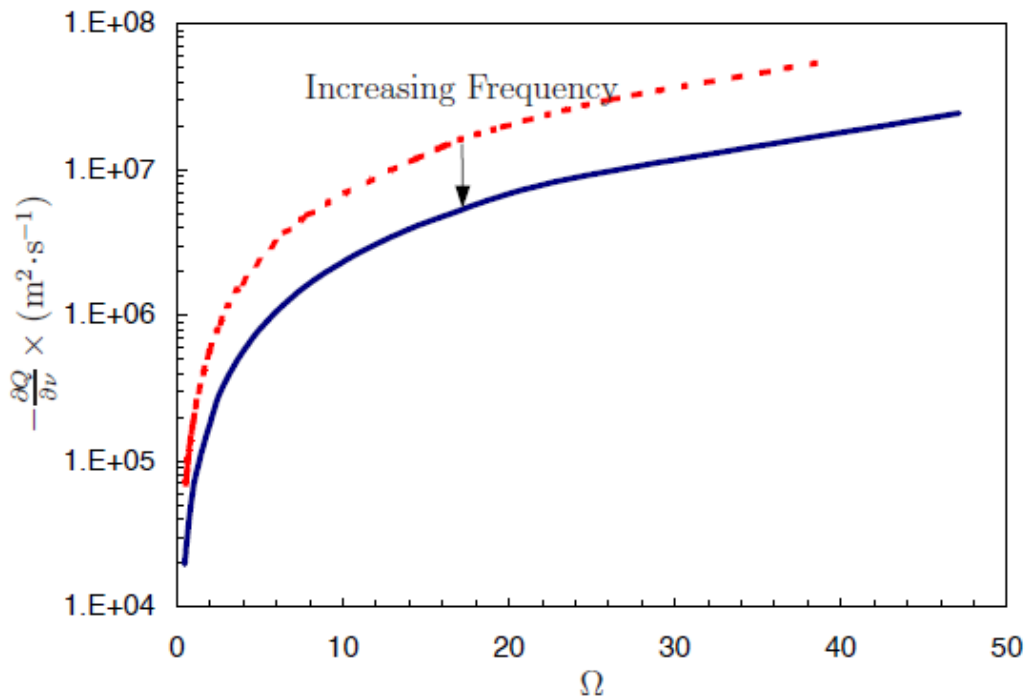


Ilustración 41. Efecto de la frecuencia de resonancia en la sensibilidad [23]: - - - 1 kHz, — 3 kHz. El eje de abscisas muestra Ω , un valor adimensional relacionado con el Reynolds según -Ec. (27)- y en el de ordenadas se presenta la sensibilidad del hilo. Ejemplo para hilo de tungsteno de 100 μm , frecuencia de resonancia de 1 kHz, y agua como fluido de muestra.

5.2. MONTAJE EXPERIMENTAL

TENSIONADO DEL HILO

El sensor de hilo vibrante está compuesto por cuatro partes: hilo, agarraderas, placas de anclaje y tubo de cerámica, como se describe en el apartado 3.2. Cada una de estas partes está fabricada de un material distinto.

Como material para el hilo se utiliza tungsteno sin recubrimiento, ya que se trata de un material de alta densidad, obteniendo de esta forma mayores sensibilidades en la medida al lograr disminuir la frecuencia de resonancia. El tungsteno, con símbolo químico W y número atómico 74, es un metal extremadamente denso y pesado. A temperatura ambiente, este material tiene una consistencia quebradiza. Los elementos carbono y oxígeno le confieren su notable dureza y fragilidad, características que facilitan su procesamiento. Con una densidad de 19250 kg/m^3 , el tungsteno es uno de los metales más pesados, comparable con el oro [44]. Las características de este nuevo hilo son las siguientes:

MONTAJE SENSOR DE HILO VIBRANTE

Tabla 9. Propiedades del hilo de tungsteno [44]

Radio (R)	150 μm
Longitud (L)	0,05 m
Densidad (ρ_s)	19300 kg/m^3
Módulo de Young (E)	550 N/mm^2
Coefficiente de expansión térmica (σ)	$4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Las agarraderas y las placas de anclaje son de aleación Monel k500, con una buena resistencia a materiales corrosivos. El tubo cerámico es de Safal M, cuyo coeficiente de expansión es parecido al del tungsteno. Esta similitud en los coeficientes de expansión es muy importante, ya que evita que el hilo se suelte o varíe su tensión debido a diferencias en la dilatación térmica entre los materiales del tubo y el hilo.

El sensor se ensambla en posición vertical, insertando el alambre de tungsteno por el interior del tubo de cerámica. El extremo superior del hilo se alinea con el pasador guía y se sujeta con la abrazadera de metal y la placa de anclaje como se visualiza en la ilustración 41. En el extremo inferior del hilo se acopla la otra agarradera de manera similar a la superior y se cuelga un peso con la masa necesaria para conseguir la tensión suficiente para tensar el hilo como se observa en la ilustración 42.



1	Tubo de cerámica
2	Cabezal de anclaje
3	Placa de anclaje

Ilustración 42. Partes del sensor de hilo vibrante



Ilustración 43. Ensamblaje del sensor de hilo vibrante

MONTAJE SENSOR DE HILO VIBRANTE

Para el cálculo de la masa necesaria para tensar el hilo se utiliza la siguiente ecuación:

$$m = \frac{\% \cdot \sigma_e \cdot S}{g \cdot 1000} \quad (48)$$

donde % es el rango del límite elástico, σ_e es el límite elástico y S es la sección del hilo.

La tensión debe estar entre el rango del 25-60% del límite elástico para conservar la consistencia de las propiedades físicas del alambre. Es necesario mantener dicha tensión entre 12 y 24 horas.



Ilustración 44. Peso colgante para el tensionado del hilo

Una de las agarraderas no fijaba bien con el tubo cerámico, debido a que existía un ligero juego entre ambas piezas. Para solucionar este problema se añadieron dos alambres fijadores para evitar el giro y una camisa de teflón para eliminar el juego existente.

MONTAJE ELÉCTRICO

Se conecta el sensor a los conectores eléctricos de alta presión y se sitúa entre las caras del imán (ilustración 43) perpendicularmente al campo magnético, de manera que se induzca un voltaje en el hilo.

El objetivo es encontrar la frecuencia de resonancia del nuevo hilo. Matemáticamente se ha obtenido una frecuencia de resonancia a partir del límite elástico del tungsteno, la longitud y densidad del hilo y la masa calculada previamente para tensionar el hilo. Se ha utilizado la siguiente ecuación para obtener la frecuencia:

MONTAJE SENSOR DE HILO VIBRANTE

$$f_r = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{mg}{\rho_s S}} \quad (49)$$

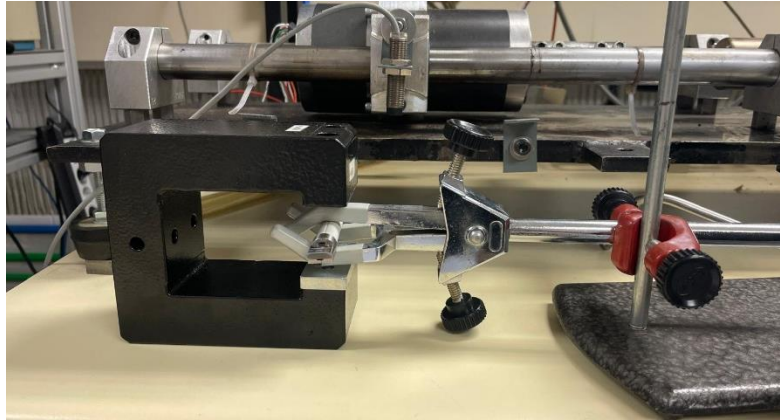


Ilustración 45. Sensor de hilo vibrante sometido a un campo magnético

En primer lugar se busca con el amplificador Lock-in la frecuencia de resonancia del hilo aplicando voltaje variando la frecuencia alrededor de la frecuencia matemática -Ec. (49)- y midiendo la tensión inducida en el sensor. Esta frecuencia de resonancia se dará marginalmente próxima a cuando la componente real del voltaje sea máxima y la componente imaginaria sea cero. Para este nuevo sensor la frecuencia obtenida fue de 1220 Hz para una tensión de 14mV. Si la amplitud del Lock-in se aumentara, el voltaje inducido también sería mayor pero la frecuencia de resonancia se mantendría, ya que está depende del material del hilo, su longitud y su tensión.



Ilustración 46. Conexión eléctrica del sensor de hilo vibrante

Una vez obtenida la frecuencia de resonancia experimental se realiza un barrido de subida de las frecuencias con el programa *Quick Scan*. Este programa realiza un escaneo rápido en el rango de frecuencias introducido y muestra la parte real e imaginaria de la tensión inducida. Para comenzar el barrido se introducen los datos de la frecuencia centrada, es decir, aquella que se ha obtenido en el amplificador Lock-in; el número de puntos a barrer; el paso del punto, que es la distancia en Hz entre cada punto; y el tiempo de espera entre puntos: cuanto mayor tiempo de espera mayor precisión. El resultado obtenido se puede visualizar en la ilustración 45.

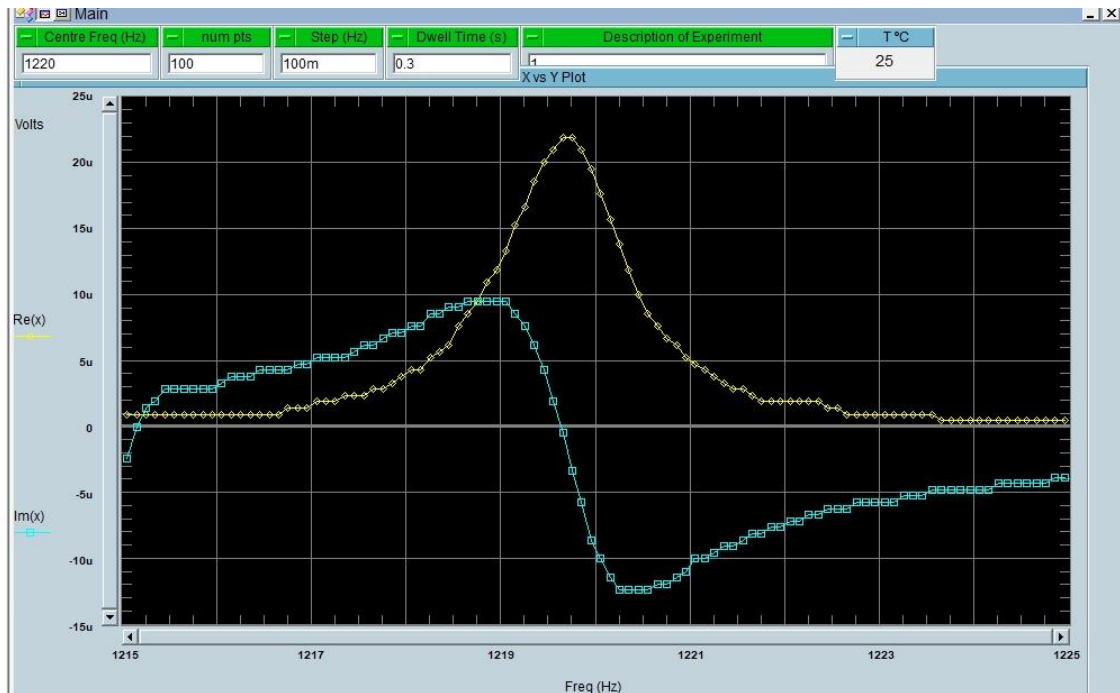


Ilustración 47. Señal de frecuencia del sensor de hilo vibrante obtenida en aire

Pueden aparecer otros máximos secundarios cerca de la frecuencia de resonancia debido a defectos de mecanizado: hilo no perfectamente redondo y alineado, o una alineación del sensor no perpendicular al campo magnético. Si estos máximos están muy cercanos al máximo principal, aproximadamente dentro de un rango de 100 Hz por encima y debajo, es necesario sustituir el hilo debido a que al cambiar el fluido de medida y por lo tanto su viscosidad, estos máximos se desplazan pudiendo solaparse con la frecuencia de resonancia dando lugar a resultados imprecisos.

Para detectar la presencia de estos máximos secundarios, se debe aumentar el ancho de barrido (Ilustración 46) para descartar la presencia de otros picos, y se debe rotar el sensor sobre su eje para alinear el campo magnético con la dirección de oscilación transversal, y asegurar que se encuentren en planos perpendiculares.

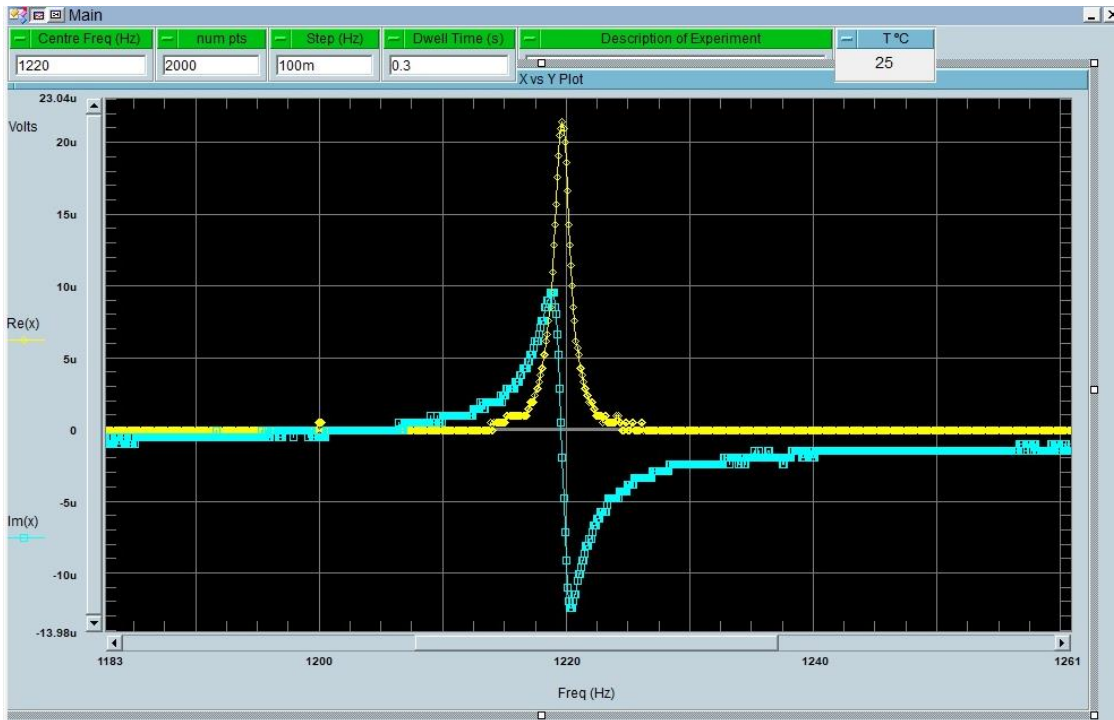
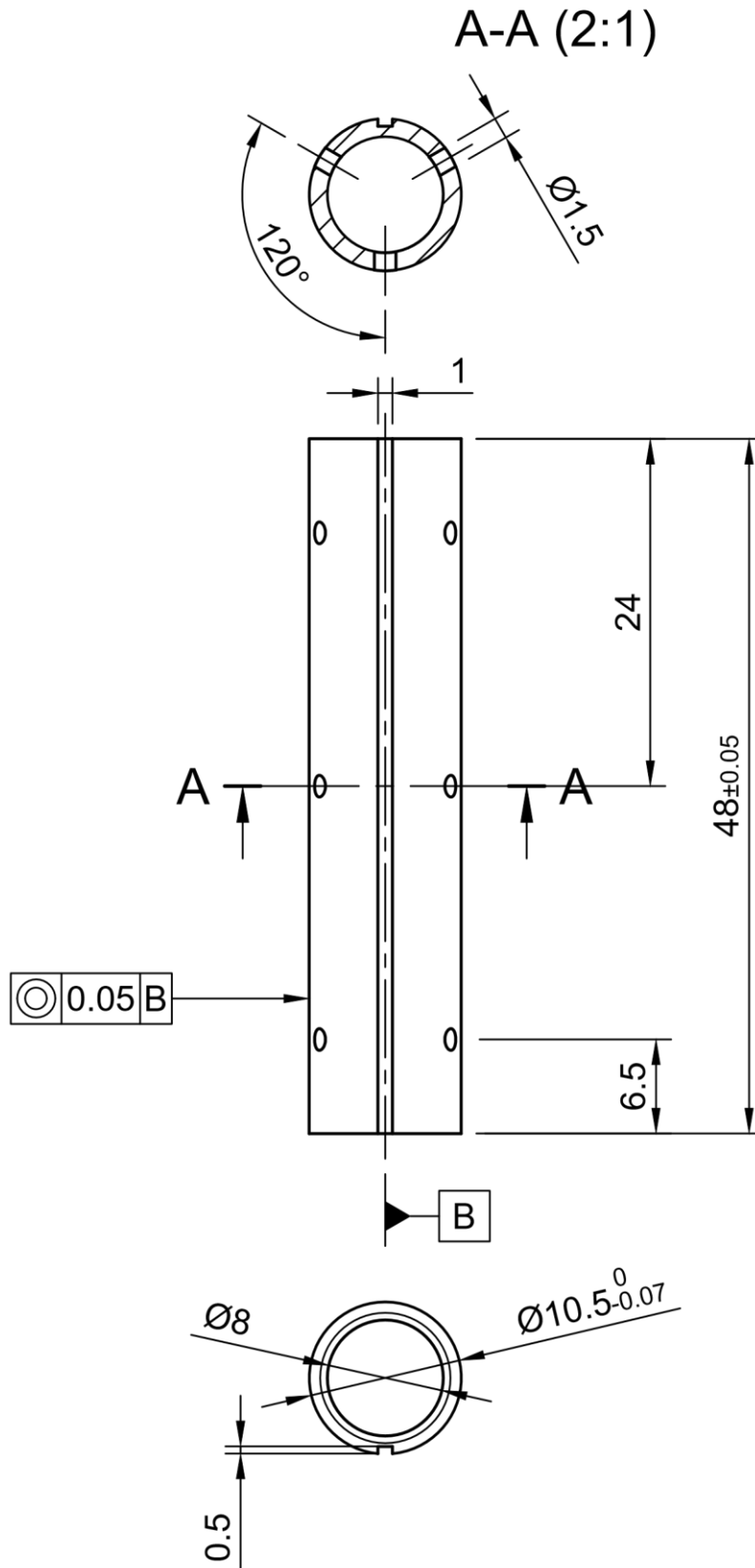


