



---

# Universidad de Valladolid

ESCUELA DE DOCTORADO  
DEPARTAMENTO INGENIERÍA ENERGÉTICA Y  
FLUIDOMECÁNICA

## TESIS DOCTORAL:

Presentada por Eduardo Iván Concepción Rodríguez  
para optar al grado de  
Doctor por la **Universidad de Valladolid**

CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DE MEZCLAS  
ACUOSAS DE AMINAS

Dirigida por:

Dra. M<sup>a</sup> del Carmen Martín González  
Dr. José Juan Segovia Puras

Valladolid, 2016



## Resumen

El importante crecimiento económico en nuestra sociedad desde mediados del siglo pasado ha estado asociado a un notable aumento del consumo energético, basado en un modelo energético centrado en el uso de combustibles fósiles, lo que ha conllevado un aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero. La problemática generada como consecuencia del aumento del CO<sub>2</sub>, principal gas causante del efecto invernadero, ha obligado a tomar iniciativas que traten de reducir o evitar que el CO<sub>2</sub> de las emisiones, principalmente de la industria alcance la atmósfera. Los sistemas de absorción química basados en disoluciones acuosas de aminas han sido utilizados durante años, especialmente para la eliminación de gases ácidos del gas natural. En la captura de CO<sub>2</sub> pueden utilizarse aminas primarias, secundarias y terciarias, y cada una tiene sus ventajas y desventajas. Propiedades como la densidad, viscosidad y capacidad calorífica de dichas mezclas intervienen por ejemplo, en el modelado de la tasa de transferencia de masa, dimensionamiento de tuberías y el diseño de bombas e intercambiadores de calor. Es por esta razón que conocer dichas propiedades termofísicas es de vital importancia para que el proceso de captura sea llevado de forma eficiente. Conscientes de esta problemática el Grupo de Investigación de Excelencia TERMOCAL (Laboratorio de Metrología y Calibración de la Universidad de Valladolid) y con la financiación de la Junta de Castilla y León desarrollan el proyecto: *Biogás renovable y procesos de captura del CO<sub>2</sub> de combustión asociados como base a la sostenibilidad energética ambiental: Investigación Termodinámica Experimental*. Dicho proyecto en el cual se enmarca este trabajo tiene entre sus líneas de desarrollo la investigación de propiedades termodinámicas de las aminas involucradas en el proceso de captura de CO<sub>2</sub> proveniente de gases de postcombustión.

En este trabajo se presentan las densidades, viscosidades y capacidades caloríficas isobáricas para disoluciones acuosas de aminas comúnmente utilizadas en los procesos de captura de CO<sub>2</sub> como lo son: la Metildietanolamina (MDEA), Dietanolamina (DEA), Etanolamina (MEA), Trietanolamina (TEA), Dimetilaminoetanol (MDAE), Piperazina (PZ) y tres mezclas compuestas por MDEA+DEA, PZ+MDAE.

Las medidas de densidad se han realizado utilizando un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HPM, en un rango (0 a 3) g · cm<sup>-3</sup>, con una resolución de 1 · 10<sup>-5</sup> g · cm<sup>-3</sup>, con una incertidumbre de ± 7 · 10<sup>-4</sup> g · cm<sup>-3</sup> en un intervalo de temperaturas entre 293.15 a 393.15 K, y en un intervalo de presión de 0.1 a 140 MPa.

Para llevar a cabo las medidas de viscosidad se ha utilizado un viscosímetro de caída de cuerpo desarrollado en el laboratorio TERMOCAL de la Universidad de Valladolid. El principio de medida de la viscosidad dinámica está basado en la caída de un cilindro en el interior de un tubo que contiene al líquido, el cilindro móvil cae verticalmente y fuerza al fluido a filtrarse en el espacio comprendido entre él y la pared cilíndrica interna de este tubo. El tiempo de caída se determina a partir de la señal de un conjunto de bobinas situadas alrededor del tubo. Este equipo debe ser calibrado a diferentes temperaturas y presiones y permite, en la actualidad, realizar medidas hasta 100 MPa y entre 293.15 y 393.15 K. La incertidumbre en las medidas es del  $\pm 2.5\%$  y  $\pm 3.2\%$  en un rango de viscosidades de 0.2 a 4.9 mPa·s. Las capacidades caloríficas se llevan a cabo mediante un calorímetro de flujo isobárico modificado en el laboratorio TERMOCAL, siendo posible obtener las capacidades caloríficas de las mezclas acuosas de aminas en un rango de 313.15 a 353.15K y 0-25MPa con una incertidumbre expandida del 1%.

Los valores de densidad, viscosidad y capacidades caloríficas isobáricas, han sido correlacionados con varias ecuaciones que permiten representar el comportamiento de dichas propiedades en función de la temperatura y la presión.

## Índice

<b>1. Introducción</b>	1
1.1. Tecnologías de captura de CO <sub>2</sub>	3
1.2. Objetivos de la tesis doctoral	6
1.3. Estructura de la tesis doctoral	7
1.4. Referencias bibliográficas	9
<b>2. Densímetro de tubo vibrante</b>	
2.1. Introducción	12
2.2. Densímetro de tubo vibrante	13
2.3. Descripción de la técnica	16
2.3.1. Celda de medida	17
2.3.2. Sistema termostático	17
2.3.3. Sistema de control de presión	17
2.3.4. Sistema de llenado	18
2.3.5. Sistema de limpieza y vacío	18
2.4. Procedimiento de medida	18
2.5. Calibración del densímetro	20
2.6. Incertidumbre en la medida	23
2.7. Validación experimental del equipo	24
2.9. Referencias bibliográficas	28
<b>3. Resultados de medidas de densidad</b>	
3.1. Introducción	30
3.3. Propiedades derivadas de la densidad	32
3.4. Procedimiento de ajuste	33
3.5. Incertidumbre de propiedades derivadas	34
3.6. Compuestos utilizados	37
3.7. Densidades de las mezclas de amina	38
3.7.1. Disoluciones acuosas de Metildietanolamina (MDEA)	38
3.7.2. Disoluciones acuosas de Dietanolamina (DEA)	44
3.7.3. Disoluciones acuosas de Monoetanolamina (MEA)	45
3.7.4. Disoluciones acuosas de Trietanolamina (TEA)	56

3.7.5. Disoluciones acuosas de Dimetilaminoetanol (MDAE).....	62
3.7.6. Disoluciones acuosas de Piperazina (PZ).....	68
3.7.7. Disoluciones acuosas de Piperazina y Dimetilaminoetanol.....	70
3.7.8. Disoluciones acuosas de Metildietanolamina y Dietanolamina.....	72
3.8. Discusión de resultados de la densidad experimental.....	75
3.9. Resultados de propiedades derivadas de la densidad.....	79
3.10. Resultados de la incertidumbre para las propiedades derivadas de la densidad.....	98
3.11. Discusión de resultados de las propiedades derivadas de la densidad.....	101
3.12 Referencias bibliográficas.....	103
<b>4. Viscosímetro de caída de cuerpo</b>	
4.1. Introducción.....	106
4.2. Viscosidad dinámica y cinemática.....	107
4.3. Técnicas experimentales para la medida de la viscosidad.....	107
4.4. Principio de funcionamiento del viscosímetro de caída de cuerpo.....	109
4.5 Descripción de la técnica.....	110
4.5.1. Celda de medida .....	110
4.5.2. Caracterización del cuerpo.....	111
4.5.3. Control de temperatura.....	111
4.5.4. Control y medida de la presión.....	111
4.5.5. Sistemas de adquisición de datos.....	112
4.5.6. Limpieza.....	112
4.5.7. Determinación del tiempo de caída.....	112
4.6. Procedimiento de medida.....	113
4.7 Resultados de la calibración.....	115
4.8. Cálculo de la incertidumbre en la medida de la viscosidad.....	117
4.9. Validación experimental del equipo.....	119
4.9 Referencias bibliográficas.....	121

## **5. Resultados de medidas de viscosidad**

5.1. Introducción.....	123
5.2. Ajuste de datos.....	123
5.3. Viscosidades de las mezclas de aminas.....	124
5.3.1. Disoluciones acuosas de Dietanolamina (DEA).....	124
5.3.2. Disoluciones acuosas de Trietanolamina (TEA).....	128
5.3.3. Disoluciones acuosas de Dimetilaminoetanol (MDAE).....	132
5.3.4. Disoluciones acuosas de Piperazina (PZ) y Dimetilaminoetanol (MDAE).....	136
5.4. Discusión de resultados de la viscosidad experimental.....	138
5.5 Referencias bibliográficas.....	143

## **6. Calorímetro de flujo**

6.1. Introducción.....	145
6.2. Principio de funcionamiento del calorímetro Isobárico.....	147
6.3. Descripción del equipo.....	148
6.4. Procedimiento de medida.....	152
6.5. Calibrado.....	154
6.6. Incertidumbre en la medida.....	155
6.8. Validación de equipo.....	156
6.9. Referencias bibliográficas.....	156

## **7. Resultados del calorímetro de flujo**

7.1. Introducción.....	159
7.2. Ajuste de datos.....	159
7.3. Resultados experimentales de capacidad calorífica.....	160
7.4. Discusión de los resultados.....	167
7.5 Referencias bibliográficas.....	169

## **8. Conclusiones** .....171

Apéndice .....	173
Publicaciones relacionadas con la tesis	





# *Capítulo* **1**

*Introducción*



## 1 Introducción

El cambio climático, la eficiencia energética y la sustitución de los combustibles fósiles son temas de gran interés para el medio ambiente, la energía y la economía. El clima a nivel mundial está cambiando debido a las emisiones de gases de efecto invernadero. Vapores de agua, metano, óxido de nitrógeno (NOx), óxidos de azufre y dióxido de carbono, contribuyen de gran manera a incrementar dicho efecto, siendo este último, el dióxido de carbono, uno de los mayores contribuyentes a dicho cambio. El CO<sub>2</sub> es el gas de efecto invernadero mayoritario. Las fuentes de las emisiones de CO<sub>2</sub> se deben principalmente a actividades humanas como la quema de combustibles fósiles utilizados en la generación de energía, el transporte, los procesos industriales, edificios residenciales y comerciales. El sector energético, que abarca los procesos de producción de electricidad, calor, productos derivados del petróleo, carbón y gas natural, es el que más y más rápido contribuye a las emisiones de CO<sub>2</sub> en particular, y es el responsable de más del 75 % del consumo de energía primaria mundial. Las emisiones globales de CO<sub>2</sub> procedentes del uso de combustibles fósiles alcanzaron un máximo histórico de 31.6 GtCO<sub>2</sub> en el año 2012, 1.4 % superiores a las emisiones de CO<sub>2</sub> alcanzadas en el año 2011 y 3.2 % superiores a las emisiones de 2010[1], en la figura 1 se muestran las emisiones totales de CO<sub>2</sub> provenientes de distintas regiones[2].

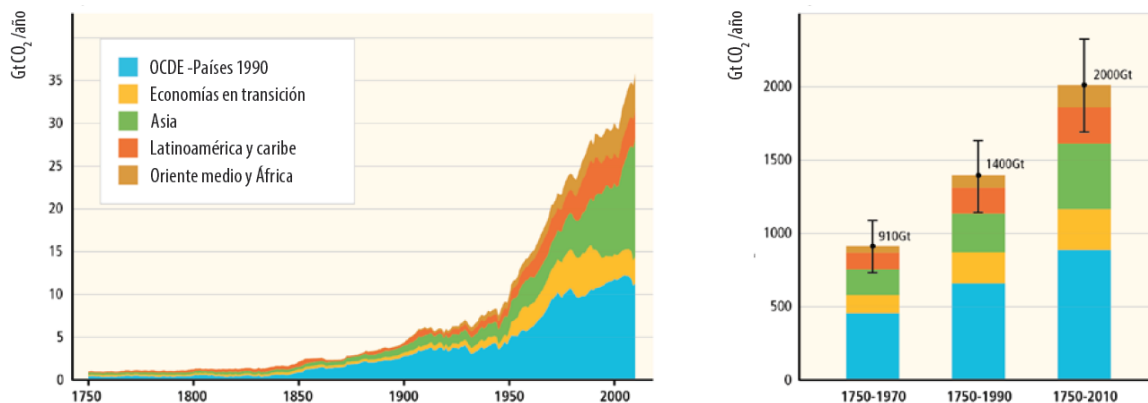


Figura 1. Emisiones totales antropogénicas de CO<sub>2</sub> por combustibles fósiles, producción de cemento, selvicultura y otros usos del suelo entre 1750 y 2010[2].

Las altas tasas de emisiones de CO<sub>2</sub> al ambiente han despertado el interés de la comunidad internacional que se ve reflejado en los informes del Panel Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC), de la Convención Marco de Naciones Unidas para el cambio climático y de la firma y ratificación del protocolo de Kioto, todas estas iniciativas trajeron como resultado la creación de una conciencia social y política que ha llevado a los gobiernos a establecer políticas para disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub>[3]. En la

actualidad, existe un consenso científico, casi generalizado, en torno a la necesidad de buscar alternativas al modo de producción y consumo energético actual que está contribuyendo a acrecentar el problema. Algunas de estas medidas están enmarcadas en iniciativas más amplias de planificación del desarrollo y territorio, planificación del uso de los recursos hídricos, protección de las costas, las estrategias de reducción de riesgos de desastre y el uso y desarrollo de fuentes de energía renovable. No existe una única senda para estabilizar las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera en un determinado nivel. La senda de desarrollo de una sociedad, con sus singularidades socioeconómicas, políticas, culturales y tecnológicas, permitirá o restringirá las perspectivas de mitigación [2]. En la actualidad, se ha constatado un incremento en la aplicación de instrumentos políticos enfocados a la mitigación del cambio climático, figura(2). La gama de instrumentos incluye:

- Incentivos económicos, tales como impuestos, comercio de derechos, multas y subsidios.
- Enfoques regulatorios directos, exigiendo el cumplimiento de estándares.
- Programas de transparencia de información, tales como el etiquetado y las auditorías energéticas. Acción ejemplarizante de los gobiernos y empresas estatales.
- Acciones voluntarias, iniciadas por los gobiernos, empresas u Organizaciones No Gubernamentales, mecanismos para disminuir los riesgos a que se enfrentan los inversores privados.

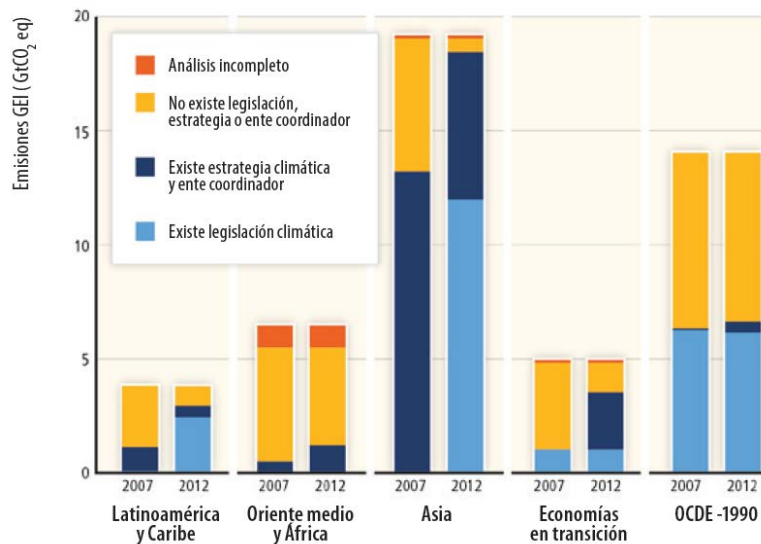


Figura 2. Evolución en Legislación estrategias climáticas en 2007 y 2012 dirigidas a la mitigación del cambio climático en distintas regiones [2].

Producto de dichas iniciativas en el paquete de medidas de 2008 sobre clima y energía de la Unión Europea (UE) [4], se comunicó la necesidad de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> al menos un 50% para el año 2050. Un elemento importante de esta iniciativa es el reconocimiento a las tecnologías de captura, transporte y almacenamiento de CO<sub>2</sub> conocidas como CAC (Captura y Almacenamiento de Carbono), en especial, la captura de CO<sub>2</sub> proveniente de los procesos de combustión, como factor determinante para lograr dicho objetivo. Las opciones que comúnmente se han propuesto para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera en el sector energético pasan por: mejorar la eficiencia energética de los procesos de conversión de energía y/o del sistema de distribución y uso de la misma, cambiar a combustibles fósiles con un menor contenido en carbono, incrementar el uso de energías renovables o la energía nuclear entre otras [5]. En función de diversos escenarios de desarrollo económico, demográfico y tecnológico, atribuyen a la CAC un potencial de reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> de entre 15 y 50 % con respecto del total de reducción de emisiones conseguido por el resto de medidas citadas anteriormente [6].

### 1.1 Tecnologías de Captura de CO<sub>2</sub>

En cuanto a la captura de CO<sub>2</sub> proveniente de plantas de energía, procesamiento de combustible fósil, fabricación de cemento y productos químicos durante los procesos de combustión que se realicen en las mismas, existen tres sistemas básicos para la captura que son [7][8]:

**-Post-combustión:** El CO<sub>2</sub> se captura en los humos de combustión requiere su separación mediante el empleo de diferentes métodos: absorción física o química, adsorción, membranas, separación criogénica, etc. Los sistemas de captura posterior a la combustión más desarrollados utilizan un disolvente orgánico (aminas) que se rocía en contracorriente a los humos de combustión. Es necesaria una etapa de regeneración del disolvente que requiere mucha energía [5]. El principal problema en el desarrollo de las tecnologías de captura en postcombustión es lograr sistemas económicamente rentables y sostenibles capaces de separar eficazmente el CO<sub>2</sub> que se encuentra a tan bajas concentraciones en el efluente gaseoso de salida [5].

**-Pre-combustión:** la captura en pre-combustión consiste en convertir el combustible, mediante gasificación, en monóxido de carbono e hidrógeno, y posteriormente llevar a cabo la reacción gas-agua para transformar el CO en CO<sub>2</sub>, el cual se puede separar mediante diversas tecnologías disponibles, y el hidrógeno puede utilizarse en la producción de electricidad. Este método de captura es empleado tradicionalmente en las centrales termoeléctricas para la generación de energía a partir de combustibles fósiles.

**-Oxi-combustión :** la oxi-combustión consiste en realizar la combustión con oxígeno puro o enriquecido en lugar de aire, de modo que los gases de escape contienen fundamentalmente CO<sub>2</sub> y agua, libres de nitrógeno, con lo cual se facilita la separación del CO<sub>2</sub>.

Las tres tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub> descritas muy brevemente en los párrafos anteriores implican un proceso de separación, bien sea de gases de salida o del aire para obtener oxígeno, lo cual requiere de un consumo de energía adicional y esto conlleva un aumento en los costes de producción de la energía y un mayor consumo de combustibles.

En la actualidad existen diversos tipos de tecnologías, algunas de ellas en desarrollo, para la captura de CO<sub>2</sub> [7], sin embargo las tecnologías aplicadas a la captura en el proceso de pos-combustión mediante la absorción química es uno de los más maduros en la actualidad. Se ha venido utilizando para diversas aplicaciones industriales y se encuentra en un estado de desarrollo más avanzado que el resto de tecnologías. Las principales ventajas que destacan a la absorción química frente a otros procesos, son la alta eficiencia de captura y la alta selectividad del CO<sub>2</sub> a bajas presiones parciales del mismo. Sin embargo, considerando que se presenta como la alternativa más efectiva a corto plazo para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, son muchos los esfuerzos que se están llevando a cabo para desarrollar nuevos sistemas de captura que se puedan implementar en los procesos industriales que emiten altas tasas de CO<sub>2</sub> al ambiente [3]. El núcleo de este tipo de proceso de captura por absorción química es la reacción de una base alcalina, normalmente aminas, en medio acuoso con el gas ácido (el CO<sub>2</sub> contenido en los gases de combustión)[9][10].

En el proceso de captura de gases de pos-combustión normalmente se utiliza una disolución acuosa de amina, que son compuestos químicos orgánicos que se consideran como derivados del amoníaco y resultan de la sustitución de los hidrógenos de la molécula por los radicales alquilo. De hecho, esta tecnología se puede considerar madura, toda vez que se emplea desde hace años para tratar el gas del reformado del gas natural y de otros hidrocarburos destinados a la obtención del gas de síntesis del amoníaco. El proceso típico de captura de CO<sub>2</sub> de los gases de postcombustión se realiza en una torre conocida como contactora en la cual la solución ingresa por la parte superior y el gas por la parte inferior. Las reacciones que se presentan entre la disolución y los gases ácidos son reversibles; por lo tanto, la disolución al salir de la torre se envía a regeneración. Según se sustituyan uno, dos o tres hidrógenos, las aminas serán: primarias, secundarias o terciarias, respectivamente [11]. Existe dentro de cada grupo de aminas una gran cantidad de ellas, entre las de uso más extendido en los procesos de captura de CO<sub>2</sub> podemos mencionar:

**-Amina primaria :**

Etanolamina o Monoetanolamina (**MEA**); fórmula: NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

**-Amina Secundaria :**

Dietanolamina (**DEA**) ; fórmula: NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>

**-Amina Terciaria :**

Metildietanolamina (**MDEA**); fórmula: CH<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>

Trietanolamina (**TEA**); fórmula: (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N

Dimetilaminoetanol (**MDAE**); fórmula: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

Piperazina (**PZ**); fórmula: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>

Diversos estudios demuestran el potencial de captura de CO<sub>2</sub> de las aminas antes mencionadas en disolución acuosa [12][13][14], destacando en algunas por ejemplo, la monoetanolamina (MEA) por su alta capacidad de reactividad, la metildietanolamina (MDEA) por su capacidad de absorción por unidad de absorbente, pero es importante señalar que algunos de los principales problemas operacionales que se derivan de la utilización de disoluciones acuosas de aminas, muy a pesar de potencial de captura de CO<sub>2</sub>, son el coste elevado de las mismas, el coste de operación y mantenimiento como consecuencia de la facilidad de degradación de las mismas, y la formación de sales altamente corrosivas [15]. La formación de dichas sales corrosivas es el problema más importante que se puede encontrar en el proceso de absorción química con aminas. Las causas de la corrosión pueden ser debidas a: el tipo de amina utilizada, la presencia de

contaminantes, el índice de absorción del gas ácido, las temperaturas y presiones en las diferentes partes del proceso[9]. Debido a las desventajas asociadas a los procesos de absorción de CO<sub>2</sub> con aminas, resulta necesario un mayor conocimiento de las propiedades termofísicas que intervienen en los procesos de captura de CO<sub>2</sub> con las mismas y que presenten mejoras en los requerimientos energéticos en su regeneración, así como un menor efecto de corrosividad, mayor estabilidad térmica y química y una disminución en los costos del proceso de captura.

Por esta razón es importante tener conocimiento de parámetros de operación claves que determinan la viabilidad técnica de los procesos de captura como lo son: la mezcla óptima de las aminas para producir un solvente que tenga excelente capacidad de absorción y regeneración, propiedades como la densidad, viscosidad y capacidad calorífica, que son útiles para predecir e interpretar otras propiedades fisicoquímicas tales como difusividades líquidas, solubilidad y la cinética de la reacción entre otras [16]. Aunque existen muchos otros parámetros que afectan el proceso absorción de gases de postcombustión con aminas, el objetivo principal de este trabajo es aportar medidas experimentales de densidad, viscosidad y capacidad calorífica de disoluciones acuosas de aminas, logrando aportar datos experimentales de las mismas a alta presión. Estos resultados proporcionarán datos precisos y confiables sobre dichas propiedades que servirán como punto de partida para una investigación adicional del uso potencial de mezclas acuosas de aminas en la captura de CO<sub>2</sub> en trabajos futuros. En concreto los sistemas en medidos son:

### **Medidas de densidad**

Para las disoluciones acuosas al (10,20,30,40)% en peso, de las siguientes aminas : Metildietanolamina (MDEA), Dietanolamina (DEA), Etanolamina (MEA), Trietanolamina (TEA) y Dimetilaminoetanol (MDAE), junto con la disolución acuosa al 10% de Piperazina (PZ). También, se proporciona la densidad de tres mezclas compuestas por MDEA/DEA, PZ/MDAE. Dichas mezclas no superan el 40% en peso de la amina en la disolución, quedando conformadas de la siguiente manera: 10%MDEA/30%DEA, 30% DEA/10%MDEA y 10%PZ/30%MDAE. Las medidas son realizadas en un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HPM disponible en el Laboratorio TERMOCAL [17].



### **Medidas de Viscosidad**

Para las disoluciones acuosas al (10,20,30,40)% de Dietanolamina (DEA), Trietanolamina (TEA) y Dimetilaminoetanol (MDAE), 10% de Piperazina (PZ) y una mezcla de 10%PZ/30%MDAE. Las medidas son realizadas en un viscosímetro de caída de cuerpo desarrollado en el laboratorio TERMOCAL de la Universidad de Valladolid [18].

### **Medidas de Capacidad Calorífica**

Para las disoluciones acuosas al 30% en peso de: Metildietanolamina (MDEA), Dietanolamina (DEA), Etanolamina (MEA), Trietanolamina (TEA) y Dimetilaminoetanol (MDAE) y un 10% de Piperazina (PZ). Las medidas son realizadas en un calorímetro de flujo isobárico de alta presión también desarrollado en el laboratorio TERMOCAL de la Universidad de Valladolid [19].

Las medidas son realizadas en un rango de temperatura de 293.15 K a 393.15 K y en un rango de presión de 0.1 MPa a 120MPa en el caso de la densidad y viscosidad. En el caso de la capacidad caloríficas se realiza a las temperaturas de 313.15 K, 333.15 K y 353.15 K ,y en un rango de presión de 0.1 MPa a 25 MPa. La elección de los rangos de porcentaje en peso se fundamenta en diversos trabajos realizados para estudiar la captura de CO<sub>2</sub> con disoluciones de aminas[20][21][22][23][24][25].

El conocimiento de las propiedades termofísicas, antes mencionadas, de estas disoluciones acuosas de aminas es importante para el desarrollo del diseño adecuado de las operaciones de absorción y extracción[26]. El diseño de las torres de rectificación, el cálculo de solubilidades, transferencia de masa, caída de presión en tuberías son algunos ejemplos en donde intervienen los datos de densidad y viscosidad. Además, el conocimiento de la capacidad calorífica de estas disoluciones es requerido, por ejemplo, para el cálculo de carga de calor en los condensadores, diseño de intercambiadores de calor, y hervidores que se utilizan en procesos de tratamiento de gases [22].

## 1.2 Objetivos de la Tesis Doctoral

Las propiedades termodinámicas y termofísicas de las disoluciones acuosas de aminas son de gran interés, no sólo para los procesos de captura de CO<sub>2</sub>, también resulta importante su conocimiento en otros aspectos de la actividad industrial destacando su utilización en la industria Petroquímica (separación de CO<sub>2</sub> del H<sub>2</sub> en la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos) y la Carboquímica (eliminación de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y HCN de los gases residuales del carbón).

La investigación recogida en esta tesis se enmarca dentro de las líneas de investigación del grupo TERMOCAL (Laboratorio de Metrología y Calibración de la Universidad de Valladolid), que se especializa en medidas de propiedades termodinámicas y termofísicas, con muy baja incertidumbre, de fluidos de interés industrial. La presente investigación ha sido financiada por la Junta de Castilla y León bajo el proyecto: ***Biogás renovable y procesos de captura del CO<sub>2</sub> de combustión asociados como base a la sostenibilidad energética ambiental: Investigación Termodinámica Experimental.*** Dicho proyecto tiene entre sus líneas de desarrollo la investigación de propiedades termodinámicas de las aminas involucradas en el proceso de captura de CO<sub>2</sub>.

Dicho esto los objetivos que se plantean en la presente tesis doctoral son los siguientes:

- a) Determinación experimental de las densidades a alta presión de disoluciones acuosas de aminas mediante un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HPM, en un rango de presión de 0.1-140MPa y de temperatura de 293.15-393.15 K.
- b) Obtención experimental de la viscosidad de disoluciones acuosas de aminas a alta presión, mediante un viscosímetro de caída de cuerpo desarrollado por el laboratorio TERMOCAL, en un rango de 0.1-100MPa y de temperatura de 293.15-393.15K.
- c) Medición de la viscosidad de estas disoluciones acuosas de aminas con un viscosímetro Stabinger SVM 3000 a presión atmosférica y comparación de los mismos con las medidas obtenidas con el de caída de cuerpo con el fin de comprobar los datos obtenidos.
- d) Determinación de la capacidad calorífica de disoluciones acuosas de aminas mediante un calorímetro de flujo isobárico de alta presión también desarrollado en el laboratorio TERMOCAL en los rangos de presión de (0.1 a 25MPa) y temperaturas de (313.15 ; 333.15 y 353.15 ) K.
- e) Estimación de la incertidumbre de las medidas de densidad, viscosidad y capacidad calorífica.

- f) Obtención de las propiedades termodinámicas derivadas de la densidad y viscosidad a alta presión de las disoluciones acuosas de aminas.
- g) Correlación de los datos experimentales de la densidad con la ecuación Tamman-Tait, y de la viscosidad con la ecuación modificada Vogel-Fulcher-Tamman.

### 1.3 Estructura de la Tesis Doctoral

La distribución del presente trabajo se describe a continuación:

El primer capítulo de introducción expone un panorama general sobre la problemática de las emisiones de CO<sub>2</sub> al ambiente y las diferentes iniciativas llevadas a cabo para mitigar dicho problema, en especial lo referente a la emisión de gases productos de la combustión. Se plantea los objetivos de la investigación y se expone necesidad de obtener datos experimentales de densidad, viscosidad y capacidad calorífica de disoluciones acuosas de aminas que intervienen en los procesos de captura de CO<sub>2</sub> que provienen de gases de pos-combustión.

El segundo capítulo describe el funcionamiento del densímetro de tubo vibrante, la calibración y procedimiento de medida con dicha técnica. Se describe el procedimiento de cálculo de incertidumbre, y su validación mediante la comparación con datos obtenidos en la literatura. Además, se expone los modelos de ajuste y se describen las propiedades derivadas de la densidad.

El tercer capítulo se presentan las medidas y ajuste de datos experimentales de densidad obtenidos con el densímetro de tubo vibrante, y se presentan los datos obtenidos de las propiedades derivadas de la densidad.

En el cuarto capítulo se describe el funcionamiento, calibración y cálculo de incertidumbre para el viscosímetro de caída de cuerpo. También se expone el modelo de ajuste y se describen las propiedades derivadas de la viscosidad.

El quinto capítulo se presenta las medidas experimentales de la viscosidad a alta presión, su modelo de ajuste y comparación con la literatura. Se presenta las viscosidades a presión atmosférica obtenidos mediante un viscosímetro Stabinger SVM.

En el sexto capítulo se presenta la descripción técnica del calorímetro de flujo isobárico desarrollado por el laboratorio TERMOCAL, su calibración, procedimiento de medida y su cálculo de incertidumbre.

El séptimo capítulo se presenta las medidas experimentales las capacidades calóricas para disoluciones acuosas de aminas al 30%.

En el octavo y último capítulo se presentan las conclusiones derivadas de la investigación.

## 1.4 Referencias Bibliográficas

- [1] IPCC, Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge Univ. Press. Cambridge, United Kingdom New York, NY, USA. (2007).
- [2] Ministerio de Agricultura, Cambio Climático: Mitigación. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (Fundación Biodiversidad, Oficina Española de Cambio Climático, Agencia Estatal de Meteorología, Centro Nacional de Educación Ambiental), Madrid, España, 2015.
- [3] IPCC, Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change., Cambridge Univ. Press. Cambridge. (2013). <http://www.ipcc.ch/index.htm>.
- [4] CCS Network Europe, European CCS Demonstration Project Network, CCS Netw. Eur. (2017). <http://ccsnetwork.eu/news-feed>.
- [5] I. Berges, Simulación del proceso de captura de CO<sub>2</sub> mediante los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO integrado en plantas de producción de energía. Tesis Doctoral, Consejo de investigaciones científicas (CSIC), Instituto de carboquímica. 2014, 2014.
- [6] B. Metz, D. Ogunlade, Carbon Dioxide Capture and Storage-IPCC Special Report, Published for the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005.
- [7] J.D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. Mcllvried, R.D. Srivastava, Advances in CO<sub>2</sub> capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, Int. J. Greenh. Gas Control. 2 (2008) 9–20. doi:10.1016/S1750-5836(07)00094-1.
- [8] O.M. Mundial, Boletín de la OMM sobre gases de efecto invernadero, Organ. Meteorológica Mund. (2015) N° 11. <http://www.wmo.int/gaw>.
- [9] L. Romeo, I. Bolea, Captura de CO<sub>2</sub> en procesos postcombustión, Gecarbon.Org. 35 (2015) 8–11. <http://www.gecarbon.org>.
- [10] Plataforma Tecnológica Española del CO<sub>2</sub>, Captura de CO<sub>2</sub>: tecnologías para una captación a gran escala, 2014.
- [11] A. Allport, Q.I. Yang, M. Bown, R. Burns, M. Maeder, Carbon Dioxide Postcombustion Capture : A Novel Screening Study of the Carbon Dioxide Absorption Performance of 76 Amines, 43 (2009) 6427–6433.
- [12] A. Adeosun, N. El Hadri, E. Goetheer, M.R.M. Abu-, Absorption of CO<sub>2</sub> by Amine Blends Solution : An Experimental Evaluation, Int. J. Eng. Sci. 3 (2013) 12–23.
- [13] J. Zhanga, P.S. Fennella, J.P.M. Trusler, Solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous amine solutions : a study to select solvents for carbon capture from natural-gas power plant, in: Proc. 4th Int. Gas Process. Symp., 2015: pp. 7–8.
- [14] B.P. Mandal, M. Kundu, S.S. Bandyopadhyay, Density and Viscosity of Aqueous Solutions of (N-Methyldiethanolamine + Monoethanolamine), (N - Methyldiethanolamine + Diethanolamine ), (2-Amino-2-methyl-1-propanol + Monoethanolamine ), and (2-Amino-2-methyl-1-propanol + Diethanolamine ), J. Chem. Eng. Data. (2003) 703–707.

- [15] Z. Abbas, T. Mezher, M.R.M. Abu-Zahra, CO<sub>2</sub> purification. Part I: Purification requirement review and the selection of impurities deep removal technologies, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 16 (2013) 324–334.
- [16] J. Zhang, P.S. Fennell, J.P.M. Trusler, Density and Viscosity of Partially Carbonated Aqueous Tertiary Alkanolamine Solutions at Temperatures between (298.15 and 353.15) K, *J. Chem. Eng. Data*. 60 (2015) 2392–2399.
- [17] J.J. Segovia, O. Fandiño, E.R. López, L. Lugo, M. Carmen Martín, J. Fernández, Automated densimetric system: Measurements and uncertainties for compressed fluids, *J. Chem. Thermodyn*. 41 (2009) 632–638.
- [18] M. Sobrino, Desarrollo de un viscosímetro para la caracterización a alta presión de nuevos biocombustibles y mezclas acuosas de aminas para la captura de CO<sub>2</sub>. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Valladolid, 2015., University of Valladolid, Spain, 2015.
- [19] J.J. Segovia, D. Vega-Maza, C.R. Chamorro, M.C. Martín, High-pressure isobaric heat capacities using a new flow calorimeter, *J. Supercrit. Fluids*. 46 (2008) 258–264.
- [20] V.D. Spasojević, S.P. Šerbanović, B.D. Djordjević, M.L. Kijevčanin, Densities, viscosities, and refractive indices of aqueous alkanolamine solutions as potential carbon dioxide removal reagents, *J. Chem. Eng. Data*. 58 (2013) 84–92. doi:10.1021/je300938w.
- [21] E.B. Rinker, D.W. Oelschlager, a. T. Colussi, K.R. Henry, O.C. Sandall, Viscosity, Density, and Surface Tension of Binary Mixtures of Water and N-Methyldiethanolamine and Water and Diethanolamine and Tertiary Mixtures of These Amines with Water over the Temperature Range 20-100.degree.C, *J. Chem. Eng. Data*. 39 (1994) 392–395.
- [22] M. Mundhwa, A. Henni, Molar heat capacity of various aqueous alkanolamine solutions from 303.15 K to 353.15 K, *J. Chem. Eng. Data*. 52 (2007) 491–498.
- [23] B. Das, B. Deogam, B. Mandal, Absorption of CO<sub>2</sub> into novel aqueous bis(3-aminopropyl)amine and enhancement of CO<sub>2</sub> absorption into its blends with N - methyldiethanolamine, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 60 (2017) 172–185.
- [24] N. El Hadri, D.V. Quang, E.L. V Goetheer, M.R.M. Abu Zahra, Aqueous amine solution characterization for post-combustion CO<sub>2</sub> capture process, *Appl. Energy*. 185 (2017) 1433–1449.
- [25] C. Nwaoha, T. Supap, R. Idem, C. Saiwan, P. Tontiwachwuthikul, M.J. AL-Marri, A. Benamor, Advancement and new perspectives of using formulated reactive amine blends for post-combustion carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture technologies, *Petroleum*. 3 (2016) 10–36. doi:10.1016/j.petlm.2016.11.002.
- [26] H. Li, Ø. Wilhelmsen, J. Yan, Properties of CO<sub>2</sub> Mixtures and Impacts on Carbon Capture and Storage Potential Operation, in: *Handb. Clean Energy Syst. Onlin*, 2011.