Ilustración 48. Ampliación del rango de señal de frecuencia del hilo vibrante para detectar la presencia de otros modos secundarios.

5.3. PLANOS DEL SENSOR DE HILO VIBRANTE

El Dr. Alejandro Moreau Ortega, cotutor de este proyecto, diseñó para el grupo de investigación TermoCal al que pertenece el tubo de cerámica que forma parte del sensor de hilo vibrante. En el diseño original, los agujeros laterales del tubo se proyectaban con un ángulo de 45°. Para las nuevas celdas, debido a la dificultad de dicha mecanización siendo un material cerámico, los agujeros se realizaron perpendiculares al material. Este proyecto actualiza entonces el diseño original, y presenta en este apartado los nuevos planos.



RAZÓN SOCIAL TermoCal	DIBUJADO Teresa Nieto 22/06/2024	COMPROBADO	A4
	PLANO Sensor Hilo Vibrante 300um	MATERIAL Shapal-M	
	DESIGNACIÓN Tubo cerámica longitudes: milímetros ángulos: grados Radios de redondeo 0.5 mm	CALIDAD SUPERFICIAL 6.3 	
		ESCALA 2:1	Nº PLANO 2/4

6. DISEÑO DE LA NUEVA CELDA DE PRESIÓN

6.1. INTRODUCCIÓN

Una nueva celda de presión ha sido diseñada para optimizar su tamaño, minimizando el volumen de fluido necesario para medir su viscosidad. Debido al elevado precio de ciertos fluidos utilizados en estas mediciones, el impacto de este nuevo diseño es muy positivo. Además, se ha rediseñado todo el circuito de presión para también reducir su huella espacial y volumen interno. El diseño se ha hecho aumentando el actual límite de presión de la celda, 140 MPa, hasta los 200 MPa que el sensor puede soportar, sin limitar los rangos de temperatura, viscosidad o incertidumbres alcanzables por el viscosímetro al completo.

En el diseño actual de la vasija existe una cantidad considerable de espacio sobrante en los extremos. Este espacio excesivo no solo representa un desperdicio de fluido, sino que también provoca el movimiento del sensor de hilo vibrante dentro de ella

En el nuevo diseño de la celda de presión se han planteado alternativas que fueran compatibles con el resto de los elementos que componen el viscosímetro de hilo vibrante, además de con el nuevo diseño y montaje del circuito de presión. La compatibilidad con el resto del sistema es crucial para garantizar que el nuevo sensor pueda ser implementado sin necesidad de modificar significativamente el equipo existente.

6.2. DISEÑO Y MODELADO

La primera idea y la más simple de llevar a cabo fue reducir el tamaño de la vasija de presión al mínimo posible de acuerdo con la longitud real del sensor, como se observa en la ilustración 47, conservando el resto de los componentes. Esto permitía reducir el movimiento del sensor dentro de la vasija y la cantidad de fluido necesaria para llevar a cabo las medidas. Sin embargo, la falta de espacio para colocar el imán encargado de generar el campo magnético, debido al acortamiento de la longitud del tubo central, obligó a desechar esta idea inicial.

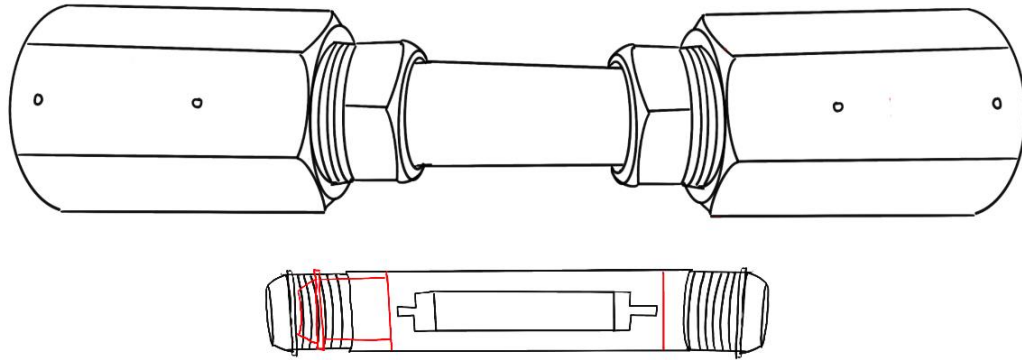


Ilustración 49. Primera opción de diseño de la nueva celda de presión. Líneas en rojo marcan los nuevos límites del diseño propuesto.

El diseño final consiste en una vasija con una geometría diferente a la original, minimizando el volumen y permitiendo la colocación del imán. Para ello, un extremo elimina un racor de unión celda-tubo de presión, siendo mecanizado este extremo de manera que permita la conexión directa del tubo HiP 60-9H4-316SS, con un diámetro exterior de 6 mm (equivalente a 1/4" de diámetro nominal), del circuito de líquido, reduciendo así una importante cantidad de espacio.

La actual celda tiene dos conexiones independientes: un extremo es eléctrica y el otro a su vez conecta con dos tubos de fluido. La reducción de tamaño del circuito de presión requirió una nueva celda en la que la conexión eléctrica se realizara únicamente de un lado y la de fluido por ambos, eliminando así un tubo extra en el circuito de presión. El extremo con racor de unión celda-tubo de presión tiene un diámetro de 9,525 mm (equivalente a 3/8" de diámetro nominal) de entrada a la vasija para facilitar la doble conexión eléctrica, mientras que el extremo sin racor mantendría el mismo diámetro de entrada que la celda original (1/4" de diámetro nominal).

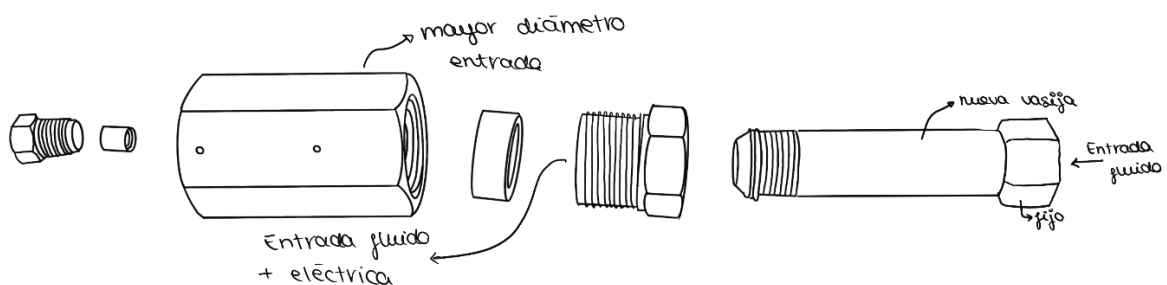
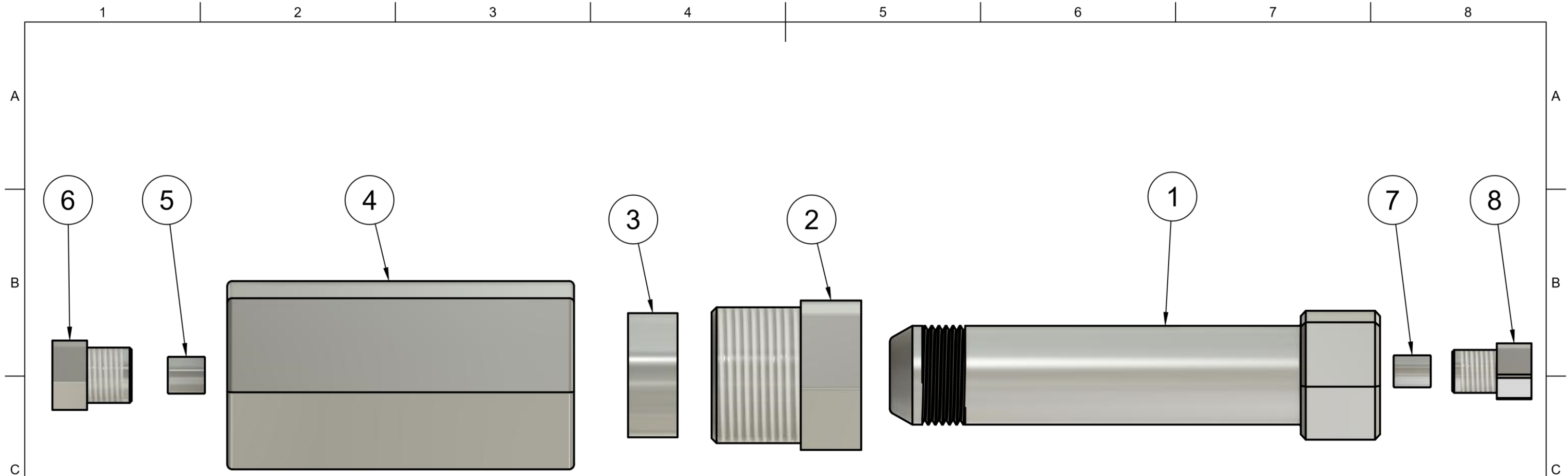



Ilustración 50. Boceto inicial de la nueva celda de presión



Lista de piezas		
elemento	ctd	número de pieza
1	1	Vasija Presión
2	1	Tuerca 60-2HM16
3	1	Collar 60-2H16
4	1	Union 30-21HF16HF6
5	1	Collar 60-2H6
6	1	Tuerca 60-2HM6
7	1	Collar 60-2H4
8	1	Tuerca 60-2HM4

RAZÓN SOCIAL EII	DIBUJADO Teresa Nieto 21/06/2024	COMPROBADO	A3
	PLANO CELDA ALTA PRESIÓN	MATERIAL	
	DESIGNACIÓN Celda alta presion Explosionado	CALIDAD SUPERFICIAL	
		ESCALA 1:1	Nº PLANO 1/9

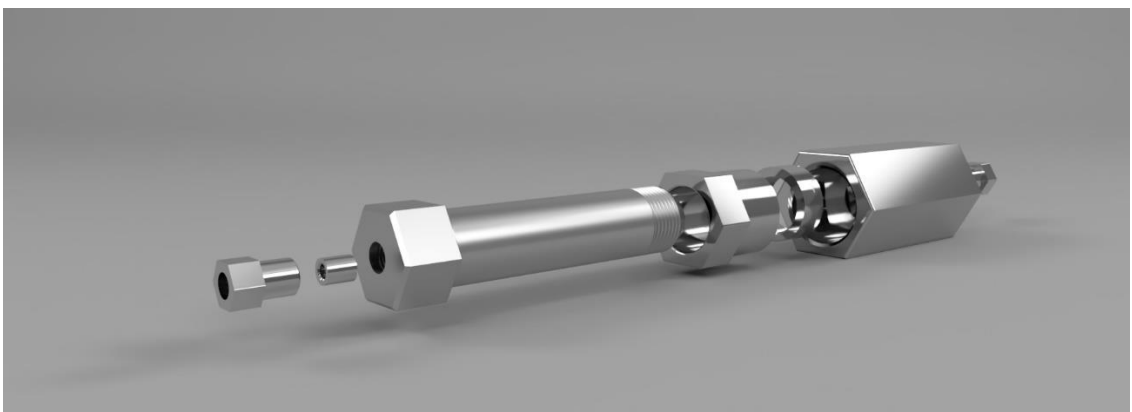
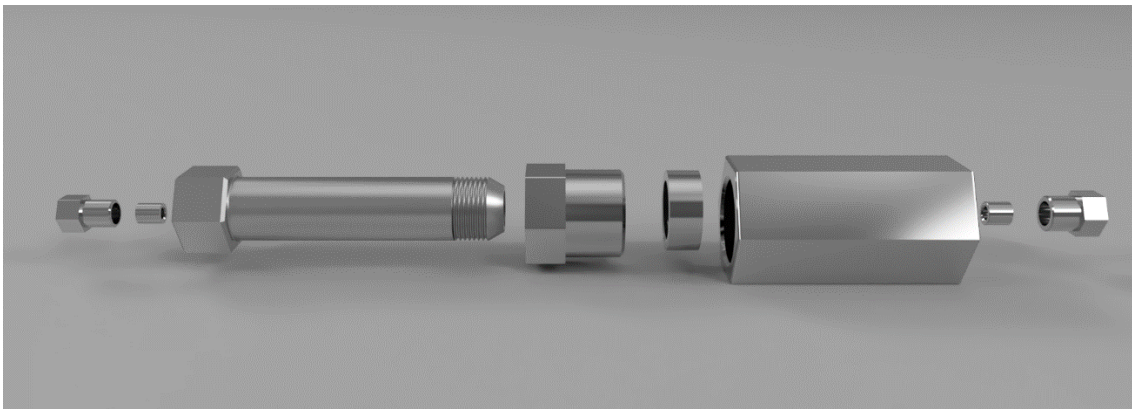
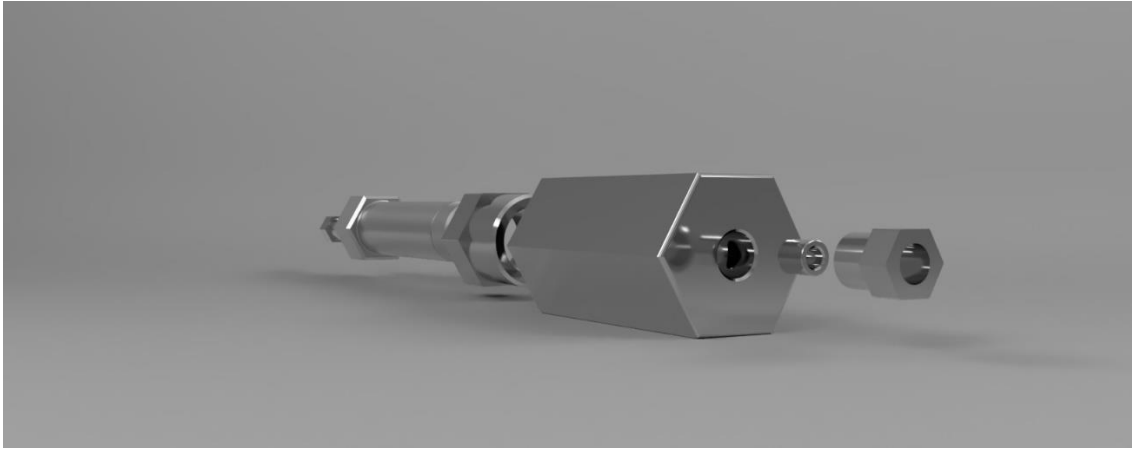