# *Capítulo* **2**

*Densímetro de Tubo Vibrante*





## **2.1 Introducción**

La densidad es una de las magnitudes físicas de gran interés en la caracterización de sustancias puras y, además, es el factor determinante para el cálculo de otras magnitudes físicas derivadas, se define como “la masa de una unidad de volumen de una sustancia a ciertas condiciones”. La densidad depende de la presión y la temperatura, y la variación de estas condiciones afecta considerablemente el valor de dicha magnitud en la sustancia a medir. Sin embargo obtener exactitud en las mediciones de densidad de algunas sustancias es complejo y para eso se han desarrollado nuevas técnicas de medición y en especial cuando se requiere realizar mediciones altas presiones y temperaturas. El uso de técnicas que permitan realizar mediciones de densidades que comprendan grandes intervalos de presión y temperatura ayuda a determinar mejor el comportamiento de las sustancias a condiciones críticas y generar datos que sirvan para crear modelos. En la bibliografía es posible encontrar diversos métodos para determinar las densidades experimentalmente. Normalmente se agrupan en dos familias de técnicas: métodos directos e indirectos.

Los métodos directos se basan en medir el volumen que ocupa determinado fluido y se compara con el ocupado por cantidades de líquidos conocidos. Existen diversas técnicas experimentales que aplican el método directo como lo son: picnometría, densimetría de flotador, basada en el equilibrio entre efectos opuestos de la gravedad, empuje y campo magnético, balanza hidrostática que se fundamenta en el principio de Arquímedes[1].

Los métodos indirectos se basan en relacionar las propiedades de la materia con la densidad, esta particularidad requiere de la utilización de sustancias patrones que intervienen en el calibrado de los mismos. Ejemplos de estos métodos tenemos: refractómetros, basados en el uso de métodos ópticos de determinar la velocidad de propagación de la luz en un medio la cual se relaciona directamente con la densidad, densímetros de oscilación mecánica, basados en el fenómeno de resonancia [2].

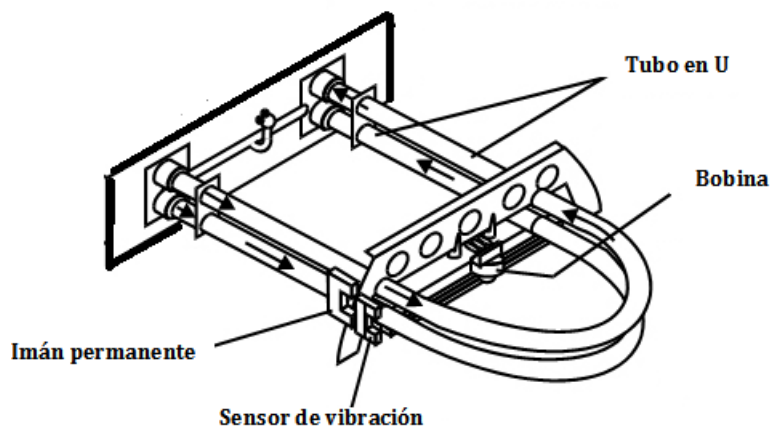
La densimetría de oscilación mecánica es la más utilizada en la determinación de densidades a altas presiones, existe un gran número de trabajos que demuestran que dicha técnica es una de las precisas que existe en la actualidad y es utilizada con éxito para determinar las densidades de disoluciones acuosas de aminas [3][4][5][6][7].

## **2.2 Densímetro de Tubo Vibrante**

Con un diseño sencillo y la condición de operar a altas presiones y temperaturas, ha permitido que el Densímetro de Tubo Vibrante, diseñado por primera vez por Stabinger et al. [8] sea ampliamente usado de manera exitosa para el estudio experimental de las propiedades PVT.

Tiene gran aplicabilidad para realizar mediciones de densidades de líquido en un amplio intervalo de temperaturas y presiones, por lo que es atractivo para los experimentadores y competitivo comparado con los métodos clásicos. La técnica del densímetro de tubo vibrante es un método indirecto que tiene algunas ventajas con respecto a otras técnicas [9], como son el utilizar cantidades pequeñas de muestra y tiempos cortos de medición.

De acuerdo a la figura (2.1), el densímetro consta de un bloque aislante que sujeta los extremos del tubo y lo aísla de vibraciones externas. En la sección libre del tubo, hay montados dos imanes y en la base del densímetro se localizan dos bobinas que se prolongan hasta los imanes. Una fuente de energía se conecta a la bobina de entrada y un dispositivo de lectura se conecta a la bobina de salida. El densímetro opera al activar la bobina de entrada con la fuente de energía, aplicando una fuerza en el imán haciendo que el tubo vibre; un circuito de retroalimentación optimiza el tiempo entre cada pulso. Al vibrar transversalmente, el tubo hace que el segundo imán se mueva entrando y saliendo de la bobina de salida, este movimiento induce una corriente en una frecuencia o período propio de la oscilación[10].



*Figura 2.1 . Diagrama del densímetro de tubo vibrante [11].*

Este dispositivo se asocia a un oscilador armónico simple. Para mantener el movimiento de cualquier oscilador real es preciso suministrarle energía que contrarreste la pérdida debida a la fricción. La fuerza aplicada, llamada también fuerza impulsora, suministra energía al sistema y consta de una frecuencia  $\omega$  y desfase  $\varphi$ , la cual provoca un desplazamiento en la posición de equilibrio del oscilador. El sistema tiende a recuperar dicha posición mediante una fuerza igual y opuesta a la que causa el desplazamiento, siendo la ecuación que describe el movimiento:

$$F_0 \cos(\omega_0 t + \varphi) = -kx + m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad 2.1$$

Donde,  $k$  es el módulo de elasticidad del sistema,  $x$  es el desplazamiento,  $m$  es la masa del sistema y  $F_0$  es la amplitud de la fuerza impulsora.

La ecuación (2.1) contará con dos soluciones una general y una particular, resolviendo la ecuación homogénea para un movimiento armónico simple la solución general es de la forma:

$$x = x_0 \cos(\omega_0 t + \varphi_0) \quad 2.2$$

Donde,  $\omega_0$  es la frecuencia natural del sistema que adopta la forma:  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ .

Si consideramos la contribución de la fuerza impulsora, tomando el término no homogéneo  $F_0 \cos(\omega_0 t + \varphi)$ , la solución particular de la ecuación (2.1) tomará la forma :

$$x = C \cos(\omega t) \quad 2.3$$

Donde  $C$  es la amplitud del oscilación del sistema no homogéneo y  $\omega$  es la nueva frecuencia de del sistema.

La amplitud  $C$  del sistema tomará la forma :

$$C = \frac{F_0/m}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad 2.4$$

Observando la expresión para la amplitud tenemos que:

$$C \rightarrow \infty \text{ si } \omega_0 = \omega \quad 2.5$$

Esta condición físicamente expresa el hecho de que cuando  $\omega_0 = \omega$  , toda la energía comunicada al sistema por la fuerza exterior es almacenada por el sistema, con lo que la

amplitud crece sin límite, cuando el sistema exhibe este comportamiento se dice que el sistema se encuentra en resonancia. Tomando en cuenta que cualquier sistema físico sufre algún tipo de amortiguamiento debido al rozamiento. En ese caso, se mantiene el fenómeno de la resonancia, pero la amplitud de la oscilación forzada no tiende a infinito, llega a ser muy grande, pero se mantiene finita. De esta forma, se llega a la condición óptima para detectar la frecuencia natural de vibración del tubo dado que la misma coincide con la frecuencia de resonancia del sistema.

Retomando la relación  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ , y nombrando masa del tubo vacío ( $m_0$ ), la densidad del líquido ( $\rho$ ), dado que en este caso el fluido en estudio, es parte del sistema vibrante, por lo que se afecta directamente su masa y su frecuencia de resonancia, el volumen de la célula es  $V$  y que el período  $\tau$ , es el inverso de la frecuencia tendremos :

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m_0 + \rho V}{k}} \Rightarrow \tau = 4\pi^2 \frac{m_0}{k} + 4\pi^2 \frac{V\rho}{k} \quad 2.6$$

En el fenómeno de resonancia, el periodo calculado con la fórmula anterior representa el periodo del densímetro, siendo esta cantidad medida por el módulo DMA HPM directamente. Dado que los valores de la  $m_0$  y  $V$  permanecen constantes, la densidad del fluido será directamente proporcional al cuadrado del periodo como es posible observar en la siguiente relación:

$$\rho = \frac{k\tau^2}{4\pi^2 V} - \frac{m_0}{V} \quad 2.7$$

Agrupando términos y definiendo los parámetros  $A$  y  $B$  como:

$$A = \frac{k}{4\pi^2 V} \quad B = \frac{m_0}{V} \quad 2.8$$

Podremos expresar la relación entre la densidad y el periodo mediante la expresión:

$$\rho = A\tau^2 - B \quad 2.9$$

Teniendo en cuenta que las principales variables de trabajo son la presión ( $p$ ) y la temperatura ( $T$ ), la expresión anterior se escribirá:

$$\rho(T, p) = A(T, p)\tau^2 - B(T, p) \quad 2.10$$

De esta forma es posible obtener la densidad de un líquido partiendo de la medición del periodo cuando el sistema está en resonancia conociendo los parámetros  $A(T, p)$  y  $B(T, p)$ .

El conocimiento de estos dos parámetros evita la medida de valores absolutos y demuestra la razón por la cual el proceso de medir con la técnica de tubo vibrante es considerado un método indirecto de medición.

### 2.3 Descripción de la Técnica

El equipo utilizado en este trabajo tiene como pieza fundamental un densímetro comercial Anton Para DMA HPM, dicho dispositivo ha sido modificado en el laboratorio TERMOCAL, consta con una serie de estructuras adicionales que permiten el llenado, vaciado y limpieza de la celda de medida, así como el control y medida de la presión y temperatura.

Actualmente el rango de operación del módulo DMA HPM en densidad es de (0 a 3000)  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  y un intervalo de temperatura (283.15 a 393.15) K y de presiones hasta 140 MPa. La figura 2.2 muestra el esquema del montaje experimental del equipo.

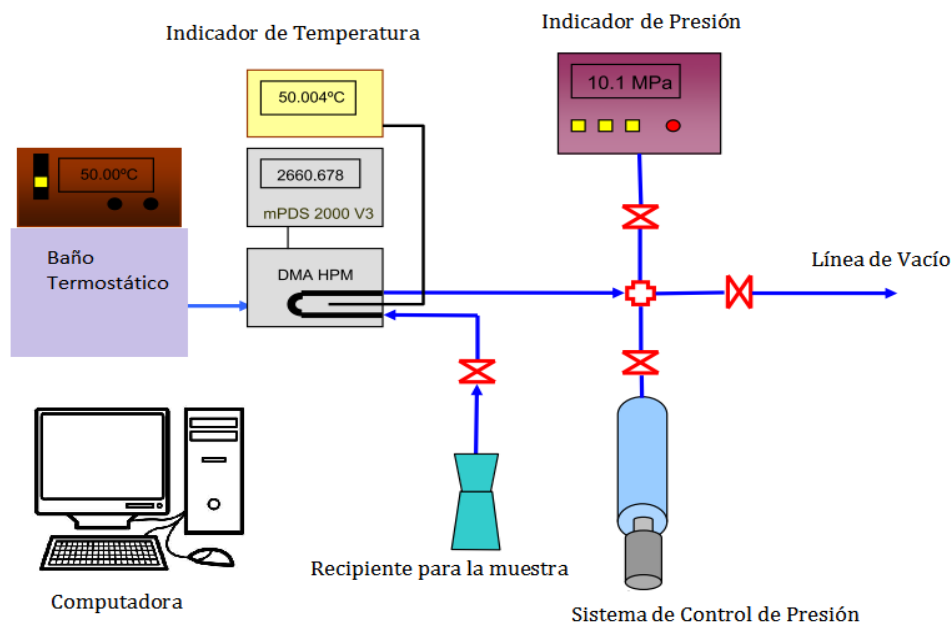


Figura 2.2. Esquema del Montaje experimental del densímetro de tubo vibrante [12].

Excepto el procedimiento de llenado y limpieza del equipo, todo el control del sistema (temperatura, presión y período) y la adquisición de datos se realiza mediante el computador, con ayuda de un programa elaborado en lenguaje Agilent VEE [13].

### **2.3.1 Celda de Medida**

El módulo DMA HPM consta de dos unidades, una mecánica y otra electrónica. En la parte mecánica se encuentra el tubo oscilador en forma de "U", de Hastelloy C-276. Este tubo se halla dispuesto en el centro de un cilindro, de pared doble. Al conjunto se le denomina *celda del densímetro*. Mediante su propia unidad de proceso, este módulo interpreta cualquier señal de salida de la célula de medida reproduciendo el valor del período de oscilación del tubo, que contiene la muestra objeto de estudio. La unidad de evaluación mPDS 2000V3 mide el periodo de vibración  $\tau$  con una incertidumbre de  $1 \cdot 10^{-6} \mu\text{s}$ , teniendo períodos en torno a  $2.6 \mu\text{s}$  [2].

### **2.3.2 Sistema Termostático**

El sistema de control de Temperatura está formado por un baño externo con unidad refrigeradora JULABO F25 HE que mantiene constante la temperatura de la celda de medida haciendo circular un fluido de aceite de silicona por la camisa interna de la célula de medida. Tubos de teflón que conectan el baño con la celda están protegidos por espuma aislante térmica, para reducir la transmisión de calor con el ambiente del laboratorio. El rango de temperatura del baño es de (248.15-473.15)K, con una estabilidad de  $\pm 0.01$  K y una resolución de 0.01 K. La temperatura se determina con una sonda Pt100 insertada en la cavidad de la unidad DMA HPM. Esta sonda ha sido calibrada en el laboratorio acreditado para temperatura TERMOCAL, y es comparada con dos sondas calibradas PRT25 $\Omega$  obteniendo una incertidumbre en la medición de la temperatura de 0.02 K ( $k=2$ )[1].

### **2.3.3 Sistema de Control de Presión**

Un generador de presión HiP 68-5.75-15 presuriza la línea del sistema de medida. No existe separación entre ambos circuitos, siendo el propio fluido de medida el fluido portador del circuito hidráulico. El émbolo de este volumen variable o generador de presión es pilotado por un motor paso a paso ACP&D limited type 6530- R211 provisto de reductora. Este generador de presión dispone de dos relés, uno de final de carrera del pistón, otro de comienzo de carrera, dispuestos como un sistema de seguridad del sistema. El sensor de presión de este sistema es un sensor DRUCK DPI 104 con una resolución de  $\pm 0.01$  MPa y opera en un rango de presión de (0.1 a 140MPa), el mismo se conecta al computador para la adquisición de datos. El sensor fue calibrado con una incertidumbre de  $\pm 0.02$  % ( $k=2$ ).

Todos los tubos del circuito de presión han sido construidos con tubo HiP de 1/4" de pulgada de diámetro. Las válvulas utilizadas son todas de aguja HiP para alta presión, [1][2].

### **2.3.4 Sistema de Llenado**

El sistema de llenado de las muestras se realiza por succión mediante vacío en el circuito de presión, frente a la presión atmosférica en la muestra. Para ello se utiliza una válvula HiP de aguja de alta presión, con un tubo acodado HiP de 1/4" y un embudo de decantación Pyrex.

### **2.3.5 Sistema de Limpieza y Vacío**

Mediante una válvula de aguja HiP es posible aislar y conectar el circuito de presión a una línea de vacío, compuesta por tubo de vacío, un vacuómetro (Leybold Vakuum Thermovac), una trampa fría de nitrógeno líquido y una bomba rotativa de vacío Leybold Trivac. El sistema permite alcanzar un vacío de 2.4 Pa. Dos válvulas en la zona de la bomba rotativa permiten escalar las etapas del proceso de evacuación de todo el sistema. Una de ellas permite aislar la trampa fría del tubo de vacío y el circuito de medida; mientras la segunda posibilita el aislamiento del vacuómetro con respecto a la línea de vacío. El sistema de válvulas permite evitar la contaminación por aceite de lubricación de la propia bomba.

## **2.4 Procedimiento de Medida**

Todas las muestras a diferentes concentraciones y temperaturas se desgasificaron previamente mediante un baño de ultrasonidos, marca Branson, modelo DHT-3210, con una frecuencia de 47 kHz, y una potencia de 335 W antes del proceso de llenado.

Se preparan disoluciones acuosas de Amina+ H<sub>2</sub>O en porcentajes en masa (w%), de (10,20,30,40)%. Las masas de los componentes se obtuvieron mediante una balanza RADWAG PS750/C/2 que tiene una precisión de  $\pm 0.0015$  g. La incertidumbre al calcular el porcentaje en masa es  $\pm 0.0017$  g. Considerando el volumen total de todo el circuito de presión (menor de 35 cm<sup>3</sup>) y el proceso de llenado, se prepararon muestras alrededor de 250 cm<sup>3</sup>. La razón de preparar mayor cantidad de muestra se fundamenta en que cada una de las disoluciones no sólo será utilizada para la medida de la densidad, además, será utilizada para la determinación de la viscosidad y capacidad calorífica.

La introducción del fluido en el circuito de presión se realiza mediante succión, por lo que en primer lugar es necesario evacuar el circuito de presión mediante la línea de vacío. El tiempo empleado para la evacuación será el requerido en alcanzar niveles de vacío entre

dos y tres horas. Logrado el vacío necesario e inmediatamente después del desgasificado, se procede a la introducción del fluido, que se encuentra en un embudo de decantación acoplado. Antes de introducir el fluido en todo el sistema es necesario purgar el aire que queda en la válvula y en el tubo saliente de ésta. Luego introducimos todo el líquido que el sistema permita por succión sin más que abrir la válvula de llenado. El volumen introducido depende de la posición del pistón en el volumen variable o generador de presión.

Un programa de control escrito en lenguaje Agilent VEE [13] controla todo el proceso de medida mediante tres lazos de control jerárquicamente en serie, respectivamente el lazo de temperatura, el de presión, y el del periodo. Al inicio el programa, solicita al operador que introduzca el nombre del fichero Excel en el que desea que sean guardados los datos; también demanda que se introduzca los puntos en temperatura y presión en los que se desea medir la densidad. El programa ordena al baño termoestático que controle la temperatura del densímetro mediante su sonda externa Pt100 inserta en este a la temperatura deseada. La temperatura es registrada mediante un bucle de medida hasta que se alcance una condición de estabilidad.

El pistón del generador de presión se controla vía programa mediante la estrategia de control todo-nada con zona muerta y control adaptativo de la reductora, lo que permite ajustar el avance del pistón por ángulo de giro del motor paso a paso en función de la compresibilidad del fluido y presión a la que se encuentra. El lazo se cierra con la medida de la presión requerida en el Druck 104. El criterio de estabilidad en este lazo de presión se establece minorando la desviación estándar de las diez últimas medidas en presión. Comienza entonces el lazo de medida del periodo del densímetro, comprobando simultáneamente la estabilidad en presión.

Cuando la desviación estándar de las diez últimas medidas en periodo es menor que  $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{s}$  del valor medio, todos los datos que monitorizan el equipo, fundamentalmente este periodo, son grabados en el fichero Excel abierto al comienzo del programa. Registrado éste, el programa salta al siguiente punto en presión para esa isoterma, o comienza una nueva isoterma, si ha finalizado el barrido en presión de la anterior, siguiendo el mismo esquema de control y adquisición de datos descrito[2].

Al finalizar, el líquido es vaciado, a través de la válvula de la línea de vacío, mediante carreras completas del pistón, de forma que se procede nuevamente al proceso de limpieza descrito anteriormente.



## 2.5 Calibración del Densímetro

El conocimiento de los parámetros característicos del oscilador es de vital importancia para describir la relación entre el periodo de vibración  $\tau$  y la densidad  $\rho$  en un densímetro de tubo vibrante. Tomando en cuenta que la densidad  $\rho$  puede expresarse en función del periodo de vibración y de estos parámetros según la ecuación (2.10). El método de calibración más utilizado consiste en medir el periodo de vibración de dos fluidos de referencia de las que se conocen con muy buen grado de exactitud sus densidades a las temperaturas y presiones de trabajo, con el objetivo de obtener los valores de las constantes  $A(T, p)$  y  $B(T, p)$ .

Llamaremos a estos fluidos de referencia como 1 y 2, de este modo la ecuación (2.10) para ambos será:

$$\rho_1(T, p) = A(T, p)\tau_1^2 - B(T, p) \quad \rho_2(T, p) = A(T, p)\tau_2^2 - B(T, p) \quad 2.11$$

donde  $\rho_1$  y  $\rho_2$  son las densidades en el rango de temperatura y presión de trabajo.

Resolviendo el sistema anterior obtendremos para los parámetros  $A(T, p)$  y  $B(T, p)$  las siguientes expresiones:

$$A(T, p) = \frac{\rho_1(T, p) - \rho_2(T, p)}{\tau_1^2(T, p) - \tau_2^2(T, p)} \quad B(T, p) = A(T, p)\tau_2^2(T, p) - \rho_2(T, p) \quad 2.12$$

Una vez calculado los valores de los parámetros  $A(T, p)$  y  $B(T, p)$  y en conjunto con la ecuación (2.10) es posible determinar la densidad de cualquier fluido, en el rango de temperatura y presiones en el que han sido determinados los parámetros  $A(T, p)$  y  $B(T, p)$ . Por esta razón es importante la buena elección de los fluidos 1 y 2, los cuales han de ser, de preferencia, sustancias puras ampliamente estudiadas y cuya densidad haya sido estimada con un alto grado de exactitud, en el rango de temperatura y presión en que se ha decidido trabajar. De ésta forma la elección de dichas sustancias fija nuestro rango de trabajo y limitará la incertidumbre de los datos experimentales.

Diversos experimentadores han desarrollado métodos para la calibración del densímetro de tubo vibrante entre ellos: Holcomb et al. [14], Comuñas et al. [15], Lampreia et al. [16]. En nuestro caso utilizaremos el método propuesto por Lagourette et al. [17], en esta publicación, en el segundo método propuesto por dichos autores consideran que el coeficiente  $B(T, p)$  varía de manera significativa con  $p$ , pero que el coeficiente  $A(T, p)$  es una función sólo de la temperatura. Dicha consideración implica que  $k$  y  $V$  ecuación (2.7) varían de la misma forma que  $p$ . La hipótesis del método de Lagourette toma en cuenta que  $V \approx V_{vacío}(1 + \varepsilon \cdot p)$ , donde  $\varepsilon$  es el coeficiente de expansión de la célula de medida,

basado en ésta condición podemos suponer  $B(T, 0) = B(T, 0.1MPa)$ , ya que el valor de  $\varepsilon$  es pequeño.

Tomando en cuenta las hipótesis propuestas por Lagourette et al.[17], para la calibración del densímetro, sólo se necesita conocer la variación de la densidad y los períodos de vibración a distintas temperaturas y presiones de una sustancia de referencia, y la variación con la temperatura del período de vibración de la célula bajo vacío.

Siguiendo el método propuesto por Lagourette et al.[17], se considera el agua como fluido patrón. Entre las razones de la elección podemos mencionar la disponibilidad y el alto grado de pureza de la misma, el conocimiento de su densidad con valores de incertidumbre muy bajos en los rangos de presión y temperatura tomados en cuenta en el presente trabajo[18].

En la Figura 2.3 se muestra el cociente  $A(T)/B(T,p)$  frente a la presión, y  $A(T)$  frente a la temperatura en la Figura 2.4. Ambas se obtienen de los datos de calibrado realizados con agua y vacío para este trabajo. Claramente se aprecia que  $A(T)/B(T,p)$  varía muy ligeramente con  $p$  y que  $A(T)$  decrece linealmente con  $T$ . Ambos comportamientos repiten tendencias encontradas por Lagourette et al.[17], Comuñas et al [15].

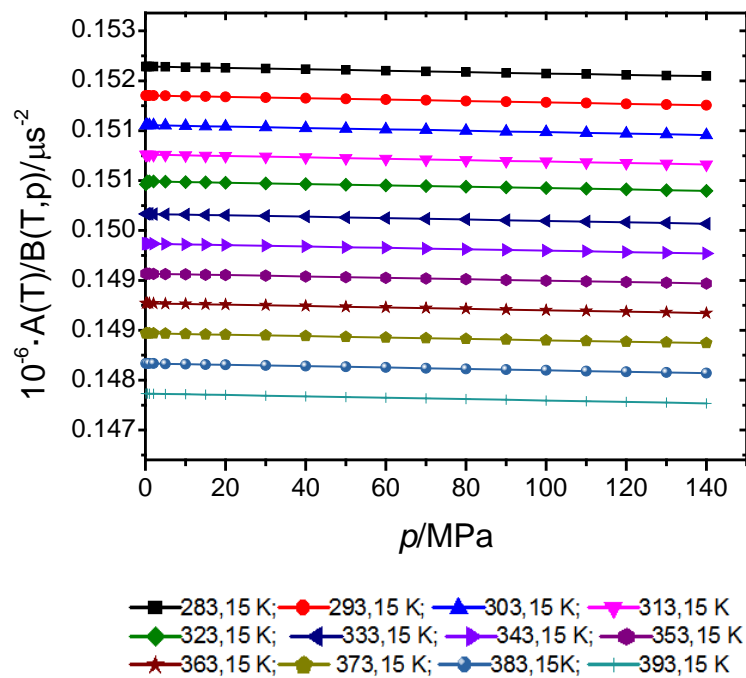


Figura 2.3. Cociente de los parámetros característicos  $A(T)/B(T,p)$  del tubo vibrante frente a la presión.

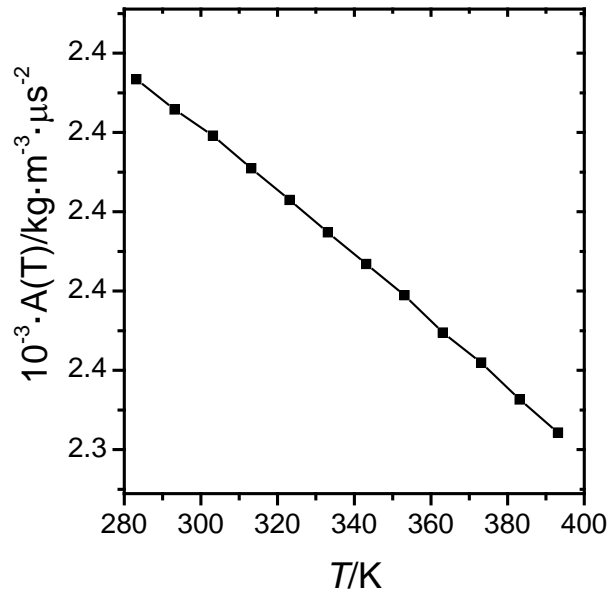


Figura 2.4 .Parámetro característico de la calibración del tubo vibrante  $A(T)$  frente a la presión.

Con lo antes expuesto y según (2.11) y (2.12), la relación de la densidad con el periodo y los parámetros de calibración se expresa como:

$$\rho(T, p) = \rho_w(T, p) + \frac{\rho_w(T, 0.1MPa)}{\rho_w^2(T, 0.1MPa) - \rho_v(T)} (\tau^2(T, p) - \tau_w^2(T, p)) \quad 2.13$$

$$A(T, p) = \frac{\rho_w(T, 0.1MPa)}{\tau_w^2(T, 0.1MPa) - \tau_v^2(T)} \quad 2.14$$

$$B(T, p) = \frac{\rho_w(T, 0.1MPa)}{\tau_w^2(T, 0.1MPa) - \tau_v^2(T)} (\tau_w^2(T, p) - \rho_w(T, p)) \quad 2.15$$

Donde  $\rho_w(T, p)$  es la densidad del agua a la misma temperatura  $T$  y presión  $p$  del fluido contenido en la celda y  $\rho_w(T, 0.1MPa)$  es la densidad a la misma temperatura  $T$  y a presión atmosférica;  $\tau_w(T, p)$  y  $\tau_w(T, 0.1MPa)$  son los periodos experimentales del fluido de referencia a las condiciones mencionadas,  $\tau_v(T)$  es el periodo experimental a la temperatura  $T$  del tubo vibrante al vacío,  $\tau^2(T, p)$  es el período experimental del fluido que deseamos medir. Las densidades del agua se obtuvieron con la ecuación de estado de Wagner y Pruss [19].

## 2.6 Incertidumbre en la Medida

El cálculo de la incertidumbre se ha realizado de acuerdo al documento GUM 2008 [20], que es la guía para el cálculo de incertidumbres de medida del Buro Internacional de Pesas y Medidas (BIPM), Comisión Electrónica Internacional (IEC), Federación Internacional de Química Clínica y Laboratorios Médicos (FICC), Organización Internacional de Normalización (ISO), Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), Organización Internacional de Metrología Legal (OIML), Organización Internacional de Normalización (ISO), Unión Intencional de Física Pura y Aplicada (IUPAC).

Partiendo de la ecuación que establece la relación entre densidad y el período de oscilación, ecuación (2.13), que contiene los parámetros de calibración definidos en (2.14) y (2.15). La ley de propagación de la incertidumbre, aplicada en base a estas expresiones, permite calcular la incertidumbre en los parámetros y la densidad de la siguiente manera:

Para el coeficiente  $A(T)$ , expresado en la ecuación (2.14), la incertidumbre expandida ( $k=2$ ) es:

$$U(A(T)) = 2 \left[ \left( \frac{\partial A(T)}{\partial \rho_w} \right)^2 u^2(\rho_w) + \left( \frac{\partial A(T)}{\partial \tau_w} \right)^2 u^2(\tau_w) + \left( \frac{\partial A(T)}{\partial \tau_v} \right)^2 u^2(\tau_v) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.16$$

$$U(A(T)) = 2 \left[ \left( \frac{A(T)}{\rho_w} \right)^2 u^2(\rho_w) + \left( \frac{-2A^2(T)\tau_w}{\rho_w} \right)^2 u^2(\tau_w) + \left( \frac{2A^2(T)\tau_v}{\rho_w} \right)^2 u^2(\tau_v) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.17$$

Para el coeficiente  $B(T,p)$ , expresado en la ecuación (2.14), la incertidumbre expandida ( $k=2$ ) es:

$$U(B(T,p)) = 2 \left[ \left( \frac{\partial B(T,p)}{\partial \rho_w} \right)^2 u^2(\rho_w) + \left( \frac{\partial B(T,p)}{\partial \tau_w} \right)^2 u^2(\tau_w) + \left( \frac{\partial B(T,p)}{\partial \tau_v} \right)^2 u^2(\tau_v) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.18$$

donde:

$$\frac{\partial B(T,p)}{\partial \rho_w} = \frac{A(T) \cdot \tau_w^2(T,p)}{\rho_w(T, 0.1MPa)} - 1 \quad 2.19$$

$$\frac{\partial B(T,p)}{\partial \tau_w} = 2A(T) \tau_w(T,p) \left[ 1 - A(T) \frac{\tau_w(T, 0.1MPa) \cdot \tau_w(T,p)}{\rho_w(T, 0.1MPa)} \right] \quad 2.20$$

$$\frac{\partial B(T, p)}{\partial \tau_v} = 2 \frac{\tau_v(T) A^2(T)}{\rho_w(T, 0.1 \text{MPa})} \tau_w^2(T, p) \quad 2.21$$

La incertidumbre expandida ( $k=2$ ) de la densidad se calcula de la forma siguiente:

$$U(\rho(T, p)) = 2[(\tau^2(T, p))^2 u^2(A(T)) + (2A(T)\tau(T, p))^2 u^2(\tau(T, p)) + u^2(B(T, p))]^{\frac{1}{2}} \quad 2.22$$

$$U(\rho(T, p)) = 2 \left[ \left( \frac{\partial \rho(T, p)}{\partial A(T)} \right)^2 u^2(A(T)) + \left( \frac{\partial \rho(T, p)}{\partial \tau(T, p)} \right)^2 u^2(\tau(T, p)) + \left( \frac{\partial \rho(T, p)}{\partial B(T, p)} \right)^2 u^2(B(T, p)) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.23$$

En base a los cálculos anteriores, en la Tabla 2.1 y la Tabla 2.2 se presentan las incertidumbres asociadas a los parámetros de calibración a diferentes intervalos de temperatura.

Tabla 2.1 Cálculo de la incertidumbre asociada a los parámetros de calibración en un intervalo de temperaturas de (283.15-363.15) K y presiones 0.1-140 MPa.

	xi		Unidad	Estimado	Divisor	u (x)/ (kg·m <sup>-3</sup> )
$u(\rho_w)$	998.2	material de referencia	kg·m <sup>-3</sup>	0.01	$\sqrt{3}$	0.006
$u(T)$	293.15	Calibración	K	0.02	2	0.012
		Resolución		0.01	$2\sqrt{3}$	
		Repetibilidad		0.0052	1	
$u(p)$	10	Calibración	MPa	0.02	2	0.014
		Resolución		0.01	$2\sqrt{3}$	
		Repetibilidad		0.01	1	
$u(\tau)$	2653.012	Repetibilidad	$\mu\text{s}$	0.00075	1	0.00064
		Resolución		0.001	$2\sqrt{3}$	
$U(A(T))$			kg·m <sup>-3</sup> $\mu\text{s}^{-2}$		k=2	$5.5 \cdot 10^{-8}$
$U(B(T, P))$			Kg·m <sup>-3</sup>		k=2	0.38

Tabla 2.2 Cálculo de la incertidumbre asociada a los parámetros de calibración en un intervalo de temperaturas de (373.15-393.15) K y presiones 0.1-140 MPa.

	xi		Unidad	Estimado	Divisor	u (x) / (kg·m <sup>-3</sup> )
$u(\rho_w)$	942.9	material de referencia	kg·m <sup>-3</sup>	0.01	$\sqrt{3}$	0.006
$u(T)$	393.15	Calibración	K	0.02	2	0.011
		Resolución		0.01	$2\sqrt{3}$	
		Repetibilidad		0.0017	1	
$u(p)$	70	Calibración	MPa	0.02	2	0.014
		Resolución		0.01	$2\sqrt{3}$	
		Repetibilidad		0.01	1	
$u(\tau)$	2679.57	Repetibilidad	$\mu\text{s}$	0.00061	1	0.00068
		Resolución		0.001	$2\sqrt{3}$	
$U(A(T))$			kg·m <sup>-3</sup> $\mu\text{s}^{-2}$		k=2	$6.3 \cdot 10^{-8}$
$U(B(T,P))$			kg·m <sup>-3</sup>		k=2	$5.1 \cdot 10^{-1}$

En la Tabla 2.3 y la Tabla 2.4 se presentan las incertidumbres asociadas a la medida de densidad a diferentes rangos de temperatura. La incertidumbre expandida con un factor de cobertura  $k=2$  (95% de confianza) en la medida de densidad para un intervalo de temperaturas de 283.15-363.15 K y presiones 0.1-140MPa es de 0.5 kg/m<sup>3</sup> y de 1 kg/m<sup>3</sup> para el intervalo 363.15-393.15 K y presiones 0.1MPa-140MPa. En las tabla 2.3 y 2.4 se observa que la mayor contribución a la incertidumbre proviene de los parámetros de calibrado  $A(T)$  y  $B(T,p)$ . Se deduce entonces la importancia de disponer de buenas datos de densidad a diferentes rangos de temperatura y presión de los fluidos de referencia [21].

Tabla 2.3 Cálculo de la incertidumbre asociada a la densidad experimental en un intervalo de temperaturas de (283.15-363.15 ) K y presiones 0.1-140 MPa.

	xi		Unidad	Estimado	Divisor	u (x) (kg·m <sup>-3</sup> )
$\rho(T,p)$	998.2					
$u(\tau)$	2645.1049	Repetibilidad	$\mu\text{s}$	0.00018	1	0.00064
		Resolución		0.001	$2\sqrt{3}$	
$u(T)$	293.15	Calibración	K	0.02	2	0.012
		Resolución		0.01	$2\sqrt{3}$	
		Repetibilidad		0.0016	1	
$u(p)$	10	Calibración	MPa	0.02	2	0.01
		Resolución		0.01	$2\sqrt{3}$	
		Repetibilidad		0.01	1	
$u(A(T))$			kg·m <sup>-3</sup> $\mu\text{s}^{-2}$	$5.5 \cdot 10^{-8}$	2	0.19
$u(B(T,P))$			kg·m <sup>-3</sup>	0.38	2	0.19
$u(\rho)$			kg·m <sup>-3</sup>		k=1	0.27
$U(\rho)$			kg·m <sup>-3</sup> /kg·m <sup>-3</sup>		k=2	0.54
$U_r(\rho)$			kg·m <sup>-3</sup> /kg·m <sup>-3</sup>			0.0005

Tabla 2.4 Cálculo de la incertidumbre asociada a la densidad experimental en un intervalo de temperaturas de (373.15-393.15)K y presiones 0.1-140 MPa

	xi		Unidad	Estimado	Divisor	u (x) (kg·m <sup>-3</sup> )
$\rho(T,p)$	942.9					
$u(t)$	2676.59	Repetibilidad	$\mu s$	0.00082	1	0.00087
		Resolución		0.001	$2\sqrt{3}$	
$u(T)$	393.15	Calibración	K	0.02	2	0.011
		Resolución		0.02	$2\sqrt{3}$	
		Repetibilidad		0.01	1	
$u(p)$	5	Calibración	MPa	0.02	2	0.01
		Resolución		0.01	$2\sqrt{3}$	
		Repetibilidad		0.05	1	
$U(A(T))$			$kg \cdot m^{-3} \mu s^{-2}$	$6.3 \cdot 10^{-8}$	2	0.23
$U(B(T,P))$			$kg \cdot m^{-3}$	0.51	2	0.24
$u(\rho)$			$kg \cdot m^{-3}$		k=1	0.50
$U(\rho)$			$kg \cdot m^{-3} / kg \cdot m^{-3}$		k=2	1.0
$U_r(\rho)$			$kg \cdot m^{-3} / kg \cdot m^{-3}$			0.001

## 2.7 Validación Experimental del Equipo

Se ha verificado el método de calibración midiendo densidades del agua en todo el rango de temperaturas y presión de trabajo. Los datos experimentales son comparados con los proporcionadas por la IAPWS (The International Association for the Properties of Water and Steam) recogidos en el documento publicado por Wagner, et al. [19]. La incertidumbre en la densidad de la ecuación de estado, recogida en el documento de la IAPWS, es de 0.0001% a 0.1MPa en la fase líquida, y 0.001% en otros estados líquido a presiones de hasta a 10 MPa y temperaturas de hasta 423 K.

El la figura 2.5 se presenta la desviación de los datos experimentales de la densidad del agua frente a los datos proporcionados por Wagner,et al. [19]. Se define la desviación relativa porcentual como:

$$Desv_i \% = \left( 100 \cdot \frac{\rho_{exp} - \rho_{lit}}{\rho_{lit}} \right) \quad 2.24$$

Donde  $\rho_{exp}$  representa la densidad experimental y  $\rho_{lit}$  el valor de la densidad reportado en la literatura.

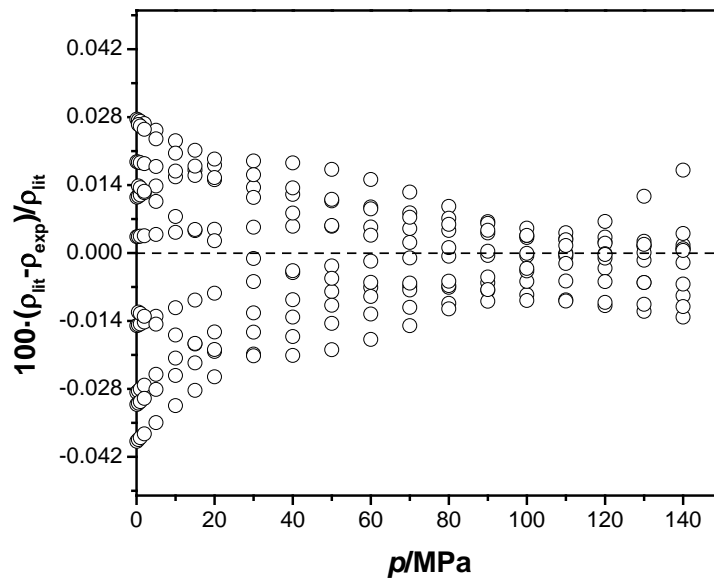


Figura 2.5 Desviación relativa porcentual de la densidad experimental del agua respecto a Wagner et al [19].

Definiendo la desviación media absoluta (ADD%) como:

$$ADD\% = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Desv_i\%| \tag{2.24}$$

Donde  $N$  es el número de datos experimentales y  $Desv_i$  es desviación relativa porcentual. La ADD% informa si los puntos experimentales están más o menos próximos a los valores de referencia, estos pueden ser experimentales, bibliográficos o resultado de una ecuación. Los datos de densidad experimental del agua presentan una máxima  $Desv_i\%$  de -0.039 % y una ADD% 0.012%. Puede deducirse de esta comparación que las discrepancias existentes frente a los datos de la literatura son claramente inferiores a incertidumbres asociadas a la medida de densidad a diferentes rangos de temperatura y presión (Tablas 2.3 y 2.4).



## 2.9 Referencias Bibliográficas

- [1] G. Torín Ollares, combustibles ambientalmente Sostenibles: Caracterización termofísica de biogasolinas y biodiseles formulados a partir de biobutanol. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Valladolid, 2014.
- [2] D. Vega-Maza, caracterización termodinámica de combustibles líquidos de nueva generación con componentes renovables mediante un nuevo calorímetro isobárico de alta presión y medidas densitométricas. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Valladolid, 2008.
- [3] V.D. Spasojević, S.P. Šerbanović, B.D. Djordjević, M.L. Kijevčanin, Densities, viscosities, and refractive indices of aqueous alkanolamine solutions as potential carbon dioxide removal reagents, *J. Chem. Eng. Data.* 58 (2013) 84–92.
- [4] F.X. Yang, X.P. Wang, Z.G. Liu, Volumetric properties of binary and ternary mixtures of bis(2-hydroxyethyl)amine with water, methanol, ethanol from (278.15 to 353.15)K, *Thermochim. Acta.* 533 (2012) 1–9.
- [5] J. Aguila-Hernández, R. Gómez-Quintana, F. Murrieta-Guevara, A. Romero-Martínez, A. Trejo, Liquid density of aqueous blended alkanolamines and N-methylpyrrolidone as a function of concentration and temperature, *J. Chem. Eng. Data.* 46 (2001) 861–867.
- [6] S. Chen, L. Zhang, Y. Zhang, S. Chen, J. Chen, Density and viscosity of monoethylethanolamine+H<sub>2</sub>O and monoethylethanolamine+diethylethanolamine solutions for CO<sub>2</sub> capture, *Thermochim. Acta.* 642 (2016) 52–58.
- [7] W. Conway, S. Bruggink, Y. Beyad, W. Luo, CO<sub>2</sub> absorption into aqueous amine blended solutions containing monoethanolamine (MEA), N,N-dimethylethanolamine (DMEA), N,N-diethylethanolamine (DEEA) and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) for post-combustion capture processes, *Chem. Eng. Sci.* 126 (2015) 446–454.
- [8] H. Stabinger, Eine neue Methode zur Präzisionsmessung der Dichte von Flüssigkeiten, *Eingegangen Am* 17. Jänner 1967. 53 (1967) 2–4.
- [9] W.R. Lau, C. Hwang, H.B. Brugge, W.J. Rogers, K.R. Hall, J.C. Holste, A Continuously Weighed Pycnometer for Measuring Fluid Properties, *J. Chem. Eng. Data.* 42 (1997) 738–744.
- [10] R. Jiménez Gallegos, Densidades y Solubilidades de mezclas líquido + sólido (tiofeno + benzotiofeno) en dióxido de carbono supercrítico de 313 a 420 K, *ESIQIE, México D.F.*, 2006.

- [11] ACTTR Density Meter Products. ACTTR Technology Co. LTD., (2017). <http://www.acttr.com/en/en-faq/en-faq-laboratory/259-en-faq-what-principle-of-density-meter.html>.
- [12] J.J. Segovia, O. Fandiño, E.R. López, L. Lugo, M. Carmen Martín, J. Fernández, Automated densimetric system: Measurements and uncertainties for compressed fluids, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 632–638.
- [13] Agilent Technologies, <https://www.agilent.com> (2017).
- [14] C.D. Holcomb, S.L. Outcalt, A theoretically-based calibration and evaluation procedure for, *Fluid Phase Equilib.* 150–151 (1998) 815–827.
- [15] M.J.P. Comuñas, J. Bazile, A. Baylaucq, C. Boned, Density of Diethyl Adipate using a New Vibrating Tube Densimeter from (293.15 to 403.15) K and up to 140 MPa. Calibration and Measurements, *J. Chem. Eng. Data.* (2008) 986–994.
- [16] I.M.S. Lampreia, C. a. Nieto de Castro, A new and reliable calibration method for vibrating tube densimeters over wide ranges of temperature and pressure, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 537–545. doi:10.1016/j.jct.2010.11.002.
- [17] B. Lagourette, C. Boned, Densimeter calibration method versus temperature and pressure, *Meas. Sci. Technol.* 699 (1991).
- [18] The International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS), Revised Release on the IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use, in: *Int. Assoc. Prop. Water Steam*, 2009: pp. 15–16. <http://www.iapws.org/relguide/IAPWS-95.htm>.
- [19] W. Wagner, The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use, *J. Phys. Chem.* 31 (2002).
- [20] JCGM, Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement (JCGM 100:2008), BIPM, 2008, 1995. [www.cem.es](http://www.cem.es).
- [21] H. Fehlauer, H. Wolf, Compressibility measurements using an oscillation-type density meter, *Meas. Sci. Technol.* 17 (2006) 2593–2596.



# *Capítulo* **3**

*Resultados de las Medidas de  
Densidad*



### **3.1 Introducción**

Cuando se produce la mezcla de dos o más líquidos, no reaccionantes, se originan alteraciones en las magnitudes físicas de los componentes puros que pueden afectar a las magnitudes termodinámicas en la que aquellas intervienen.

Es el caso particular de la densidad, que es una de las magnitudes físicas más utilizadas para caracterizar las sustancias puras sus mezclas, además, es el factor determinante para el cálculo de otras magnitudes físicas derivadas.

Como hemos indicado, el conocimiento de la densidad de disoluciones acuosas de aminas es de gran interés para los procesos de captura de CO<sub>2</sub>, también resulta importante su conocimiento en otros aspectos de la actividad industrial.

A partir de las medidas  $\rho(T, p)$ , también se pueden determinar directamente sus propiedades derivadas como son el coeficiente de compresibilidad isoterma  $\kappa_T$ , y el coeficiente de expansión isobárica  $\alpha_p$ , propiedades ambas que varían con la presión, temperatura y estructura molecular. Ambos permiten determinar la presión interna  $\pi_i$ , suministrando información sobre las energías de interacción atractivas y repulsivas entre moléculas [1].

En el presente trabajo se han medido con el densímetro de tubo vibrante, descrito en el capítulo anterior, las densidades de seis disoluciones acuosas de aminas y tres mezclas en seis isotermas en un intervalo de (293.15 a 393.15) K y diecinueve presiones en un rango de (0.1 a 140) MPa.

El presente capítulo, se describe el procedimiento de ajuste de los datos experimentales y las ecuaciones de las propiedades derivadas de la densidad junto con los datos experimentales obtenidos para las diferentes disoluciones.

### **3.2 Ajuste de Datos**

Los datos de densidad a diferentes temperaturas y presiones han sido ajustados a una ecuación de estado Tammann-Tait [2] modificada para cada concentración. La ecuación de estado empírica de Tammann-Tait se utiliza desde finales del siglo XIX para ajustar resultados de densidad a alta presión de todo tipo de líquidos (Wohl 1921,[3]; Hayward 1967,[4]), polímeros de alto peso molecular e incluso datos de compresibilidad de sólidos y sales fundidas. Constituye un camino rápido y simple de obtener propiedades termodinámicas derivadas, como la compresibilidad isotérmica y la expansión isobárica.

En 1888, P.G. Tait [5], al describir la compresibilidad del agua propone la ecuación :

$$\frac{v^0 - v}{v^0} = \frac{A}{B + p} \quad 3.1$$

donde  $v$ , es el volumen molar;  $v^0$  es el volumen molar a presión atmosférica;  $p$  es la presión y  $A$  y  $B$  son dos parámetros independientes de la presión que dependen de la temperatura.

Posteriormente en 1985, G. Tammann,[6] propone la siguiente modificación :

$$\frac{v^0 - v}{v^0} = \frac{C \cdot \ln(B + p)}{B} \quad 3.2$$

donde  $B$  y  $C$  son dos parámetros independientes de la presión .

Diferentes trabajos , como los realizados por Cibulka et al. [7], Takagi et al. [8], Comuñas et al [9], proponen la ecuación Tammann-Tait modificada de la siguiente forma:

$$\rho(T, p) \frac{\rho(T, \rho_{ref}(T))}{1 - C \ln \left[ \frac{B(T) + p}{B(T) + \rho_{ref}(T)} \right]} \quad 3.3$$

donde  $\rho$  es la densidad ,  $p$  es la presión ,  $T$  la temperatura ,  $\rho(T, \rho_{ref}(T))$  es la dependencia de densidad con la temperatura a la presión de referencia , que en nuestro caso es la presión atmosférica 0.1MPa. La función  $\rho(T, \rho_{ref}(T))$  toma la forma :

$$\rho(T, \rho_{ref}(T)) = \sum_{i=0} A_i T^i \quad 3.4$$

donde los valores de  $A_i$  se determinan a partir de los resultados experimentales de la densidad a presión atmosférica.

En este trabajo el parámetro  $C$  se considera independiente de la temperatura y  $B(T)$  se le asigna una función polinómica , de la forma :

$$B(T) = \sum_{i=0} B_i T^i \quad 3.5$$

Los valores de  $B_i$  se determinan a partir de datos experimentales. La ecuación 3.3 permite representar los datos de densidad en un amplio rango de temperatura y presiones con un número de parámetros ajustable al comportamiento de los datos experimentales de densidad.

La evaluación del ajuste se realiza por medio de la desviación estándar y la máxima desviación entre los datos experimentales y el modelo utilizado, ecuaciones 3.6 y 3.7.

$$\sigma = \sqrt{\left[ \frac{1}{N-m} \right] \sum_{i=0}^N (x_{exp} - x_{calc})^2} \quad 3.6$$

$$Desv\% = \frac{(x_{calc} - x_{exp})}{x_{exp}} \cdot 100 \quad 3.7$$

$$MD\% = Max \cdot |Desv\% \cdot 100| \quad 3.8$$

donde, N es el número de datos experimentales, m es el número de coeficientes correlacionados,  $x_{exp} - x_{calc}$  son los valores experimentales y calculados respectivamente.

### 3.3 Propiedades Derivadas de la Densidad

Los valores experimentales de la densidad se pueden derivar para obtener magnitudes importantes como la compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ):

$$\kappa_T(p, T) = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad 3.9$$

o la expansión isobárica ( $\alpha_p$ ) y la presión interna ( $\pi$ ):

$$\alpha_p(T, p) = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad 3.10$$

$$\pi(T, p) = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) = -T \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_V - p \quad 3.11$$

Mediante la derivación analítica de la densidad ( $\rho$ ), estimada con la correlación de Tammann-Tait (ecuación 3.3), obtenemos las siguientes expresiones para ( $\kappa_T$ ) y ( $\alpha_p$ ):

$$\alpha_p(T, p) = -\frac{\sum_{i=1}^n (i) A_i T^{i-1}}{\sum_{i=0}^n A_i T^i} - \frac{C(\rho_0(T) - p)}{[B(T) + p][B(T) + \rho_{ref}]} \cdot \frac{\sum_{j=1}^m (j) B_j T^{j-1}}{\left[ 1 - C \cdot \ln \left( \frac{B(T) + p}{B(T) + \rho_{ref}} \right) \right]} \quad 3.12$$

$$\kappa_T(p, T) = \frac{C}{[B(T) + p] \left[ 1 - C \cdot \ln \left( \frac{B(T) + p}{B(T) + \rho_{ref}} \right) \right]} \quad 3.13$$



desarrollando termodinámicamente la ecuación (3.11) es posible obtener la siguiente expresión de la presión interna ( $\pi$ ) :

$$\pi(T, p) = T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} - p \quad 3.14$$

### 3.4 Procedimiento de Ajuste

El objetivo fundamental, cuando se realiza una regresión de datos obtenidos mediante medición, es encontrar una función matemática que permita obtener valores de la variable dependiente que no están contenidos en los datos experimentales, es decir poder realizar interpolaciones y extrapolaciones. El método utilizado normalmente de regresión es el método de mínimos cuadrados, que consiste en obtener aquellos valores de los parámetros que minimizan el sumatorio de residuales al cuadrado.

Las expresiones utilizadas en el presente trabajo son del tipo no lineal , de la forma :

$$y = f(x, \theta) + \varepsilon \quad 3.15$$

Donde  $y$  es la variable dependiente del modelo;  $f$  es alguna función no lineal respecto a algunos parámetros desconocidos  $\theta$ ;  $x$  la variable dependiente y  $\varepsilon$  es la perturbación aleatoria que recoge todos aquellos factores distintos a las variables  $y$  y  $x$ .

Conviene observar que una de las dificultades de realizar una regresión a una función no lineal ha sido ampliamente discutido[10][11], sin embargo el cálculo de la incertidumbre de los parámetros ha sido menos estudiado[10]. El método comúnmente utilizado para superar dicha dificultad es el Método de Monte Carlo (MCM), basado en que si el error de cada observación es conocido, la misma es aleatorizada de acuerdo a su media y su desviación estándar ( $y \sim (\bar{y}, \sigma_y); x \sim (\bar{x}, \sigma_x)$ ), creando lo que se conoce como serie sintética[12]. Con el nuevo conjunto de datos, una nueva curva es ajustada y las estimaciones de los parámetros registradas, las observaciones son entonces aleatorizadas y se obtienen nuevos valores de los parámetros. Al final, se generan varios conjuntos de parámetros y su media y desviación estándar pueden ser calculados.

Para encontrar estos coeficientes de regresión, se desarrolla un programa en MATLAB basado en la función "*nlinfit*"[13]. Esta función devuelve la estimación de los coeficientes de la regresión no lineal para un modelo específico, así como la desviación estándar asociadas a cada coeficiente utilizando el método de mínimos cuadrados, de acuerdo al algoritmo de Gauss-Newton con las modificaciones de Levenberg-Marquard[14]. Los coeficientes son estimados mediante un proceso iterativo a partir de unos coeficientes

iniciales. El número de repeticiones es del orden  $10^4$  el cual suele proporcionar un intervalo de cobertura del 95 % ( probabilidad  $p = 0.95$  ) según el *Suplemento 1 de la GUM*[15].

### **3.5 Incertidumbre de Propiedades Derivadas**

La incertidumbre de las propiedades derivadas a partir de los modelos de regresión utilizados en este trabajo se obtienen mediante el método de Monte Carlo, descrito en el *Suplemento 1 de la GUM* [15]. La Propagación de distribuciones aplicando el método Monte Carlo, es un método alternativo para realizar el cálculo de la incertidumbre de medida, en situaciones en que las condiciones para el enfoque clásico de la GUM, no se cumplen o su cumplimiento es poco evidente, por ejemplo, debido a la dificultad de relacionar la incertidumbre de la magnitud de salida con las incertidumbres de las magnitudes de entrada dada la complejidad del modelo.

El método de Monte Carlo proporciona una aproximación general para obtener una representación numérica aproximada  $g_Y$  de la función de distribución de la magnitud de salida  $Y$ . Se basa en muestrear repetidamente a partir de las funciones de densidad de probabilidad (FDP) de las magnitudes de entrada  $X_i$  y evaluar el modelo en cada caso. La calidad de estos resultados mejora al aumentar el número de veces que se muestrean las FDP, es decir, al aumentar el número de reiteraciones  $M$  del proceso [16].

En la Figura 3.1 se muestra un ejemplo de cómo la función de densidad de probabilidad  $g_Y$  de la magnitud de salida  $Y$ , proporcionada por la propagación, mediante el modelo, de las FDP  $g_{X_i}$  de tres magnitudes independientes de entrada normales, aparece como asimétrica, que habitualmente sucede en modelos no lineales o asimétricos  $g_{X_i}$ . Las FDP de las magnitudes de entrada son gaussiana, triangular y rectangular, respectivamente[15][16].

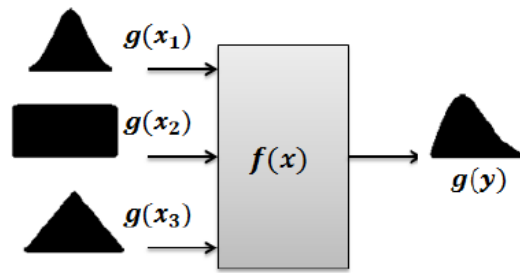


Figura 3.1. Ilustración de la propagación de distribuciones para  $N = 3$  magnitudes de entrada independientes [26].

Este método puede establecerse como un procedimiento paso a paso (Figura 3.2):

- 1) Seleccionar el número  $M$  de reiteraciones de Monte Carlo a realizar.
- 2) Generar  $M$  vectores correspondientes a las  $N$  magnitudes de entrada  $X_i$ , mediante muestreo de las FDP asignadas a cada una de las  $N$  magnitudes de entrada  $X_i$ .
- 3) Deducir el correspondiente valor de  $Y$  del modelo para cada uno de dichos vectores obteniendo los  $M$  valores del modelo.
- 4) Ordenar los  $M$  valores del modelo en orden estrictamente creciente para obtener la representación discreta de la función de distribución de la magnitud de salida denominada  $g_Y$ .
- 5) Utilizar  $g_Y$  para deducir una estimación  $y$  de la magnitud de salida  $Y$ , la incertidumbre típica  $u(y)$  asociada a  $y$ .
- 6) Utilizar  $g_Y$  para deducir un intervalo de cobertura adecuado para  $Y$ , para una probabilidad especificada  $p$ . La elección del número  $M$  de reiteraciones a realizar con el método Monte Carlo, número de veces que se evalúa el modelo, puede elegirse a priori, en cuyo caso no habrá un control directo de la calidad de los resultados numéricos proporcionados. Esto se debe a que el número de reiteraciones necesarias para obtener unos resultados dentro de una tolerancia numérica, previamente establecida, depende de la "forma" de la FDP para la magnitud de salida y de la probabilidad de cobertura  $p$  requerida. Sin embargo, un valor de  $M = 10^4$  suele proporcionar un intervalo de cobertura del 95% ( $p = 0.95$ ) para la magnitud de salida con una amplitud del intervalo correcta para una o dos cifras decimales significativas [16][17].

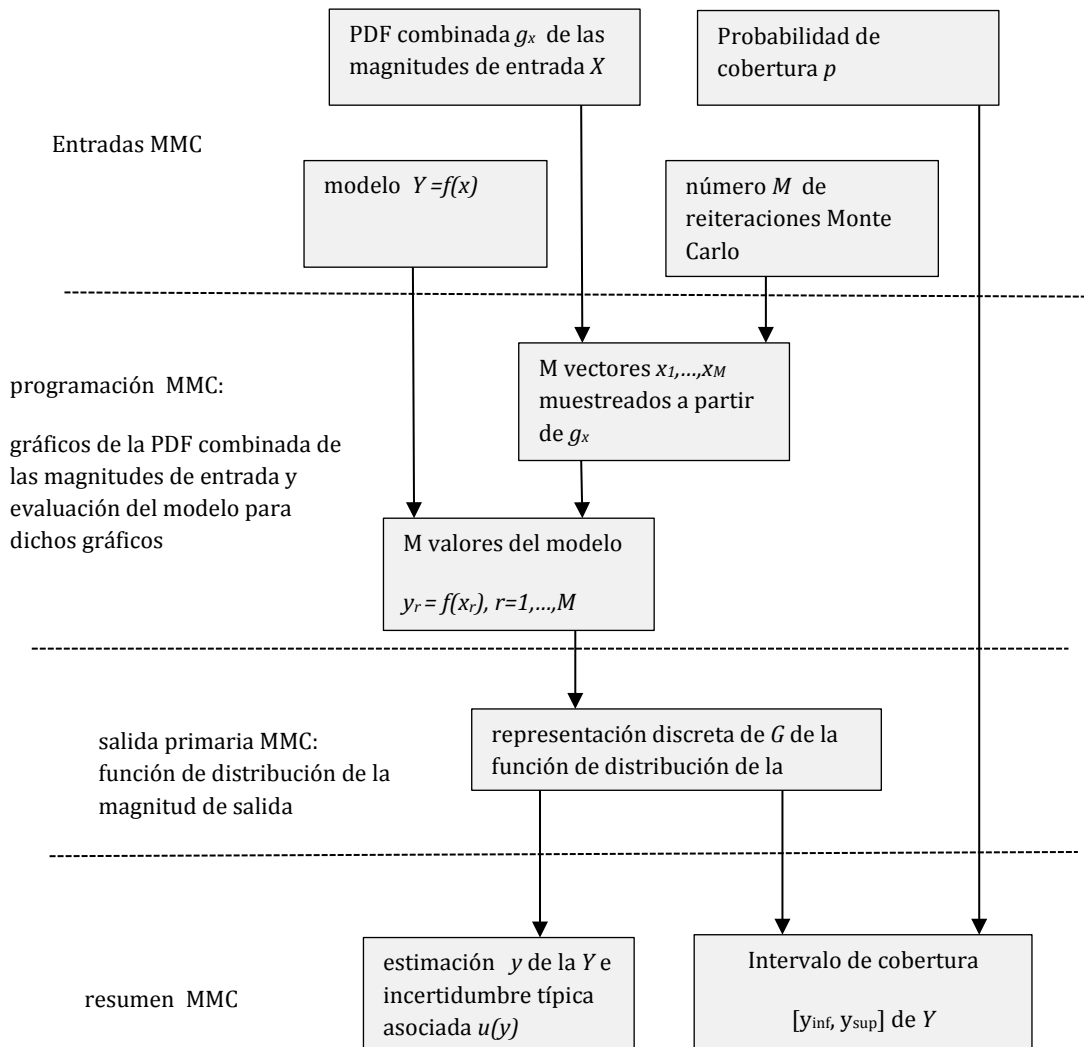


Figura 3.2. Fases de propagación y resumen de la evaluación de la incertidumbre utilizando el Método de Monte Carlo para la propagación de distribuciones [15].

### 3.6 Compuestos Puros

En la tabla 3.1 se referencia la procedencia y pureza obtenida de sus certificados de análisis de los compuestos puros utilizados en las medidas.

*Tabla 3.1 Características de los productos utilizados.*

Sustancia	Marca Comercial	Pureza (fracción másica)	Contenido en agua (%)	CAS
DEA	Sigma-Aldrich	$w \geq 0,99$	$< 0.002$	11-42-2
TEA	Sigma-Aldrich	$w \geq 0,99$	$< 0.006$	102-71-6
DMAE	Sigma-Aldrich	$w \geq 0,995$	$< 0.1$	108-01-01
MDEA	Sigma-Aldrich	$w \geq 0,99$		105-59-9
MEA	Sigma-Aldrich	$w \geq 0,99$	$\leq 0.30\%$	141-43-5
Agua	Sigma-Aldrich	conductividad	$\leq 2 \mu\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 25 °C	7732-18-5
PZ	Sigma-Aldrich	$w \geq 0,99$		110-85-0

Todos los compuestos fueron utilizados tal y como los proporcionó el suministrador sin purificación adicional. La pureza fue chequeada en el laboratorio mediante cromatografía de gases y el contenido en agua se determinó en un Karl- Fischer modelo Mitsubishi CA-200.

A continuación se presentan los resultados de los valores experimentales de la densidad obtenidos para las mezclas estudiadas, tanto de forma tabulada como gráfica así como los resultados del ajuste de los datos experimentales al modelo Tammann-Tait obtenidos mediante el método descrito en el apartado 3.4, dicho ajuste se ha realizado, para cada composición de las mezclas estudiadas, en función de la temperatura y la presión. Además, se recoge tanto la desviación estándar del ajuste (ecuación 3.6) como la desviación estándar de los parámetros del ajuste aplicando el método de Monte Carlo.

### 3.7 Densidades de las Mezclas de Amina

#### 3.7.1 Disoluciones acuosas de Metildietanolamina (MDEA)

Tabla 3.2 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla MDEA(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.1002$ .

$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$						
$p/\text{MPa}$	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1007.0	1000.2	990.5	978.6	964.4	948.6
0.5	1007.2	1000.4	990.6	978.7	964.6	949.0
1	1007.4	1000.6	990.8	978.9	964.9	949.2
2	1007.8	1001.0	991.3	979.3	965.3	949.6
5	1009.0	1002.2	992.5	980.6	966.7	951.1
10	1011.1	1004.3	994.6	982.8	969.0	953.6
15	1013.2	1006.3	996.6	984.9	971.2	956.0
20	1015.3	1008.2	998.6	987.0	973.5	958.4
30	1019.4	1012.3	1002.6	991.2	977.8	963.0
40	1023.4	1016.2	1006.7	995.2	982.1	967.6
50	1027.3	1019.9	1010.4	999.1	986.2	971.8
60	1031.1	1023.8	1014.2	1003.1	990.1	976.2
70	1035.0	1027.4	1017.9	1006.9	994.2	980.3
80	1038.5	1031.0	1021.6	1010.5	998.0	984.2
90	1042.2	1034.5	1025.1	1014.0	1001.7	988.3
100	1045.7	1038.2	1028.5	1017.7	1005.3	992.0
110	1049.2	1041.5	1031.9	1021.2	1009.0	995.9
120	1052.7	1044.9	1035.4	1024.6	1012.5	999.5
130	1056.1	1048.1	1038.7	1028.0	1016.0	1003.1
140	1059.5	1051.4	1042.0	1031.2	1019.4	1006.7

Tabla 3.3 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla MDEA(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.1997$ .

$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$						
$T/\text{K}$						
$p/\text{MPa}$	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1016.5	1008.5	997.8	985.3	970.5	954.0
0.5	1016.6	1008.6	998.0	985.3	970.7	954.4
1	1016.8	1008.8	998.2	985.5	970.9	954.6
2	1017.2	1009.2	998.6	985.9	971.3	955.2
5	1018.4	1010.4	999.8	987.2	972.7	956.6
10	1020.3	1012.3	1001.8	989.4	975.0	959.1
15	1022.2	1014.2	1003.8	991.5	977.2	961.5
20	1024.2	1016.1	1005.7	993.5	979.5	964.0
30	1028.0	1019.9	1009.7	997.6	983.8	968.5
40	1031.8	1023.7	1013.6	1001.6	988.1	973.0
50	1035.4	1027.3	1017.2	1005.5	992.0	977.3
60	1039.0	1031.0	1020.9	1009.3	996.1	981.7
70	1042.6	1034.4	1024.4	1012.9	1000.0	985.9
80	1045.9	1037.9	1027.9	1016.6	1003.8	989.8
90	1049.4	1041.2	1031.3	1020.0	1007.4	993.7
100	1052.8	1044.7	1034.7	1023.6	1011.0	997.5
110	1056.0	1047.9	1038.0	1027.0	1014.7	1001.3
120	1059.3	1051.1	1041.4	1030.4	1018.2	1004.9
130	1062.6	1054.3	1044.5	1033.6	1021.5	1008.4
140	1065.6	1057.4	1047.7	1036.8	1025.0	1011.9

Tabla 3.4 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla MDEA(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.2998$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1026.7	1017.2	1005.4	992.0	976.5	959.6
0.5	1026.9	1017.4	1005.6	992.0	976.6	959.8
1	1027.1	1017.5	1005.7	992.2	976.9	960.1
2	1027.4	1017.9	1006.2	992.7	977.4	960.6
5	1028.6	1019.1	1007.3	993.9	978.7	962.1
10	1030.4	1020.9	1009.3	996.1	981.1	964.6
15	1032.2	1022.8	1011.3	998.2	983.3	967.0
20	1034.1	1024.6	1013.2	1000.3	985.5	969.5
30	1037.7	1028.4	1017.0	1004.3	989.8	974.1
40	1041.2	1032.0	1020.9	1008.1	994.0	978.7
50	1044.6	1035.5	1024.3	1012.0	998.0	983.0
60	1048.0	1039.0	1027.9	1015.9	1002.0	987.3
70	1051.4	1042.3	1031.5	1019.5	1005.9	991.5
80	1054.6	1045.5	1034.9	1023.0	1009.8	995.4
90	1057.9	1048.7	1038.1	1026.4	1013.3	999.4
100	1061.1	1052.0	1041.6	1029.9	1016.9	1003.1
110	1064.1	1055.2	1044.6	1033.3	1020.5	1006.9
120	1067.2	1058.3	1047.9	1036.6	1024.0	1010.6
130	1070.3	1061.3	1051.0	1039.8	1027.3	1014.0
140	1073.2	1064.5	1054.2	1042.9	1030.7	1017.6



Tabla 3.5 Datos experimentales densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla MDEA(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.3999$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1036.6	1025.5	1012.4	998.1	981.9	964.2
0.5	1036.8	1025.6	1012.7	998.2	982.1	964.6
1	1036.9	1025.8	1012.8	998.4	982.4	964.8
2	1037.3	1026.2	1013.2	998.8	982.8	965.4
5	1038.3	1027.3	1014.4	1000.1	984.2	966.9
10	1040.1	1029.2	1016.4	1002.3	986.5	969.5
15	1041.9	1031.0	1018.4	1004.4	988.8	972.0
20	1043.6	1032.8	1020.3	1006.5	991.1	974.5
30	1047.1	1036.3	1024.1	1010.5	995.4	979.2
40	1050.4	1040.0	1027.9	1014.4	999.8	983.8
50	1053.8	1043.2	1031.4	1018.2	1003.6	988.1
60	1057.1	1046.6	1035.0	1022.0	1007.7	992.5
70	1060.3	1050.0	1038.4	1025.6	1011.6	996.7
80	1063.3	1053.1	1041.6	1029.1	1015.4	1000.7
90	1066.4	1056.2	1044.9	1032.6	1019.0	1004.6
100	1069.5	1059.5	1048.2	1036.0	1022.6	1008.4
110	1072.4	1062.5	1051.3	1039.3	1026.2	1012.3
120	1075.4	1065.5	1054.5	1042.5	1029.6	1015.8
130	1078.4	1068.4	1057.5	1045.8	1032.9	1019.4
140	1081.1	1071.4	1060.6	1048.9	1036.3	1022.9

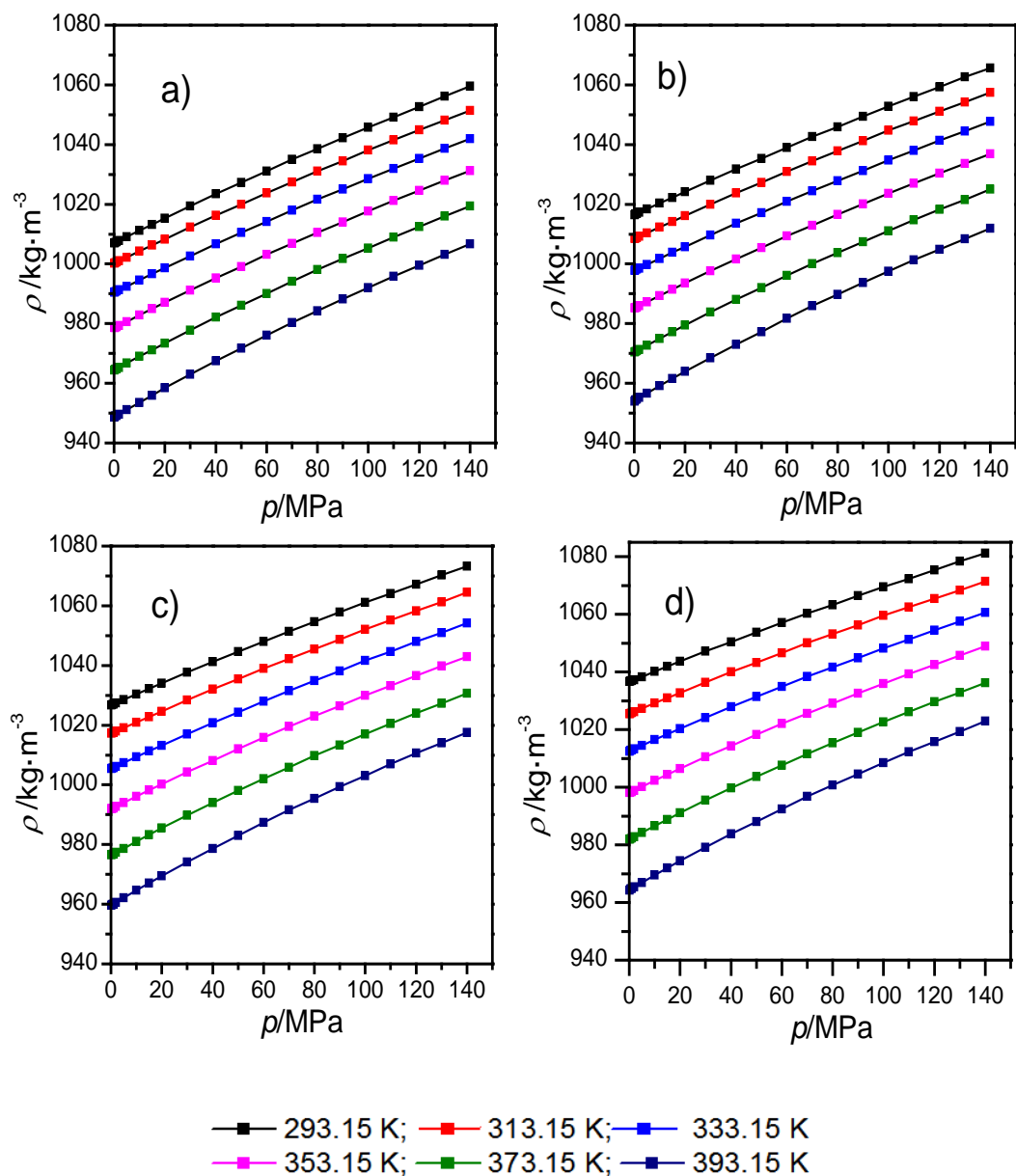


Figura 3.3. Valores experimentales de la densidad  $\rho$  para la mezcla MDEA+H<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas en función de la presión. a) MDEA(w=10%); b) MDEA(w=20%); c) MDEA(w=30%); d) MDEA(w=40%). Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación Tamman-Tait modificada obtenidos en la investigación.