Ilustración 51. Vista explosionada de la celda de alta presión

6.2.1. VASIJAS DE PRESIÓN EN DETALLE

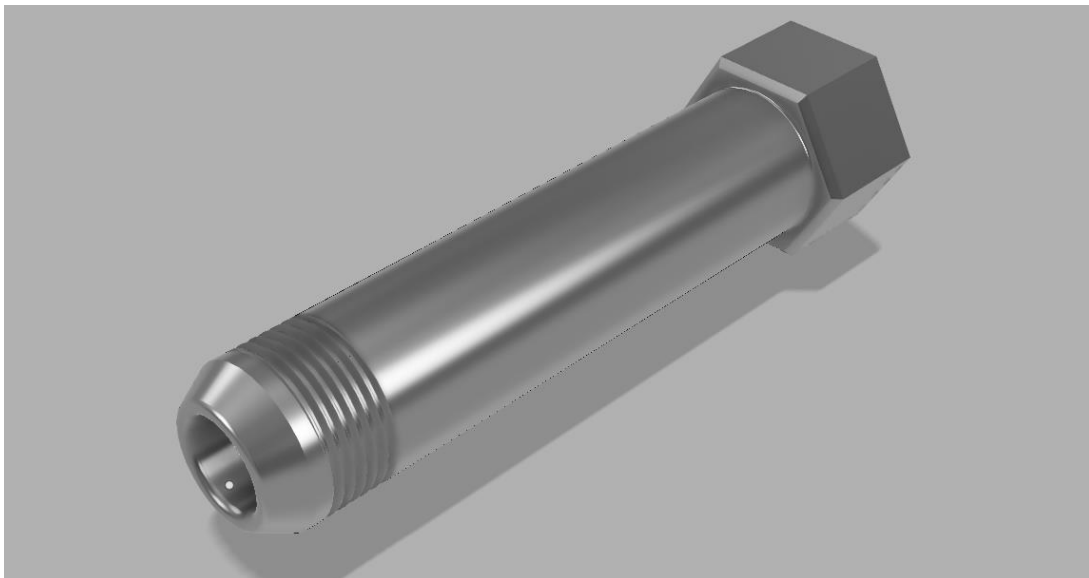
El nuevo diseño reduce el tamaño de la celda de alta presión, y por lo tanto en fluido necesario para realizar las medidas de la viscosidad. También reduce la longitud total de la celda un 25%, pasando de 228,6 mm de la original a 172,7 mm del nuevo diseño. Además, se buscó la simplicidad de diseño debido a la posterior necesidad de mecanizar la pieza mediante una máquina de Control Numérico por Computadora (CNC), limitando así sus costes.

ESTUDIO DEL MATERIAL

El material de esta nueva vasija es el acero inoxidable AISI 302, escogido debido a su elevada resistencia máxima a tracción. Es necesario que esta pieza aguante presiones hasta los 200 MPa, lo que hace a este material idóneo para dicha función.

Tabla 10. Propiedades del Acero inoxidable 302 AISI [52]

Densidad (ρ_s)	8000 kg/m ³
Módulo de Young (E)	204,773 kN/mm ²
Límite de elasticidad (σ_e)	386,105 MPa
Resistencia máxima a la tracción (R_m)	715,672 MPa



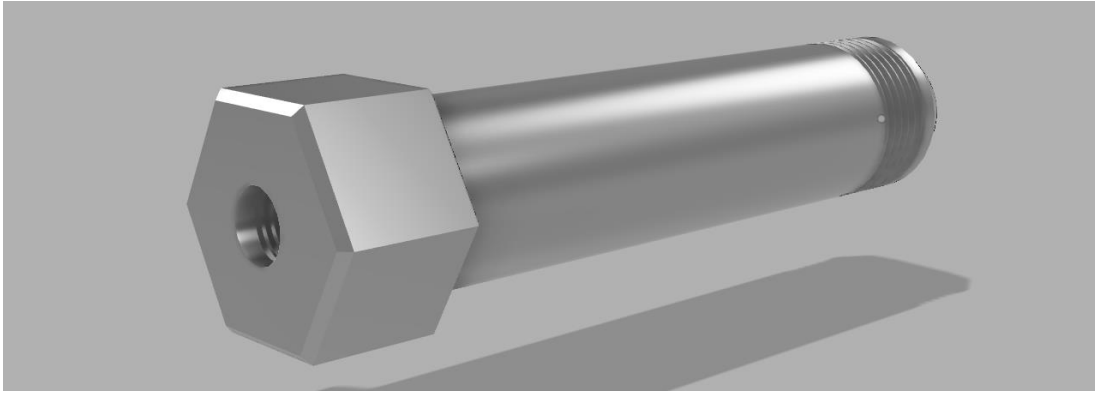


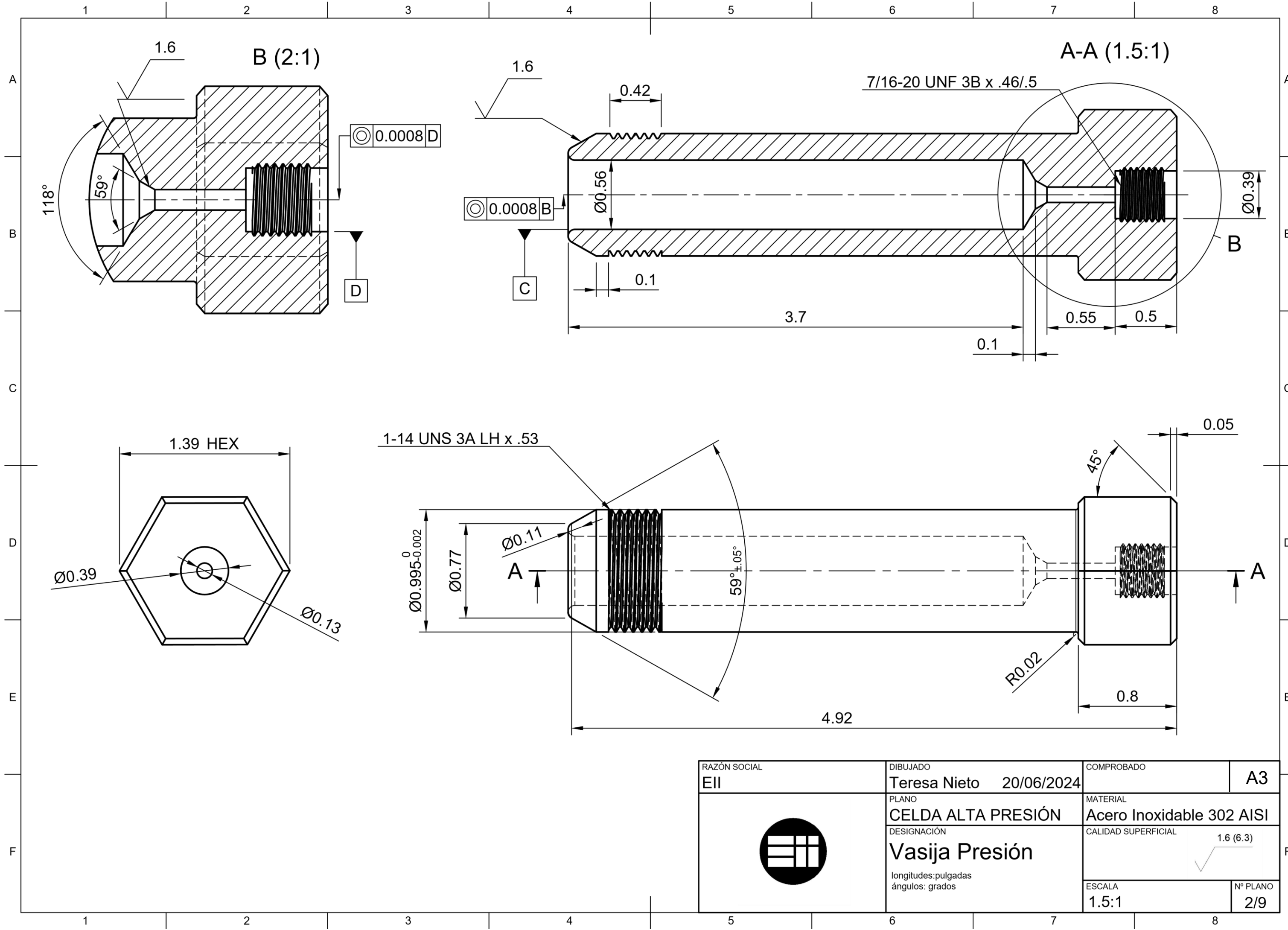
Ilustración 52. Diseño nueva vasija de presión


Se ha escogido este material, a diferencia del acero inoxidable AISI 316, debido a que tanto su límite de elasticidad como resistencia máxima a la tracción son mayores. Debido a la reducción de espesor necesaria en ciertos puntos de la celda, es necesario un material con propiedades mecánicas más elevadas. El acero inoxidable 316, al contener molibdeno en su composición, tiene mejor resistencia frente a la corrosión que el acero escogido [52], relevante en ambientes marinos o que contengan grandes cantidades de sal. Sin embargo, el principio de medida de este viscosímetro de hilo vibrante no permite trabajar con iones conductores salvo cambios importantes en su diseño y límites en la conductividad del fluido. Por lo tanto la desventaja del 302 frente al 316 en resistencia a la corrosión no es necesaria tenerla en cuenta para esta aplicación [52].

Los precios de este material son bastante similares a los del acero inoxidable ANSI 304, la forma más común de acero inoxidable utilizada, por lo que se hará una aproximación a estos costes.

Month	Hot Rolled Coil 304	Hot Rolled Coil 316	Hot Rolled Plate 304	Hot Rolled Plate 316	Cold Rolled Coil 304	Cold Rolled Coil 316	Cold Rolled Coil 430	Bright Drawn Bar 304	Bright Drawn Bar 316
Mar-2023	2.635	4.437	3.352	5.354	2.939	4.741	2.162	4.401	6.901
Apr-2023	2.488	4.084	3.197	4.894	2.707	4.304	2.039	4.100	6.400
May-2023	2.356	3.855	3.100	4.599	2.556	4.054	1.944	4.000	6.001
Jun-2023	2.120	3.545	2.791	4.285	2.291	3.715	1.750	3.900	5.900
Jul-2023	2.081	3.481	2.700	4.199	2.236	3.636	1.607	3.600	5.600
Aug-2023	2.173	3.604	2.701	4.253	2.328	3.759	1.608	3.599	5.598
Sep-2023	2.251	3.749	2.849	4.497	2.406	3.904	1.608	3.602	5.500
Oct-2023	2.400	3.899	2.809	4.557	2.552	4.051	1.617	3.401	5.302
Nov-2023	2.342	3.791	2.651	4.102	2.494	3.944	1.615	3.300	5.150
Dec-2023	2.298	3.765	2.593	4.038	2.461	3.918	1.611	3.199	5.000
Jan-2024	2.292	3.741	2.550	4.000	2.444	3.894	1.613	3.049	4.700

Ilustración 53. Historial de precios europeos del acero inoxidable en \$/kg [53].



RAZÓN SOCIAL EII	DIBUJADO Teresa Nieto 20/06/2024	COMPROBADO	A3
	PLANO CELDA ALTA PRESIÓN	MATERIAL Acero Inoxidable 302 AISI	
	DESIGNACIÓN Vasija Presión longitudes: pulgadas ángulos: grados	CALIDAD SUPERFICIAL 1.6 (6.3)	
	ESCALA 1.5:1	Nº PLANO 2/9	

6.2.2. TUERCA 30-2HM16

Este elemento forma parte del catálogo “Valves, fittings & tubing pressure vessels & reactors” de la marca HiP [54]. Su límite de presión se encuentra en los 206 MPa (equivalente a 30.000 psi). En el montaje existente de la celda de alta presión, se colocan dos tuercas, una en cada extremo de la vasija de presión, para unir con racores. Al diseñar una nueva vasija con un extremo fijo, sólo será necesario adquirir una de estas piezas.