Tabla 3.6. Coeficientes y estadística de la ecuación Tammann-Tait modificada para la densidad para la mezcla MDEA(1) +H<sub>2</sub>O(2).

w(%)	w=10		w=20		w=30		w=40	
	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est
<b>MDEA+H<sub>2</sub>O</b>								
A <sub>0</sub> /kg·m <sup>-3</sup>	858.87	0.18	903.22	0.17	961.90	0.16	1018.98	0.18
A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup>	1.315	0.001	1.134	0.001	0.887	0.001	0.643	0.001
A <sub>2</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-2</sup>	-2.774·10 <sup>-3</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>	-2.568·10 <sup>-3</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>	-2.271·10 <sup>-3</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>	-1.988·10 <sup>-3</sup>	1.6·10 <sup>-6</sup>
B <sub>0</sub> / MPa	-505.08	1.80	-238.48	1.85	56.60	1.91	311.22	1.93
B <sub>1</sub> / MPa·K <sup>-1</sup>	5.170	0.011	3.784	0.011	2.218	0.011	0.791	0.011
B <sub>2</sub> / MPa· K <sup>-2</sup>	-8.30·10 <sup>-6</sup>	1.6·10 <sup>-5</sup>	-6.58·10 <sup>-3</sup>	1.7·10 <sup>-5</sup>	-4.57·10 <sup>-3</sup>	1.8·10 <sup>-5</sup>	-2.69·10 <sup>-3</sup>	1.6·10 <sup>-5</sup>
C	0.1278	0.0001	0.1222	0.0001	0.1171	0.0001	1.106·10 <sup>-1</sup>	1.099·10 <sup>-4</sup>
σ/kg·m <sup>-3</sup>	0.16		0.13		0.12		0.09	
MD(%)	0.39		0.33		0.28		0.26	

**3.7.2. Disoluciones acuosas de Dietanolamina (DEA)**

Tabla 3.7 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla DEA(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.0993$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1009.4	1002.9	993.4	981.9	968.1	952.6
0.5	1009.5	1003.1	993.7	982.0	968.3	952.9
1	1009.7	1003.4	993.9	982.2	968.5	953.1
2	1010.2	1003.7	994.3	982.6	969.0	953.6
5	1011.4	1005.0	995.5	983.9	970.4	955.0
10	1013.6	1007.0	997.6	986.1	972.6	957.5
15	1015.6	1009.0	999.6	988.2	974.8	959.8
20	1017.7	1011.0	1001.6	990.3	977.0	962.3
30	1021.8	1015.1	1005.7	994.4	981.4	966.8
40	1025.9	1019.1	1009.7	998.5	985.6	971.3
50	1029.7	1022.8	1013.4	1002.4	989.7	975.4
60	1033.6	1026.6	1017.2	1006.2	993.6	979.7
70	1037.6	1030.4	1020.9	1010.0	997.5	984.0
80	1041.1	1033.9	1024.5	1013.7	1001.4	987.9
90	1044.8	1037.3	1028.0	1017.3	1005.0	991.7
100	1048.5	1040.9	1031.5	1020.9	1008.7	995.5
110	1051.9	1044.4	1034.9	1024.4	1012.4	999.3
120	1055.4	1047.7	1038.4	1027.8	1015.9	1003.0
130	1059.0	1051.1	1041.7	1031.1	1019.3	1006.5
140	1062.2	1054.4	1045.0	1034.4	1022.7	1010.1

Tabla 3.8 Datos experimentales de densidad ,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla DEA(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.2000$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1021.6	1014.3	1004.2	992.4	978.3	962.8
0.5	1021.7	1014.4	1004.4	992.5	978.6	963.1
1	1021.9	1014.6	1004.6	992.7	978.8	963.3
2	1022.3	1015.0	1005.0	993.1	979.2	963.8
5	1023.5	1016.2	1006.2	994.4	980.6	965.2
10	1025.5	1018.2	1008.2	996.5	982.8	967.6
15	1027.4	1020.1	1010.2	998.6	985.0	969.9
20	1029.4	1022.0	1012.1	1000.6	987.2	972.3
30	1033.3	1025.8	1016.0	1004.7	991.5	976.8
40	1037.0	1029.7	1020.0	1008.5	995.6	981.3
50	1040.7	1033.2	1023.6	1012.4	999.5	985.4
60	1044.4	1036.9	1027.1	1016.3	1003.4	989.5
70	1048.0	1040.4	1030.8	1019.8	1007.3	993.8
80	1051.4	1043.8	1034.2	1023.4	1011.0	997.6
90	1054.9	1047.1	1037.5	1026.9	1014.7	1001.5
100	1058.4	1050.6	1041.0	1030.4	1018.2	1005.1
110	1061.6	1053.9	1044.2	1033.8	1021.8	1008.9
120	1064.9	1057.1	1047.7	1037.1	1025.3	1012.5
130	1068.3	1060.3	1050.9	1040.5	1028.7	1016.0
140	1071.4	1063.5	1054.1	1043.6	1032.0	1019.5

Tabla 3.9 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla DEA(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.3002$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1034.5	1026.0	1015.4	1003.0	988.7	972.9
0.5	1034.7	1026.2	1015.5	1003.1	988.9	973.2
1	1034.8	1026.4	1015.7	1003.4	989.1	973.4
2	1035.2	1026.7	1016.2	1003.7	989.6	973.9
5	1036.3	1027.9	1017.3	1005.0	990.9	975.3
10	1038.2	1029.7	1019.3	1007.1	993.1	977.7
15	1040.0	1031.6	1021.2	1009.1	995.3	980.0
20	1041.8	1033.4	1023.1	1011.1	997.4	982.3
30	1045.4	1037.1	1026.9	1015.1	1001.6	986.8
40	1049.0	1040.7	1030.6	1018.9	1005.7	991.2
50	1052.5	1044.1	1034.1	1022.6	1009.5	995.3
60	1055.9	1047.6	1037.7	1026.4	1013.3	999.4
70	1059.3	1051.0	1041.1	1029.9	1017.2	1003.6
80	1062.5	1054.3	1044.4	1033.4	1020.9	1007.3
90	1065.8	1057.5	1047.7	1036.8	1024.4	1011.2
100	1069.1	1060.8	1051.1	1040.1	1027.9	1014.8
110	1072.1	1063.9	1054.3	1043.5	1031.4	1018.5
120	1075.3	1067.1	1057.5	1046.8	1034.9	1022.0
130	1078.5	1070.2	1060.6	1050.0	1038.1	1025.4
140	1081.4	1073.3	1063.7	1053.1	1041.4	1029.1

Tabla 3.10 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla DEA(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.3997$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1047.5	1038.0	1026.6	1013.9	999.2	983.2
0.5	1047.7	1038.2	1026.8	1014.0	999.4	983.5
1	1047.9	1038.4	1027.0	1014.2	999.6	983.7
2	1048.2	1038.7	1027.4	1014.5	1000.1	984.2
5	1049.3	1039.8	1028.5	1015.8	1001.4	985.6
10	1051.0	1041.7	1030.4	1017.8	1003.5	988.0
15	1052.8	1043.4	1032.3	1019.8	1005.7	990.3
20	1054.5	1045.1	1034.2	1021.8	1007.8	992.6
30	1058.0	1048.7	1037.8	1025.7	1011.9	997.0
40	1061.4	1052.3	1041.6	1029.4	1016.0	1001.4
50	1064.7	1055.6	1045.0	1033.0	1019.8	1005.4
60	1068.0	1059.0	1048.4	1036.7	1023.5	1009.6
70	1071.2	1062.2	1051.8	1040.2	1027.2	1013.6
80	1074.3	1065.4	1055.0	1043.6	1031.0	1017.2
90	1077.4	1068.5	1058.2	1047.0	1034.5	1021.2
100	1080.6	1071.6	1061.5	1050.4	1038.0	1024.8
110	1083.5	1074.7	1064.6	1053.6	1041.3	1028.4
120	1086.5	1077.7	1067.8	1056.8	1044.7	1031.9
130	1089.6	1080.7	1070.8	1060.0	1048.0	1035.4
140	1092.4	1083.6	1074.0	1063.0	1051.3	1038.9

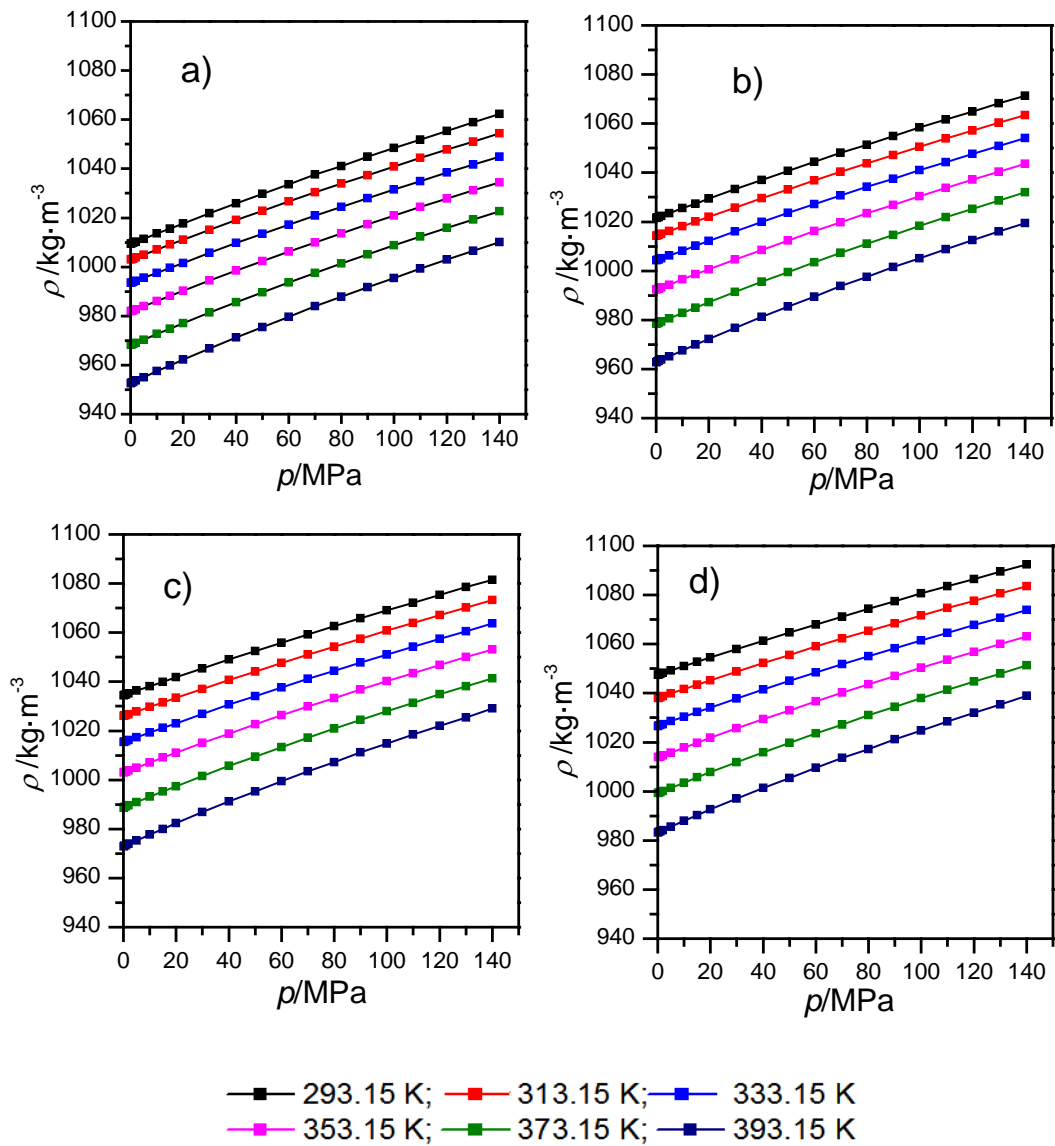


Figura 3.4. Valores experimentales de la densidad  $\rho$  para la mezcla DEA+H<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas en función de la presión . a) DEA(w=10%); b) DEA(w=20%); c) DEA(w=30%); d) DEA(w=40%). Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación Tamman-Tait modificada obtenidos en la investigación.



Tabla 3.11. Coeficientes y estadística de la ecuación Tammann-Tait modificada para la densidad para la mezcla DEA(1) +H<sub>2</sub>O(2).

w(%)	w=10		w=20		w=30		w=40	
	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est
<b>DEA+H<sub>2</sub>O</b>								
A <sub>0</sub> /kg·m <sup>-3</sup>	857.27	0.17	902.24	0.18	952.79	0.17	1004.97	0.17
A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup>	1.330	0.001	1.150	0.001	9.446·10 <sup>-1</sup>	9.9·10 <sup>-4</sup>	7.32·10 <sup>-1</sup>	1.0·10 <sup>-3</sup>
A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-2</sup>	-2.768·10 <sup>-3</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>	-2.532·10 <sup>-6</sup>	1.54·10 <sup>-6</sup>	-2.272·10 <sup>-3</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>	-2.00·10 <sup>-3</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>
B <sub>0</sub> / MPa	-547.32	1.92	-339.57	1.96	-86.93	1.94	124.82	2.15
B <sub>1</sub> / MPa·K <sup>-1</sup>	5.41	0.01	4.38	0.01	3.09	0.01	2.00	0.01
B <sub>2</sub> / MPa·K <sup>-2</sup>	-8.57·10 <sup>-3</sup>	1.8·10 <sup>-5</sup>	-7.31·10 <sup>-3</sup>	1.8·10 <sup>-5</sup>	-5.68·10 <sup>-3</sup>	1.8·10 <sup>-5</sup>	-4.31·10 <sup>-3</sup>	1.9·10 <sup>-5</sup>
C	0.1297	1.28·10 <sup>-4</sup>	0.1262	1.23·10 <sup>-4</sup>	0.1227	1.27·10 <sup>-4</sup>	0.1192	1.3·10 <sup>-4</sup>
σ/kg·m <sup>-3</sup>	0.17		0.14		0.10		0.09	
MD(%)	0.43		0.36		0.23		0.22	

### 3.7.3. Disoluciones acuosas de Monoetanolamina (MEA)

Tabla 3.12 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla MEA(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.0982$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1002.5	995.9	986.3	974.7	960.8	945.2
0.5	1002.7	996.0	986.5	974.7	961.0	945.6
1	1002.9	996.3	986.7	975.0	961.3	945.8
2	1003.3	996.6	987.1	975.4	961.7	946.3
5	1004.6	997.9	988.4	976.7	963.1	947.8
10	1006.7	1000.0	990.5	978.9	965.4	950.3
15	1008.8	1002.0	992.6	981.1	967.7	952.7
20	1010.9	1004.0	994.6	983.2	969.9	955.1
30	1015.1	1008.1	998.6	987.4	974.4	959.8
40	1019.1	1012.1	1002.7	991.4	978.7	964.3
50	1023.0	1015.9	1006.5	995.4	982.8	968.6
60	1026.9	1019.8	1010.4	999.4	986.8	973.0
70	1030.8	1023.4	1014.1	1003.1	990.7	977.3
80	1034.5	1027.0	1017.7	1006.9	994.7	981.3
90	1038.2	1030.6	1021.3	1010.5	998.5	985.2
100	1041.8	1034.2	1024.8	1014.1	1002.1	989.1
110	1045.2	1037.6	1028.1	1017.7	1005.8	992.9
120	1048.8	1041.1	1031.7	1021.2	1009.5	996.8
130	1052.4	1044.4	1035.0	1024.6	1013.0	1000.3
140	1055.6	1047.8	1038.4	1027.9	1016.5	1003.9

Tabla 3.13 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla MEA(1) + H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.2005$ .

$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$						
$p/\text{MPa}$	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1006.9	999.1	988.8	976.7	962.5	946.5
0.5	1007.0	999.2	988.9	976.7	962.7	946.8
1	1007.2	999.4	989.1	976.9	962.9	947.0
2	1007.6	999.8	989.5	977.4	963.3	947.5
5	1008.7	1001.0	990.7	978.6	964.7	949.0
10	1010.7	1002.9	992.7	980.8	966.9	951.4
15	1012.6	1004.8	994.7	982.9	969.1	953.7
20	1014.5	1006.7	996.6	984.9	971.3	956.2
30	1018.4	1010.5	1000.5	988.9	975.5	960.6
40	1022.1	1014.3	1004.5	992.9	979.7	965.1
50	1025.8	1017.9	1008.0	996.7	983.7	969.3
60	1029.4	1021.5	1011.7	1000.6	987.6	973.6
70	1033.0	1025.0	1015.2	1004.2	991.5	977.7
80	1036.2	1028.5	1018.7	1007.7	995.4	981.6
90	1039.7	1031.8	1022.1	1011.3	998.9	985.5
100	1043.2	1035.1	1025.5	1014.7	1002.5	989.3
110	1046.4	1038.4	1028.8	1018.2	1006.1	993.0
120	1049.6	1041.8	1032.2	1021.6	1009.6	996.6
130	1053.0	1044.8	1035.4	1024.8	1013.0	1000.1
140	1056.0	1048.0	1038.5	1028.0	1016.2	1003.6

Tabla 3.14 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla MEA(1) + H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.2997$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1012.3	1003.2	992.0	979.2	964.5	948.4
0.5	1012.5	1003.4	992.3	979.4	964.7	948.7
1	1012.7	1003.6	992.4	979.6	965.0	948.9
2	1013.0	1004.0	992.8	980.0	965.4	949.4
5	1014.1	1005.1	994.0	981.2	966.8	950.9
10	1016.0	1007.0	996.0	983.3	969.0	953.3
15	1017.7	1008.8	997.9	985.4	971.2	955.6
20	1019.6	1010.6	999.7	987.4	973.3	958.0
30	1023.2	1014.3	1003.5	991.4	977.6	962.5
40	1026.6	1017.9	1007.3	995.2	981.7	967.0
50	1030.0	1021.3	1010.8	999.0	985.6	971.1
60	1033.5	1024.8	1014.4	1002.7	989.4	975.3
70	1036.9	1028.2	1017.8	1006.2	993.3	979.4
80	1040.0	1031.4	1021.1	1009.8	997.0	983.2
90	1043.3	1034.5	1024.4	1013.1	1000.7	987.1
100	1046.6	1037.9	1027.7	1016.6	1004.2	990.8
110	1049.6	1041.0	1031.0	1020.0	1007.6	994.5
120	1052.6	1044.1	1034.2	1023.3	1011.1	998.2
130	1055.8	1047.1	1037.3	1026.6	1014.4	1001.6
140	1058.6	1050.2	1040.4	1029.6	1017.7	1005.1

Tabla 3.15 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla MEA(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.3995$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1018.1	1007.5	995.3	981.9	966.6	950.0
0.5	1018.1	1007.7	995.6	982.0	966.9	950.4
1	1018.3	1007.9	995.8	982.2	967.1	950.6
2	1018.6	1008.3	996.2	982.6	967.6	951.1
5	1019.6	1009.3	997.3	983.9	968.9	952.5
10	1021.4	1011.2	999.3	986.0	971.1	955.0
15	1023.1	1012.9	1001.1	988.0	973.3	957.3
20	1024.8	1014.7	1003.0	990.0	975.4	959.7
30	1028.3	1018.2	1006.7	993.9	979.7	964.2
40	1031.6	1021.7	1010.4	997.7	983.8	968.7
50	1034.8	1025.1	1013.8	1001.4	987.6	972.7
60	1038.1	1028.4	1017.3	1005.1	991.5	977.0
70	1041.4	1031.7	1020.7	1008.6	995.2	981.1
80	1044.3	1034.8	1024.0	1012.1	999.0	985.0
90	1047.5	1037.8	1027.1	1015.3	1002.5	988.7
100	1050.4	1041.1	1030.3	1018.7	1006.0	992.4
110	1053.3	1044.0	1033.5	1022.1	1009.5	996.1
120	1056.3	1047.0	1036.7	1025.2	1012.9	999.6
130	1059.2	1049.9	1039.6	1028.4	1016.2	1003.1
140	1061.9	1052.8	1042.6	1031.4	1019.4	1006.5

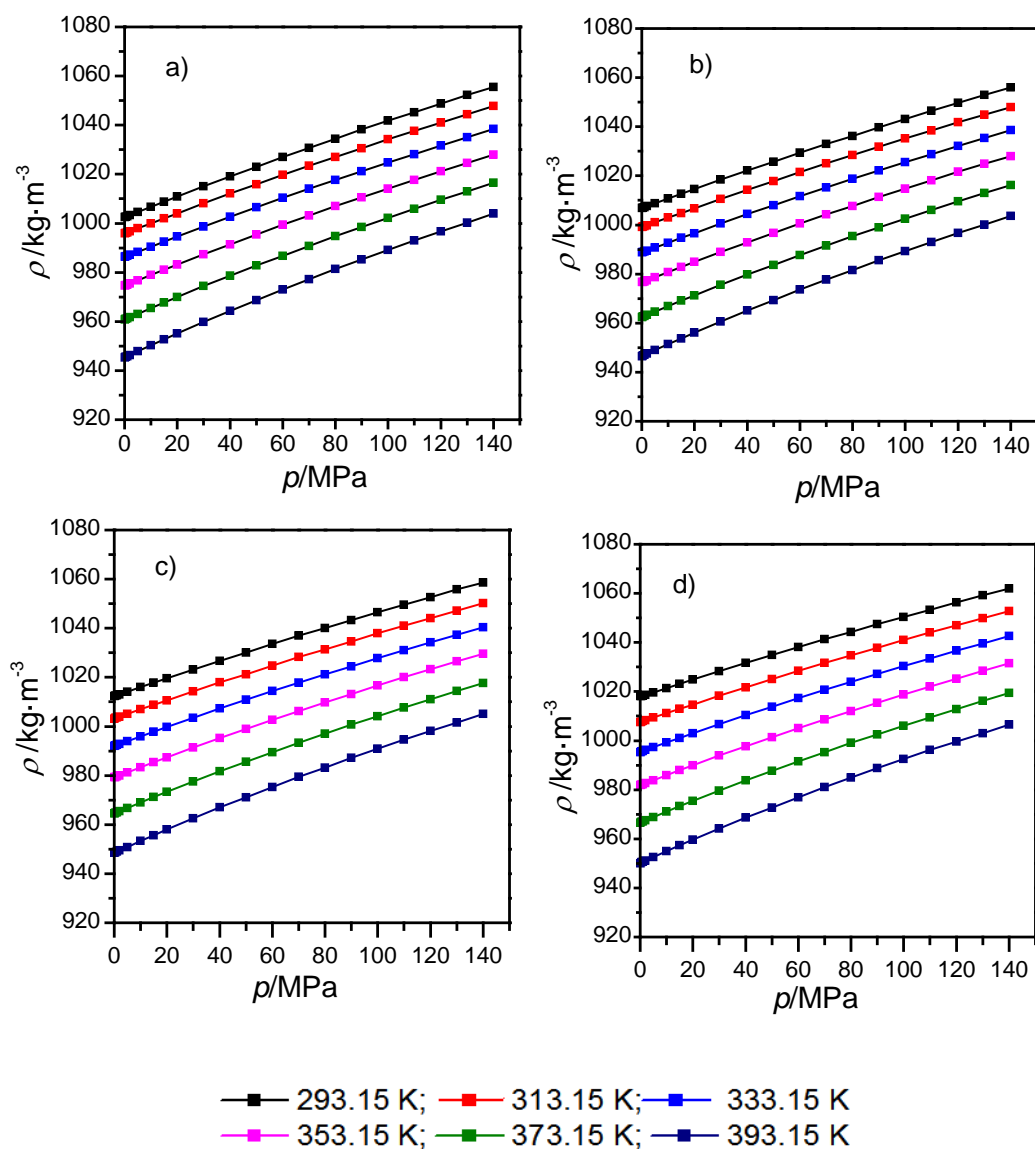


Figura 3.5. Valores experimentales de la densidad para la mezcla MEA+H<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas en función de la presión. a) MEA(w=10%); b) MEA(w=20%); c) MEA(w=30%); d) MEA(w=40%). Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación Tamman-Tait modificada obtenidos en la investigación.

Tabla 3.16. Coeficientes y estadística de la ecuación Tammann-Tait modificada para la densidad para la mezcla MEA(1) +H<sub>2</sub>O(2).

w(%)	w=10		w=20		w= 30		w= 40	
	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est
<b>MEA+H<sub>2</sub>O</b>								
A <sub>0</sub> /kg·m <sup>-3</sup>	857.26	0.18	897.58	0.16	949.39	0.17	996.74	0.17
A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup>	1.330	0.001	1.100	9.9·10 <sup>-4</sup>	0.851	1.0·10 <sup>-3</sup>	0.6311	9.9·10 <sup>-4</sup>
A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-2</sup>	-2.768·10 <sup>-3</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>	-2.481·10 <sup>-3</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>	-2.170·10 <sup>-3</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>	-1.906·10 <sup>-3</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>
B <sub>0</sub> / MPa	-547.33	1.91	-231.04	1.852	56.21	1.98	292.62	1.91
B <sub>1</sub> / MPa·K <sup>-1</sup>	5.42	0.01	3.79	0.01	2.27	0.01	0.968	1.0·10 <sup>-2</sup>
B <sub>2</sub> / MPa·K <sup>-2</sup>	-8.57·10 <sup>-3</sup>	1.8·10 <sup>-5</sup>	-6.54·10 <sup>-3</sup>	1.7·10 <sup>-5</sup>	-4.59·10 <sup>-3</sup>	1.7·10 <sup>-5</sup>	-2.89·10 <sup>-3</sup>	1.6·10 <sup>-5</sup>
C	0.1297	1.26·10 <sup>-4</sup>	0.1269	1.2·10 <sup>-4</sup>	0.1226	1.2·10 <sup>-4</sup>	0.1161	1.2·10 <sup>-4</sup>
σ/kg·m <sup>-3</sup>	0.16		0.11		0.10		0.08	
MD(%)	0.39		0.32		0.23		0.21	

**3.7.4. Disoluciones acuosas de Trietanolamina (TEA)**

Tabla 3.15 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla TEA(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.0992$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1013.3	1006.9	997.2	985.7	971.7	956.1
0.5	1013.5	1007.0	997.5	985.7	971.8	956.4
1	1013.7	1007.2	997.7	985.9	972.2	956.6
2	1014.2	1007.6	998.1	986.4	972.6	957.1
5	1015.5	1008.9	999.3	987.7	973.9	958.6
10	1017.6	1010.9	1001.4	989.9	976.3	961.0
15	1019.6	1013.0	1003.5	992.1	978.5	963.4
20	1021.8	1015.0	1005.5	994.1	980.6	965.8
30	1026.0	1019.1	1009.6	998.2	985.1	970.3
40	1030.0	1023.0	1013.6	1002.4	989.4	974.9
50	1034.0	1026.8	1017.5	1006.2	993.3	979.1
60	1037.9	1030.7	1021.3	1010.2	997.3	983.5
70	1041.8	1034.4	1024.8	1014.0	1001.4	987.6
80	1045.5	1038.0	1028.6	1017.6	1005.3	991.7
90	1049.1	1041.6	1032.0	1021.2	1009.0	995.7
100	1052.9	1045.2	1035.6	1024.8	1012.7	999.4
110	1056.3	1048.6	1039.0	1028.4	1016.3	1003.2
120	1059.8	1052.0	1042.5	1031.8	1019.8	1006.8
130	1063.3	1055.3	1045.8	1035.2	1023.3	1010.3
140	1066.5	1058.5	1049.1	1038.4	1026.7	1014.0



Tabla 3.16 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla TEA(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.2000$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1029.5	1021.9	1011.6	999.5	985.1	969.2
0.5	1029.5	1022.1	1011.8	999.6	985.3	969.5
1	1029.7	1022.3	1012.0	999.8	985.5	969.7
2	1030.2	1022.7	1012.4	1000.1	986.0	970.2
5	1031.4	1023.9	1013.6	1001.5	987.3	971.6
10	1033.4	1025.9	1015.7	1003.7	989.6	974.1
15	1035.4	1027.8	1017.7	1005.8	991.9	976.5
20	1037.4	1029.7	1019.7	1007.8	994.0	978.9
30	1041.4	1033.7	1023.6	1011.9	998.4	983.4
40	1045.2	1037.6	1027.7	1015.9	1002.6	988.0
50	1049.0	1041.2	1031.4	1019.8	1006.6	992.2
60	1052.7	1044.9	1035.0	1023.7	1010.6	996.5
70	1056.4	1048.5	1038.6	1027.4	1014.5	1000.7
80	1059.8	1051.9	1042.1	1031.1	1018.4	1004.6
90	1063.4	1055.3	1045.6	1034.5	1022.0	1008.6
100	1066.9	1058.8	1049.1	1038.1	1025.6	1012.3
110	1070.2	1062.1	1052.3	1041.5	1029.4	1016.1
120	1073.6	1065.6	1055.8	1044.9	1032.8	1019.8
130	1077.0	1068.7	1059.0	1048.2	1036.2	1023.3
140	1080.1	1071.9	1062.4	1051.5	1039.6	1026.9

Tabla 3.17 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla TEA(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.2991$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1046.1	1037.4	1026.3	1013.6	999.2	982.9
0.5	1046.2	1037.5	1026.5	1013.7	999.3	983.3
1	1046.4	1037.7	1026.7	1013.9	999.6	983.5
2	1046.8	1038.1	1027.2	1014.3	1000.1	984.0
5	1047.9	1039.3	1028.3	1015.6	1001.5	985.4
10	1049.8	1041.2	1030.4	1017.8	1003.8	988.0
15	1051.7	1043.1	1032.4	1019.9	1006.0	990.3
20	1053.7	1045.0	1034.3	1021.9	1008.2	992.7
30	1057.4	1048.8	1038.2	1025.9	1012.5	997.3
40	1061.1	1052.6	1042.1	1029.9	1016.8	1001.8
50	1064.7	1056.1	1045.7	1033.8	1020.7	1006.0
60	1068.3	1059.7	1049.4	1037.6	1024.6	1010.1
70	1071.8	1063.2	1052.9	1041.2	1028.4	1014.4
80	1075.1	1066.6	1056.3	1044.8	1032.4	1018.3
90	1078.5	1069.9	1059.7	1048.3	1036.0	1022.2
100	1081.8	1073.3	1063.2	1051.8	1039.5	1026.0
110	1084.9	1076.4	1066.3	1055.2	1043.1	1029.7
120	1088.2	1079.6	1069.8	1058.5	1046.7	1033.4
130	1091.5	1082.8	1072.9	1061.8	1050.0	1036.9
140	1094.5	1085.9	1076.0	1065.0	1053.3	1040.4

Tabla 3.18 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla TEA(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.4000$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1065.2	1055.1	1043.1	1029.7	1014.6	998.1
0.5	1065.3	1055.3	1043.3	1029.8	1014.7	998.4
1	1065.4	1055.4	1043.5	1030.0	1015.0	998.6
2	1065.8	1055.8	1043.9	1030.4	1015.4	999.1
5	1066.9	1056.9	1045.1	1031.7	1016.8	1000.6
10	1068.7	1058.8	1047.1	1033.9	1019.0	1003.0
15	1070.5	1060.6	1049.0	1035.8	1021.2	1005.4
20	1072.3	1062.4	1050.9	1037.9	1023.4	1007.8
30	1075.8	1066.0	1054.7	1041.9	1027.7	1012.3
40	1079.3	1069.7	1058.4	1045.8	1031.9	1016.7
50	1082.7	1073.2	1062.0	1049.5	1035.7	1020.9
60	1086.1	1076.6	1065.6	1053.3	1039.7	1025.2
70	1089.4	1079.9	1069.0	1056.9	1043.4	1029.3
80	1092.5	1083.1	1072.3	1060.4	1047.2	1033.1
90	1095.8	1086.3	1075.5	1063.8	1050.8	1037.1
100	1098.9	1089.5	1078.9	1067.2	1054.2	1040.7
110	1101.8	1092.7	1082.0	1070.5	1057.8	1044.5
120	1104.9	1095.7	1085.3	1073.9	1061.2	1048.0
130	1107.9	1098.7	1088.3	1077.1	1064.6	1051.5
140	1110.8	1101.7	1091.4	1080.1	1067.8	1054.9

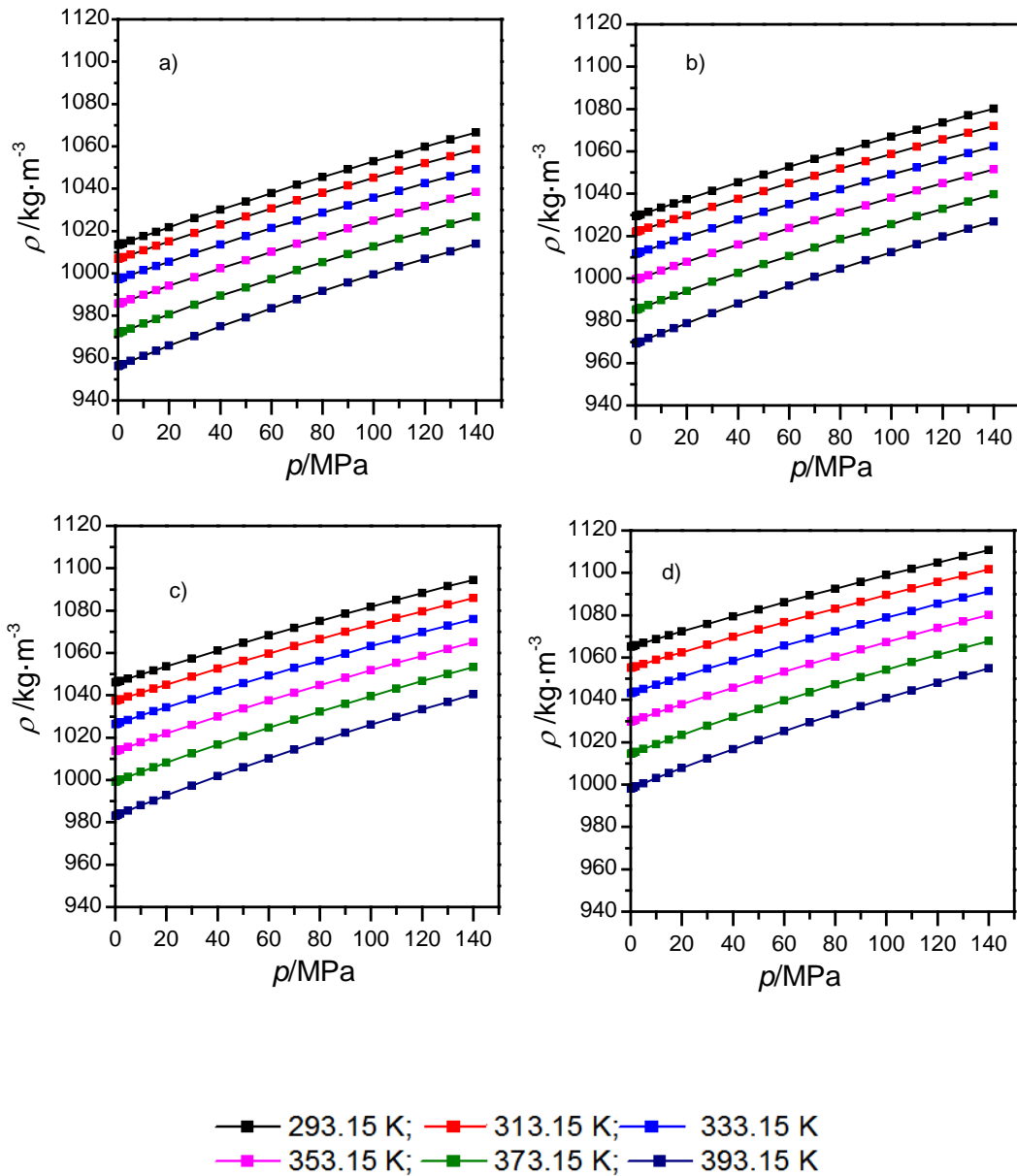


Figura 3.6. Valores experimentales de la densidad para la mezcla TEA+H<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas en función de la presión. a) TEA(w=10%); b) TEA(w=20%); c) TEA(w=30%); d) TEA(w=40%). Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación Tamman-Tait modificada obtenidos en la investigación.