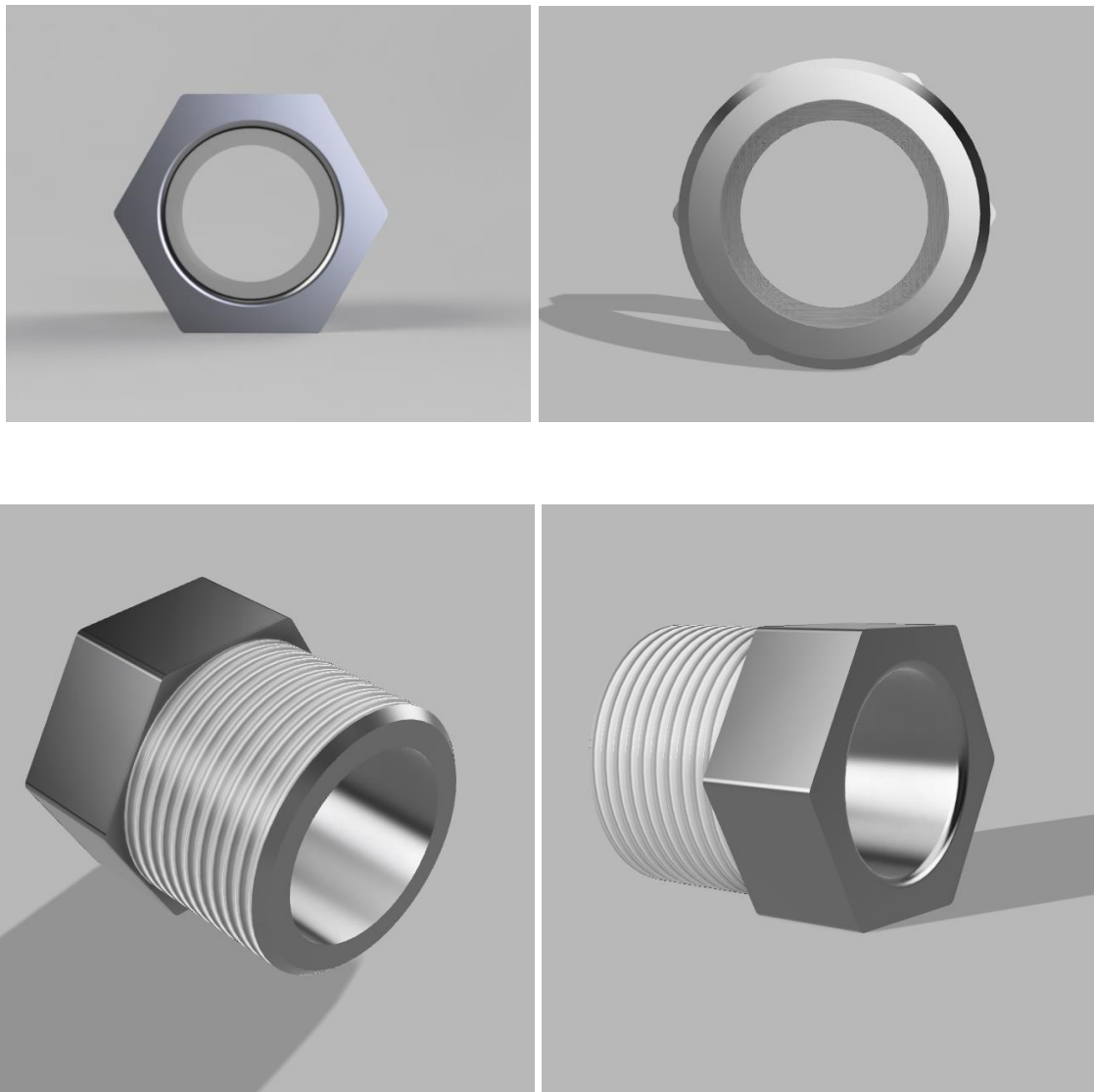
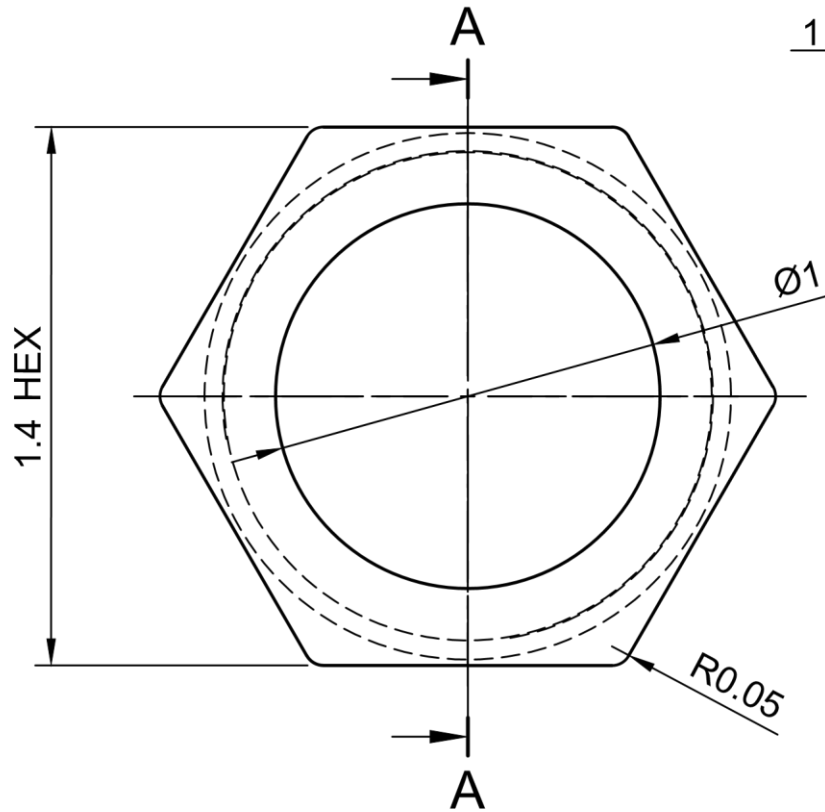
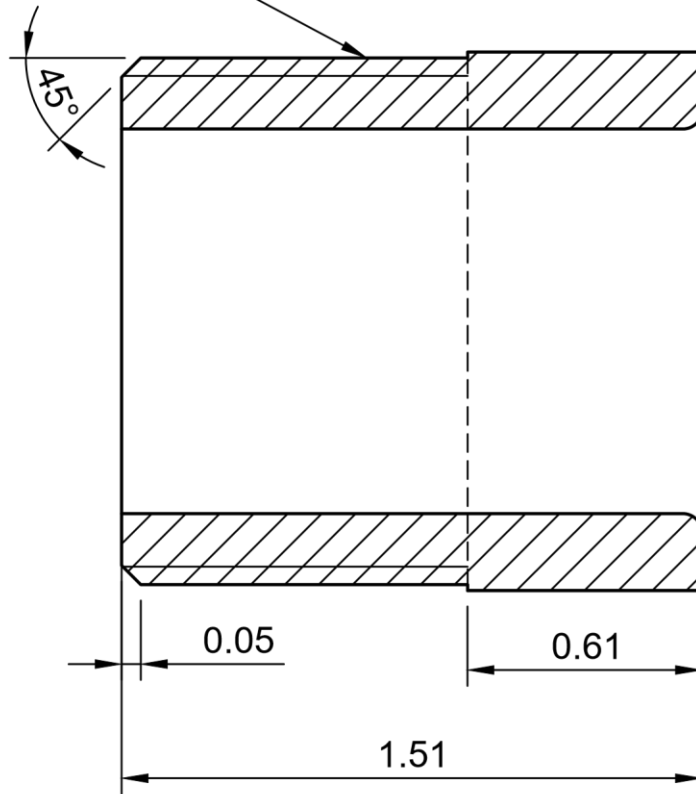



Ilustración 54. Tuerca 30-2HM16



1 3/8-12 UNF 3A



A-A (2:1)

RAZÓN SOCIAL EII	DIBUJADO Teresa Nieto 20/06/2024	COMPROBADO	A4
	PLANO CELDA ALTA PRESIÓN	MATERIAL Acero Inoxidable 316	
	DESIGNACIÓN Tuerca 30-2HM6 longitudes:pulgadas Al tratarse de un elemento comercial las dimensiones son aproximadas	CALIDAD SUPERFICIAL	ESCALA 2:1

6.2.3. COLLAR 60-2H16

Este elemento forma parte del catálogo “Valves, fittings & tubing pressure vessels & reactors” de la marca HiP [54]. Su límite de presión se encuentra en los 206 MPa (equivalente a 30.000 psi). En el montaje existente de la celda de alta presión, se colocan dos collares, uno en cada extremo de la vasija de presión. Al diseñar una nueva vasija con un extremo fijo, sólo será necesario adquirir una de estas piezas.

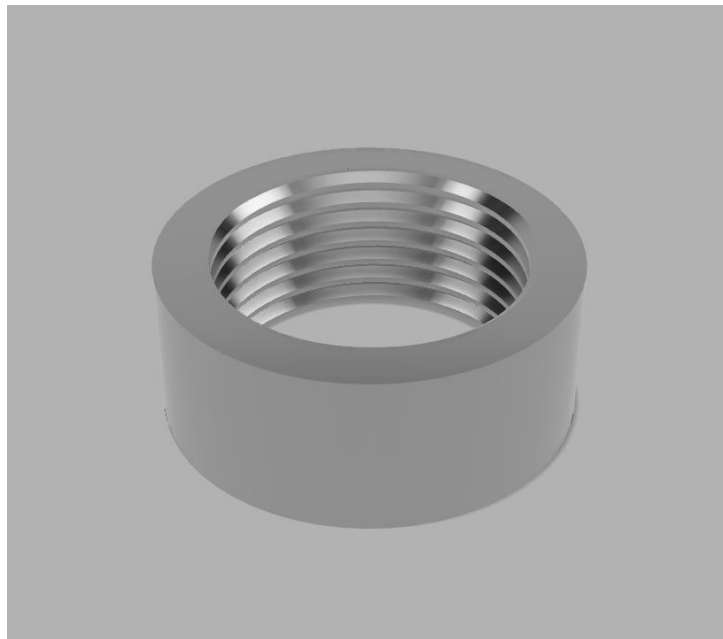
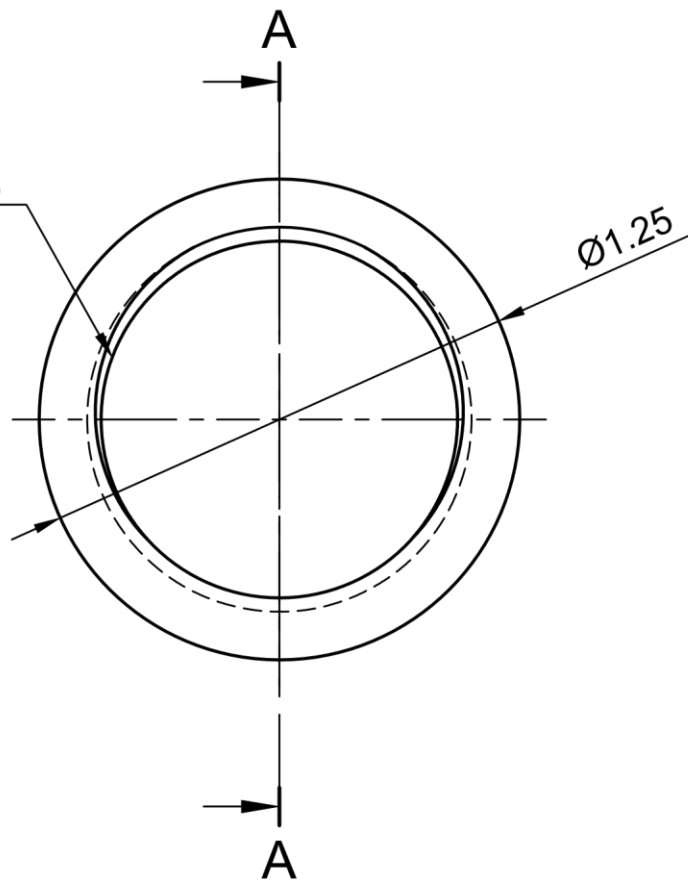
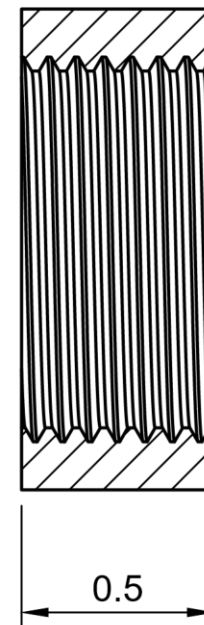


Ilustración 55. Collar 60-2H16

1-14 UNS 3B LH x .6/.6



A-A (2:1)



RAZÓN SOCIAL EII	DIBUJADO Teresa Nieto 20/06/2024	COMPROBADO	A4
	PLANO CELDA ALTA PRESIÓN	MATERIAL Acero Inoxidable 316	
	DESIGNACIÓN Collar 30-2H16 longitudes:pulgadas Al tratarse de un elemento comercial las dimensiones son aproximadas	CALIDAD SUPERFICIAL	
		ESCALA 2:1	Nº PLANO 4/9

6.2.4. UNIÓN 30-21HF6HF16 (Racor)

Este elemento se ha modificado respecto al original, para permitir realizar la conexión eléctrica por un único extremo de la celda. Para ello, se ha modificado el tamaño de la rosca más pequeña, cambiándola de una LF4 por una LF6, y por lo tanto aumentando su diámetro para que los cables de la conexión eléctrica tengan espacio suficiente. El elemento comercial necesario será HiP 30-21HF16HF6 [54].

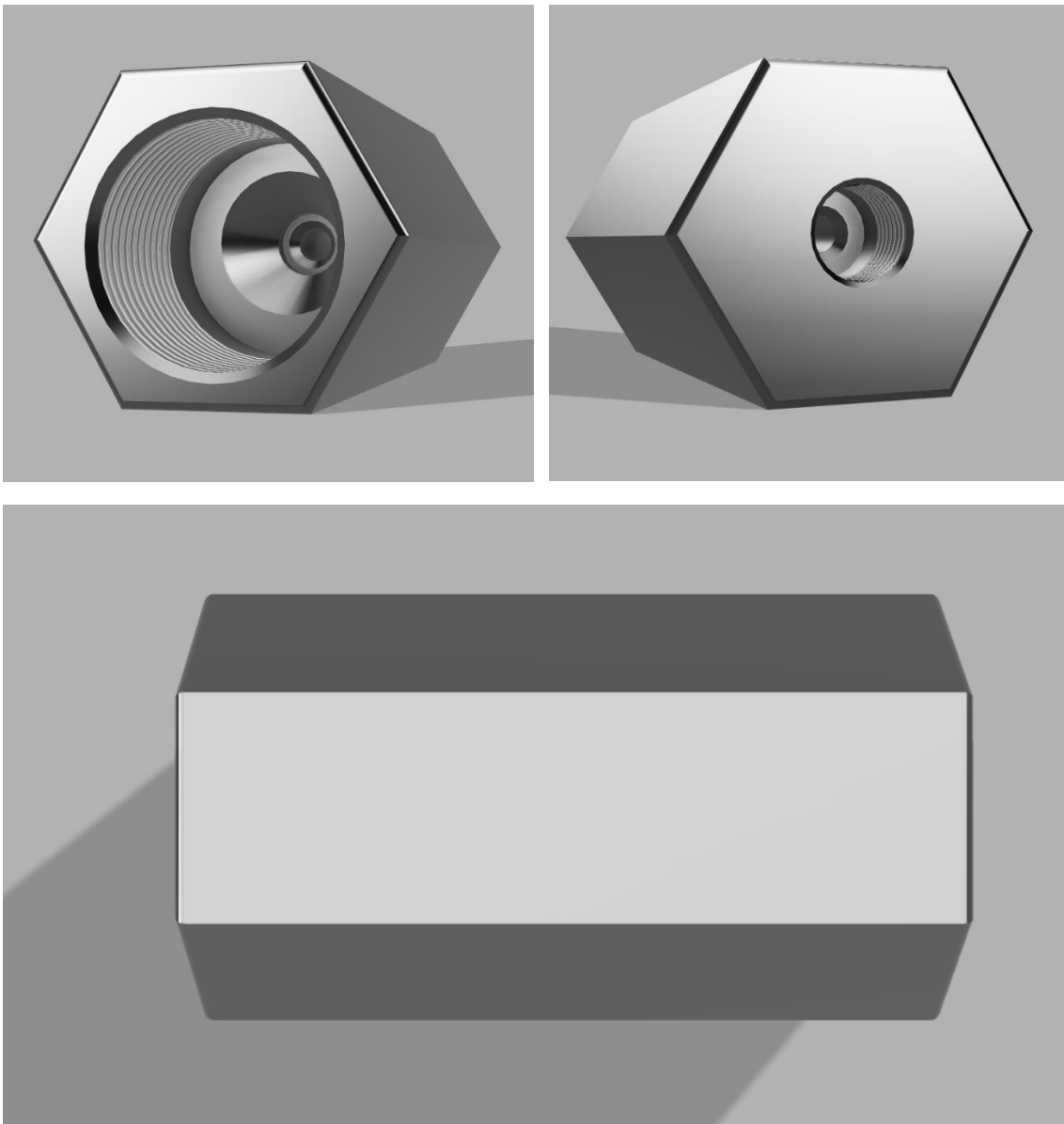
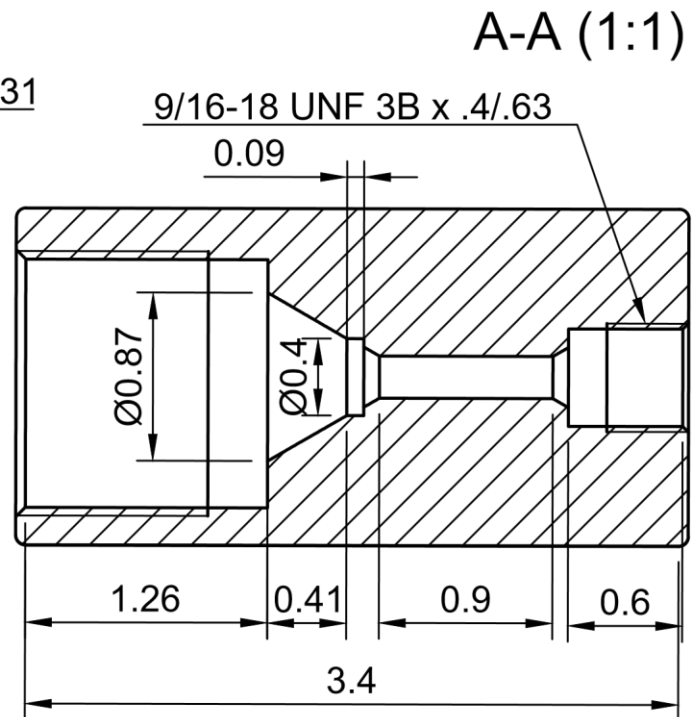
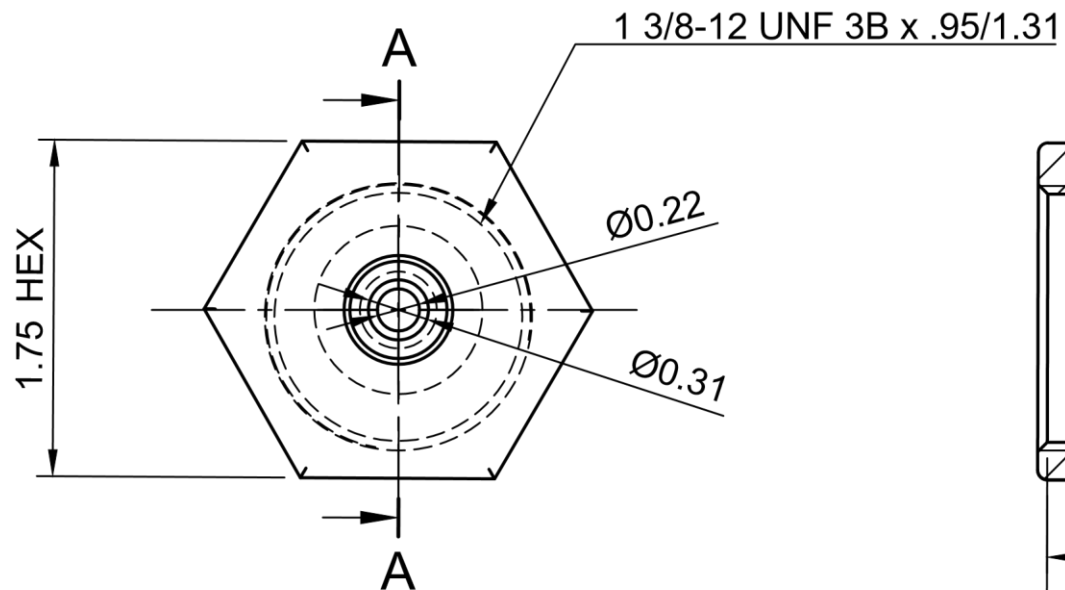