Tabla 3.19. Coeficientes y estadística de la ecuación Tammann-Tait modificada para la densidad para la mezcla TEA(1) +H<sub>2</sub>O(2).

w(%)	w=10		w=20		w= 30		w=40	
	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est
<b>TEA+H<sub>2</sub>O</b>								
A <sub>0</sub> /kg·m <sup>-3</sup>	861.43	0.18	908.72	0.17	970.07	0.17	1033.30	0.18
A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup>	1.339	0.001	1.169	0.001	0.922	0.001	0.6885	9.8·10 <sup>-4</sup>
A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-2</sup>	-2.779·10 <sup>-3</sup>	1.6·10 <sup>-6</sup>	-2.582·10 <sup>-3</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>	-2.261·10 <sup>-3</sup>	1.6·10 <sup>-6</sup>	-1.978·10 <sup>-3</sup>	1.4·10 <sup>-6</sup>
B <sub>0</sub> / MPa	-557.63	1.88	-357.63	1.86	-104.12	1.85	169.33	1.89
B <sub>1</sub> / MPa·K <sup>-1</sup>	5.41	0.01	4.44	0.01	3.07	0.01	1.59	0.01
B <sub>2</sub> / MPa·K <sup>-2</sup>	-8.57·10 <sup>-3</sup>	1.8·10 <sup>-5</sup>	-7.39·10 <sup>-3</sup>	1.7·10 <sup>-5</sup>	-5.59·10 <sup>-3</sup>	1.8·10 <sup>-5</sup>	-3.62·10 <sup>-3</sup>	1.6·10 <sup>-5</sup>
C	0.1275	1.18·10 <sup>-4</sup>	0.1253	1.3·10 <sup>-4</sup>	0.1203	1.2·10 <sup>-4</sup>	0.1137	1.2·10 <sup>-4</sup>
σ/kg·m <sup>-3</sup>	0.16		0.15		0.13		0.09	
MD(%)	0.45		0.35		0.31		0.21	

**3.7.5. Disoluciones acuosas de Dimetilaminoetanol (MDAE)**

Tabla 3.20 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla MDAE(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.1005$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	994.5	987.4	977.4	965.2	950.7	934.5
0.5	994.7	987.6	977.6	965.3	950.9	934.8
1	994.8	987.8	977.8	965.6	951.2	935.1
2	995.3	988.3	978.2	966.0	951.7	935.6
5	996.5	989.5	979.5	967.3	953.0	937.0
10	998.5	991.5	981.5	969.5	955.3	939.6
15	1000.5	993.4	983.6	971.6	957.6	942.0
20	1002.6	995.4	985.6	973.8	959.9	944.5
30	1006.6	999.4	989.7	978.0	964.3	949.2
40	1010.5	1003.4	993.7	982.0	968.7	953.9
50	1014.3	1007.0	997.3	986.0	972.7	958.2
60	1018.1	1010.8	1001.1	989.9	976.8	962.6
70	1021.8	1014.5	1004.9	993.6	980.9	966.9
80	1025.3	1018.0	1008.4	997.4	984.7	970.9
90	1029.0	1021.4	1012.0	1000.9	988.5	975.0
100	1032.5	1024.9	1015.4	1004.6	992.1	978.7
110	1035.9	1028.3	1018.9	1008.1	995.9	982.6
120	1039.3	1031.6	1022.3	1011.7	999.4	986.4
130	1042.7	1035.0	1025.5	1014.9	1002.9	990.0
140	1045.7	1038.2	1028.8	1018.3	1006.3	993.6

Tabla 3.21 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla MDAE(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.2020$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	992.6	983.2	971.5	958.1	942.4	925.2
0.5	992.7	983.4	971.8	958.1	942.6	925.5
1	992.9	983.6	972.0	958.4	942.9	925.7
2	993.3	984.0	972.4	958.8	943.4	926.3
5	994.4	985.2	973.7	960.1	944.8	927.8
10	996.3	987.2	975.7	962.4	947.2	930.5
15	998.2	989.1	977.7	964.5	949.5	933.0
20	1000.0	990.9	979.7	966.7	951.8	935.6
30	1003.7	994.8	983.7	971.0	956.3	940.4
40	1007.4	998.6	987.7	975.0	960.8	945.2
50	1010.8	1002.1	991.3	978.9	964.8	949.5
60	1014.3	1005.6	995.0	982.7	968.9	954.1
70	1017.9	1009.1	998.6	986.6	973.0	958.5
80	1021.1	1012.5	1002.1	990.1	976.9	962.4
90	1024.4	1015.7	1005.4	993.8	980.6	966.5
100	1027.7	1019.1	1008.9	997.3	984.3	970.4
110	1030.8	1022.3	1012.2	1000.7	988.0	974.3
120	1033.9	1025.6	1015.5	1004.1	991.5	978.1
130	1037.2	1028.6	1018.6	1007.5	995.0	981.7
140	1040.1	1031.7	1021.9	1010.8	998.4	985.2

Tabla 3.22 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla MDAE(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.3005$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	990.6	978.8	965.2	950.2	933.3	915.0
0.5	990.7	979.0	965.4	950.3	933.6	915.4
1	990.9	979.2	965.6	950.6	933.8	915.7
2	991.3	979.6	966.1	951.0	934.3	916.3
5	992.4	980.8	967.3	952.4	935.8	917.9
10	994.2	982.7	969.5	954.7	938.3	920.7
15	996.0	984.6	971.5	956.9	940.8	923.4
20	997.8	986.5	973.5	959.1	943.2	926.0
30	1001.4	990.3	977.5	963.4	947.9	931.2
40	1004.9	994.0	981.5	967.5	952.4	936.2
50	1008.2	997.5	985.2	971.6	956.6	940.7
60	1011.6	1001.0	988.9	975.6	960.8	945.3
70	1014.9	1004.4	992.5	979.3	964.9	949.8
80	1018.0	1007.6	996.0	983.0	969.0	953.9
90	1021.2	1010.9	999.2	986.6	972.8	958.1
100	1024.3	1014.1	1002.7	990.1	976.4	962.2
110	1027.2	1017.3	1006.0	993.6	980.2	966.0
120	1030.2	1020.4	1009.3	997.0	983.8	969.8
130	1033.3	1023.4	1012.4	1000.3	987.3	973.5
140	1036.0	1026.4	1015.4	1003.5	990.6	977.1



Tabla 3.23 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla MDAE(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.3995$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	986.6	972.7	957.4	941.1	923.1	903.9
0.5	986.7	972.9	957.6	941.2	923.4	904.3
1	986.9	973.1	957.9	941.4	923.6	904.6
2	987.3	973.5	958.3	941.9	924.2	905.2
5	988.4	974.7	959.6	943.3	925.8	907.0
10	990.3	976.7	961.8	945.8	928.4	909.9
15	992.1	978.6	963.9	948.1	931.0	912.8
20	994.0	980.6	966.0	950.5	933.6	915.7
30	997.5	984.4	970.2	954.9	938.5	921.0
40	1001.0	988.2	974.2	959.2	943.3	926.3
50	1004.4	991.7	977.9	963.3	947.6	931.0
60	1007.7	995.3	981.7	967.5	952.0	935.8
70	1011.0	998.7	985.4	971.2	956.2	940.5
80	1014.1	1002.0	988.9	975.1	960.4	944.8
90	1017.3	1005.3	992.3	978.7	964.2	949.2
100	1020.4	1008.5	995.8	982.4	968.1	953.2
110	1023.2	1011.7	999.0	985.9	971.9	957.3
120	1026.3	1014.7	1002.4	989.3	975.6	961.2
130	1029.2	1017.7	1005.5	992.7	979.1	964.9
140	1031.9	1020.7	1008.7	996.0	982.6	968.8

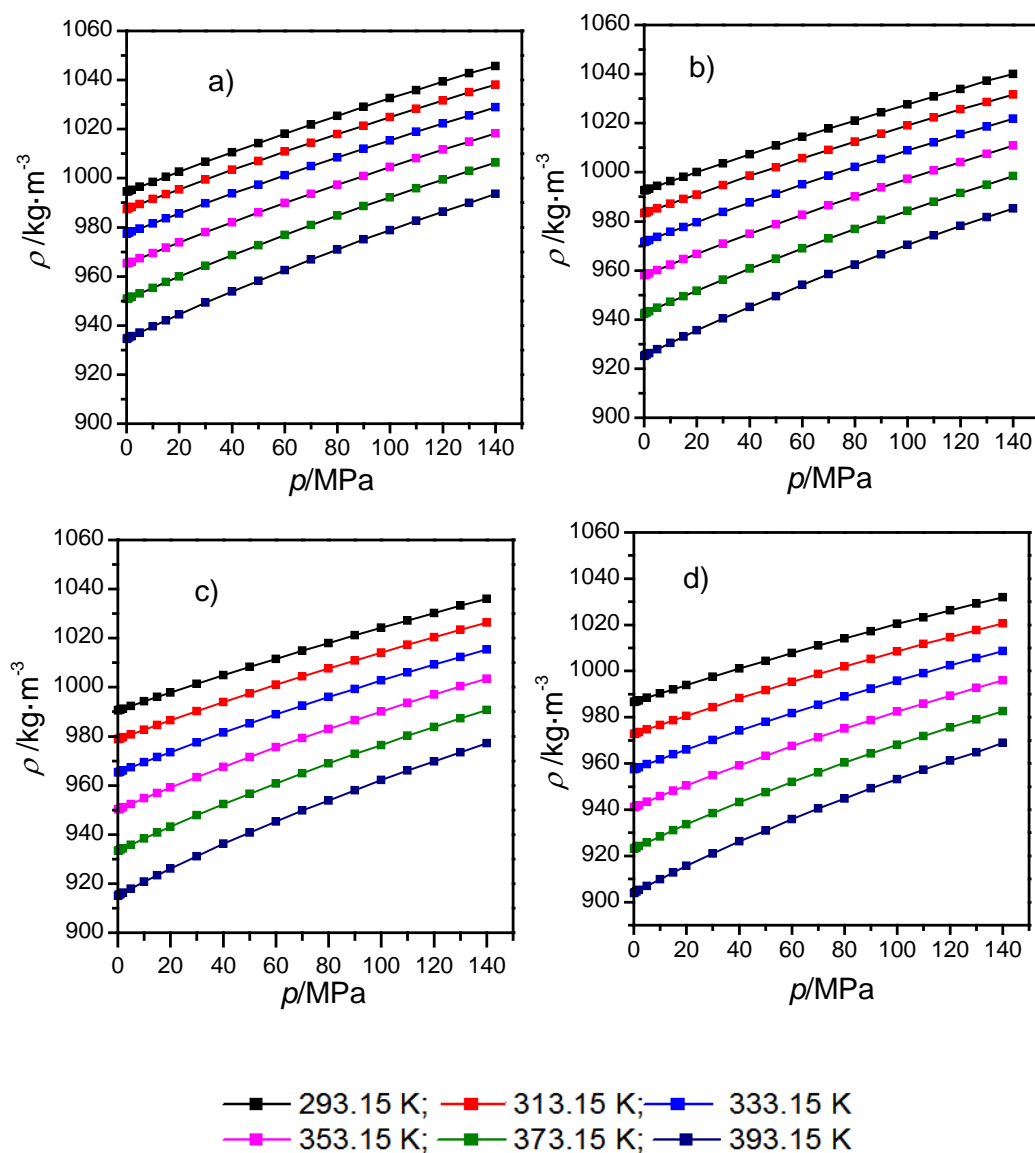


Figura 3.7. Valores experimentales de la densidad para la mezcla MDAE+H<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas en función de la presión. a) MDAE( $w=10\%$ ); b) MDAE( $w=20\%$ ); c) MDAE( $w=30\%$ ); d) MDAE( $w=40\%$ ). Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación Tamman-Tait modificada obtenidos en la investigación.

Tabla 3.24. Coeficientes y estadística de la ecuación Tammann-Tait modificada para la densidad para la mezcla MDAE(1) +H<sub>2</sub>O(2).

w(%)	w=10		w=20		w= 30		w=40	
	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est
<b>MDAE+H<sub>2</sub>O</b>								
A <sub>0</sub> /kg·m <sup>-3</sup>	845.84	0.17	905.97	0.18	978.65	0.19	1041.67	0.20
A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup>	1.33	0.001	1.017	0.002	0.632	0.001	0.286	0.001
A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-2</sup>	-2.818·10 <sup>-3</sup>	2.0·10 <sup>-6</sup>	-2.462·10 <sup>-3</sup>	3.0·10 <sup>-6</sup>	2.019·10 <sup>-3</sup>	6.1·10 <sup>-6</sup>	-1.618·10 <sup>-3</sup>	4.2·10 <sup>-6</sup>
B <sub>0</sub> / MPa	-376.87	1.81	83.31	1.75	427.58	1.75	589.46	1.64
B <sub>1</sub> / MPa·K <sup>-1</sup>	4.51	0.01	1.95	0.01	-0.0678	0.0097	-1.104	0.009
B <sub>2</sub> / MPa·K <sup>-2</sup>	-7.51·10 <sup>-3</sup>	1.7·10 <sup>-5</sup>	-4.17·10 <sup>-3</sup>	1.6·10 <sup>-5</sup>	-1.45·10 <sup>-3</sup>	1.4·10 <sup>-5</sup>	-0.00001	1.3·10 <sup>-5</sup>
C	0.1275	1.2·10 <sup>-4</sup>	0.1181	1.0·10 <sup>-4</sup>	0.10912	9.5·10 <sup>-5</sup>	0.10347	8.4·10 <sup>-5</sup>
σ/kg·m <sup>-3</sup>	0.16		0.12		0.08		0.09	
MD(%)	0.38		0.28		0.27		0.26	

### 3.7.6. Disoluciones acuosas de Piperazina (PZ)

Tabla 3.25 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla PZ(1) +H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.1001$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1004.7	998.0	988.2	977.8	963.9	948.3
0.5	1004.8	998.2	988.4	977.9	964.1	948.7
1	1005.0	998.4	988.6	978.1	964.4	948.9
2	1005.5	998.8	989.1	978.6	965.0	949.5
5	1006.7	1000.0	990.3	979.9	966.4	951.0
10	1008.8	1002.0	992.4	982.2	968.7	953.6
15	1010.8	1004.0	994.4	984.3	971.0	956.0
20	1012.8	1005.9	996.4	986.5	973.4	958.5
30	1016.9	1009.9	1000.4	990.8	977.9	963.2
40	1020.8	1013.8	1004.4	994.8	982.2	967.8
50	1024.5	1017.5	1008.1	998.9	986.2	972.2
60	1028.3	1021.3	1011.9	1002.9	990.3	976.6
70	1032.1	1024.9	1015.7	1006.7	994.4	981.0
80	1035.5	1028.4	1019.2	1010.5	998.3	984.8
90	1039.2	1031.8	1022.7	1014.0	1002.2	988.9
100	1042.7	1035.4	1026.3	1017.7	1005.9	992.9
110	1045.9	1038.7	1029.7	1021.3	1009.5	996.7
120	1049.4	1042.0	1033.3	1024.7	1013.1	1000.4
130	1052.8	1045.3	1036.5	1028.2	1016.6	1004.0
140	1055.9	1048.5	1039.9	1031.5	1020.0	1007.8

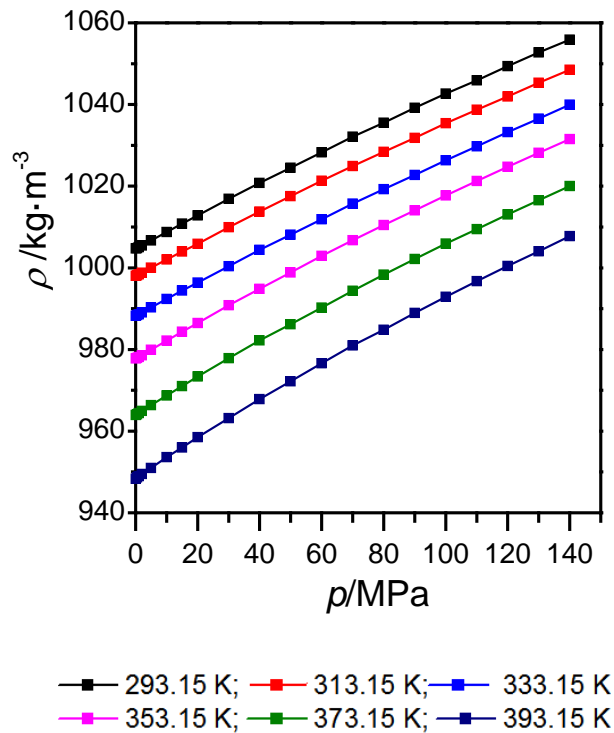


Figura 3.8. Valores experimentales de la densidad para la mezcla PZ(w=10%)+H<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas en función de la presión. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación Tamman-Tait modificada obtenidos en la investigación

Tabla 3.26. Coeficientes y estadística de la ecuación Tammann-Tait modificada para la densidad para la mezcla PZ(1) +H<sub>2</sub>O(2).

	Parámetro	Desv. Est
<b>PZ(10%)+H<sub>2</sub>O</b>		
A <sub>0</sub> /kg·m <sup>-3</sup>	867.14	0.17
A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup>	1.247	0.001
A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-2</sup>	-2.618·10 <sup>-3</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>
B <sub>0</sub> / MPa	-161.65	1.78
B <sub>1</sub> / MPa·K <sup>-1</sup>	3.24	0.01
B <sub>2</sub> / MPa·K <sup>-2</sup>	-5.68·10 <sup>-3</sup>	1.6·10 <sup>-5</sup>
C	0.1257	1.5·10 <sup>-4</sup>
σ/kg·m <sup>-3</sup>	0.38	
MD(%)	0.88	

## 3.7.7. Disoluciones acuosas de Piperazina y Dimetilaminoetanol

Tabla 3.27 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla PZ(1) +DMAE(2)+H<sub>2</sub>O(3),  $w_1=0.1002$ ;  $w_2=0.2996$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	$T/\text{K}$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	998.6	984.8	969.7	953.6	935.9	916.8
0.5	998.6	985.0	970.0	953.8	936.1	917.2
1	998.8	985.1	970.2	954.0	936.4	917.4
2	999.2	985.5	970.6	954.4	936.9	918.0
5	1000.3	986.7	971.8	955.8	938.4	919.7
10	1002.0	988.6	973.9	958.1	941.0	922.6
15	1003.8	990.5	976.0	960.4	943.4	925.3
20	1005.5	992.3	978.0	962.6	945.9	928.0
30	1008.9	996.0	981.9	966.9	950.6	933.2
40	1012.4	999.7	985.9	971.0	955.1	938.1
50	1015.5	1003.0	989.5	975.0	959.3	942.7
60	1018.8	1006.5	993.1	979.0	963.5	947.4
70	1022.0	1009.7	996.6	982.6	967.6	951.9
80	1024.9	1013.0	1000.1	986.3	971.7	956.1
90	1028.0	1016.0	1003.3	989.9	975.5	960.2
100	1031.0	1019.3	1006.7	993.4	979.1	964.3
110	1033.8	1022.3	1009.8	996.9	982.9	968.2
120	1036.7	1025.3	1013.2	1000.2	986.4	972.0
130	1039.4	1028.2	1016.2	1003.5	989.9	975.7
140	1042.1	1031.1	1019.2	1006.8	993.2	979.4

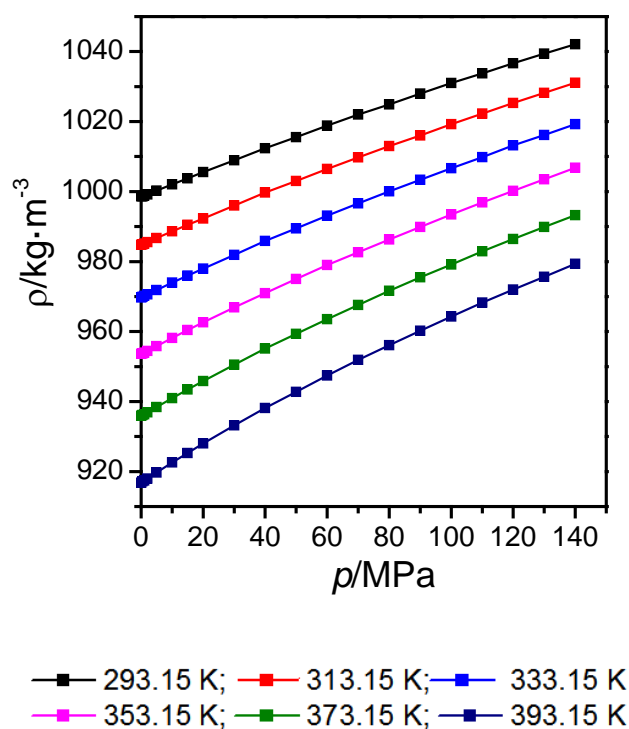


Figura 3.9. Valores experimentales de la densidad para la mezcla PZ(10%) +MDAE(20%) a diferentes temperaturas en función de la presión. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación Tamman-Tait modificada obtenidos en la investigación

Tabla 3.28. Coeficientes y estadística de la ecuación Tammann-Tait modificada para la densidad para la mezcla PZ(1) +DMAE(2)+H<sub>2</sub>O(3).

	Parámetro	Desv. Est
<b>PZ(10%)+MDAE (30%) +H<sub>2</sub>O</b>		
A <sub>0</sub> /kg·m <sup>-3</sup>	1049.5	0.2
A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup>	0.303	0.001
A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-2</sup>	-1.63·10 <sup>-3</sup>	1.66·10 <sup>-6</sup>
B <sub>0</sub> / MPa	667.51	1.8
B <sub>1</sub> / MPa·K <sup>-1</sup>	-1.39	9.85·10 <sup>-3</sup>
B <sub>2</sub> / MPa·K <sup>-2</sup>	3.1·10 <sup>-4</sup>	1.4·10 <sup>-5</sup>
C	0.105	9.206·10 <sup>-5</sup>
σ/kg·m <sup>-3</sup>	0.089	
MD(%)	0.22	

**3.7.8. Disoluciones acuosas de Metildietanolamina y Dietanolamina**

Tabla 3.29 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla MDEA(1) +DEA(2)+H<sub>2</sub>O(3),  $w_1=0.1005$ ;  $w_2=0.3000$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$						
	$T/\text{K}$	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1		1045.9	1035.7	1023.9	1010.8	995.9	979.4
0.5		1045.8	1035.9	1024.1	1010.8	996.1	979.7
1		1046.0	1036.0	1024.3	1011.0	996.3	980.1
2		1046.4	1036.4	1024.7	1011.4	996.8	980.5
5		1047.4	1037.5	1025.9	1012.7	998.1	982.0
10		1049.2	1039.3	1027.8	1014.8	1000.3	984.4
15		1050.9	1041.1	1029.7	1016.8	1002.5	986.7
20		1052.7	1042.9	1031.5	1018.8	1004.6	989.0
30		1056.2	1046.4	1035.3	1022.7	1008.7	993.4
40		1059.6	1050.0	1039.1	1026.4	1013.0	997.8
50		1062.9	1053.3	1042.4	1030.2	1016.7	1001.9
60		1066.0	1056.7	1045.8	1033.9	1020.6	1006.1
70		1069.4	1059.9	1049.3	1037.3	1024.3	1010.3
80		1072.4	1063.1	1052.5	1040.8	1028.0	1014.0
90		1075.5	1066.2	1055.7	1044.3	1031.5	1017.9
100		1078.6	1069.4	1059.0	1047.6	1035.0	1021.5
110		1081.6	1072.4	1062.1	1051.0	1038.5	1025.2
120		1084.5	1075.4	1065.3	1054.2	1041.8	1028.7
130		1087.5	1078.4	1068.3	1057.2	1045.1	1032.1
140		1090.2	1081.4	1071.3	1060.3	1048.3	1035.6



Tabla 3.30 Datos experimentales de densidad,  $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ , para la mezcla MDEA(1) +DEA(2)+H<sub>2</sub>O(3),  $w_1=0.2998$ ;  $w_2=0.1000$ .

$p/\text{MPa}$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1039.5	1028.8	1016.3	1002.2	986.4	969.3
0.5	1039.6	1028.9	1016.4	1002.4	986.7	969.6
1	1039.8	1029.1	1016.6	1002.6	986.9	969.9
2	1040.1	1029.5	1017.0	1003.0	987.4	970.4
5	1041.2	1030.6	1018.2	1004.3	988.7	971.9
10	1043.0	1032.5	1020.2	1006.4	991.0	974.4
15	1044.8	1034.3	1022.1	1008.5	993.3	976.8
20	1046.5	1036.0	1024.0	1010.5	995.5	979.3
30	1050.0	1039.7	1027.8	1014.5	999.9	984.0
40	1053.4	1043.2	1031.5	1018.5	1004.2	988.7
50	1056.7	1046.6	1035.0	1022.2	1008.0	992.8
60	1060.1	1050.1	1038.6	1026.1	1012.0	997.2
70	1063.3	1053.4	1042.0	1029.5	1015.8	1001.3
80	1066.4	1056.6	1045.3	1033.1	1019.7	1005.4
90	1069.4	1059.6	1048.6	1036.5	1023.3	1009.2
100	1072.6	1062.9	1051.9	1040.0	1026.9	1013.0
110	1075.5	1065.9	1055.0	1043.3	1030.4	1016.8
120	1078.5	1068.9	1058.2	1046.6	1033.9	1020.4
130	1081.5	1071.9	1061.3	1049.8	1037.3	1024.0
140	1084.4	1075.0	1064.4	1052.9	1040.6	1027.5

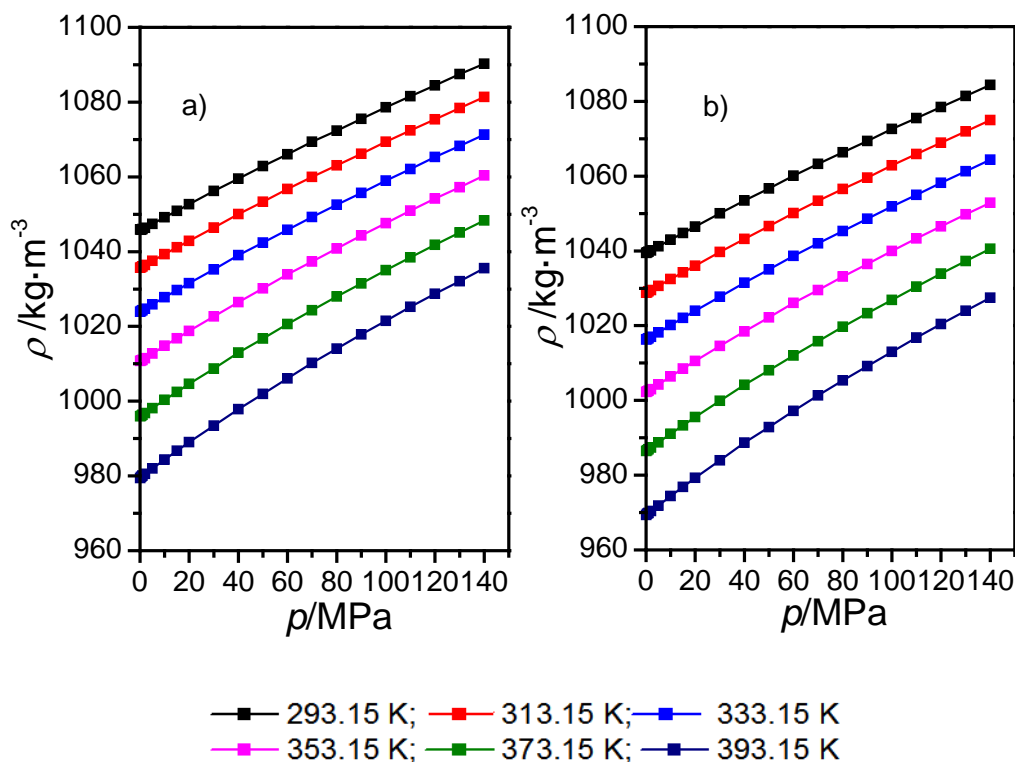


Figura 3.10. Valores experimentales de la densidad para las mezclas: a) MDEA(10%) +DAE(30%); b) MDEA(30%) +DAE(10%) a diferentes temperaturas en función de la presión. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación Tamman-Tait modificada obtenidos en la investigación.

Tabla 3.31. Coeficientes y estadística de la ecuación Tammann-Tait modificada para la densidad para la mezcla MDEA(1) +DEA(2)+H<sub>2</sub>O(3)

	Parámetro	Desv. Est		Parámetro	Desv. Est
<b>MDEA(10%)+DEA(30%) +H<sub>2</sub>O</b>			<b>MDEA(30%)+DEA(10%) + H<sub>2</sub>O</b>		
A <sub>0</sub> /kg·m <sup>-3</sup>	1014.93	0.17	A <sub>0</sub> /kg·m <sup>-3</sup>	1015.23	0.18
A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup>	0.676	0.001	A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup>	0.663	0.001
A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-2</sup>	-1.947·10 <sup>-3</sup>	1.5·10 <sup>-6</sup>	A <sub>1</sub> / kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-2</sup>	-1.991·10 <sup>-3</sup>	1.6·10 <sup>-6</sup>
B <sub>0</sub> / MPa	242.78	2.03	B <sub>0</sub> / MPa	258.25	1.93
B <sub>1</sub> / MPa·K <sup>-1</sup>	1.26	0.01	B <sub>1</sub> / MPa·K <sup>-1</sup>	1.16	0.01
B <sub>2</sub> / MPa·K <sup>-2</sup>	-3.33·10 <sup>-3</sup>	1.7·10 <sup>-5</sup>	B <sub>2</sub> / MPa·K <sup>-2</sup>	-3.20·10 <sup>-3</sup>	1.6·10 <sup>-5</sup>
C	0.1161	1.2·10 <sup>-4</sup>	C	0.1143	1.15·10 <sup>-4</sup>
σ/kg·m <sup>-3</sup>	0.08		σ/kg·m <sup>-3</sup>	0.09	
MD(%)	0.23		MD(%)	0.28	

### 3.8 Discusión de Resultados de la Densidad Experimental

En este trabajo se han determinado con el densímetro las densidades de seis disoluciones binarias y tres disoluciones ternarias. Las medidas son realizadas en un rango de temperatura de 293.15 K a 393.15 K y en un rango de presión de 0.1 MPa a 140 MPa.

Los valores experimentales de las densidades para las soluciones binarias, muestran una tendencia de la densidad creciente con la presión y decreciente con la temperatura.

El aumento de la densidad en el rango de presión comprendido entre 0.1 MPa y 140 MPa oscila de forma similar entre 4.3% y un 6.1 % para los sistemas binarios compuestos por MDEA, MEA, TEA y DEA, siendo el menor incremento en  $w_1 = 0.4$  y  $T = 293.15$  K y el mayor incremento en  $w_1 = 0.1$  y  $T = 393.15$  K. Para soluciones DMEA, el incremento de densidad oscila entre 4.6% y un 7.2%, ambos valores extremos en  $w_1 = 0.4$  y  $T = 293.15$  K y  $T = 393.15$  K, respectivamente. Para el sistema binario compuesto por PZ ( $w_1=0.1$ ) el aumento de la densidad es de un 5.1 % y un 6.3 % siendo el menor incremento en  $T= 293.15$  K y el mayor en  $T=393.15$  K.

Para los sistemas ternarios compuestos por PZ(1)+MDAE(2)+H<sub>2</sub>O(3) para el rango de presiones de 0.1 MPa a 140 MPa la densidad se incrementa entre un 4.4% a 6.1 %, y para el sistema formado por MDEA(1)+DEA(2)+ H<sub>2</sub>O (3) la variación de la densidad oscila entre un 4.2% y un 6.0% siendo la menor incremento para ambos sistemas a  $T= 293.15$  K y el mayor a  $T=393.15$  K.

Además, la densidad disminuye cuando la temperatura cambia de 293,15 K a 393,15 K oscila entre 4.9% a 6.3% para mezclas acuosas TEA , 4.8% a 6.1% para mezclas acuosas de DEA, 5.0% a 7.0% para mezclas acuosas de MDEA, 4.9 % a 6.7 % para mezclas acuosas de MEA y un 4.6 % a 5.6 % para mezclas acuosas de PZ, siendo más altas a presiones menores. En el caso de mezclas acuosas de DMAE, esta disminución de densidad varía de 5.0% a 6.0% a  $w_1 = 0,1$  y  $p = 140$  MPa y  $p = 0,1$  MPa, respectivamente, y de 6.1% a 8.4% a  $w_1 = 0.4$  y  $p = 140$  MPa y  $p = 0.1$  MPa, respectivamente. Por lo tanto, el efecto de la temperatura es mayor a presiones más bajas y una mayor fracción de peso de amina. En cuanto a los sistemas ternarios compuestos por PZ(1)+MDAE(2)+H<sub>2</sub>O(3) la densidad disminuye entre un 6.0 % a y un 8.2% a  $p=0.1$ MPa y  $p =140$  MPa respectivamente. La densidad del sistema MDEA(1)+DEA(2)+ H<sub>2</sub>O (3) disminuye entre un 5.0% y un 6.7 % a  $p=0.1$ MPa y  $p =140$  MPa respectivamente.

Finalmente, la densidad aumenta con el aumento de la fracción en peso de amina para soluciones acuosas de MDEA, MEA, TEA y DEA pero disminuye para soluciones acuosas de DMAE. Comparando para las diferentes soluciones de amina cómo es el cambio relativo de densidad cuando la composición cambia de  $w_1 = 0.1$  a  $w_1 = 0.4$ , se obtienen los siguientes porcentajes: una disminución que varía de 4.0% a 5.1% para soluciones TEA, una disminución que oscila entre 2.8 % a 3.8% para las soluciones de DEA, un 1.6% a 2.9% en el caso de las disoluciones de MDEA, entre un 0.3% a 1.6 % para las de la MEA. Para las mezclas antes mencionadas, la disminución de la densidad es casi constante a 140 MPa a cualquier temperatura y el cambio más alto se observa a  $T = 293.15$  K y  $p = 0.1$  MPa. Por el contrario, se observa un aumento de densidad de 0.8% a 3.3% para las soluciones DMAE, el efecto más bajo se produce a  $T = 293.15$  K y  $p = 0.1$ MPa y el más alto a  $T = 393.15$  K y  $p = 0.1$  MPa. Para los dos sistemas ternarios compuestos por MDEA(1)+DEA(2)+ H<sub>2</sub>O la densidad aumenta de entre un 0.6 % a 1.0%, siendo el cambio más pronunciado a presiones bajas.

Los valores de la densidad, a temperatura constante, para las los sistemas binarios estudiados pueden ordenarse de la siguiente manera:

$$\rho_{MDAE+H_2O} < \rho_{MEA+H_2O} < \rho_{PZ(10\%)+H_2O} < \rho_{MDEA+H_2O} < \rho_{DEA+H_2O} < \rho_{TEA+H_2O}$$

En el caso de los valores de la densidad para los sistemas ternarios, a temperatura constante, puede ordenarse de la siguiente manera:

$$\rho_{PZ(10\%)+MDAE(30\%)+H_2O} < \rho_{(30\%)MDEA+(10\%)DEA+H_2O} < \rho_{(10\%)MDEA+(30\%)DEA+H_2O}$$

Los valores de la densidad obtenidos para todos los sistemas estudiados muestran coherencia con la incertidumbre y presentan un buen ajuste a la ecuación Tammann-Tait modificada. Las desviaciones estándar varían entre 0.08 kg·m<sup>-3</sup> y 0.38 kg·m<sup>-3</sup> mientras que las desviaciones porcentuales oscilan entre 0.21% y un 0.88 % para el conjunto de sistemas estudiados. La máxima desviación estándar y desviación porcentual obtenida para los ajustes de la ecuación de Tammann-Tait modificada fue de 0.38 kg/m<sup>3</sup> y de 0.88 % respectivamente, que corresponde al sistema compuesto por PZ(1)+ H<sub>2</sub>O(2) y  $w_1 = 0.1$ . Se puede afirmar que los valores de la desviación estándar y desviación porcentual obtenidos para los sistemas estudiados están cubiertos por la incertidumbre.

Los resultados de la densidad obtenidos para las disoluciones acuosas de aminas: MDEA, DEA, MEA y TEA se han comparado con los encontrados en la literatura [18-24]. En tabla 3.23 se detallan los sistemas medidos y las condiciones. Es importante señalar que la comparación de los datos experimentales de la densidad tanto de aminas como de las mezclas obtenidas en este trabajo con los datos existentes en la bibliografía para las concentraciones estudiadas son escasos, en nuestro caso sólo se han encontrado datos para las disoluciones acuosas antes mencionadas y dichos datos se han medido a presión atmosférica.

Tabla 3.23 Literatura utilizada para comparar los datos experimentales de la densidad.

Referencia	Sistema	Condiciones
Rinker et al. [18]	MDEA+H <sub>2</sub> O	w=(0.1,0.2,0.3,0.4) T=(333.15,353.15,373.15)K
Al -Ghawas et al. [19]	MDEA+H <sub>2</sub> O	w=(0.2,0.3,0.4) T= (293.15,313.15,333.15)K
Meng-Hui et al. [20]	MDEA+H <sub>2</sub> O	w=(0.2,0.3) T= (313.15,333.15)K
Yu-Ming Tseng et al. [21]	MEA+H <sub>2</sub> O	w=(0.1,0.2,0.3,0.4) T= 293.15 K
Yu-Ming Tseng et al. [21]	DEA+H <sub>2</sub> O	w=(0.1,0.2,0.3,0.4) T=293.15 K
Yu-Ming Tseng et al. [21]	TEA+H <sub>2</sub> O	w=(0.1,0.2,0.3,0.4) T=293.15 K
Bishnu P. Mandal et al. [22]	MEA+ H <sub>2</sub> O	w=0.3 T =293.15 K
Chih-Hao Hsu et al. [23]	DEA+H <sub>2</sub> O	w=0.3 T=293.15 K
Fuxing Yang et al. [24]	DEA+H <sub>2</sub> O	w =(0.1,0.2,0.3,0.4) T=(293.15,313.15,333.15,353.15)K

En la Figura 3.11 se han representado las desviaciones relativas obtenidas entre los datos experimentales y los de la literatura. Las desviaciones medias obtenidas (AAD%) fueron para las mezclas MDEA+H<sub>2</sub>O de 0.046 % con [18], 0.084% con [19] y 0.031 % respecto a [20]. En cuanto a las disoluciones acuosas de MEA+ H<sub>2</sub>O son de 0.036 % con [21] y 0.15 % con [22]. Para las formadas por DEA+H<sub>2</sub>O son de 0.069 % con [21], 0.10% con [22] y un 0.13% respecto a [24]. Las mezclas formadas por MDEA+H<sub>2</sub>O presentan una desviación media de 0.099 % respecto a [21]. Como resultado de dichas desviaciones se puede concluir que estos valores son coherentes con la incertidumbre asociada a la medida de la densidad.