Ilustración 56. Unión 30-21HF6HF16



RAZÓN SOCIAL EII	DIBUJADO Teresa Nieto 20/06/2024	COMPROBADO	A4
	PLANO CELDA ALTA PRESIÓN	MATERIAL Acero Inoxidable 316	
	DESIGNACIÓN Union 30-21HF6HF16 longitudes: pulgadas ángulos: grados Al tratarse de un elemento comercial las dimensiones son aproximadas	CALIDAD SUPERFICIAL	
	ESCALA 1:1	Nº PLANO 5/9	

6.2.5. COLLAR 60-2H6/ TUERCA 60-2HM6/ COLLAR 60-2H4/ TUERCA 60-2HM4

Se colocará el collar HiP 60-2H6 y la tuerca HiP 60-2HM6 en el extremo de la unión 30-21HF6HF16 y el collar HiP 60-2H4 y tuerca HiP 60-2HM4 en el extremo fijo. Permiten las conexiones con los tubos el circuito de presión. Estos elementos forman parte del catálogo “Valves, fittings & tubing pressure vessels & reactors” de la marca HiP [54].

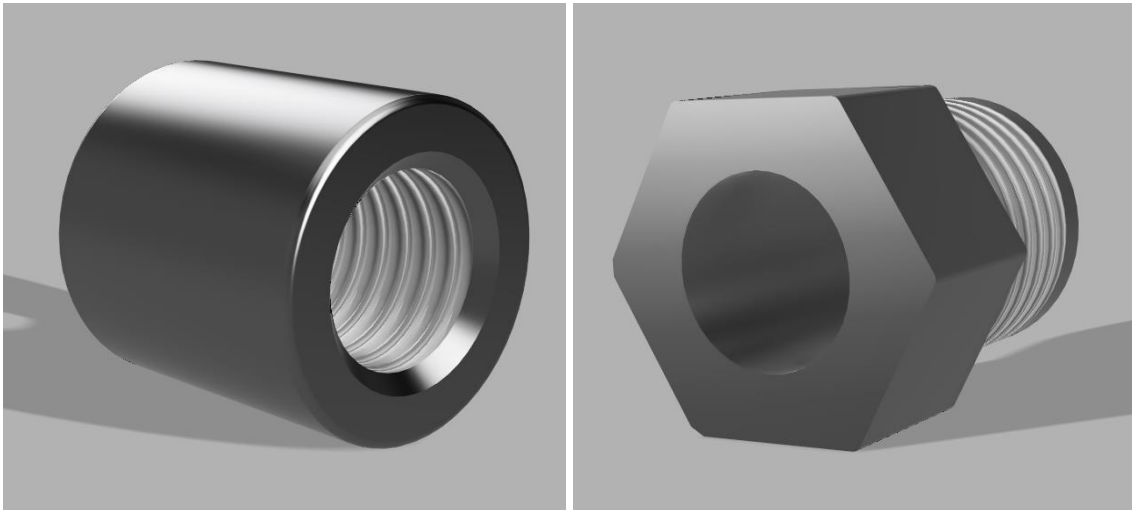


Ilustración 57. Collar 60-2H6 y tuerca 60-2HM6

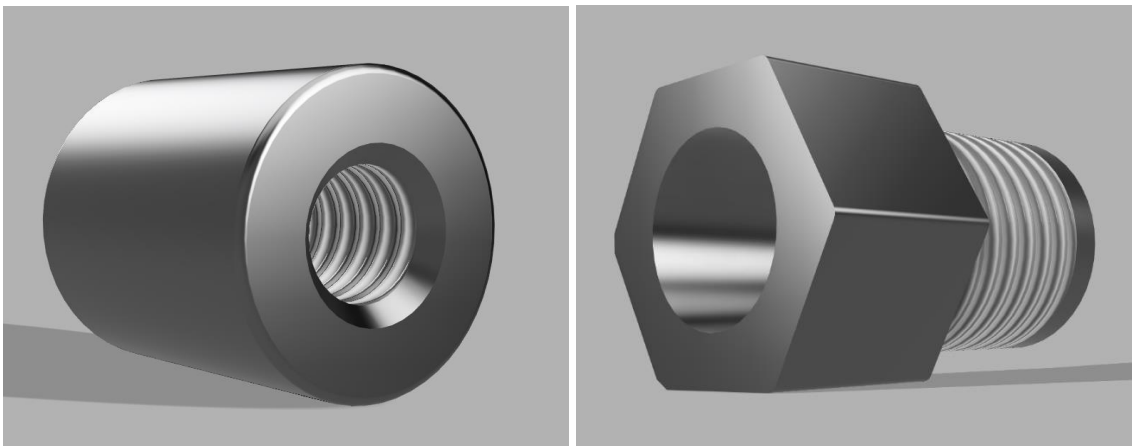
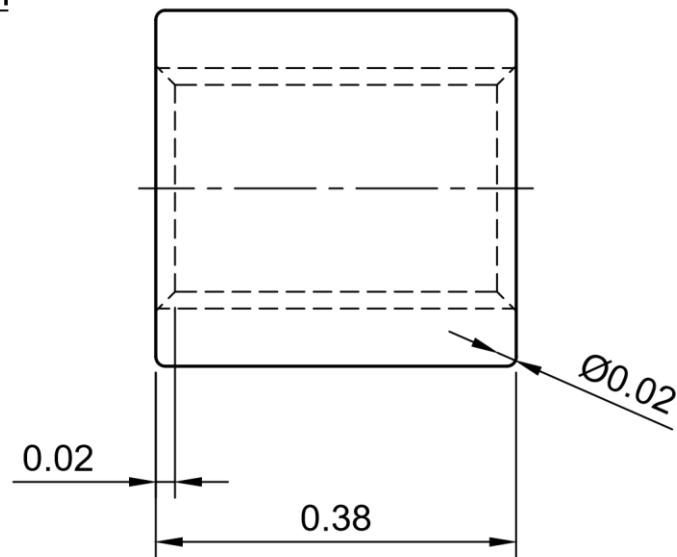
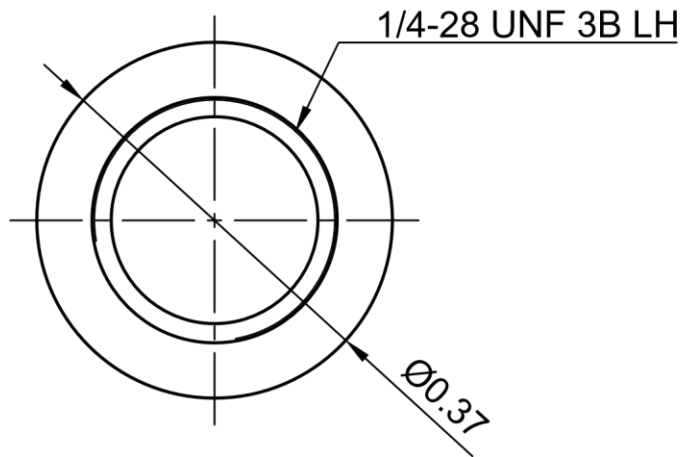

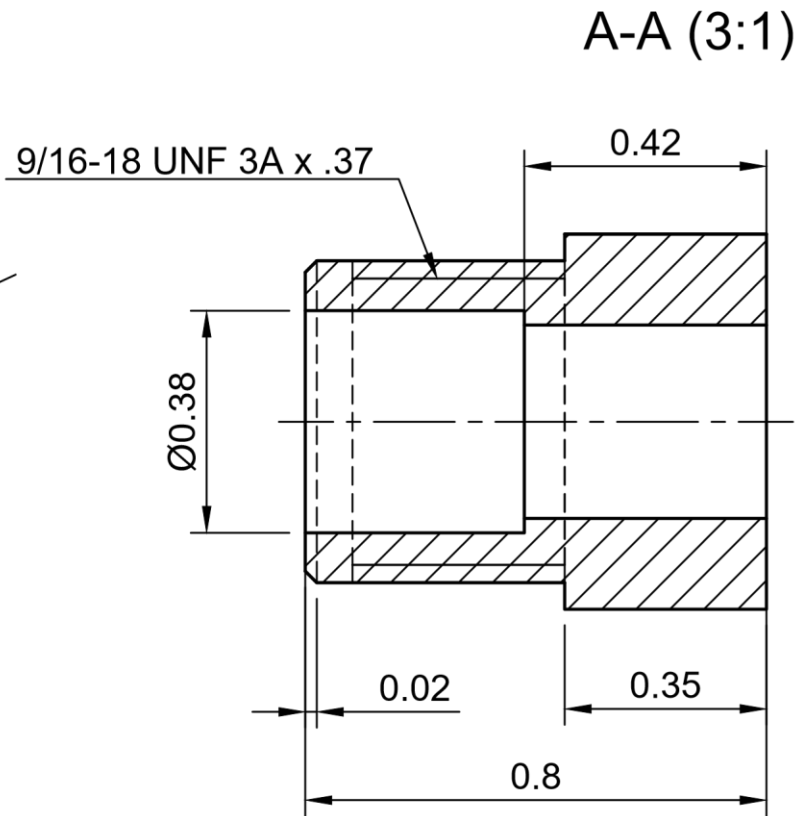
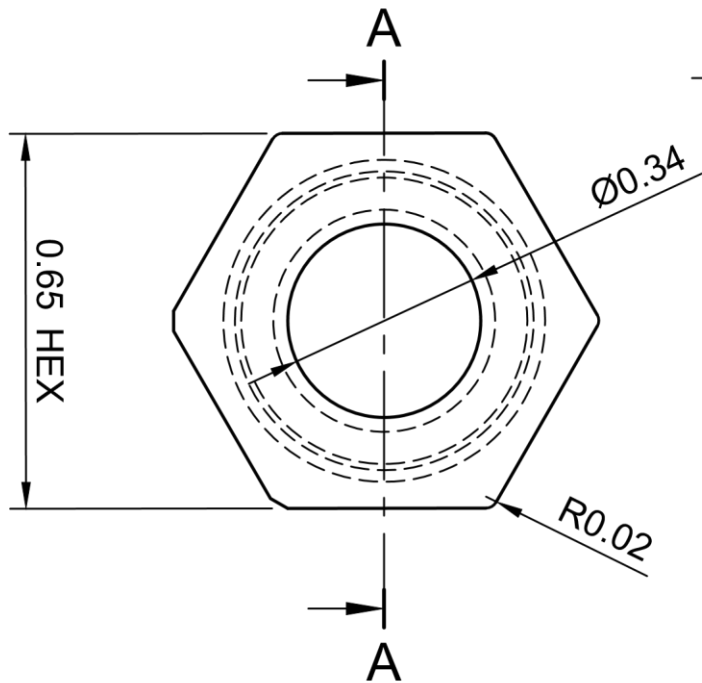


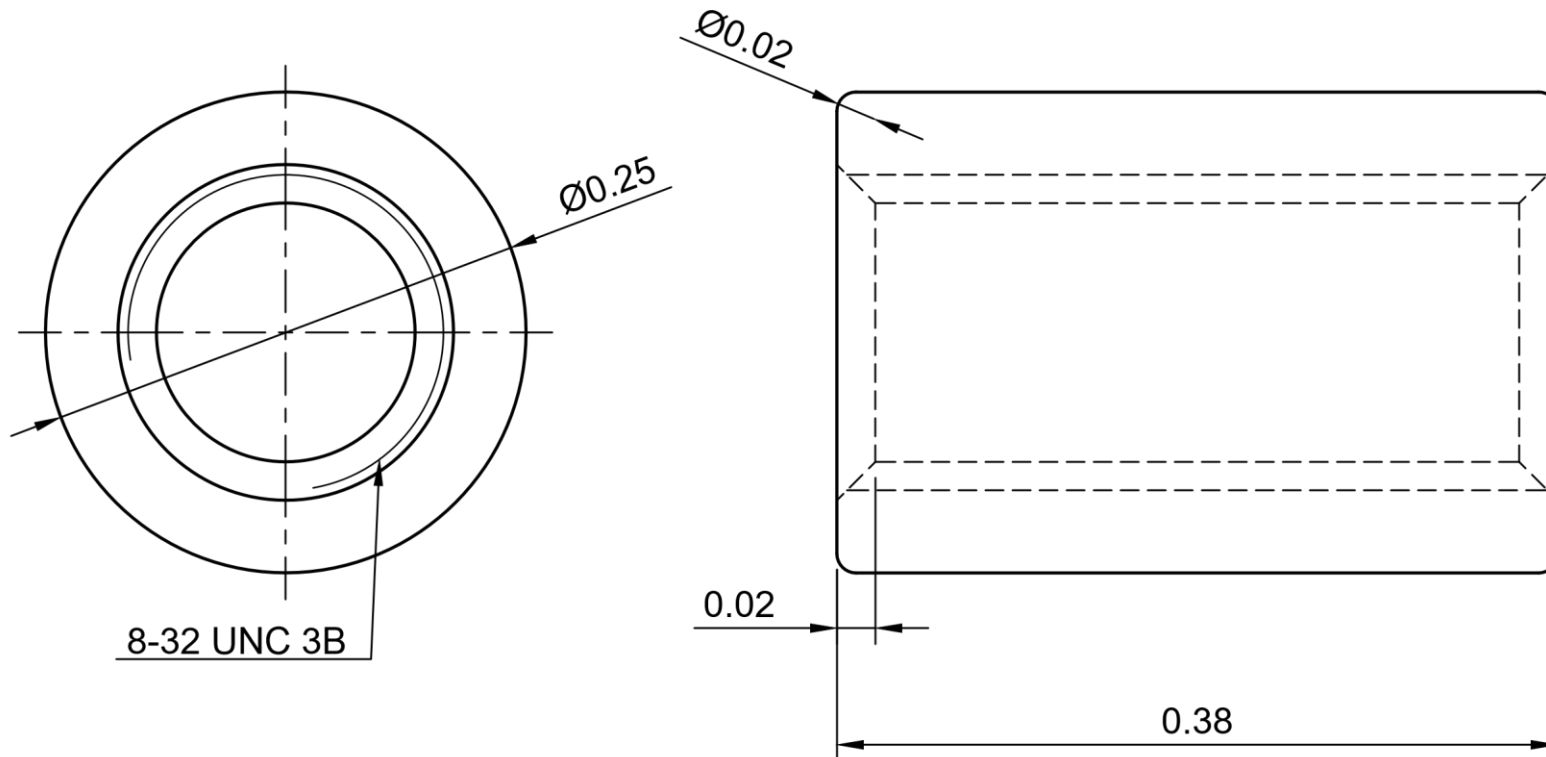
Ilustración 58. Collar 60-2H4 y tuerca 60-2HM4



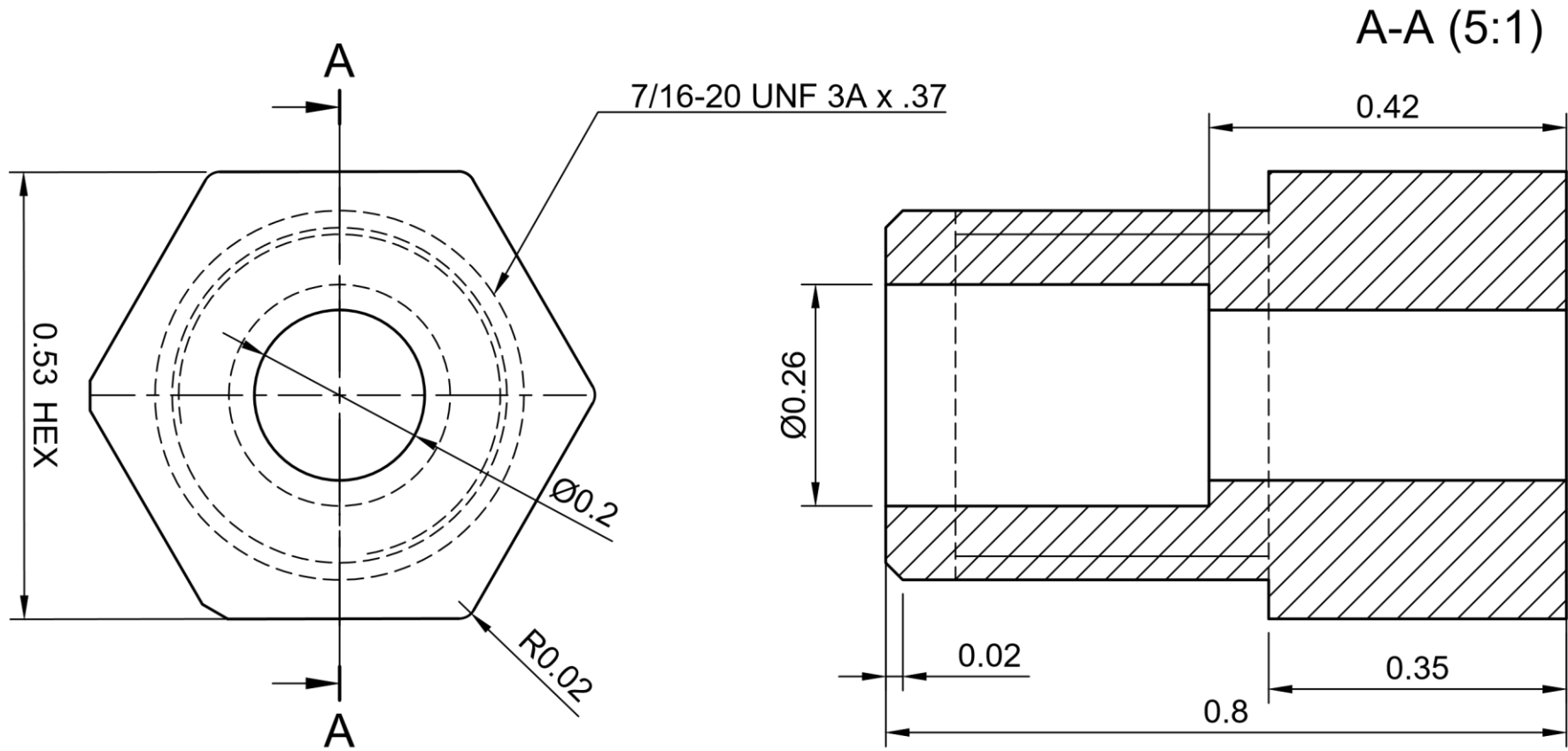
RAZÓN SOCIAL EII	DIBUJADO Teresa Nieto 20/06/2024	COMPROBADO	A4
	PLANO CELDA ALTA PRESIÓN	MATERIALES Acero Inoxidable 316	
	DESIGNACIÓN Collar 60-2H6 longitudes:pulgadas Al tratarse de un elemento comercial las dimensiones son aproximadas	CALIDAD SUPERFICIAL ESCALA 5:1	N° PLANO 6/9




RAZÓN SOCIAL EII	DIBUJADO Teresa Nieto 20/06/2024	COMPROBADO	A4
	PLANO CELDA ALTA PRESIÓN	MATERIAL Acero Inoxidable 316	
	DESIGNACIÓN Tuerca 60-2HM6 longitudes:pulgadas Al tratarse de un elemento comercial las dimensiones son aproximadas	CALIDAD SUPERFICIAL	
		ESCALA 3:1	Nº PLANO 7/9



RAZÓN SOCIAL EII	DIBUJADO Teresa Nieto 21/06/2024	COMPROBADO	A4
	PLANO CELDA ALTA PRESIÓN	MATERIAL Acero Inoxidable 316	
	DESIGNACIÓN Collar 60-2H4 longitudes:pulgadas Al tratarse de un elemento comercial las dimensiones son aproximadas	CALIDAD SUPERFICIAL	
		ESCALA 10:1	Nº PLANO 8/9



RAZÓN SOCIAL EII	DIBUJADO Teresa Nieto 21/06/2024	COMPROBADO	A4
	PLANO CELDA ALTA PRESIÓN	MATERIAL Acero Inoxidable 316	
	DESIGNACIÓN Tuerca 60-2HM4 longitudes:pulgadas Al tratarse de un elemento comercial las dimensiones son aproximadas	CALIDAD DUPERFICIAL	
		ESCALA 5:1	N° PLANO 9/9

6.2.6. CELDA DE ALTA PRESIÓN MONTADA

A continuación se muestra la nueva celda de presión montada:

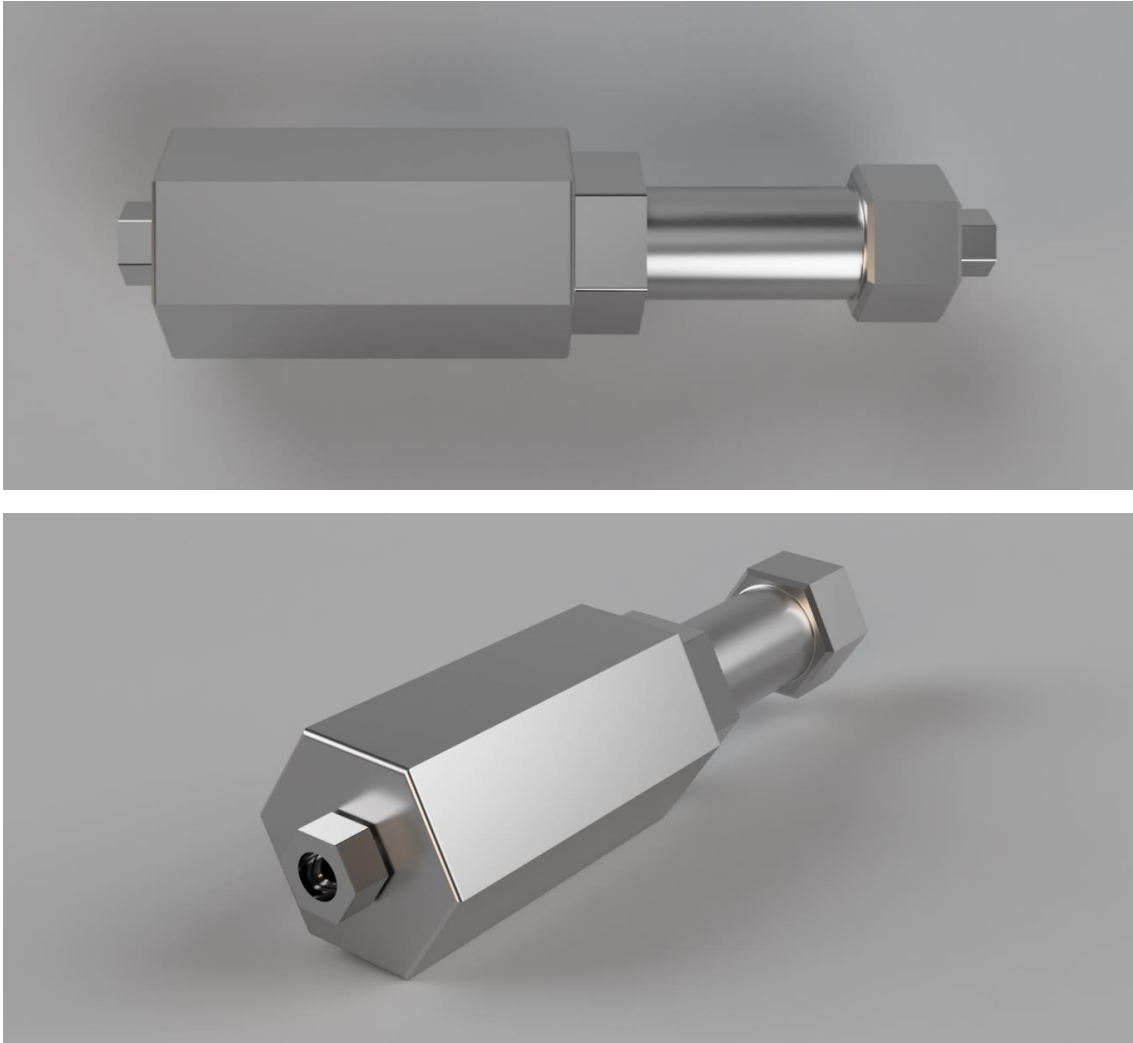
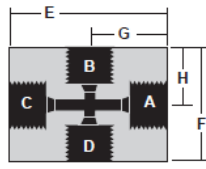


Ilustración 59. Nueva celda de presión

6.3. NUEVO CIRCUITO DE PRESIÓN

El diseño de la celda de presión reduce su volumen interno, y permite conexión eléctrica en un lado y la de fluido por ambos, eliminando así un tubo extra en el circuito de presión. Por lo tanto, un nuevo circuito de presión, optimizado, ha sido diseñado. El nuevo circuito de presión está compuesto por la nueva celda de presión conectada por el extremo sin racor a una tubería de acero inoxidable HiP 60-9H4-316SS, y por el otro con racor a un conector de cuatro vías marca Hip 60-24HF6 (ver ilustración 58), conectado a su vez a una tubería HiP 60-9H6-316SS. Ambas tuberías se unen por su extremo opuesto a dos

válvulas de dos vías marca HiP 30-11HF4 e HiP 30-11HF6, respectivamente para el llenado y vaciado de los fluidos en la celda de presión. Los dos conectores eléctricos de alta presión marca Sitec, modelo 770.8350-10, están inmersos dentro del baño termostático, conectados a los dos huecos disponibles del conector de cuatro vías.



High Pressure Crosses

Catalog No.	Pressure Rating psi	Connections	A-B-C-D	E	F	G	H	Thickness
60-24HF2	60,000	1/4" O.D. TUBE	HF2	1 1/2"	1 1/2"	3/4"	3/4"	3/4"
60-24HF4	60,000	1/4" O.D. TUBE	HF4	2"	1 1/2"	1"	3/4"	1"
60-24HF6	60,000	3/8" O.D. TUBE	HF6	2 1/8"	2"	1 1/16"	1"	1"
60-24HF9	60,000	9/16" O.D. TUBE	HF9	2 1/4"	2 5/8"	1 1/8"	1 1/16"	1 1/2"
40-24HF9	40,000	9/16" O.D. TUBE	HF9	2 1/4"	2 5/8"	1 3/8"	1 1/16"	1 1/2"
30-24HF16	30,000	1" O.D. TUBE	HF16	4 1/8"	4 1/8"	2 1/16"	2 1/16"	1 3/4"

Ilustración 60. Conector de cuatro vías marca HiP utilizado en el nuevo circuito de presión [54].

En la ilustración 59 se muestra como sería el nuevo circuito de presión con la nueva celda de presión diseñada y en la ilustración 60, la diferencia entre ambos.

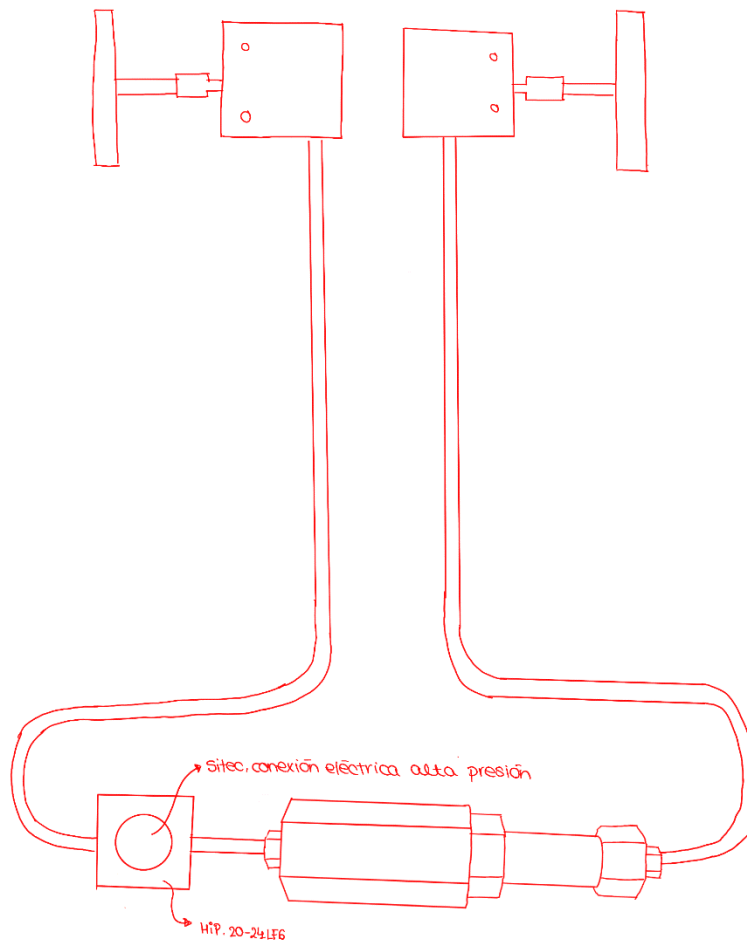


Ilustración 61. Nuevo circuito de presión diseñado

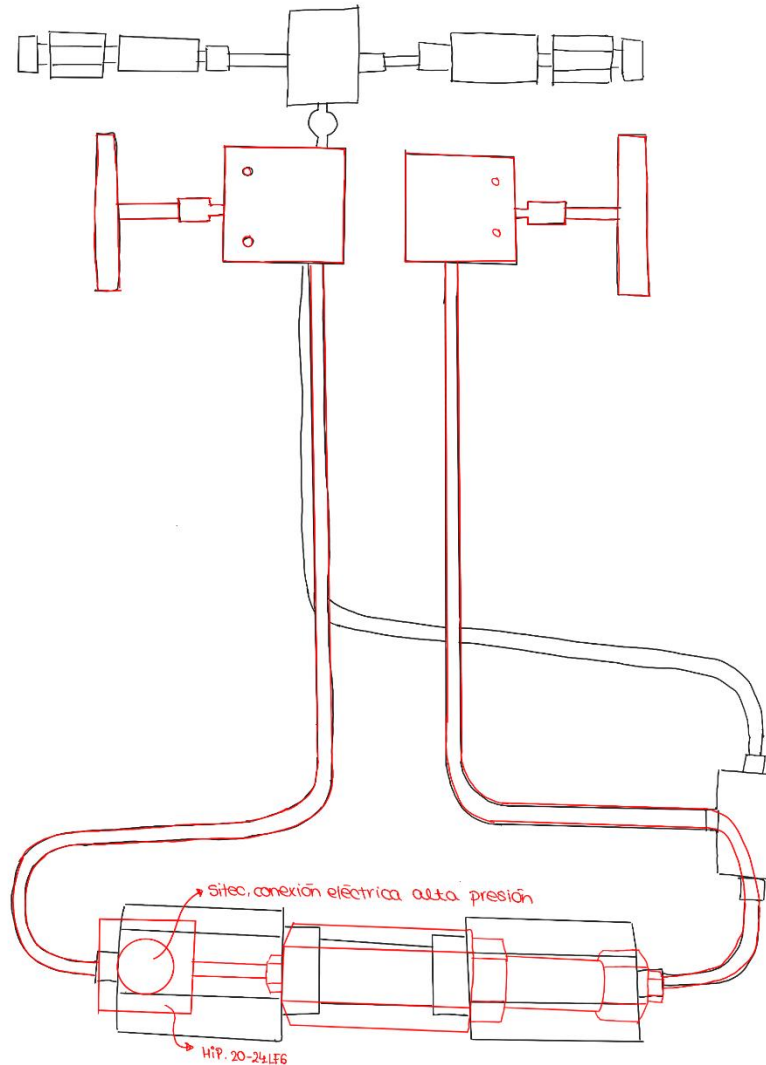


Ilustración 62. Comparación entre el circuito de presión actual (negro) y el nuevo diseñado (rojo)

6.4. SIMULACIONES : Prueba de presión

La prueba de presión se realiza por una simulación por elementos finitos con el programa Autodesk Fusion360 [55] para comprobar que la nueva vasija de presión diseñada aguanta hasta 200 MPa. El resto de los componentes, al ser comerciales, no es necesario simularlos, debido a que se adquieren aquellos capaces de alcanzar dicha presión.