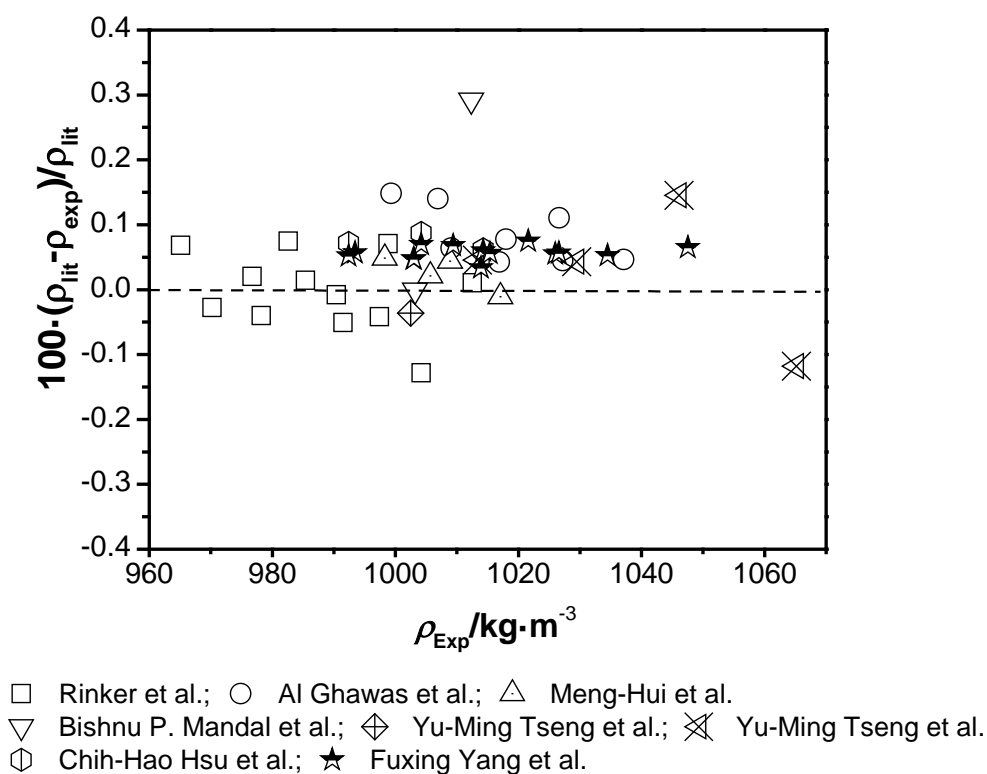


Figura 3.11. Desviación relativa porcentual de la  $\rho$  experimental respecto a datos de la bibliografía: Rinker et al. [18], Al -Ghawas et al. [19], Meng -Hui et al[20], Yu-Ming Tseng et al. [21], Bishnu P.Mandal et al. [22], Chih-Hao Hsu et al. [23], Fuxing Yang et al[24].

### **3.9 Resultados de Propiedades Derivadas de la Densidad**

En esta sección se expondrán los resultados obtenidos de las diferentes propiedades derivadas de la densidad para las disoluciones al 30% de MDEA, DEA, MEA, TEA MDAE y PZ y las disoluciones acuosas  $PZ(10\%)+(20\%)MDAE$ ,  $MDEA(10\%)+(30\%)DEA$  y  $MDEA(30\%)/(10\%)DEA$ , en concreto, el coeficiente de expansión isobárica, el coeficiente de compresibilidad isotérmica y la presión interna. El cálculo de estas propiedades se lleva cabo mediante la diferenciación analítica de la ecuación de Tammann-Tait (ecuación 3.3) respecto a la presión y temperatura. Los resultados se muestran en las tablas 3.24 a la 3.32. A continuación, se muestran las representaciones gráficas de dichas propiedades derivadas en función de la presión a diferentes temperaturas, para estos mismos sistemas, en las figuras 3.12 a 3.20.

Tabla 3.24 Coeficiente de expansión isobárica,  $\alpha_p$  ( $K^{-1}$ ), coeficiente de compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$  ( $MPa^{-1}$ ) y presión interna,  $\pi$  (MPa), para MDEA(1)+ H<sub>2</sub>O (2),  $w_1=0.2998$ , calculados con la ecuación 3.3.

T/K	293.15			313.15			333.15			353.15			373.15			393.15		
p/MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa
0.1	4.33	3.72	340.5	5.26	3.86	426.7	6.23	4.05	511.0	7.23	4.33	588.7	8.27	4.71	653.7	9.36	5.25	699.0
0.5	4.33	3.72	340.3	5.26	3.85	426.6	6.22	4.05	511.0	7.22	4.32	588.6	8.26	4.71	653.6	9.35	5.25	698.9
1	4.33	3.71	340.2	5.26	3.85	426.5	6.22	4.04	510.9	7.21	4.32	588.5	8.25	4.70	653.5	9.33	5.24	698.7
2	4.32	3.70	339.8	5.25	3.84	426.2	6.21	4.03	510.7	7.20	4.30	588.4	8.23	4.68	653.4	9.30	5.22	698.4
5	4.30	3.67	338.8	5.22	3.80	425.4	6.17	3.99	510.1	7.15	4.26	588.0	8.16	4.63	652.9	9.20	5.16	697.6
10	4.28	3.62	337.0	5.19	3.75	424.1	6.12	3.93	509.2	7.07	4.19	587.2	8.05	4.55	652.0	9.05	5.06	696.0
15	4.25	3.57	335.3	5.15	3.70	422.8	6.06	3.88	508.2	7.00	4.13	586.4	7.95	4.48	651.1	8.90	4.97	694.4
20	4.23	3.53	333.5	5.11	3.65	421.5	6.01	3.82	507.2	6.92	4.07	585.6	7.85	4.40	650.2	8.76	4.88	692.8
30	4.18	3.44	330.0	5.04	3.55	418.8	5.91	3.72	505.2	6.79	3.95	584.0	7.66	4.27	648.2	8.49	4.71	689.3
40	4.13	3.35	326.4	4.97	3.46	416.0	5.81	3.62	503.1	6.65	3.84	582.2	7.48	4.14	646.1	8.24	4.55	685.6
50	4.09	3.27	322.8	4.91	3.38	413.2	5.72	3.53	501.0	6.53	3.73	580.3	7.31	4.01	643.8	8.01	4.40	681.7
60	4.05	3.19	319.2	4.84	3.29	410.4	5.64	3.44	498.8	6.41	3.63	578.3	7.15	3.90	641.4	7.78	4.27	677.5
70	4.01	3.12	315.5	4.79	3.22	407.5	5.56	3.35	496.5	6.30	3.54	576.3	7.00	3.79	638.8	7.58	4.14	673.2
80	3.97	3.05	311.8	4.73	3.14	404.6	5.48	3.27	494.1	6.20	3.45	574.1	6.85	3.69	636.1	7.38	4.02	668.7
90	3.94	2.99	308.1	4.68	3.07	401.6	5.40	3.20	491.7	6.10	3.37	571.9	6.72	3.60	633.3	7.19	3.91	664.0
100	3.90	2.92	304.4	4.63	3.01	398.6	5.33	3.13	489.3	6.00	3.29	569.5	6.59	3.51	630.4	7.02	3.80	659.1
110	3.87	2.86	300.6	4.58	2.94	395.6	5.26	3.06	486.8	5.91	3.21	567.1	6.46	3.42	627.4	6.85	3.70	654.1
120	3.84	2.81	296.9	4.53	2.88	392.5	5.20	2.99	484.2	5.82	3.14	564.7	6.35	3.34	624.2	6.69	3.61	648.9
130	3.80	2.75	293.1	4.48	2.82	389.4	5.14	2.93	481.6	5.74	3.07	562.1	6.23	3.26	620.9	6.54	3.52	643.5
140	3.78	2.70	289.2	4.44	2.77	386.3	5.08	2.87	478.9	5.66	3.01	559.5	6.13	3.19	617.6	6.40	3.43	638.0



Tabla 3.25 Coeficiente de expansión isobárica,  $\alpha_p$  ( $K^{-1}$ ), coeficiente de compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$  ( $MPa^{-1}$ ) y presión interna,  $\pi$  (MPa), para DEA(1)+ H<sub>2</sub>O (2),  $w_1=0.3002$ , calculados con la ecuación 3.3.

T/K	293.15			313.15			333.15			353.15			373.15			393.15		
p/MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa
0.1	3.75	3.71	295.9	4.66	3.79	385.2	5.61	3.93	474.9	6.58	4.15	560.3	7.59	4.46	635.2	8.65	4.91	692.4
0.5	3.74	3.70	295.8	4.66	3.79	385.0	5.60	3.93	474.7	6.58	4.14	560.1	7.59	4.45	635.0	8.64	4.90	692.1
1	3.74	3.70	295.6	4.66	3.78	384.8	5.60	3.92	474.5	6.57	4.14	559.9	7.58	4.45	634.7	8.63	4.90	691.7
2	3.74	3.69	295.1	4.65	3.77	384.4	5.59	3.91	474.1	6.56	4.12	559.4	7.56	4.43	634.2	8.60	4.88	691.0
5	3.73	3.65	293.8	4.64	3.73	383.1	5.56	3.87	472.9	6.52	4.08	558.1	7.50	4.38	632.6	8.52	4.82	688.7
10	3.72	3.60	291.7	4.61	3.68	381.1	5.52	3.81	470.8	6.46	4.01	555.9	7.41	4.31	629.8	8.39	4.73	685.0
15	3.71	3.55	289.5	4.58	3.62	379.0	5.48	3.75	468.8	6.40	3.95	553.6	7.33	4.23	627.1	8.27	4.64	681.2
20	3.69	3.50	287.3	4.56	3.57	376.9	5.44	3.70	466.7	6.34	3.89	551.3	7.24	4.16	624.3	8.15	4.55	677.4
30	3.67	3.40	283.0	4.51	3.47	372.7	5.36	3.59	462.4	6.23	3.77	546.7	7.08	4.02	618.7	7.92	4.39	669.7
40	3.65	3.31	278.6	4.47	3.37	368.5	5.29	3.49	458.2	6.12	3.65	542.1	6.93	3.90	613.0	7.70	4.24	661.9
50	3.63	3.22	274.1	4.42	3.28	364.2	5.22	3.39	453.8	6.02	3.55	537.3	6.79	3.78	607.2	7.50	4.09	654.0
60	3.61	3.14	269.7	4.38	3.20	359.8	5.16	3.30	449.4	5.92	3.45	532.5	6.65	3.66	601.4	7.31	3.96	645.9
70	3.59	3.06	265.2	4.34	3.12	355.5	5.09	3.21	445.0	5.83	3.35	527.6	6.52	3.56	595.4	7.12	3.84	637.7
80	3.57	2.99	260.7	4.30	3.04	351.1	5.03	3.13	440.5	5.74	3.27	522.7	6.40	3.46	589.4	6.95	3.72	629.5
90	3.55	2.92	256.1	4.26	2.97	346.6	4.97	3.05	436.0	5.66	3.18	517.7	6.28	3.36	583.3	6.79	3.61	621.1
100	3.53	2.85	251.6	4.23	2.90	342.2	4.92	2.98	431.4	5.58	3.10	512.6	6.17	3.27	577.1	6.63	3.51	612.6
110	3.51	2.78	247.0	4.20	2.83	337.6	4.87	2.91	426.8	5.50	3.02	507.5	6.06	3.19	570.8	6.49	3.41	604.0
120	3.50	2.72	242.3	4.16	2.77	333.1	4.81	2.84	422.1	5.43	2.95	502.3	5.96	3.11	564.4	6.34	3.32	595.4
130	3.48	2.66	237.7	4.13	2.70	328.5	4.77	2.78	417.4	5.36	2.88	497.1	5.86	3.03	558.0	6.21	3.23	586.6
140	3.47	2.61	233.0	4.10	2.65	323.9	4.72	2.71	412.6	5.29	2.82	491.8	5.77	2.96	551.5	6.08	3.15	577.7

Tabla 3.26 Coeficiente de expansión isobárica,  $\alpha_p$  ( $K^{-1}$ ), Coeficiente de compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$  ( $MPa^{-1}$ ) y presión interna,  $\pi$  (MPa), para MEA(1) + H<sub>2</sub>O (2),  $w_1=0.2997$ , calculados con la ecuación 3.3.

T/K	293.15			313.15			333.15			353.15			373.15			393.15		
p/MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa
0.1	4.16	3.74	326.0	5.07	3.86	410.6	6.00	4.04	494.4	6.96	4.29	573.0	7.97	4.64	641.1	9.02	5.12	692.3
0.5	4.16	3.74	325.8	5.06	3.86	410.4	5.99	4.04	494.2	6.96	4.29	572.8	7.96	4.63	640.9	9.01	5.11	692.0
1	4.16	3.73	325.6	5.06	3.85	410.2	5.99	4.03	494.0	6.95	4.28	572.6	7.95	4.62	640.6	8.99	5.10	691.7
2	4.15	3.72	325.1	5.05	3.84	409.7	5.98	4.02	493.6	6.94	4.27	572.1	7.93	4.61	640.1	8.96	5.09	691.0
5	4.14	3.69	323.6	5.03	3.81	408.3	5.95	3.98	492.2	6.89	4.23	570.8	7.87	4.56	638.6	8.88	5.03	689.0
10	4.12	3.65	321.0	5.00	3.76	406.0	5.90	3.93	490.0	6.82	4.16	568.5	7.77	4.49	636.0	8.74	4.94	685.6
15	4.09	3.60	318.5	4.96	3.71	403.7	5.85	3.87	487.8	6.75	4.10	566.3	7.68	4.42	633.4	8.61	4.86	682.2
20	4.07	3.55	315.9	4.93	3.66	401.3	5.80	3.82	485.6	6.69	4.04	564.0	7.59	4.35	630.8	8.49	4.77	678.7
30	4.03	3.47	310.8	4.86	3.57	396.6	5.71	3.72	481.0	6.56	3.93	559.3	7.41	4.22	625.4	8.24	4.62	671.7
40	3.99	3.38	305.6	4.80	3.48	391.8	5.62	3.63	476.4	6.44	3.83	554.6	7.25	4.10	620.0	8.02	4.47	664.5
50	3.95	3.30	300.4	4.74	3.40	386.9	5.54	3.54	471.8	6.33	3.73	549.8	7.10	3.99	614.4	7.80	4.34	657.3
60	3.91	3.23	295.2	4.69	3.32	382.0	5.46	3.45	467.1	6.22	3.63	544.9	6.95	3.88	608.8	7.60	4.21	649.9
70	3.88	3.16	289.9	4.63	3.25	377.1	5.38	3.37	462.3	6.12	3.54	540.0	6.81	3.78	603.1	7.41	4.09	642.4
80	3.84	3.09	284.6	4.58	3.17	372.2	5.31	3.29	457.5	6.02	3.46	534.9	6.68	3.68	597.3	7.24	3.98	634.7
90	3.81	3.03	279.3	4.53	3.11	367.1	5.24	3.22	452.6	5.93	3.38	529.9	6.55	3.59	591.4	7.07	3.87	627.0
100	3.78	2.96	273.9	4.49	3.04	362.1	5.18	3.15	447.7	5.84	3.30	524.7	6.43	3.50	585.4	6.90	3.77	619.1
110	3.75	2.90	268.5	4.44	2.98	357.0	5.12	3.08	442.7	5.75	3.23	519.5	6.32	3.42	579.3	6.75	3.68	611.2
120	3.72	2.85	263.1	4.40	2.92	351.9	5.05	3.02	437.7	5.67	3.16	514.2	6.21	3.34	573.2	6.60	3.59	603.1
130	3.69	2.79	257.7	4.36	2.86	346.7	5.00	2.96	432.6	5.59	3.09	508.9	6.11	3.27	567.0	6.47	3.51	595.0
140	3.67	2.74	252.2	4.32	2.81	341.6	4.94	2.90	427.5	5.52	3.03	503.5	6.01	3.20	560.7	6.33	3.43	586.7

Tabla 3.27 Coeficiente de expansión isobárica,  $\alpha_p$  ( $K^{-1}$ ), Coeficiente de compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$  ( $MPa^{-1}$ ) y presión interna,  $\pi$  (MPa), para TEA(1) + H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.299$ , calculados con la ecuación 3.3.

T/K	293.15			313.15			333.15			353.15			373.15			393.15		
p/MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa
0.1	3.86	3.81	296.9	4.76	3.89	383.8	5.69	4.03	471.1	6.66	4.24	554.0	7.66	4.56	626.6	8.70	5.02	681.5
0.5	3.86	3.80	296.8	4.76	3.88	383.7	5.69	4.02	471.1	6.65	4.24	554.0	7.65	4.55	626.5	8.69	5.01	681.3
1	3.86	3.80	296.7	4.76	3.87	383.6	5.69	4.01	471.0	6.65	4.23	553.9	7.64	4.54	626.4	8.68	5.00	681.2
2	3.85	3.78	296.5	4.75	3.86	383.4	5.68	4.00	470.9	6.63	4.21	553.8	7.62	4.53	626.2	8.65	4.98	680.8
5	3.85	3.75	295.7	4.74	3.83	382.9	5.65	3.96	470.4	6.59	4.17	553.4	7.57	4.48	625.7	8.57	4.92	679.8
10	3.83	3.69	294.5	4.71	3.77	381.9	5.61	3.90	469.6	6.53	4.10	552.6	7.48	4.40	624.7	8.44	4.82	678.1
15	3.82	3.64	293.2	4.69	3.71	380.9	5.57	3.83	468.8	6.47	4.03	551.9	7.39	4.32	623.7	8.31	4.73	676.4
20	3.81	3.58	291.9	4.66	3.65	379.9	5.53	3.77	468.0	6.41	3.96	551.1	7.30	4.24	622.7	8.19	4.64	674.6
30	3.79	3.48	289.4	4.62	3.54	377.9	5.45	3.66	466.4	6.30	3.84	549.6	7.14	4.10	620.6	7.96	4.46	670.8
40	3.77	3.38	286.8	4.57	3.44	375.8	5.38	3.55	464.7	6.19	3.72	547.9	6.99	3.96	618.3	7.74	4.30	666.8
50	3.75	3.29	284.3	4.53	3.35	373.8	5.31	3.45	463.0	6.09	3.61	546.2	6.84	3.84	616.0	7.53	4.16	662.7
60	3.73	3.20	281.7	4.49	3.26	371.6	5.25	3.35	461.2	5.99	3.50	544.3	6.71	3.72	613.5	7.34	4.02	658.4
70	3.71	3.12	279.1	4.45	3.17	369.5	5.18	3.26	459.3	5.90	3.40	542.4	6.58	3.61	610.9	7.16	3.89	653.9
80	3.70	3.04	276.5	4.41	3.09	367.4	5.12	3.18	457.4	5.82	3.31	540.5	6.46	3.50	608.1	6.98	3.77	649.2
90	3.68	2.96	273.9	4.38	3.01	365.2	5.07	3.10	455.5	5.73	3.22	538.4	6.34	3.40	605.3	6.82	3.65	644.4
100	3.66	2.89	271.3	4.34	2.94	363.0	5.01	3.02	453.5	5.65	3.14	536.3	6.23	3.31	602.4	6.67	3.54	639.4
110	3.65	2.83	268.7	4.31	2.87	360.7	4.96	2.94	451.5	5.58	3.06	534.1	6.12	3.22	599.4	6.52	3.44	634.3
120	3.63	2.76	266.0	4.28	2.80	358.5	4.91	2.87	449.5	5.50	2.98	531.9	6.02	3.14	596.3	6.38	3.35	629.1
130	3.62	2.70	263.4	4.25	2.74	356.2	4.86	2.81	447.4	5.44	2.91	529.6	5.92	3.06	593.0	6.24	3.26	623.7
140	3.61	2.64	260.7	4.22	2.68	353.9	4.82	2.74	445.2	5.37	2.84	527.2	5.83	2.98	589.7	6.11	3.17	618.1

Tabla 3.28 Coeficiente de expansión isobárica,  $\alpha_p$  ( $K^{-1}$ ), Coeficiente de compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$  ( $MPa^{-1}$ ) y presión interna,  $\pi$  (MPa), para MDAE (1)+ H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.3005$ , calculados con la ecuación 3.3.

T/K	293.15			313.15			333.15			353.15			373.15			393.15		
p/MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa
0.1	5.57	3.85	423.5	6.46	4.13	489.9	7.38	4.47	550.7	8.35	4.89	602.8	9.36	5.44	642.5	10.43	6.16	665.7
0.5	5.56	3.85	423.3	6.45	4.12	489.7	7.38	4.46	550.6	8.34	4.88	602.7	9.35	5.43	642.5	10.42	6.15	665.7
1	5.55	3.84	423.1	6.44	4.11	489.6	7.37	4.45	550.5	8.33	4.87	602.7	9.34	5.41	642.6	10.40	6.13	665.8
2	5.54	3.83	422.6	6.43	4.10	489.3	7.35	4.43	550.4	8.31	4.85	602.7	9.31	5.39	642.6	10.36	6.10	665.9
5	5.50	3.79	421.2	6.38	4.05	488.4	7.29	4.38	549.9	8.24	4.79	602.6	9.22	5.31	642.8	10.23	6.00	666.1
10	5.45	3.72	418.9	6.31	3.98	486.8	7.20	4.29	549.1	8.12	4.68	602.4	9.07	5.18	643.1	10.04	5.84	666.4
15	5.39	3.66	416.6	6.24	3.91	485.3	7.12	4.21	548.2	8.01	4.59	602.2	8.93	5.06	643.3	9.85	5.68	666.6
20	5.33	3.60	414.3	6.17	3.84	483.7	7.03	4.13	547.3	7.91	4.49	601.9	8.80	4.95	643.4	9.67	5.54	666.7
30	5.22	3.48	409.6	6.04	3.71	480.4	6.87	3.98	545.5	7.71	4.31	601.3	8.54	4.73	643.5	9.34	5.27	666.7
40	5.12	3.38	404.8	5.92	3.59	477.1	6.73	3.84	543.6	7.53	4.15	600.5	8.31	4.54	643.4	9.04	5.03	666.5
50	5.03	3.27	400.0	5.81	3.47	473.7	6.59	3.71	541.5	7.35	4.00	599.6	8.09	4.35	643.2	8.75	4.81	666.0
60	4.94	3.18	395.1	5.70	3.36	470.2	6.45	3.59	539.3	7.19	3.86	598.5	7.89	4.19	642.7	8.49	4.60	665.3
70	4.85	3.09	390.1	5.59	3.26	466.6	6.33	3.47	537.1	7.04	3.72	597.3	7.70	4.03	642.1	8.25	4.42	664.3
80	4.77	3.00	385.1	5.50	3.17	463.0	6.21	3.37	534.7	6.89	3.60	596.0	7.52	3.89	641.3	8.02	4.25	663.1
90	4.69	2.92	380.0	5.40	3.08	459.3	6.10	3.27	532.3	6.76	3.49	594.6	7.35	3.76	640.4	7.81	4.09	661.7
100	4.61	2.85	374.9	5.31	3.00	455.5	5.99	3.17	529.8	6.63	3.38	593.1	7.19	3.63	639.3	7.62	3.94	660.0
110	4.54	2.78	369.7	5.23	2.92	451.7	5.89	3.08	527.2	6.51	3.28	591.4	7.04	3.51	638.0	7.43	3.80	658.2
120	4.47	2.71	364.5	5.15	2.84	447.8	5.80	3.00	524.5	6.39	3.18	589.6	6.90	3.40	636.7	7.25	3.67	656.2
130	4.41	2.64	359.2	5.07	2.77	443.8	5.70	2.92	521.7	6.28	3.09	587.8	6.77	3.30	635.1	7.09	3.55	654.0
140	4.34	2.58	353.9	5.00	2.70	439.8	5.62	2.84	518.8	6.18	3.01	585.8	6.64	3.20	633.5	6.93	3.44	651.6

Tabla 3.29 Coeficiente de expansión isobárica,  $\alpha_p$  ( $K^{-1}$ ), Coeficiente de compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$  ( $MPa^{-1}$ ) y presión interna,  $\pi$  (MPa), para PZ(1)+ H<sub>2</sub>O(2),  $w_1$ 100, calculados con la ecuación 3.3..

T/K	293.15			313.15			333.15			353.15			373.15			393.15		
p/MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa
0.1	2.97	4.19	207.6	4.04	4.25	297.7	5.14	4.38	390.9	6.27	4.59	482.4	7.44	4.90	566.0	8.66	5.37	634.2
0.5	2.97	4.18	207.4	4.04	4.24	297.5	5.13	4.37	390.8	6.26	4.58	482.3	7.43	4.90	565.9	8.65	5.36	634.0
1	2.97	4.18	207.2	4.03	4.23	297.4	5.13	4.36	390.7	6.25	4.57	482.2	7.42	4.89	565.8	8.64	5.35	633.9
2	2.97	4.16	206.8	4.03	4.22	297.0	5.12	4.35	390.4	6.24	4.55	482.0	7.40	4.87	565.5	8.61	5.33	633.5
5	2.96	4.12	205.7	4.02	4.18	296.0	5.10	4.30	389.6	6.20	4.51	481.2	7.35	4.81	564.8	8.53	5.26	632.4
10	2.96	4.06	203.7	3.99	4.11	294.4	5.06	4.23	388.2	6.14	4.43	480.0	7.25	4.72	563.5	8.39	5.15	630.6
15	2.95	3.99	201.7	3.97	4.04	292.7	5.02	4.16	386.8	6.08	4.35	478.8	7.17	4.63	562.2	8.27	5.05	628.7
20	2.94	3.93	199.7	3.95	3.98	291.0	4.98	4.09	385.4	6.02	4.28	477.5	7.08	4.55	560.8	8.14	4.95	626.8
30	2.93	3.81	195.7	3.91	3.86	287.6	4.91	3.96	382.6	5.91	4.13	475.0	6.92	4.39	558.0	7.90	4.76	622.7
40	2.92	3.70	191.7	3.88	3.74	284.2	4.84	3.84	379.7	5.81	4.00	472.3	6.77	4.24	555.0	7.68	4.59	618.5
50	2.91	3.59	187.7	3.84	3.63	280.8	4.77	3.73	376.7	5.71	3.88	469.6	6.62	4.10	552.0	7.48	4.43	614.0
60	2.90	3.49	183.7	3.81	3.53	277.4	4.71	3.62	373.7	5.61	3.76	466.8	6.48	3.97	548.8	7.28	4.28	609.4
70	2.89	3.40	179.7	3.77	3.44	273.9	4.65	3.52	370.7	5.52	3.65	463.9	6.35	3.85	545.5	7.10	4.13	604.7
80	2.89	3.31	175.7	3.74	3.34	270.4	4.60	3.42	367.6	5.44	3.55	460.9	6.23	3.74	542.1	6.92	4.00	599.7
90	2.88	3.22	171.7	3.71	3.26	266.9	4.55	3.33	364.5	5.36	3.45	457.9	6.12	3.63	538.6	6.76	3.88	594.6
100	2.87	3.14	167.6	3.68	3.18	263.3	4.50	3.25	361.3	5.28	3.36	454.8	6.00	3.53	535.0	6.60	3.76	589.4
110	2.86	3.07	163.6	3.66	3.10	259.8	4.45	3.16	358.1	5.21	3.27	451.7	5.90	3.43	531.3	6.45	3.65	584.0
120	2.85	2.99	159.5	3.63	3.02	256.2	4.40	3.09	354.8	5.14	3.19	448.4	5.80	3.34	527.4	6.31	3.55	578.4
130	2.85	2.92	155.5	3.61	2.95	252.6	4.36	3.01	351.6	5.07	3.11	445.2	5.70	3.25	523.5	6.17	3.45	572.7
140	2.84	2.86	151.5	3.58	2.88	249.0	4.31	2.94	348.2	5.00	3.04	441.8	5.61	3.17	519.5	6.04	3.36	566.9

Tabla 3.30 Coeficiente de expansión isobárica,  $\alpha_p$  ( $K^{-1}$ ), Coeficiente de compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$  ( $MPa^{-1}$ ) y presión interna,  $\pi$  (MPa), para PZ(1)+MDAE(2)+ H<sub>2</sub>O(3),  $w_1=0.1002$ ,  $w_2=0.29996$ , calculados con la ecuación 3.3.

T/K	293.15			313.15			333.15			353.15			373.15			393.15		
p/MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa
0.1	6.52	3.67	521.2	7.28	4.01	568.4	8.06	4.41	608.6	8.88	4.90	640.0	9.74	5.50	660.8	10.65	6.26	668.7
0.5	6.52	3.66	521.0	7.27	4.00	568.3	8.05	4.40	608.6	8.87	4.89	640.1	9.73	5.49	660.8	10.64	6.25	668.8
1	6.51	3.66	520.8	7.26	3.99	568.2	8.04	4.39	608.5	8.86	4.88	640.1	9.71	5.48	660.9	10.62	6.23	668.9
2	6.49	3.64	520.4	7.24	3.98	567.9	8.02	4.38	608.4	8.83	4.86	640.1	9.68	5.45	661.1	10.57	6.19	669.2
5	6.45	3.61	519.1	7.19	3.93	567.1	7.95	4.32	608.1	8.75	4.79	640.3	9.58	5.36	661.7	10.45	6.09	670.1
10	6.37	3.55	517.0	7.10	3.86	565.8	7.85	4.23	607.5	8.62	4.68	640.5	9.43	5.23	662.5	10.25	5.91	671.4
15	6.30	3.49	514.9	7.02	3.79	564.4	7.75	4.15	606.9	8.50	4.58	640.6	9.28	5.10	663.3	10.06	5.75	672.7
20	6.23	3.43	512.7	6.93	3.72	563.0	7.65	4.07	606.3	8.39	4.48	640.7	9.13	4.98	664.1	9.88	5.60	673.9
30	6.10	3.32	508.3	6.78	3.60	560.1	7.47	3.92	604.9	8.16	4.30	640.8	8.86	4.75	665.4	9.54	5.31	676.0
40	5.97	3.22	503.8	6.63	3.48	557.1	7.29	3.78	603.4	7.96	4.13	640.7	8.61	4.55	666.6	9.23	5.06	677.9
50	5.85	3.12	499.2	6.49	3.37	554.0	7.13	3.64	601.8	7.77	3.97	640.5	8.38	4.36	667.5	8.95	4.82	679.6
60	5.74	3.03	494.6	6.36	3.26	550.8	6.98	3.52	600.0	7.59	3.83	640.1	8.17	4.18	668.2	8.69	4.61	680.9
70	5.63	2.95	489.9	6.23	3.16	547.5	6.83	3.41	598.2	7.42	3.69	639.6	7.97	4.02	668.8	8.45	4.42	682.0
80	5.52	2.87	485.1	6.12	3.07	544.1	6.70	3.30	596.2	7.26	3.57	638.9	7.78	3.87	669.1	8.22	4.24	682.9
90	5.43	2.79	480.2	6.00	2.98	540.7	6.57	3.20	594.1	7.11	3.45	638.1	7.60	3.74	669.3	8.01	4.07	683.6
100	5.33	2.72	475.3	5.90	2.90	537.1	6.45	3.10	592.0	6.97	3.34	637.2	7.44	3.61	669.4	7.82	3.92	684.1
110	5.24	2.65	470.3	5.80	2.82	533.5	6.33	3.02	589.7	6.84	3.24	636.1	7.28	3.49	669.3	7.64	3.78	684.4
120	5.16	2.58	465.2	5.70	2.75	529.8	6.22	2.93	587.3	6.71	3.14	635.0	7.14	3.38	669.0	7.46	3.65	684.5
130	5.08	2.52	460.1	5.61	2.68	526.0	6.12	2.85	584.9	6.59	3.05	633.7	7.00	3.27	668.6	7.30	3.52	684.4
140	5.00	2.46	455.0	5.52	2.61	522.2	6.02	2.78	582.3	6.47	2.96	632.3	6.87	3.17	668.0	7.15	3.41	684.1

Tabla 3.31 Coeficiente de expansión isobárica,  $\alpha_p$  ( $K^{-1}$ ), Coeficiente de compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$  ( $MPa^{-1}$ ) y presión interna,  $\pi$  (MPa), para MDEA(1)+DEA(2)+  $H_2O$ ,  $w_1=0.1005, w_2=0.3000$ , calculados con la ecuación 3.3.

T/K	293.15			313.15			333.15			353.15			373.15			393.15		
p/MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa
0.1	4.45	3.49	374.2	5.25	3.64	451.0	6.07	3.85	525.4	6.92	4.11	594.1	7.80	4.46	652.7	8.73	4.93	696.3
0.5	4.45	3.48	374.0	5.25	3.64	450.8	6.07	3.84	525.3	6.91	4.11	594.0	7.80	4.45	652.6	8.72	4.92	696.3
1	4.45	3.48	373.8	5.24	3.63	450.7	6.06	3.84	525.2	6.91	4.10	593.9	7.79	4.45	652.5	8.70	4.91	696.1
2	4.44	3.47	373.4	5.23	3.62	450.3	6.05	3.82	525.0	6.89	4.09	593.7	7.77	4.43	652.4	8.68	4.89	695.9
5	4.42	3.44	372.0	5.21	3.59	449.3	6.01	3.79	524.2	6.85	4.04	593.1	7.71	4.38	651.9	8.60	4.83	695.3
10	4.39	3.39	369.8	5.16	3.53	447.5	5.96	3.73	522.8	6.77	3.97	592.1	7.61	4.30	651.0	8.47	4.73	694.2
15	4.36	3.34	367.5	5.12	3.48	445.7	5.90	3.67	521.5	6.70	3.91	591.1	7.52	4.22	650.1	8.35	4.63	693.0
20	4.33	3.29	365.3	5.08	3.43	444.0	5.85	3.61	520.1	6.64	3.84	590.0	7.43	4.14	649.1	8.23	4.54	691.8
30	4.27	3.20	360.7	5.00	3.33	440.3	5.75	3.50	517.3	6.51	3.72	587.8	7.26	4.00	647.1	8.00	4.37	689.2
40	4.21	3.12	356.1	4.93	3.24	436.7	5.66	3.40	514.5	6.38	3.60	585.6	7.10	3.87	645.0	7.79	4.21	686.4
50	4.16	3.03	351.5	4.86	3.15	433.0	5.57	3.30	511.6	6.27	3.50	583.2	6.95	3.74	642.7	7.59	4.07	683.4
60	4.10	2.96	346.9	4.79	3.07	429.2	5.48	3.21	508.6	6.16	3.39	580.7	6.81	3.63	640.3	7.40	3.93	680.3
70	4.05	2.88	342.2	4.73	2.99	425.4	5.40	3.12	505.6	6.05	3.30	578.2	6.67	3.52	637.8	7.22	3.80	677.0
80	4.01	2.81	337.5	4.67	2.91	421.6	5.32	3.04	502.4	5.95	3.21	575.6	6.54	3.41	635.2	7.05	3.68	673.6
90	3.96	2.75	332.7	4.61	2.84	417.7	5.24	2.96	499.3	5.86	3.12	572.9	6.42	3.32	632.4	6.89	3.57	669.9
100	3.92	2.68	328.0	4.55	2.77	413.7	5.17	2.89	496.1	5.76	3.04	570.1	6.30	3.22	629.6	6.74	3.46	666.2
110	3.88	2.62	323.1	4.50	2.71	409.8	5.10	2.82	492.8	5.68	2.96	567.2	6.19	3.14	626.7	6.60	3.36	662.3
120	3.83	2.56	318.3	4.45	2.65	405.8	5.04	2.75	489.4	5.59	2.89	564.3	6.09	3.05	623.6	6.47	3.27	658.2
130	3.80	2.51	313.4	4.40	2.59	401.7	4.97	2.69	486.1	5.51	2.82	561.3	5.99	2.98	620.5	6.34	3.18	654.1
140	3.76	2.46	308.6	4.35	2.53	397.6	4.91	2.63	482.6	5.44	2.75	558.2	5.89	2.90	617.2	6.21	3.09	649.8

Tabla 3.32 Coeficiente de expansión isobárica,  $\alpha_p$  ( $K^{-1}$ ), Coeficiente de compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$  ( $MPa^{-1}$ ) y presión interna,  $\pi$  (MPa), para MDEA(1)+DEA(2)+  $H_2O$ ,  $w_1=0.29998$ ,  $w_2=0.1000$ , calculados con la ecuación 3.3.