El factor de seguridad representa la relación entre la tensión admitida y la tensión real. Garantiza que un componente mecánico puede soportar las cargas y tensiones a las que estará sometido en servicio [56].

Un factor de seguridad de 1 representa que la tensión está en el límite permitido. Si este es inferior a 1 puede resultar en un posible fallo y un factor de seguridad mayor que 1 representa que la cantidad de tensión está dentro del límite permitido, y por lo tanto el diseño es seguro. Para garantizar la seguridad del diseño se va a fijar un coeficiente de seguridad mínimo de 1,5.

El criterio de tensión de Von Mises [57] se utiliza para predecir el inicio de la deformación plástica en materiales dúctiles.

El desplazamiento se refiere al cambio de posición de los puntos en un cuerpo debido a la aplicación de cargas. Es una medida vectorial que indica cuánto y en qué dirección se han movido los puntos del material desde su posición original.

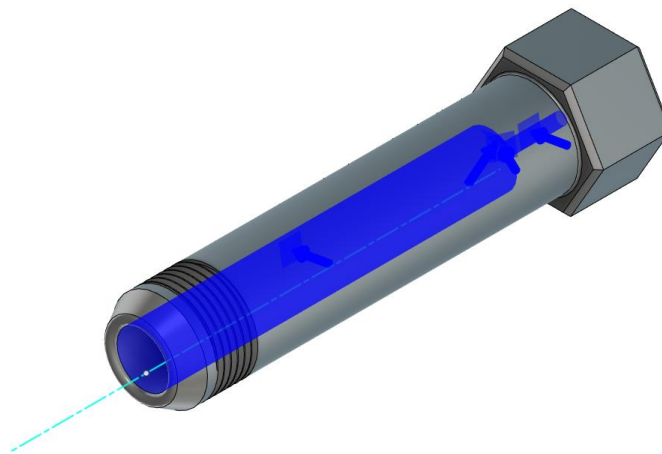


Ilustración 63. Simulación de la vasija. Secciones de material en azul son las entidades seleccionadas para la prueba.

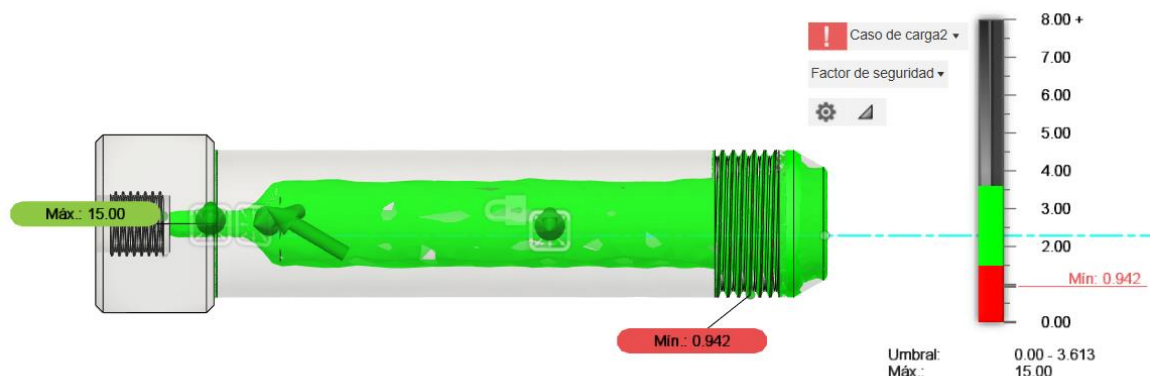


Ilustración 64. Coeficiente de seguridad para presión de 200MPa. Simulación realizada con el software Autodesk Fusion 360 [55]

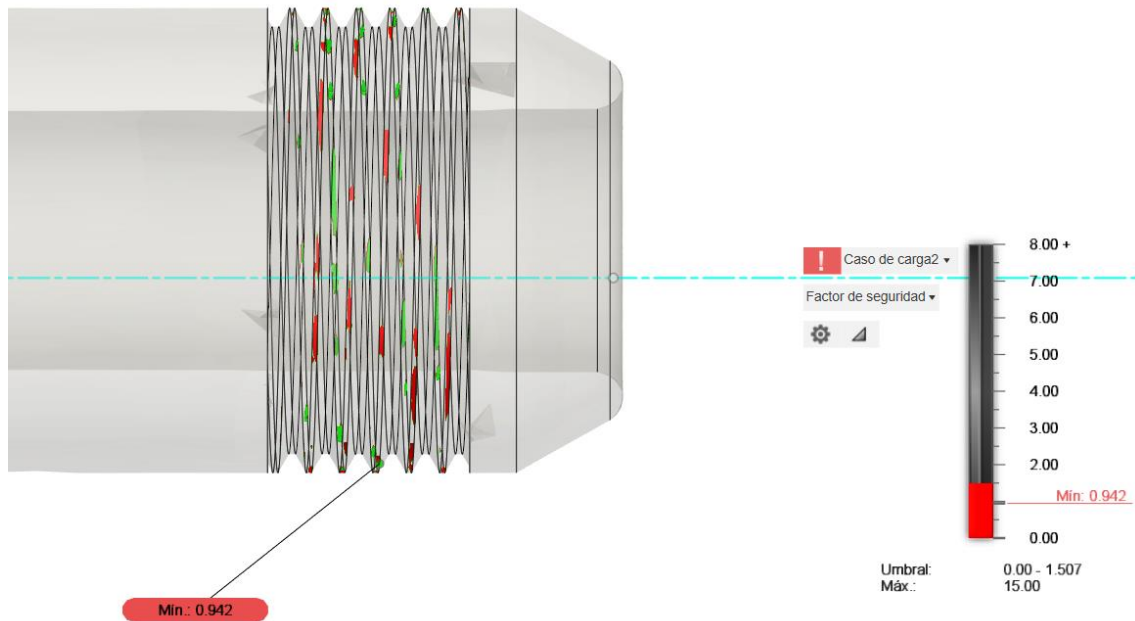


Ilustración 65. Detalle del punto atípico de la simulación de presión para 200 MPa realizada con e software Autodesk Fusion 360 [55]

En la simulación de presión realizada, se ha identificado un punto con un factor de seguridad inferior que uno en la rosca. Este resultado puede considerarse un punto atípico, aquel que se desvía del comportamiento general del resto del conjunto, debido a diversas consideraciones del diseño final. La rosca será utilizada para ensamblar otro componente (collar 30-2H16) que proporcionará rigidez adicional, eliminado por lo tanto dicho fallo que se podría generar debido al exceso de tensión, y por lo tanto se desprecia dicho punto. Para ello se ha generado otra simulación de la vasija de presión sin tener en cuenta la rosca, obteniendo un coeficiente de seguridad mínimo de la pieza de 1,61, por encima del mínimo fijado.

El resultado de la prueba a 200 MPa ha sido satisfactorio.

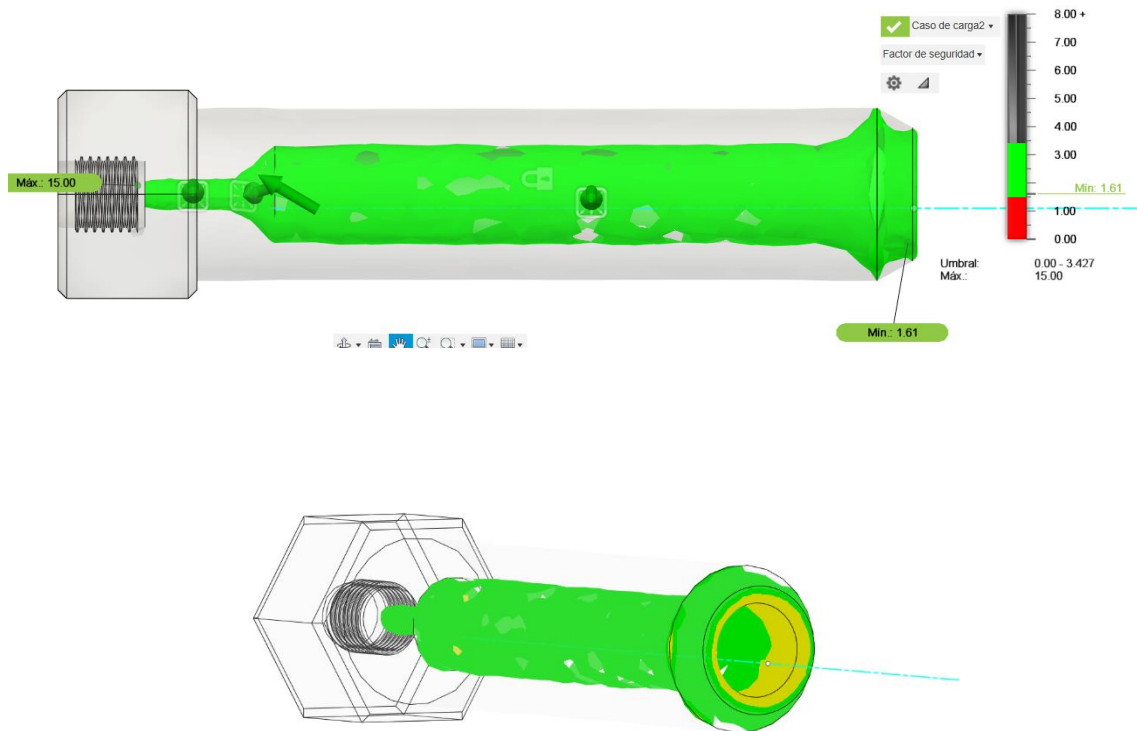


Ilustración 66. Factor de seguridad de la vasija simplificada. Vista en planta y vista ortogonal. Simulación de presión realizada a 200 MPa con el software Autodesk Fusion 360 [55]

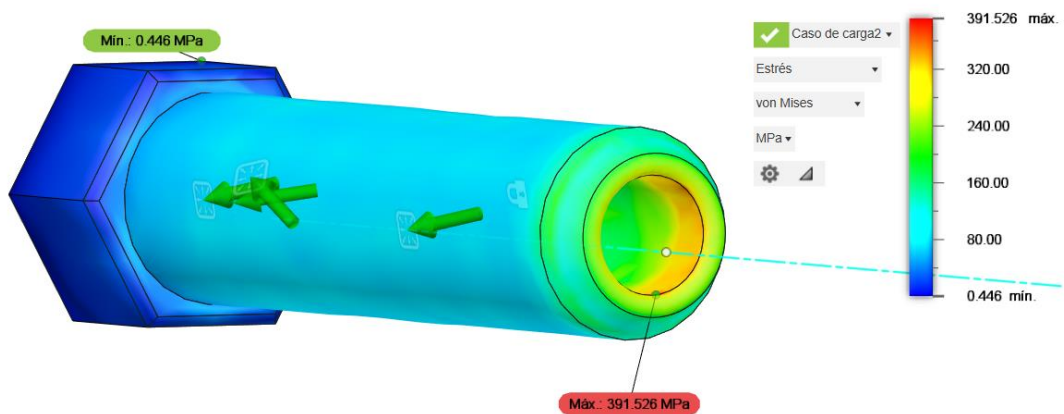


Ilustración 67. Tensión de Von Mises para la simulación de presión de 200 MPa con el software Autodesk Fusion 360 [55]

El criterio de tensiones de Von Mises (Ilustración 65), y el estudio de los desplazamientos (Ilustración 66), también han sido satisfactorios.

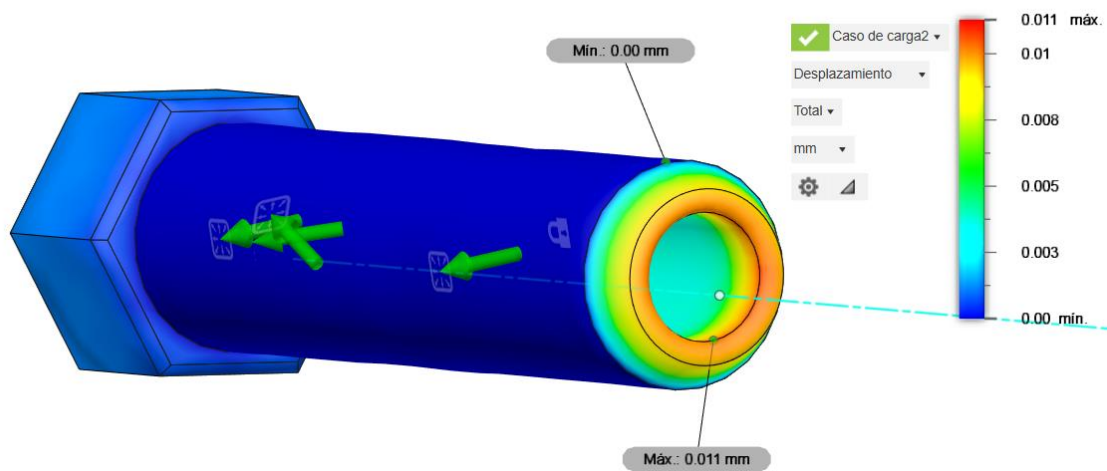


Ilustración 68. Desplazamiento de la simulación de presión a 200 MPa realizada con el software Autodesk Fusion 360 [55]

7. ESTUDIO ECONÓMICO

Uno de los objetivos de este trabajo ha sido el diseño de una nueva celda de presión que contiene el sensor de viscosidad basado en el principio del hilo vibrante. Su motivación ha sido la mejora de la actualmente existente en el laboratorio del Grupo de Investigación Reconocido TermoCal. Esta nueva celda minimiza el volumen del líquido del que se quiere medir la viscosidad y aumenta la presión de trabajo hasta los 200 MPa.

El diseño y puesta en marcha de esta celda de presión requiere de un análisis económico como parte de un proyecto de ingeniería, siendo este la premisa inicial del análisis. Este tiene como objetivo detallar y analizar los costes asociados a esta celda, asumiendo como segunda premisa que el sensor de presión y sus inversiones asociadas, incluidas las operativas, ya han sido tenidas en cuenta anteriormente. Por lo tanto, este es el análisis económico del proyecto de ingeniería asociado al diseño, puesta a punto y mantenimiento operativo de una celda de presión como parte integrante de un instrumento de medida de viscosidad en líquidos a altas presiones.

Cabe distinguir en este análisis primeramente los gastos de capital (CAPEX), inversiones realizadas en bienes de equipo y activos físicos que serán utilizados durante la vida útil del proyecto. Estos costes incluyen la adquisición de los equipos necesarios, su instalación y otros gastos necesarios para poner en funcionamiento la celda de presión.

La *tabla 11* desglosa este CAPEX.

Tabla 11. Gastos de capital (CAPEX) del diseño y puesta en marcha de la nueva celda de presión del viscosímetro.

Elemento	Descripción	Coste (€)
Celda de Presión	Material y Mecanizado CNC	2.000,00 €
Sistema auxiliar del circuito de presión	Racores, válvulas, tubos, conectores eléctricos de HP, Volumen variable de HP	5.800,00 €
Instalación y montaje	Costes asociados a la instalación	1.000,00 €
Medida de presión	Transductor y adquisición de datos	3.300,00 €
Costes de ingeniería y diseño	Estudios previos y diseño	2.000,00 €
Horas de ingeniería dedicadas al proyecto (50 horas a 50€/hora)	Mano de obra especializada	2.500,00 €
Contingencias	Reservas para imprevistos	4.000,00 €
Total CAPEX		20.600,00 €

El total del CAPEX asciende a **VEINTE MIL SEISCIENTOS EUROS (20,600 €)**.