T/K	293.15			313.15			333.15			353.15			373.15			393.15		
p/MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa	$\alpha_p \cdot 10^4$ K <sup>-1</sup>	$\kappa_T \cdot 10^4$ MPa <sup>-1</sup>	$\pi$ MPa
0.1	4.82	3.55	398.2	5.65	3.73	474.0	6.50	3.96	545.9	7.38	4.27	610.1	8.31	4.68	662.0	9.28	5.24	696.1
0.5	4.82	3.54	398.1	5.64	3.72	473.9	6.49	3.96	545.8	7.38	4.27	610.0	8.30	4.67	661.9	9.26	5.23	696.0
1	4.81	3.54	397.9	5.64	3.72	473.7	6.49	3.95	545.7	7.37	4.26	609.9	8.29	4.66	661.8	9.25	5.22	695.9
2	4.81	3.53	397.4	5.63	3.71	473.4	6.47	3.94	545.4	7.35	4.24	609.8	8.26	4.65	661.7	9.21	5.19	695.6
5	4.78	3.49	396.2	5.60	3.67	472.4	6.43	3.90	544.7	7.30	4.20	609.2	8.19	4.59	661.1	9.12	5.12	694.8
10	4.74	3.44	394.1	5.55	3.61	470.8	6.37	3.83	543.5	7.21	4.12	608.3	8.08	4.50	660.2	8.97	5.01	693.4
15	4.71	3.39	391.9	5.50	3.56	469.1	6.31	3.77	542.3	7.13	4.05	607.3	7.97	4.41	659.2	8.82	4.90	692.0
20	4.67	3.34	389.8	5.45	3.50	467.5	6.25	3.71	541.1	7.05	3.98	606.3	7.87	4.33	658.2	8.68	4.80	690.5
30	4.60	3.25	385.5	5.36	3.40	464.1	6.13	3.59	538.5	6.90	3.84	604.3	7.67	4.17	656.1	8.41	4.61	687.3
40	4.54	3.16	381.2	5.28	3.30	460.7	6.02	3.48	535.9	6.76	3.72	602.1	7.48	4.02	653.8	8.15	4.43	683.9
50	4.47	3.07	376.8	5.20	3.21	457.3	5.92	3.38	533.2	6.63	3.60	599.8	7.31	3.89	651.4	7.92	4.26	680.2
60	4.41	2.99	372.4	5.12	3.12	453.7	5.82	3.28	530.4	6.50	3.49	597.5	7.14	3.76	648.8	7.70	4.11	676.4
70	4.35	2.92	367.9	5.04	3.04	450.2	5.72	3.19	527.5	6.38	3.39	595.0	6.99	3.64	646.1	7.49	3.97	672.4
80	4.30	2.84	363.4	4.97	2.96	446.5	5.63	3.10	524.6	6.27	3.29	592.4	6.84	3.53	643.3	7.30	3.83	668.1
90	4.25	2.77	358.9	4.91	2.88	442.9	5.55	3.02	521.6	6.16	3.20	589.7	6.70	3.42	640.3	7.11	3.71	663.7
100	4.20	2.71	354.3	4.84	2.81	439.2	5.47	2.94	518.5	6.05	3.11	587.0	6.56	3.32	637.2	6.94	3.59	659.2
110	4.15	2.65	349.7	4.78	2.75	435.4	5.39	2.87	515.4	5.95	3.03	584.1	6.44	3.23	634.0	6.77	3.48	654.4
120	4.10	2.59	345.1	4.72	2.68	431.6	5.31	2.80	512.2	5.86	2.95	581.2	6.32	3.14	630.7	6.62	3.38	649.5
130	4.06	2.53	340.4	4.66	2.62	427.7	5.24	2.73	509.0	5.77	2.88	578.2	6.20	3.06	627.2	6.47	3.28	644.4
140	4.01	2.47	335.7	4.61	2.56	423.8	5.17	2.67	505.7	5.68	2.81	575.1	6.09	2.98	623.6	6.33	3.19	639.2



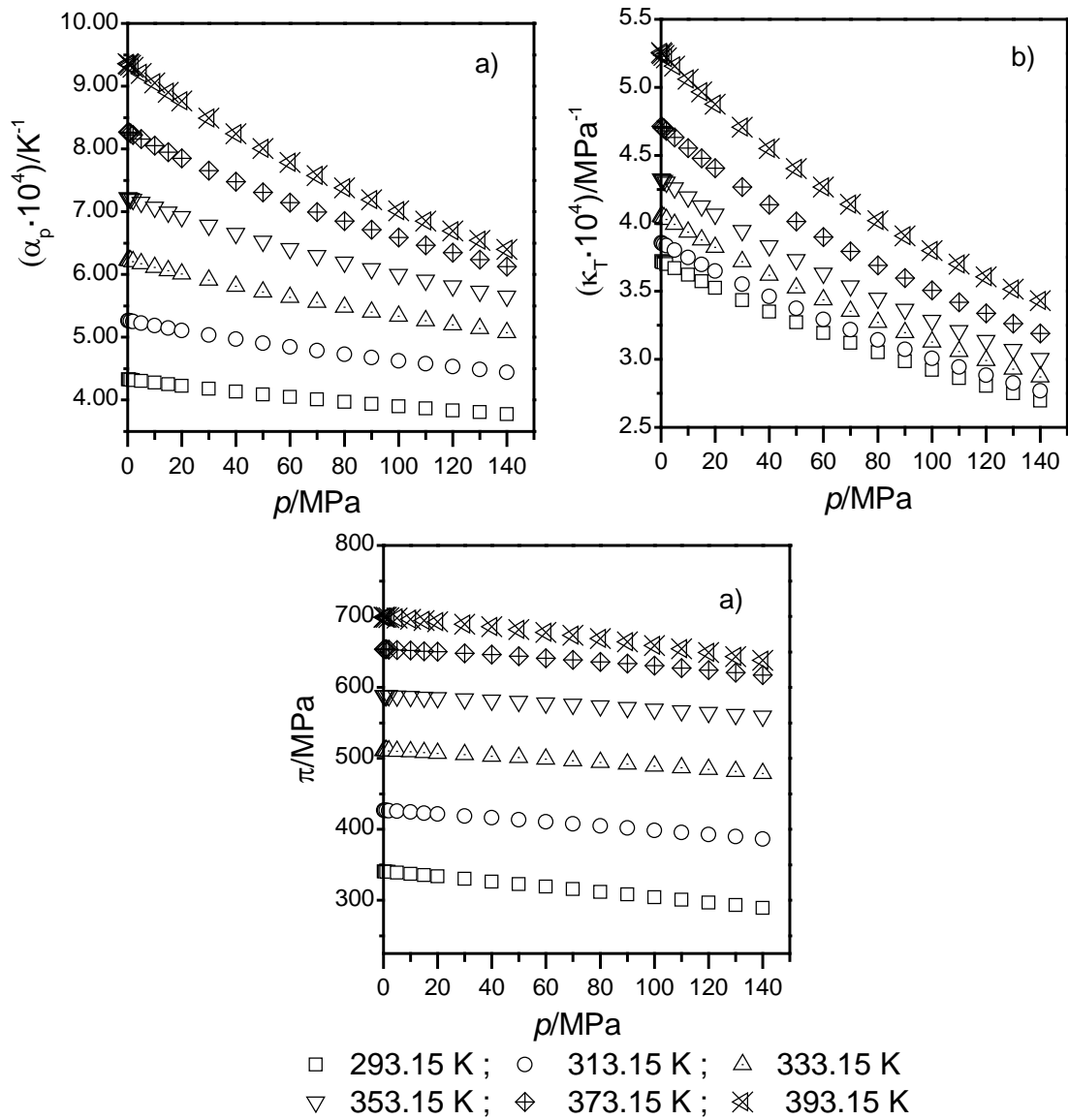


Figura 3.12 Valores calculados de las propiedades derivadas en función de la presión a diferente temperatura: a) expansión isobárica ( $\alpha_p$ ), b) coeficiente de compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ) y c) presión interna, ( $\pi$ ), para MDEA (30%).

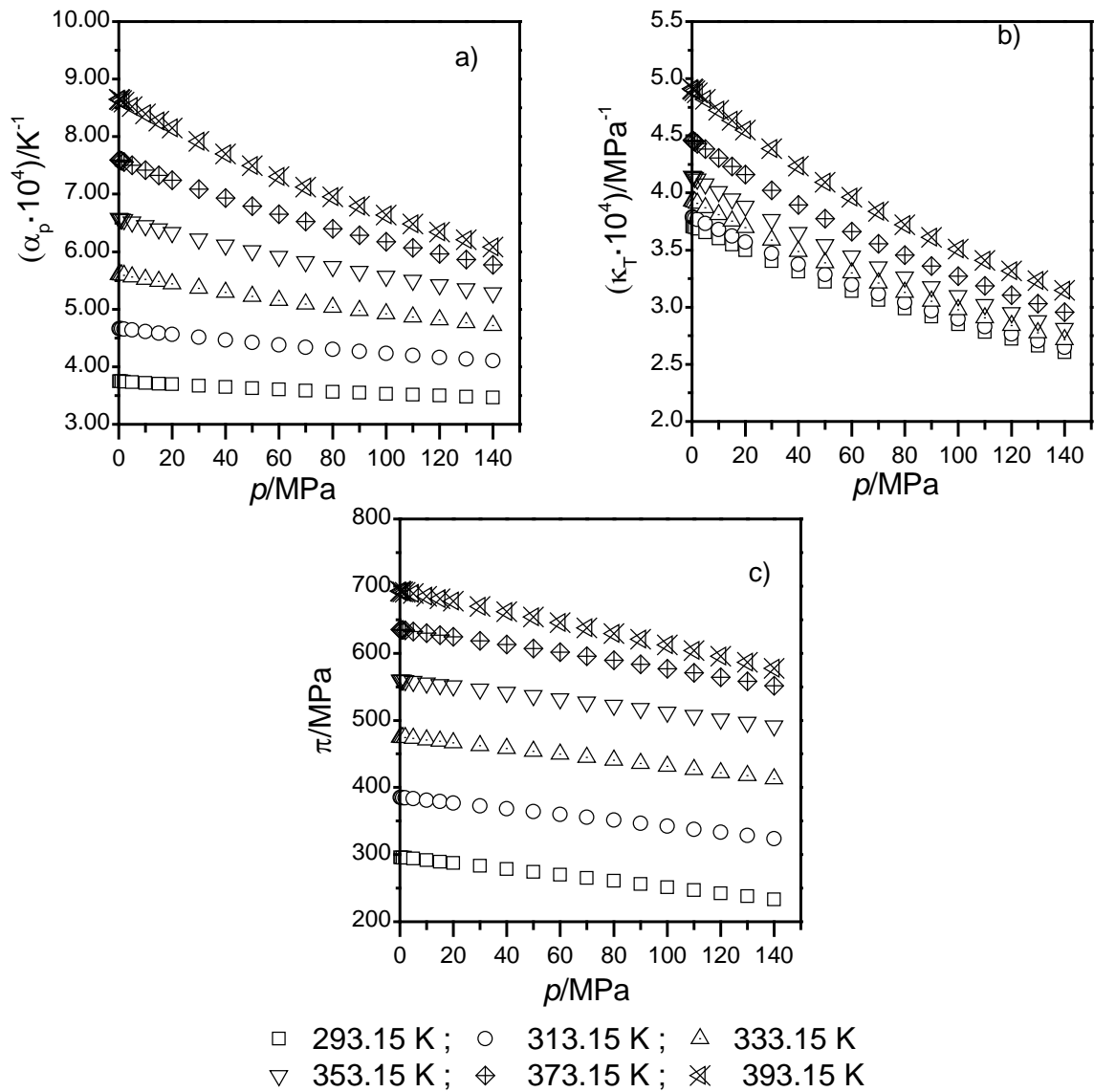


Figura 3.13 Valores calculados de las propiedades derivadas en función de la presión a diferente temperatura: a) expansión isobárica ( $\alpha_p$ ), b) coeficiente de compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ) y c) presión interna, ( $\pi$ ), para DEA (30%).

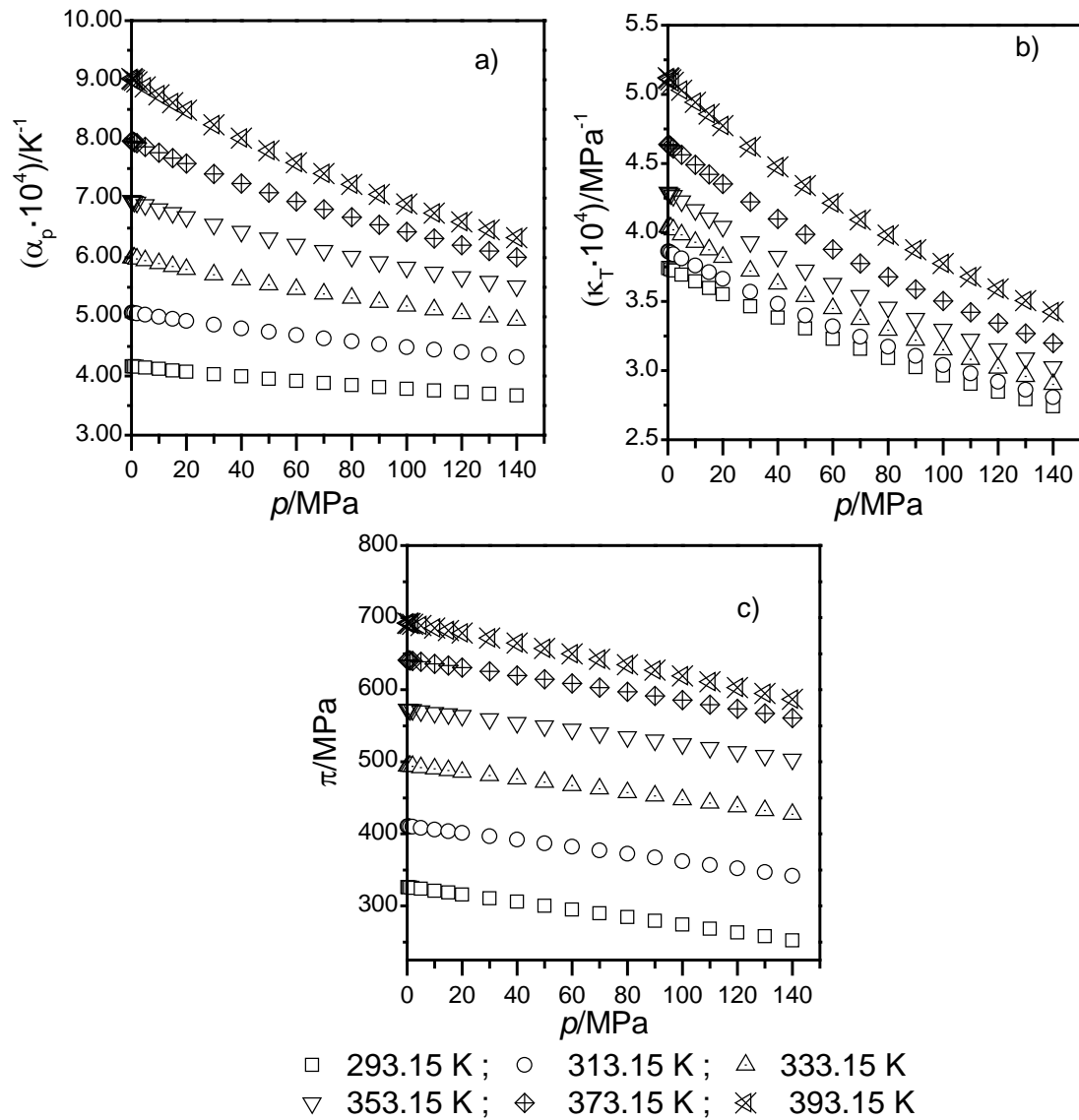


Figura 3.14 Valores calculados de las propiedades derivadas en función de la presión a diferente temperatura: a) expansión isobárica ( $\alpha_p$ ), b) coeficiente de compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ) y c) presión interna, ( $\pi$ ), para MEA (30%).

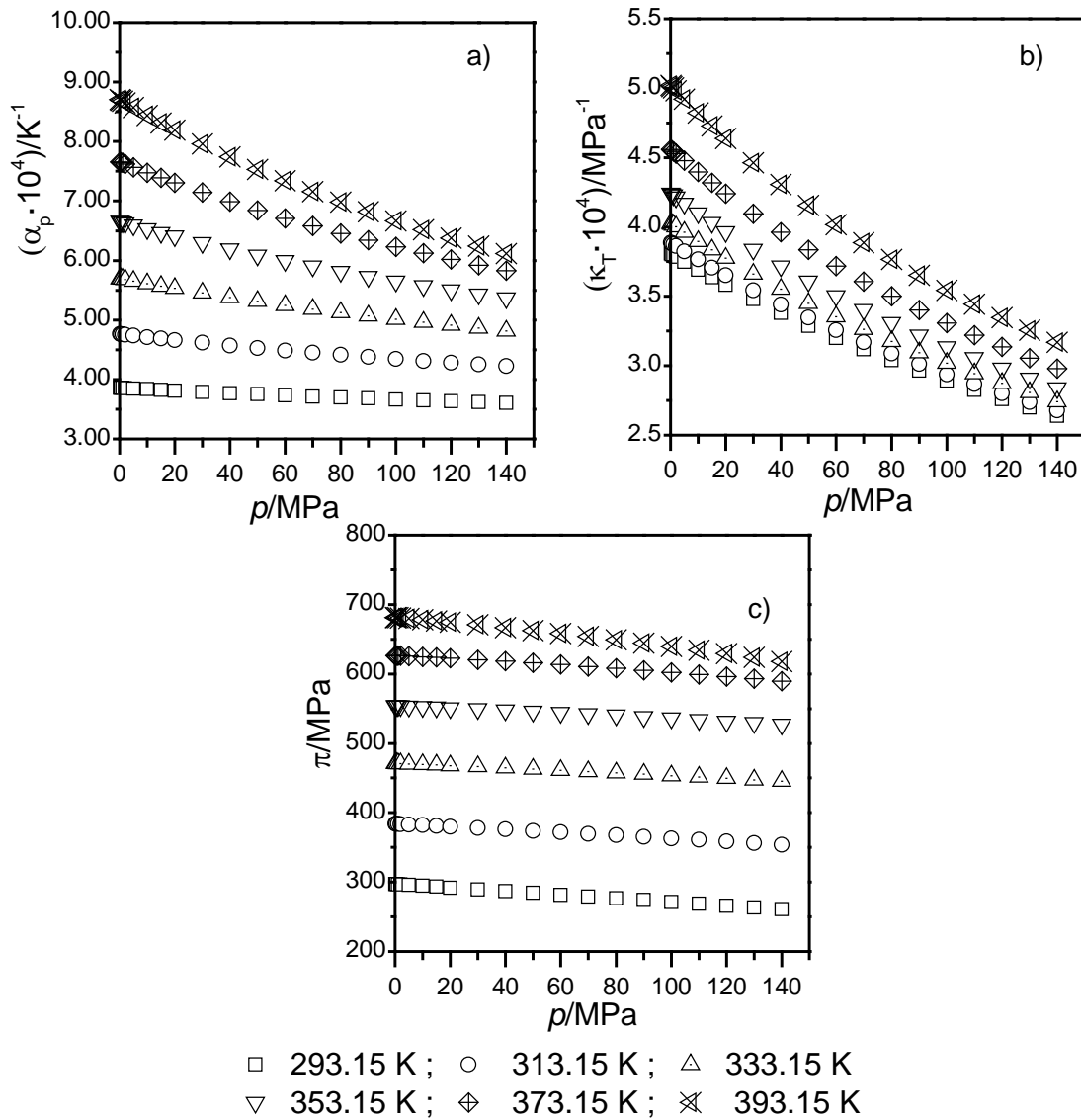


Figura 3.15 Valores calculados de las propiedades derivadas en función de la presión a diferente temperatura: a) expansión isobárica ( $\alpha_p$ ), b) coeficiente de compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ) y c) presión interna, ( $\pi$ ), para TEA (30%).

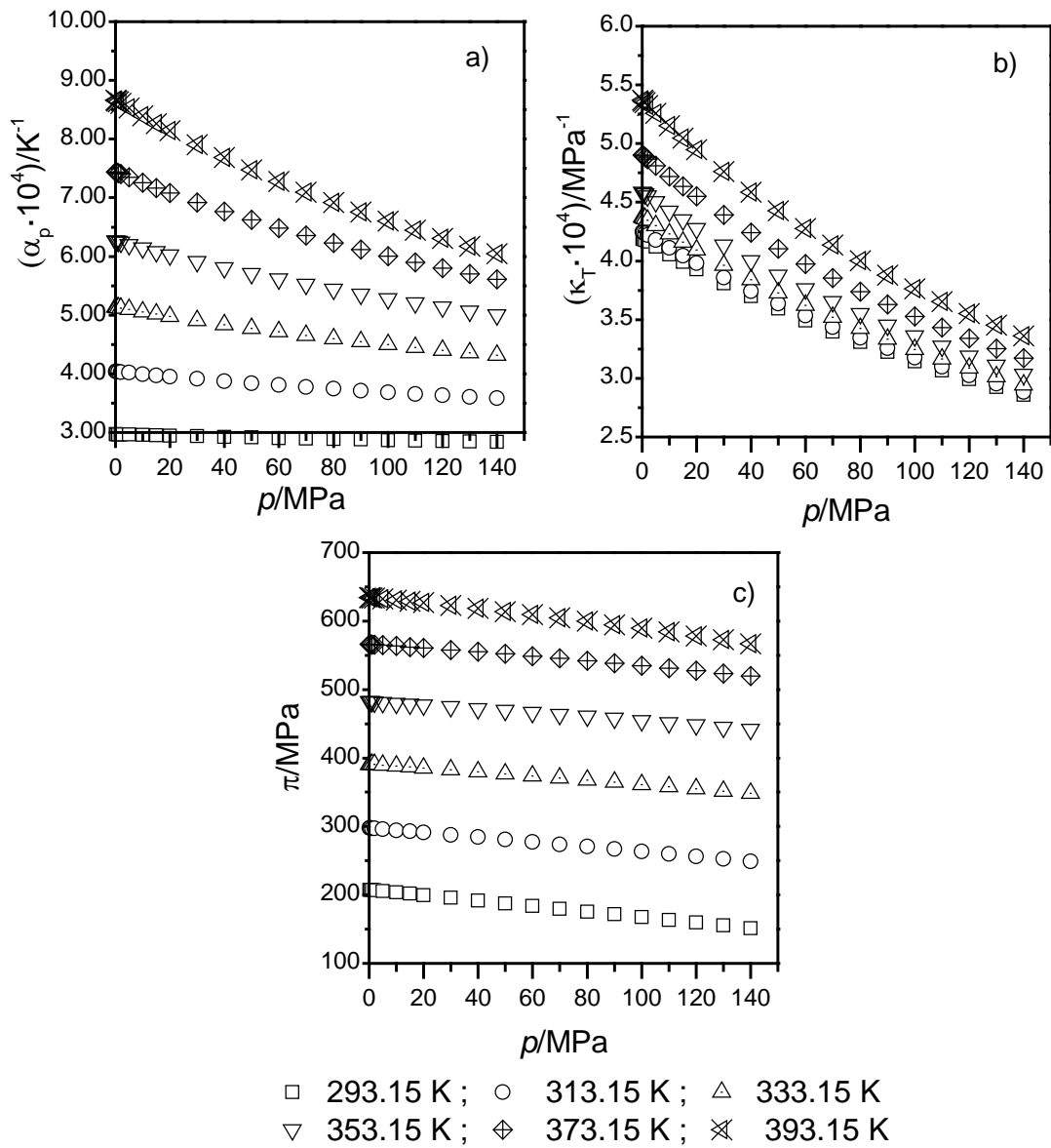


Figura 3.16 Valores calculados de las propiedades derivadas en función de la presión a diferente temperatura: a) expansión isobárica ( $\alpha_p$ ), b) coeficiente de compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ) y c) presión interna, ( $\pi$ ), para MDAE (30%).

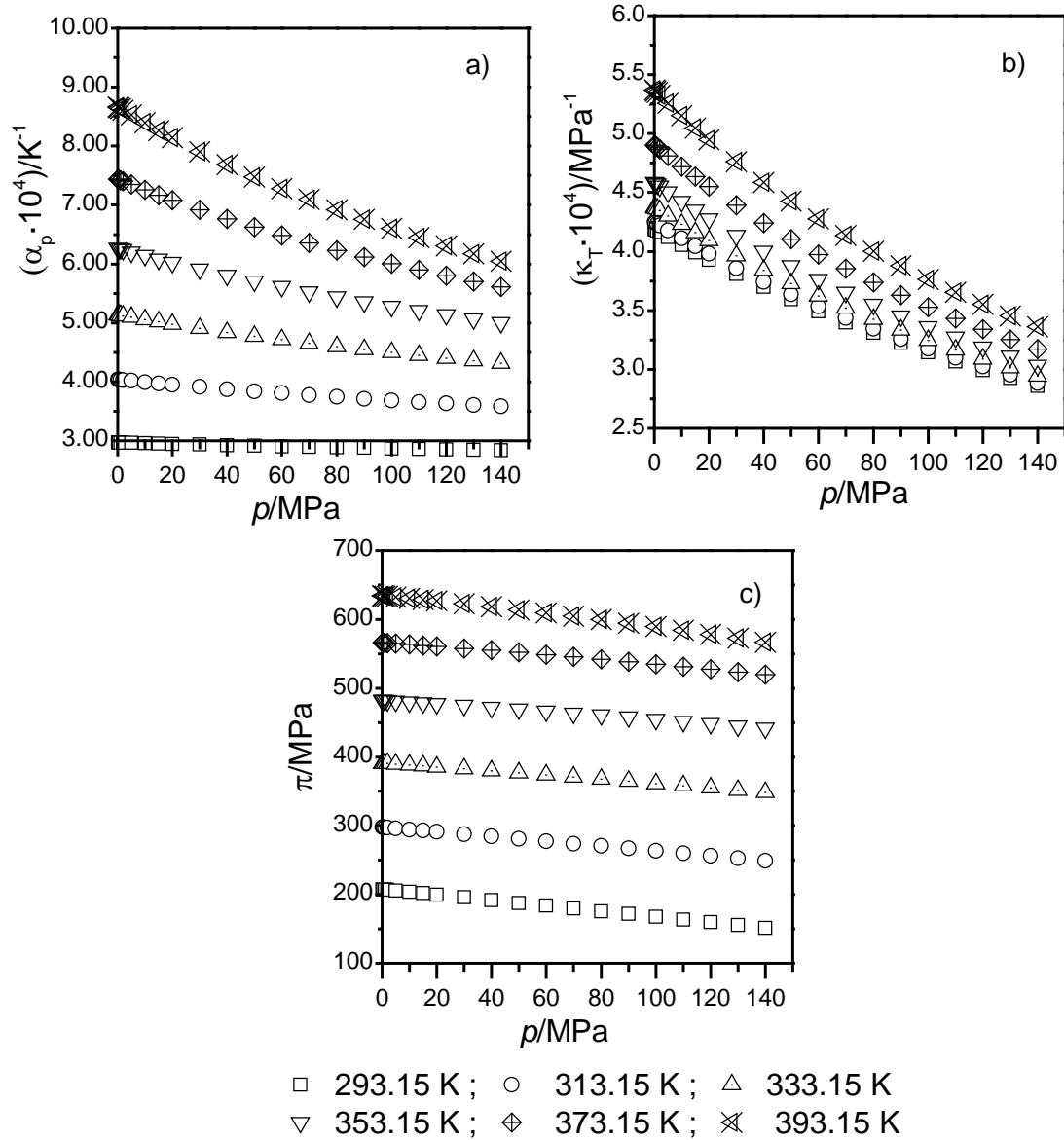


Figura 3.17 Valores calculados de las propiedades derivadas en función de la presión a diferente temperatura: a) expansión isobárica ( $\alpha_p$ ), b) coeficiente de compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ) y c) presión interna, ( $\pi$ ), para PZ (10%).

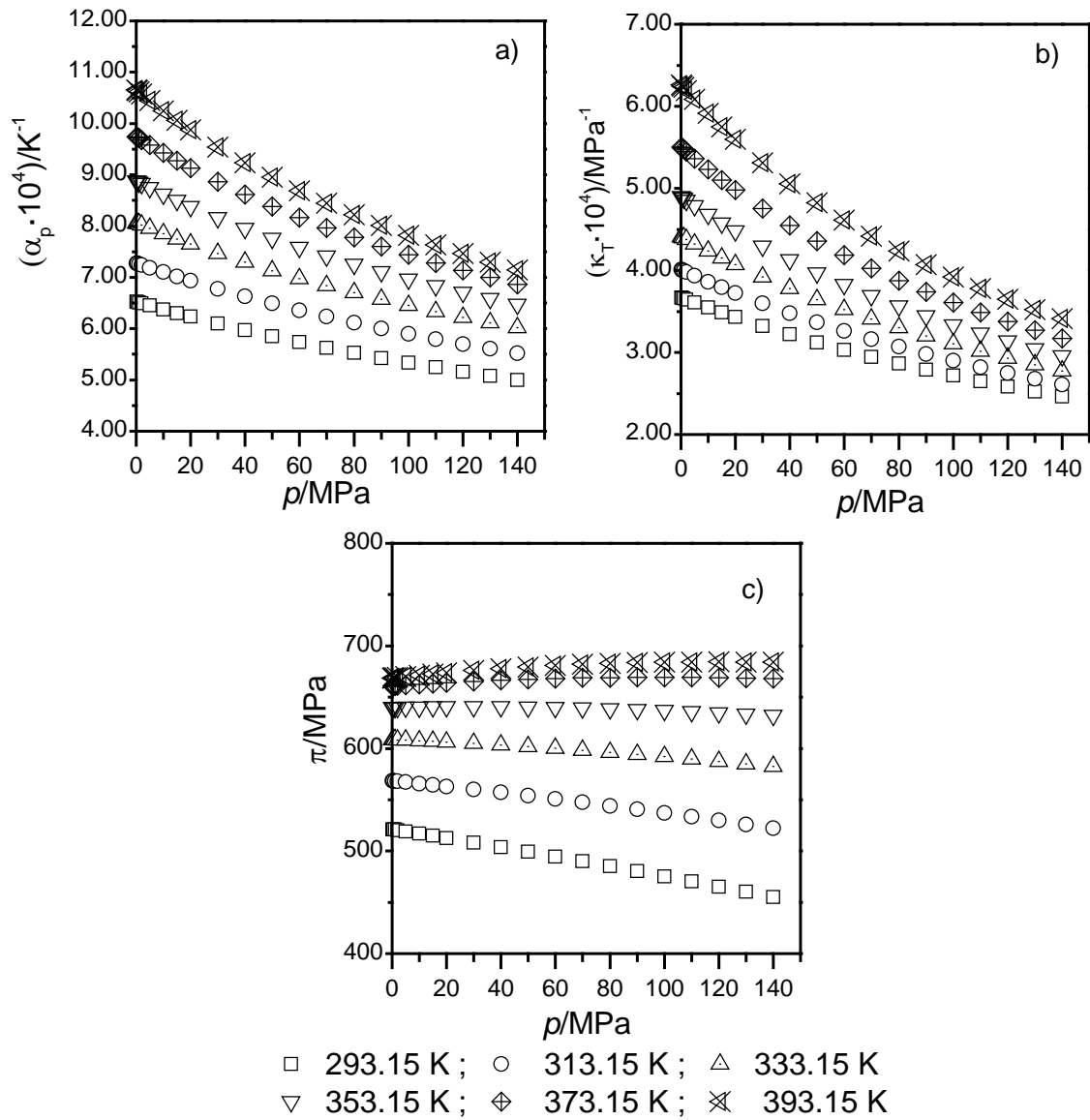


Figura 3.18 Valores calculados de las propiedades derivadas en función de la presión a diferente temperatura: a) expansión isobárica ( $\alpha_p$ ), b) coeficiente de compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ) y c) presión interna, ( $\pi$ ), para PZ (10%)+MDAE(30%).

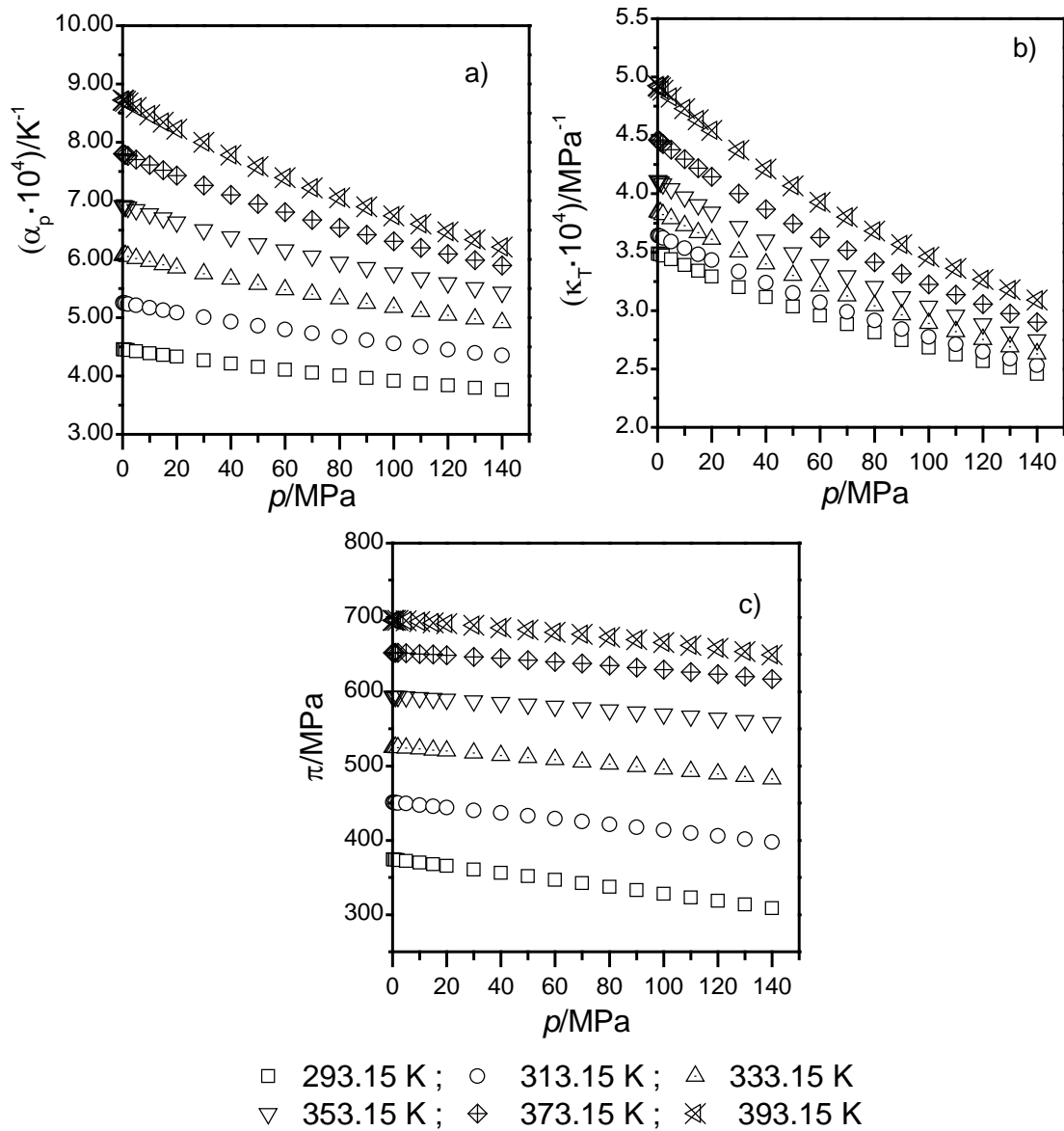


Figura 3.19 Valores calculados de las propiedades derivadas en función de la presión a diferente temperatura: a) expansión isobárica ( $\alpha_p$ ), b) coeficiente de compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ) y c) presión interna, ( $\pi$ ), MDEA (10%)+DAE(30%).



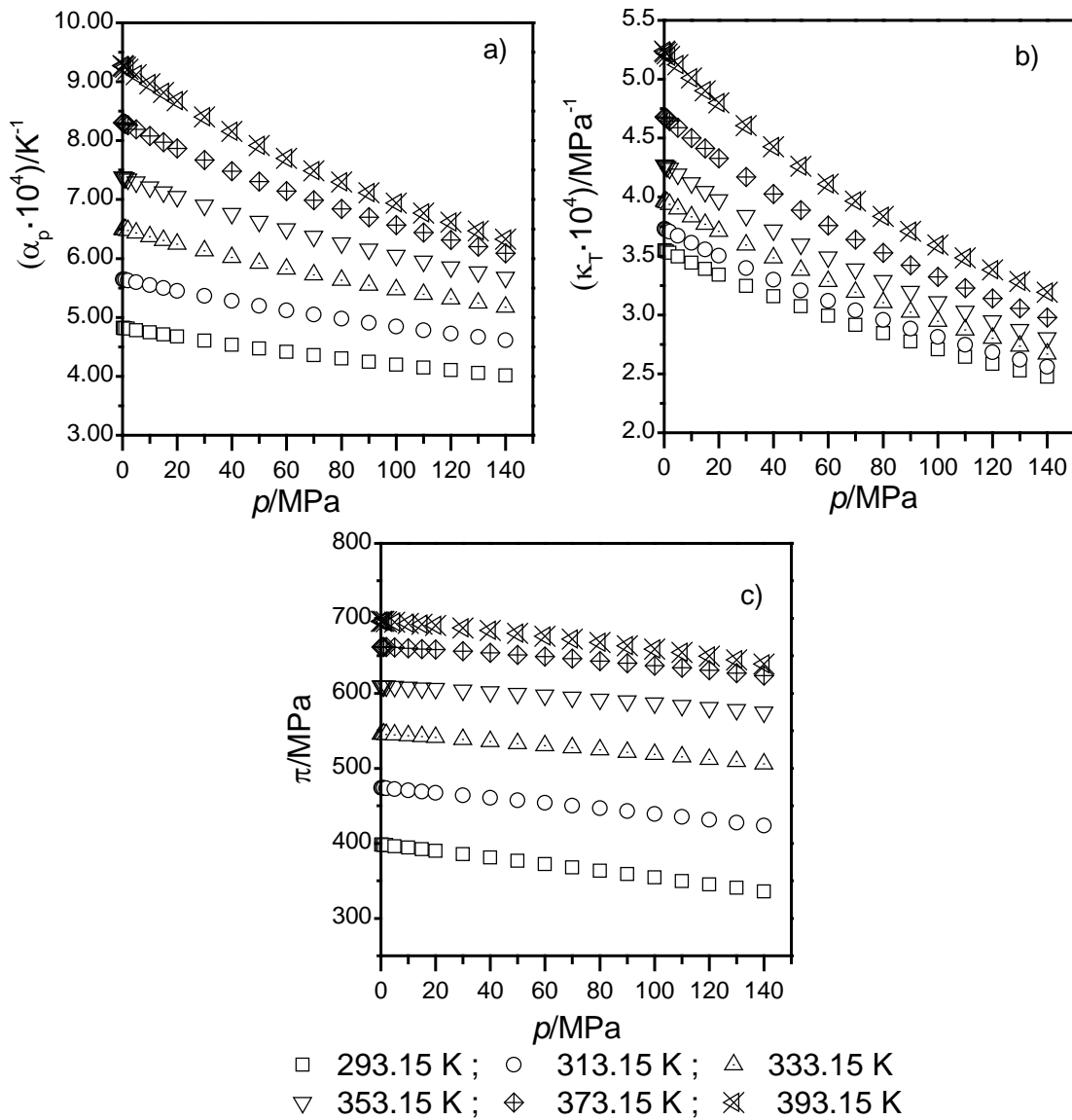


Figura 3.20 Valores calculados de las propiedades derivadas en función de la presión a diferente temperatura: a) expansión isobárica ( $\alpha_p$ ), b) coeficiente de compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ) y c) presión interna, ( $\pi$ ), MDEA (30%)+DAE(10%).