Debemos también analizar los gastos operativos (OPEX), costes repetitivos según una unidad temporal, en este caso un año, asociados a la operación y mantenimiento de la celda de presión. Estos incluyen el porcentaje correspondiente del salario de personal asociado a esta tarea, mantenimiento de equipos, calibración, insumos necesarios y otros costes relacionados con el funcionamiento continuo de la celda de presión. La tabla 12 desglosa en detalle los gastos operativos OPEX.

Tabla 12. Gastos operativos (OPEX) funcionamiento de la celda de presión del viscosímetro

Elemento	Descripción	Coste Anual (€)
Mantenimiento de equipos	Costes de mantenimiento y reparaciones	2,000.00 €
Coste de personal	Sueldos y beneficios del personal operativo	4,000.00 €
Insumos y materiales	Materiales necesarios para la operación	1,000.00 €
Calibraciones	Calibración externa de medida de presión	800.00 €
Total OPEX		7,800.00 €

El total del OPEX asciende **SIETE MIL OCHOCIENTOS EUROS (7,800 €)**.

8. CONCLUSIONES

Una revisión bibliográfica exhaustiva ha permitido identificar los aspectos críticos necesarios para mejorar la existente técnica de medida a través de un nuevo diseño, montar el sensor de una nueva de la metodología experimental, y estudiar los datos de viscosidad obtenidos mediante diferentes técnicas de hilo vibrante a alta presión.

Con el viscosímetro de hilo vibrante del grupo de investigación reconocido de la UVa GIR TermoCal se han realizado distintas medidas del tolueno en rangos de presión de (0,1 a 70) MPa y de temperaturas de (293,15 a 353,15) K. Los resultados han sido analizados, comprobando como la viscosidad de los líquidos aumenta con la presión y disminuye con la temperatura. Además, cuanto menor es la isoterma estudiada, mayor es la variación de la viscosidad con los cambios de presión. También se han comparado los resultados obtenidos del tolueno con datos obtenidos de la literatura de su compuesto hidrogenado, el metilciclohexano. Contrastando ambos resultados a iguales presiones y temperaturas se ha observado que el tolueno al hidrogenarse aumenta su viscosidad, por lo que se podría plantear la hipótesis de que en los Líquidos Orgánicos Portadores de Hidrógeno, al hidrogenarse el compuesto la viscosidad de este aumenta. Aunque esta hipótesis no pueda considerarse completamente válida para todos los LOHCs, dado que sólo se ha realizado la medida de uno, proporciona una perspectiva interesante de estudiar. Este posible incremento de la viscosidad con la hidrogenación es especialmente importante para el diseño de estructuras y sistemas de transporte de estos fluidos. La viscosidad es una propiedad crucial que afecta a la viabilidad del transporte y manejo de los LOHCs. Por lo tanto, comprender cómo varía esta propiedad con la hidrogenación puede influir en las decisiones de diseño y operación de los sistemas destinados al almacenamiento y transporte de hidrógeno en forma líquida.

Se ha diseñado una nueva celda de presión con el objetivo de reducir el tamaño de esta y en consecuencia la cantidad de fluido necesario para llevar a cabo las medidas. Adicionalmente, el diseño se ha hecho aumentando el actual límite de presión de la celda, 140 MPa, hasta los 200 MPa que el sensor puede soportar, sin limitar los rangos de temperatura, viscosidad o incertidumbres alcanzables por el viscosímetro al completo. Con el nuevo diseño de la vasija se ha reducido su tamaño un 25% y se ha tratado de mantener la mayor parte de piezas de catálogo posibles para no encarecer el precio del mecanizado. Además, gracias a la disminución del tamaño de la celda, ha sido posible diseñar una nueva disposición del circuito de presión, eliminando tuberías e introduciendo los conectores eléctricos de alta presión dentro del baño termostático.

Existen diversas hipótesis que limitan el uso del viscosímetro de hilo vibrante como instrumento de medida de la viscosidad. La más relevante es su rango limitado de viscosidades, debido a que para diferentes rangos se requiere el uso de hilos con diferentes diámetros, lo que complica su montaje, especialmente para la medida de fluidos con bajas viscosidades. La incompatibilidad con fluidos electrolíticos o cargados es otro de los factores que limita su uso. La presencia de cargas puede interferir con el funcionamiento del circuito eléctrico conectado al hilo, provocando que el modelo no funcione. Además,

se trata de un método que requiere mantener condiciones muy controladas de temperatura y presión para asegurar la precisión de las mediciones.

Este proyecto permite definir varias líneas de futuro para próximas investigaciones u otros trabajos de fin de grado. En su desarrollo se muestra el montaje de un nuevo sensor de hilo vibrante, en el que se utiliza un hilo de mayor radio que el manejado para realizar las medidas experimentales. Con un radio mayor, en este caso $150\ \mu\text{m}$, se consigue realizar la medida de fluidos con mayores viscosidades. Este montaje se ha realizado hasta la determinación de la frecuencia de resonancia del nuevo hilo y la comprobación de que este daba señal. Para que pueda ser utilizado es necesario continuar con su calibración y montaje, como se ha realizado con el sensor utilizado actualmente de $75\ \mu\text{m}$.

Es interesante también comprobar si con un viscosímetro de hilo vibrante se podría medir la viscosidad de gases, con la finalidad de comprobar como varía la viscosidad en estos fluidos. Para poder llevar a cabo dichas medidas sería necesario montar un nuevo sensor con un hilo de diámetro inferior. Este montaje requeriría mucha precisión, ya que se utilizarían hilos con radios inferiores a $75\ \mu\text{m}$, llegando a ser casi imperceptibles para la vista humana y por lo tanto teniendo que buscar alternativas que facilitaran dicho montaje y la visibilidad del hilo.

Por último, la realización de medidas experimentales a más LOHCs con el objetivo de comprobar si la hipótesis sobre el aumento de la viscosidad con la hidrogenación es válida para otros líquidos, constituiría la base para un proyecto de investigación futuro.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] REN21. 2023. Renewables 2023 Global Status Report Collection, Renewables in Energy Demand, 2023.
- [2] Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change, 2022. www.ipcc.ch.
- [3] Estrategias y objetivos climáticos - Comisión Europea. https://climate.ec.europa.eu/eu-action/climate-strategies-targets_es (accessed April 27, 2024).
- [4] Hertog Sara, Geerlan Patrick, Wilmoth John, UN DESA Policy Brief No. 153: India overtakes China as the world's most populous country | Department of Economic and Social Affairs, (2023). <https://www.un.org/development/desa/dpad/publication/un-desa-policy-brief-no-153-india-overtakes-china-as-the-worlds-most-populous-country/> (accessed June 2, 2024).
- [5] Statistical Review of World Energy | 72 nd edition, 2023.
- [6] CO₂ and Greenhouse Gas Emissions - Our World in Data, (2023). <https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions> (accessed July 6, 2024).
- [7] J. Borrell, La demografía y Europa en el mundo | EEAS, (2020). https://www.eeas.europa.eu/eeas/la-demograf%C3%ADa-y-europa-en-el-mundo_es?s=248 (accessed April 27, 2024).
- [8] Population Growth - Our World in Data, (2023). <https://ourworldindata.org/population-growth> (accessed July 5, 2024).
- [9] Asociación Española del Hidrógeno. <https://aeh2.org/hidrogeno/> (accessed April 27, 2024).
- [10] D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, R. Freymann, A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC), Energy Environ Sci 4 (2011) 2767–2773. <https://doi.org/10.1039/c1ee01454d>.
- [11] Prof. Eric F May. University of Western Australia. Personal communication and shared material to Dr. David Vega-Maza., (2019).
- [12] Objetivos y metas de desarrollo sostenible - Desarrollo Sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/> (accessed July 5, 2024).
- [13] Objetivos de Desarrollo Sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/> (accessed June 9, 2024).
- [14] Energía - Desarrollo Sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/> (accessed June 9, 2024).

- [15] Cambio climático - Desarrollo Sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/climate-change-2/> (accessed June 17, 2024).
- [16] Ley de la viscosidad de Newton: ecuación fundamental y explicación - caloryfrio.com, (2020). <https://www.caloryfrio.com/calefaccion/calefaccion-instalaciones-componentes/ley-de-la-viscosidad-de-newton-ecuacion-fundamental-y-explicacion.html> (accessed July 5, 2024).
- [17] Yamaguchi H., Engineering Fluid Mechanics, Kyoto, 2008.
- [18] J.R. Zambrano Carranza, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos combustibles [Tesis Doctoral], Valladolid, España, 2014.
- [19] C.A.N. De Castro, F.J.V. Santos, J.M.N.A. Fareleira, W.A. Wakeham, Metrology of viscosity: Have we learned enough?, *J Chem Eng Data* 54 (2009) 171–178. <https://doi.org/10.1021/je800528e>.
- [20] F. Ciotta, Viscosity of Asymmetric Liquid Mixtures under Extreme Conditions [Ph.D Thesis], London, United Kingdom, 2010.
- [21] M.J. Assael, H.M.T. Avelino, N.K. Dalaouti, J.M.N.A. Fareleira, K.R. Harris, Reference Correlation for the Viscosity of Liquid Toluene from 213 to 373 K at Pressures to 250 MPa, 2001.
- [22] J.H. Dymond, ~ J Robertson, J.D. Isdale, Transport Properties of Nonelectrolyte Liquid MixturesmIII. Viscosity Coefficients for n-Octane, n-Dodecane, and Equimolar Mixtures of n-Octane + n-Dodecane and n-Hexane + n-Dodecane from 25 to 100~ at Pressures Up to the Freezing Pressure or 500 MPa, 1981.
- [23] D. Caudwell, Viscosity of Dense Fluid Mixtures [Ph.D Thesis], London, United Kingdom, 2004.
- [24] T. Okubo, T. Hasuo, A. Nagashima, Measurement of the Viscosity of HFC 134a in the Temperature Range 213-423 K and at Pressures up to 30 MPa, 1992.
- [25] F. Ciotta, Viscosity of Asymmetric Liquid Mixtures under Extreme Conditions, 2010.
- [26] S. Avgeri, M.J. Assael, M.L. Huber, R.A. Perkins, Reference correlation of the viscosity of toluene from the triple point to 675 K and up to 500 MPa, *J Phys Chem Ref Data* 44 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4926955>.
- [27] J. Fernandez, M.J. Assael, R.M. Enick, J.P.M. Trusler, International Standard for viscosity at temperatures up to 473 K and pressures below 200 MPa (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 91 (2019) 161–172. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0202>.
- [28] M. Niermann, A. Beckendorff, M. Kaltschmitt, K. Bonhoff, Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties, *Int J Hydrogen Energy* 44 (2019) 6631–6654. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.199>.

- [29] M. Niermann, A. Beckendorff, M. Kaltschmitt, K. Bonhoff, Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties, *Int J Hydrogen Energy* 44 (2019) 6631–6654. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.199>.
- [30] E.W. Lemmon, I.H. Bell, M.L. Huber, M.O. McLinden, NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 10.0, National Institute of Standards and Technology, (2018).
- [31] Toluene Prices | Current and Forecast | Intratec.us, 2024. <https://www.intratec.us/chemical-markets/toluene-price> (accessed May 3, 2024).
- [32] D. Candela, K.M. Martini, R. V. Krotkov, K.H. Langley, Bessel's improved Kater pendulum in the teaching lab, *Am J Phys* 69 (2001) 714–720. <https://doi.org/10.1119/1.1349544>.
- [33] Tough J.T, McCormick W.D., Dash J.G., Vibrating Wire Viscometer, *Sci. Instrum.* (1664) 1345–1348.
- [34] T. Retsina, S.M. Richardson, W.A. Wakeham, *The theory of a vibrating-rod densimeter*, 1986.
- [35] F. Ciotta, J.P.M. Trusler, Improved understanding of vibrating-wire viscometer-densimeters, *J Chem Eng Data* 55 (2010) 2195–2201. <https://doi.org/10.1021/je900765b>.
- [36] D.R. Caudwell, J.P.M. Trusler, V. Vesovic, W.A. Wakeham, *The Viscosity and Density of n-Dodecane and n-Octadecane at Pressures up to 200 MPa and Temperatures up to 473 K* 1, 2004.
- [37] R. Lundstrum, A.R.H. Goodwin, K. Hsu, M. Frels, D.R. Caudwell, J.P.M. Trusler, K.N. Marsh, Measurement of the viscosity and density of two reference fluids, with nominal viscosities at $T = 298$ K and $p = 0.1$ MPa of (16 and 29) mPa·s, at temperatures between (298 and 393) K and pressures below 55 MPa, *J Chem Eng Data* 50 (2005) 1377–1388. <https://doi.org/10.1021/je0500779>.
- [38] H. Wang, Q.-H. Qin, *Mechanics of solids and structures*, (2019) 65–72. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818283-3.00002-6>.
- [39] R. Davis, Henshell R. D., G.B. Warburton, *A TIMOSHENKO BEAM ELEMENT*, 1972.
- [40] M. Abramowitz, I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, in: 9th ed., Dover, New York, 1972.
- [41] P.R. Bevington, D.K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, London, 1992.
- [42] K. Levenberg, *A method for the solution of certain non-linear problems in least squares*, (1944).

- [43] D.W. Marquardt, *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*, 1963.
- [44] E. Lassner, W.-D. Schubert, *Tungsten. Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, in: 1st ed., Springer New York, NY, 1999.
- [45] Series “MS” Micro Reactors | High Pressure Company.
<https://www.highpressure.com/products/reactors-pressure-vessels/series-ms-micro-reactors/> (accessed July 5, 2024).
- [46] J. Fraile Mora, *Máquinas eléctricas*, 8^a, Garceta, Madrid, 2016.
- [47] J.R. Zambrano, M. Sobrino, M.C. Martín, Miguel A. Villamñán, C.R. Chamorro, J.J. Segovia, *Contributing to accurate high pressure viscosity measurement: Vibrating wire viscosimeter and falling body viscosimeter techniques*, (2015).
- [48] M.J. Assael, H.M.T. Avelino, N.K. Dalaouti, J.M.N.A. Fareleira, K.R. Harris, *Reference Correlation for the Viscosity of Liquid Toluene from 213 to 373 K at Pressures to 250 MPa*, 2001.
- [49] C.K. Zéberg-Mikkelsen, M. Barrouhou, A. Baylaucq, C. Boned, *Viscosity and Density Measurements of Binary Mixtures Composed of Methylcyclohexane + cis-Decalin Versus Temperature and Pressure*, 2003.
- [50] A.B. Pereiro, A. Rodríguez, J. Canosa, J. Tojo, *Density, viscosity, and speed of sound of dialkyl carbonates with cyclopentane and methyl cyclohexane at several temperatures*, *J Chem Eng Data* 49 (2004) 1392–1399.
<https://doi.org/10.1021/je049895b>.
- [51] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, *Evaluation of measurement data. Guide to the expression of uncertainty in measurement. Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 100:2008.*, (2012).
https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_100_2008_E.pdf/cb0ef43f-baa5-11cf-3f85-4dcd86f77bd6.
- [52] P. Marshall, *Austenitic Stainless Steels*, Springer Dordrecht, 1984.
- [53] *Europe Stainless Steel Prices | 3 Year’s Historical Data | MEPS*, (2024).
<https://mepsinternational.com/gb/en/products/europe-stainless-steel-prices> (accessed June 27, 2024).
- [54] High Pressure Equipment Company, *Valves, fittings & tubing. Pressure vessels & reactors*, 2020.
- [55] Autodesk, *Autodesk Fusion*, 2024.
- [56] J. Darlaston, J. Wintle, *Safety factors in the design and use of pressure equipment*, *Eng Fail Anal* 14 (2007) 471–480.
<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2005.08.004>.
- [57] M.F. Ashby, H. Schercliff, D. Cebon, *Materials: engineering, science, processing and design*, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2008.