### 3.10 Resultados de la Incertidumbre para las Propiedades derivadas de la Densidad

El cálculo de la incertidumbre se realiza siguiéndole método de Monte Carlo descrito en el apartado 3.4. A partir del modelo matemático para la compresibilidad isotérmica (ecuación 3.11), expansión isobárica (ecuación 3.12) y la presión interna (3.13), se definieron las magnitudes de entrada y se asignó una función de densidad de probabilidad (FDP) en función de los conocimientos disponibles de cada una, al igual que se hace en el enfoque clásico de la guía de Expresión de la Incertidumbre [25]. Según este documento, los resultados de una medición repetida afectada por una o más magnitudes de influencia que varían aleatoriamente, generalmente siguen una distribución normal, por ello se asignó una FDP normal a las magnitudes de entrada [25][16],  $p$  (presión) y  $T$  (temperatura), producto de las observaciones independientes y caracterizadas por sus desviaciones típicas de la media, descritas en los apartados 2.3.2 y 2.3.3. Además, a los parámetros  $A_i$ ,  $B_i$  y  $C$  pertenecientes a la ecuación 3.3, también se les asignó una FDP normal, debida a los resultados obtenidos al aplicar el método de ajuste descrito en apartado 3.4 y que proporciona la desviación típica y desviación estándar cada parámetro.

El cálculo se lleva a cabo para una presión 20 MPa y una temperatura de 313.15 K, correspondiente a la disolución MDEA(30%)+H<sub>2</sub>O. Para generar los valores de la función de densidad de probabilidad (FDP), se utilizó la función “normrnd” de Matlab [13], introduciendo el promedio y la desviación estándar de las magnitudes de entrada.

Tabla 3.33. Magnitudes de entrada y funciones de densidad de probabilidad asignadas a las mismas para los modelos descritos por las ecuaciones: 3.12; 3.13 y 3.14.

Magnitud	Distribución	Descripción	Parámetro	Desviación Estándar
$A_0/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Normal	Parámetro de regresión	961.90	0.16
$A_1/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	Normal	Parámetro de regresión	0.887	0.001
$A_2/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$	Normal	Parámetro de regresión	$-2.271\cdot 10^{-3}$	$1.5\cdot 10^{-6}$
$B_0/\text{MPa}$	Normal	Parámetro de regresión	56.60	1.91
$B_1/\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}$	Normal	Parámetro de regresión	2.218	0.011
$B_2/\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2}$	Normal	Parámetro de regresión	$-4.57\cdot 10^{-3}$	$1.8\cdot 10^{-5}$
$C$	Normal	Parámetro de regresión	0.1171	0.0001
$T/\text{K}$	Normal	Temperatura	313.15	0.02
$p/\text{MPa}$	Normal	Presión	20	0.01

Se ha tomado un número de reiteraciones  $M = 10^4$ , que según el *Suplemento 1 de la GUM*[15], suele proporcionar un intervalo de cobertura del 95 % ( $p = 0.95$ ) para la magnitud de salida con una amplitud del intervalo correcta para una o dos cifras decimales significativas.

Aplicando el procedimiento descrito en 3.4, se obtiene la media poblacional del mensurando ( $y=\bar{y}$ ), la incertidumbre  $u(y)$  y un intervalo de cobertura simétrico del 95% ( $k=2$ ). Los resultados se muestran en la tabla 3.34.

Tabla 3.34. Resultados de la incertidumbre de las propiedades derivadas mediante el método Monte Carlo para la disolución acuosa (30%) MDEA a 313.15 K y 20MPa.

Magnitud	M	$\bar{y}$	$u(y)$	Intervalo de cobertura simétrico con probabilidad 95% ( $k=2$ )	Incertidumbre relativa (%)
Expansión isobárica ( $\alpha_p$ )	$10^4$	$5.11 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$3.64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$[5.18 \cdot 10^{-4}, 5.04 \cdot 10^{-4}] \text{ K}^{-1}$	1%
Compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ )	$10^4$	$3.65 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$	$1.04 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$	$[3.86 \cdot 10^{-4}, 3.45 \cdot 10^{-4}] \text{ MPa}^{-1}$	3%
Presión interna ( $\pi$ )	$10^4$	418.2MPa	14.1 MPa	[446.4,390.0] MPa	6 %

La tabla 3.34 refleja que la incertidumbre estimada para la expansión isobárica( $\alpha_p$ ), compresibilidad isotérmica( $\kappa_T$ ) y la presión interna ( $\pi$ ) es del 1%, 3% y 6% respectivamente. Dichas propiedades se obtienen a través de datos de densimetría y mediante la derivación de la ecuación 3.3. Las figuras 3.21, 3.22 y 3.23 muestran la función de densidad de probabilidad ( FDP ) de salida  $g_Y$ , para la expansión isobárica ( $\alpha_p$ ), compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ) y presión interna ( $\pi$ ) respectivamente. Los límites del intervalo de cobertura simétrico con probabilidad del 95 % ( $k = 2$ ) proporcionado por ambos métodos se muestran como líneas verticales.

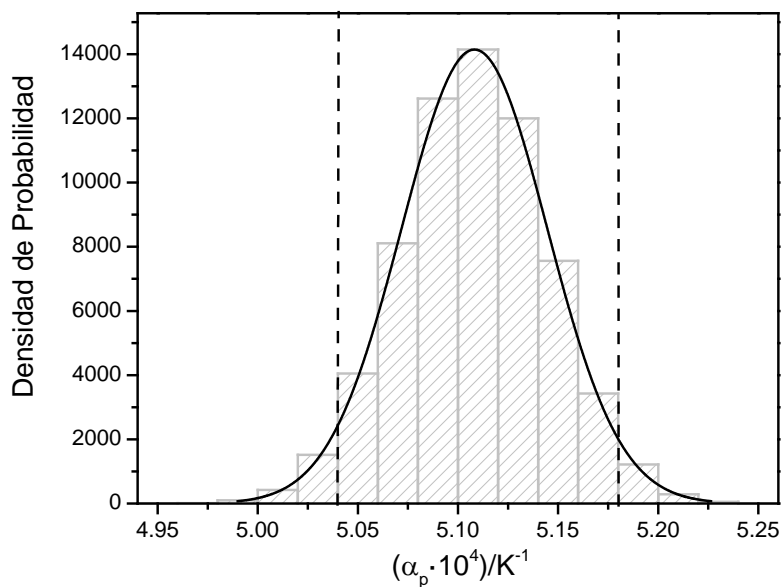


Figura 3.21 Función de densidad de probabilidad ( FDP ) de salida  $g_Y$  para la expansión isobárica ( $\alpha_p$ ) de la disolución acuosa de (30% )MDEA a 313.15 K y 20 MPa. Las líneas verticales corresponden a un intervalo de cobertura de 95% ( $k=2$ ).

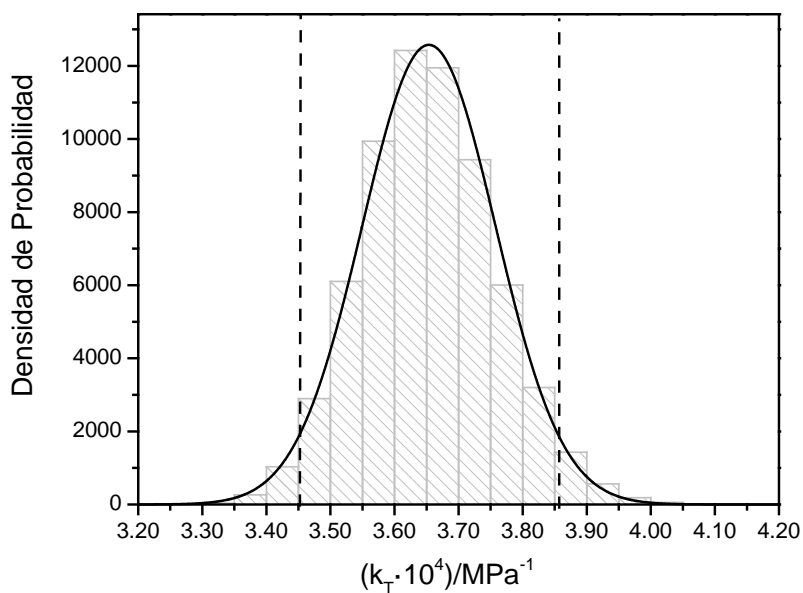


Figura 3.22 Función de densidad de probabilidad ( FDP ) de salida  $g_Y$  para la compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ) de la disolución acuosa de (30% )MDEA a 313.15 K y 20 MPa. Las líneas verticales corresponden a un intervalo de cobertura de 95% ( $k=2$ ).

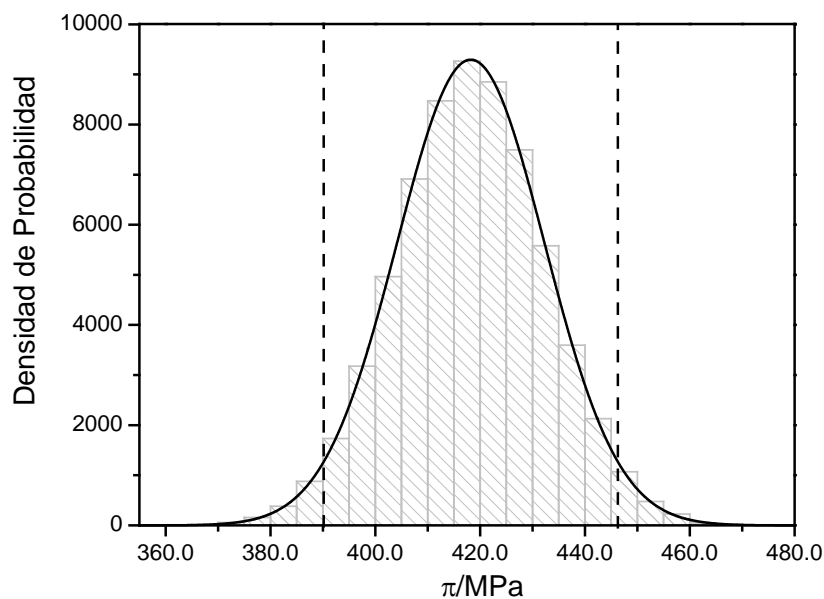


Figura 3.23 Función de densidad de probabilidad ( FDP ) de salida  $g_Y$  para la presión interna ( $\pi$ ) de la disolución acuosa de (30%) MDEA a 313.15 K y 20 MPa. Las líneas verticales corresponden a un intervalo de cobertura de 95% ( $k=2$ ).

### 3.11 Discusión de Resultados de las Propiedades Derivadas de la Densidad

Se han determinado la expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ), la compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ) y la presión interna ( $\pi$ ) para cinco sistemas binarios y tres sistemas ternarios, en un rango de temperatura de 293.15 K a 393.15 K y un rango de presiones de 0.1MPa a 140 MPa. Las tres propiedades antes mencionadas las podemos describir en base a los datos obtenidos mediante la derivación analítica de la ecuación de Tammann-Tait (ecuación 3.3).

La expansión térmica isobárica cuando la presión aumenta de 0.1MPa a 140 MPa, disminuye en promedio para las disoluciones estudiadas de la siguiente forma: un 21% en la MDEA, un 18.1% en la DEA, 19.9% para MEA, 17.7% en la TEA y un 26.2% para MDAE. Para los sistemas ternarios disminuye un 27.1% para PZ(10%)+MDAE(30%), un 21.1 % MDEA(10%)+DEA (30%) y un 22.8 % para el sistema formado por MDEA(30%)+DEA(10%).

Además, la expansión térmica isobárica aumenta al pasar de 293.15 K a 393.15 K un 99.8 % en promedio para los sistemas binarios formados por: MDEA, DEA y TEA y un 75.0% en el caso de la mezcla formada MDAE. En cuanto a los sistemas ternarios aumenta un 53.9% para el sistema PZ(10%)+MDAE(30%), un 82.9 % y 77.6 % para los sistemas MDEA(10%)+DEA (30%) y MDEA(30%)+DEA(10%) respectivamente.

En relación con la compresibilidad isotérmica, puede deducirse a partir de los datos experimentales, que ésta disminuye con la presión en una misma isoterma y se incrementa con la temperatura a presión constante. Este comportamiento es el mismo tanto para las soluciones binarias y ternarias. Para el rango de presión entre 0.1 MPa a 140 MPa la compresibilidad isotérmica disminuye un 30.4 % para la MDEA, 32.1% en la DEA, 29.3% para la MEA, un 33.0% en la TEA y un 37.9% para la MDAE. Al pasar de los 293.15 K a 393.15 K la compresibilidad isotérmica aumenta en promedio un 30.1% para los sistemas formados por: MDEA, MEA, DEA y TEA, y un 47.9% para la MDAE. Para los sistemas ternarios aumenta en promedio un 55.9% para el sistema formado por PZ(10%)+MDAE(30%), un 34.77% y 39.37% para los sistemas MDEA(10%)+DEA (30%) y MDEA(30%)+DEA(10%) respectivamente.

La incertidumbre obtenida para expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ), la compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ) y la presión interna ( $\pi$ ) es del 1 %, 3 % y 6 % respectivamente. Dichos resultados son coherentes con diversos estudios reportados en la bibliografía para densidades a alta presión.

### **3.12 Referencias Bibliográficas**

- [1] L. Lugo, M.J. Comunas, ( $p$ ,  $V_m$ ,  $T$ ,  $x$ ) measurements of dimethyl carbonate+octane binary mixtures. I. Experimental results, isothermal compressibilities, isobaric expansivities and internal pressures, *Fluid Phase Equilib.* 186 (2001) 235–255.
- [2] J.H. Dymond, R. Malhotra, The Tait equation: 100 years on, *Int. J. Thermophys.* 9 (1988) 941–951. doi:10.1007/BF01133262.
- [3] A. Wohl, Studies pertaining to the equation of state, Part 4: Equation of compression for fluids., *Phys. Chem.* (1921) 99:234.
- [4] A. T. J. Hayward, Compressibility equations for liquids;a comparative study, *J. Appl. Phys.* (1967) 18:965.
- [5] P.G. Tait, Report on some of the physical properties of fresh water and sea water, *Phys. Chem.* (1888) 1–76.
- [6] G. Tammann, Tamman compressibility equation for liquids, *Phys. Chem.* 620 (1895) 17.
- [7] I. Cibulka, M. Zikova, Liquid Densities at Elevated Pressures of 1-Alkanols from C1 to C10: A Critical Evaluation of Experimental Data, *J. Chem. Eng. Data.* 39 (1994) 876–886.
- [8] T. Takagi, T. Sakura, H.J.R. Guedes, Speed of sound in liquid cyclic alkanes at temperatures between (283 and 343) K and pressures up to 20 MPa, *J. Chem. Thermodyn.* 34 (2002) 1943–1957. doi:10.1016/S0021-9614(02)00207-0.
- [9] M.J.P. Comuñas, A. Baylaucq, C. Boned, J. Fernández, High-pressure measurements of the viscosity and density of two polyethers and two dialkyl carbonates, *Int. J. Thermophys.* 22 (2001) 749–768. doi:10.1023/A:1010770831215.
- [10] J. Alper, Standard errors and confidence intervals in nonlinear regression: comparison of monte carlo and parametric statistics, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4747–4751.
- [11] R. Willink, Estimation and uncertainty in fitting straight lines to data: different techniques, *Metrologia.* 45 (2008) 290–298.
- [12] R.J.W. Lambert, I. Mytilinaios, L. Maitland, A.M. Brown, Monte Carlo simulation of parameter confidence intervals for non-linear regression analysis of biological data using Microsoft Excel, *Comput. Methods Programs Biomed.* 107 (2012) 155–163.
- [13] U.S. Natick, Massachusetts, The MathWorks Inc., MATLAB and Statistics Toolbox R2011a, (2011).

- [14] G.A.F. Seber, *Nonlinear Regression*, Wiley Series in Probability and Statistics, 2003.
- [15] Centro Español de Metrología, *Evaluación de datos de medición – Suplemento 1 de la Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida – Propagación de distribuciones aplicando el método de Monte Carlo*, 2010. [www.cem.es](http://www.cem.es).
- [16] P.H. González, *Análisis de las causas de dispersión en los resultados de las medidas del coeficiente de absorción acústica en cámara reverberante*, Universidad Politécnica de Madrid, 2014.
- [17] G. Chew, T. Walczyk, A Monte Carlo approach for estimating measurement uncertainty using standard spreadsheet software, *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012) 2463–2469.
- [18] E.B. Rinker, D.W. Oelschlager, A. T. Colussi, K.R. Henry, O.C. Sandall, Viscosity, Density, and Surface Tension of Binary Mixtures of Water and N-Methyldiethanolamine and Water and Diethanolamine and Tertiary Mixtures of These Amines with Water over the Temperature Range 20-100 °C, *J. Chem. Eng. Data.* 39 (1994) 392–395. doi:10.1021/je00014a046.
- [19] O.C. Al-Ghawas, H.A.Hagewiesche, D.P. Ruiz-Ibañez, G. and Sandall, Physicochemical properties important for carbon dioxide absorption in aqueous methyldiethanoamine, *J. Chem. Eng. Data.* 34 (1989) 385.
- [20] M. Li, Y. Lie, Densities and Viscosities of Solutions of Monoethanolamine N-Methyldiethanolamine + Water and Monoethanolamine +2-Amino-2-methyl-1-propanol + Water, *J. Chem. Eng. Data.* (1994) 444–447.
- [21] Y.-M. Tseng, Density, Refractive Indices, Molar Refractions, and Viscosities of Diethylene Glycol Dimethyl Ether-Water Solutions at 25 C., *J. Chem. Eng. Data.* (n.d.) 358–360.
- [22] B.P. Mandal, M. Kundu, S.S. Bandyopadhyay, Density and Viscosity of Aqueous Solutions of ( N -Methyldiethanolamine+Monoethanolamine),(N -Methyldiethanolamine + Diethanolamine), ( 2-Amino-2-methyl-1-propanol + Monoethanolamine ), and ( 2-Amino-2-methyl-1-propanol + Diethanolamine ), *J. Chem. Eng. Data.* (2003) 703–707.
- [23] C. Hsu, M.-H. Li, Viscosities of Aqueous Blended Amines, *J. Chem. Eng. Data.* 42 (1997) 714–720.
- [24] F.X. Yang, X.P. Wang, Z.G. Liu, Volumetric properties of binary and ternary mixtures of bis(2-hydroxyethyl)amine with water, methanol, ethanol from (278.15 to 353.15)K, *Thermochim. Acta.* 533 (2012) 1–9.



- [25] JCGM, Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement (JCGM 100:2008),BIPM,2008, 1995. [www.cem.es](http://www.cem.es).
- [26] P.R.G. Couto, J.C. Damasceno, S.P. Oliveira, Monte Carlo Simulations Applied to Uncertainty in Measurement, Theory Appl. Monte Carlo Simulations. (2013) 27–51.



# *Capítulo* **4**

## *Viscosímetro de Caída de Cuerpo*



## **4.1 Introducción**

La viscosidad de un fluido está relacionada a la resistencia interna del mismo a la fricción y por tanto con la movilidad de los fluidos [1]. Las mediciones de viscosidad son importantes en la industria para apoyar los cálculos de flujo de líquidos, en la determinación de coeficientes de transferencia de calor y en el control de los procesos químicos. La viscosidad se utiliza como un indicador cuantitativo de calidad en la industria de los aceites, la petroquímica, de los alimentos, la farmacéutica, la textil, de las pinturas, entre otras. A nivel industrial, existe un número indefinido de equipos, con diferentes diseños, que se utilizan para medir viscosidad. Por lo tanto, los resultados que se obtienen varían dependiendo de las unidades en que se reporta la viscosidad [2].

La viscosidad de un fluido sufre cambios al modificarse las condiciones de temperatura, presión y composición. En el estado gaseoso la viscosidad es mucho menor que en el estado líquido, la razón para que esto ocurra es el distanciamiento de las moléculas, en el gas esa distancia es mucho mayor mientras que en el líquido es menor. Generalmente se puede decir que, la viscosidad de un fluido en su fase gaseosa aumenta mientras la temperatura se incrementa, esto se debe a que al aumentar su energía cinética también lo hace la probabilidad de colisiones [3]. Por otro lado la viscosidad de la fase líquida se hace menor a medida que se incrementa la temperatura, debido a una mayor contribución de las fuerzas intermoleculares de naturaleza repulsiva en relación a las atractivas. En la mayoría de los casos la viscosidad se incrementa cuando se incrementa la presión [3].

Los fluidos se clasifican desde el punto de vista de la relación que existe entre la viscosidad y la velocidad de deformación en fluidos newtonianos y fluidos no newtonianos.

- Fluido newtoniano es todo fluido que se comporta según la ley de Newton de la viscosidad. Es decir que la viscosidad es función exclusiva de la condición del fluido.
- Los fluidos no newtonianos no se comportan de acuerdo con la ley de Newton de la viscosidad. La viscosidad del fluido no newtoniano depende del gradiente de velocidad, además de la condición del fluido[4].

## 4.2 Viscosidad Dinámica y Cinemática

Existen dos formas de expresar la viscosidad, utilizadas de forma indistinta:

**Viscosidad dinámica:** Representada comúnmente por las letras griegas  $\eta$  o  $\mu$ , deberá tener dimensiones de Fuerza·tiempo/(longitud)<sup>2</sup> o masa/(longitud·tiempo). En el Sistema Internacional:  $Pa\cdot s$  (equivalente a  $\frac{N}{m^2} \cdot s = \frac{kg}{m\cdot s}$ ). También, es posible utilizar el Poise, siendo:  $P = 10^{-1} Pa\cdot s$ ;  $cP = 10^{-3} Pa\cdot s = mPa\cdot s$ .

**Viscosidad cinemática:** Representada por la letra griega  $\nu$ . Su unidad en el Sistema Internacional es  $(\frac{m^2}{s})$  y en Stokes  $(\frac{cm^2}{s} = 10^{-4} \frac{m^2}{s})$ .

La relación que existe entre la viscosidad dinámica y la cinemática viene dada por la densidad del fluido a través de la relación 4.1.

$$\eta = \rho \cdot \nu \quad 4.1$$

En la presente Tesis Doctoral la viscosidad siempre se va a expresar como viscosidad dinámica, asignándole la letra griega  $\eta$ . Además, como vamos a tratar con fluidos cuyas viscosidades no son excesivamente elevadas, las unidades que se van a utilizar para expresar esta propiedad serán  $mPa\cdot s$ .

## 4.3 Técnicas experimentales para la medida de la viscosidad

La determinación experimental de la viscosidad ha sido una tarea complicada, entre otras cosas, por las limitaciones de los equipos [5]. El progreso en las técnicas de medida de viscosidad, hace posible que en la actualidad haya disponibles una variedad de métodos experimentales que permiten medir con precisión los valores de la viscosidad de fluidos. De entre todos ellos destacan según [3][6]:

- **Cuerpo oscilante (rotacionales):** Dentro de éstos tenemos los viscosímetros de disco oscilante, cilindro oscilante y esfera oscilante. Consiste en un objeto axialmente simétrico suspendido de un hilo elástico de tal manera que éste puede oscilar con respecto a su eje de simetría en el seno de un fluido cuya viscosidad desea conocerse [7]. Es importante señalar que algunos de ellos pueden medir a alta presión, si bien existen otros que no. Un ejemplo de los que sólo permiten medir a presión atmosférica es el viscosímetro Stabinger SVM 3000, de geometría cilíndrica.
- **Capilares:** es quizás el instrumento para la determinación de viscosidad más empleado, y también el más antiguo. Existen distintas variantes de viscosímetros capilares (Ostwald, Cannon-Fenske, Ubbelohde).

- **Vibración:** El principio de funcionamiento se basa en la vibración, en torsión o traslado, a frecuencia de resonancia controlada, de un módulo inmerso en el líquido [7]. Como ejemplo es posible mencionar el viscosímetro de hilo vibrante y el de torsión de cristal, pudiendo alcanzar ambas presiones elevadas.
- **Caída de cuerpo:** En este equipo se obtiene la viscosidad de un fluido midiendo la velocidad límite de caída de un objeto, esfera o un cilindro (normalmente con un extremo semiesférico), en el seno del mismo.

Los viscosímetros capilares y de caída de cuerpo se apoyan en ecuaciones que describen su comportamiento ideal, pero requieren de calibración con un líquido de una viscosidad conocida (a una determinada temperatura y presión) con el fin de establecer los factores de corrección o efectos no siempre contemplados en las ecuaciones que describen su funcionamiento de forma ideal. Los viscosímetros de cuerpo oscilante y de vibración no requieren factores de corrección al considerar restricciones específicas en las ecuaciones de trabajo, pero se debe realizar una medida en el vacío para determinar la auto-amortiguación de los mismos [8][9].

Castro et al. [10] y Assael et al. [11], establecen una división entre los métodos para la medida de la viscosidad entre absolutos y relativos. El método relativo es uno sin una teoría completa y las ecuaciones de trabajo contienen parámetros empíricos cuyos valores se determinan mediante el uso de sustancias de referencias, a menudo en las mismas condiciones que las mediciones, e incluso con propiedades similares a la muestra. Un método absoluto es descrito por ecuaciones exactas que contienen sólo cantidades con sentido físico riguroso y accesible de forma independiente.

Según, Castro et al. y Assael et al. , en la actualidad no existe ningún método primario para la medida de la viscosidad de líquidos completamente riguroso ya que los métodos desarrollados hasta el momento requieren de algún tipo de parámetro obtenido a través de calibración para alcanzar una buena precisión. Han identificado una serie de métodos “cuasi-primarios”, en los cuales se cuenta con ecuación de trabajo que caracteriza adecuadamente el funcionamiento del equipo, pero es necesario realizar una calibración con un patrón conocido para obtener determinados parámetros [10][8].

En este sentido, en la publicación de la IUPAC [6] expone que los equipos de caída de cuerpo, en principio, deberían poder llevar a cabo medidas absolutas si, por un lado, se cumplieran las condiciones de idealidad que supone la ley de Stokes para la caída de un cuerpo a través de un fluido y por otro lado, si además se conocieran perfectamente las dimensiones del tubo y del cuerpo de caída, la masa del cuerpo de caída y la densidad del material del cuerpo.

En esta misma publicación se concluye que en la práctica las medidas absolutas no resultan factibles ya que el comportamiento real del viscosímetro se desvía del modelo simplificado descrito por la ley de Stokes, especialmente cuando se trabaja con elevados números de Reynolds, por lo que concluyen que este tipo de viscosímetros suelen utilizarse de manera relativa [8].

#### 4.4 Principio de Funcionamiento del Viscosímetro de Caída de Cuerpo

Su operación se basa en la medida del tiempo de caída de un cuerpo a través de un tubo vertical que contiene el fluido cuya viscosidad se desea conocer. El fluido circula por el espacio comprendido entre el cuerpo y la pared cilíndrica interna de dicho tubo. De esta forma, cuanto más viscoso sea el fluido objeto de medida, mayor será el tiempo que tarda en caer el cuerpo. El viscosímetro desarrollado en el laboratorio TERMOCAL dispone de un sistema de volteo automático para que el cuerpo, situado inicialmente en la parte de abajo, se deje caer en el sentido de NO medida para después caer en el sentido de medida y entonces tomar los tiempos. Estos giros se realizan gracias a una electroválvula que programamos con un circuito electrónico (figuras 4.1 y 4.2 ) [8].

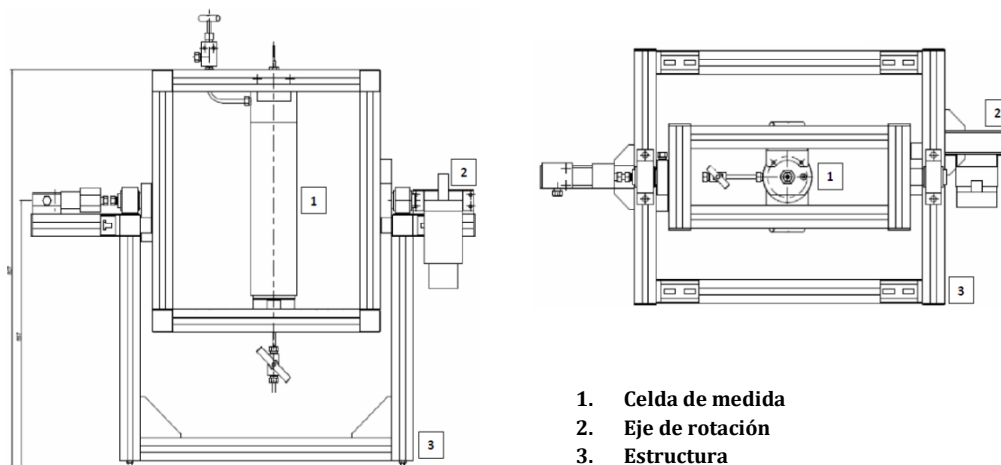


Figura 4.1. Alzado y planta de la celda del viscosímetro y estructura de giro [8].





Figura 4.2 .Montaje experimental del viscosímetro.

Todos los tubos del circuito de presión han sido construidos con tubo HiP de  $\frac{1}{4}$ " capaces de soportar altas presiones. La nivelación del viscosímetro se realiza empleando un nivel de burbuja para propiciar que la caída del cuerpo tenga lugar siempre en las mismas condiciones.

Una electroválvula automatizada e incorporada al sistema de control permite el giro de la celda de medida del viscosímetro.

#### 4.5 Descripción de la Técnica

En los siguientes apartados se detallarán los elementos fundamentales de dicho montaje.

##### 4.5.1. Celda de medida

Diseñada por el Groupe de Haute Pression, Laboratoire des Fluides Complexes of the University of Pau[12] tiene 450 mm de longitud de carcasa (tubos de 400 mm).El diseño original ha sido modificado por el laboratorio TERMOCAL introduciendo dos sondas Pt100, para controlar la estabilidad y uniformidad de la temperatura, con el objetivo de mejorar la incertidumbre del equipo.

La celda, en su parte central, consta de dos tubos concéntricos (metálicos), siendo el tubo interior (diámetro interno 6.52 mm) por el que circula el cuerpo. El tubo exterior posee un diámetro ligeramente superior (diámetro interno 8.1 mm). Ambos se llenan con el fluido que será objeto de la medida con la finalidad de que la presión dentro y fuera del tubo interior (por el que circula el cuerpo) sea la misma, evitando la posibilidad de que exista una variación de presión que deforme el tubo por el que cae el cuerpo (Figura 4.3)[8][13]. Acopladas a estos tubos y representadas de color rojo en el esquema, se encuentran dos bobinas separadas entre sí 100 mm (ver figura 4.3).

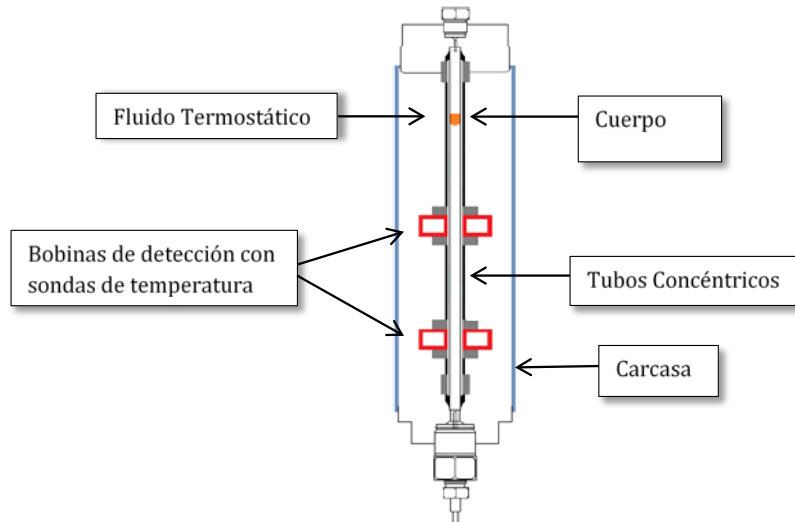


Figura 4.3. Esquema de la celda de medida[8]

#### 4.5.2. Caracterización del cuerpo

El cuerpo utilizado tiene 6.20 mm de diámetro, la razón de dicho diámetro es justificado en los trabajos por Schaschke et al.[14][15]. En los que describen la posible excentricidad en la caída del cuerpo a través del fluido objeto de medida. Para evitar este efecto indeseable, se requiere una relación mínima entre el diámetro del cuerpo y del tubo de 0.95. Para el cuerpo utilizado en el trabajo se supera el valor más conservador de 0.951.

El procedimiento utilizado para la obtención de la densidad ha sido la picnometría, cuyo principio se basa en la determinación de la masa de agua desalojada por el cuerpo. Se han realizado diez repeticiones que han arrojado un valor promedio de  $(7673 \pm 17) \text{ kg/m}^3$ .

#### 4.5.3. Control de temperatura

La temperatura es controlada mediante un baño termostático externo F25-HE (rango  $-28$  °C a  $200$  °C) con una resolución de  $\pm 10$  mK, uniformidad de  $\pm 100$  mK y estabilidad de  $\pm 50$  mK. La medida de la temperatura es realizada con un termómetro Agilent U2352A, mediante las dos sondas Pt100 mencionadas anteriormente con una incertidumbre expandida ( $k = 2$ ) de  $\pm 20$  mK asociada a la calibración de las mismas.

#### 4.5.4 Control y medida de la presión

El sistema de control de presión se lleva a cabo mediante un cilindro de volumen variable (modelo 50-6-15) de  $20 \text{ cm}^3$ , con empaadura de teflón B-1066 controlado con un motor eléctrico paso a paso. La presión se mide con un manómetro digital Druck DPI 104 (rango 0 a  $140 \text{ MPa}$ ) con resolución de  $0.01 \text{ MPa}$  y una estabilidad de  $\pm 0.05 \text{ MPa}$ . El manómetro ha sido calibrado en el propio laboratorio obteniéndose una incertidumbre expandida ( $k=2$ ) asociada a la calibración de  $\pm 0.01 \text{ MPa}$ .

#### **4.5.5. Sistemas de adquisición de datos**

Dichos sistemas son un indicador de vacío, un adquisidor de datos Agilent U2352A, un termómetro Agilent 34970A y un generador de onda Agilent 33220A. Mediante este generador de onda se alimentan las bobinas y la señal se registra en un adquisidor antes del volcado a un ordenador.

#### **4.5.6. Limpieza**

Esta se realiza por medio de una bomba de vacío TRIVAC D8B, una trampa fría TK 4-8, permite alcanzar niveles de vacío del orden de  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar para asegurar una buena limpieza.

#### **4.5.7. Determinación del tiempo de caída**

El cuerpo utilizado, además de ser de acero inoxidable magnético, tiene una geometría cilíndrica y un acabado semiesférico en el extremo orientado en el sentido de medida. El objetivo es, que al caer por el tubo a través del fluido produzca una excitación que pueda ser detectada al pasar por las bobinas. Dichas bobinas se encuentran situadas en la parte inferior del tubo de medida con el objeto de favorecer que el cuerpo cilíndrico haya alcanzado su velocidad terminal a su paso por ellas.

El objetivo es detectar el tiempo de caída del cuerpo utilizando las bobinas como detectores mediante el principio de inducción magnética. Para dicho fin, un generador de funciones Agilent 33220A genera una señal senoidal que alimenta a 2 Vpp y 450 Hz el primario de las bobinas. El secundario de las bobinas está conectado en oposición de fase (contrafase), por lo que en condiciones normales se obtiene una señal plana al superponerse ambas señales, resultado de anularse el voltaje inducido[8][13].

Al pasar por las bobinas, el cuerpo, produce una excitación que induce un voltaje en el secundario de tal forma que, al no anularse los voltajes inducidos, en este caso, la señal que se obtiene a la salida ya no es plana e indica el momento en que el objeto atraviesa el eje central de las bobinas. Esta señal es tratada para obtener el máximo de su envolvente, que coincidirá con el punto central de la bobina, determinando el momento en que el cuerpo pasa por su centro. Para obtener dicha envolvente se utiliza una modificación de un circuito detector de envolvente (demodulador) desarrollado por el laboratorio TERMOCAL[8][13]. Una vez obtenida la envolvente, esta señal analógica entra en la unidad U2352A y se procede a su conversión digital, transfiriéndose al ordenador la matriz de datos. Los datos se tratan con un programa que se ha desarrollado basado en el software Agilent VEE Pro, de tal forma que se realizan ajustes polinómicos para obtener los tiempos a través de la diferencia existente entre los extremos relativos de las funciones polinómicas ajustadas,

que simbolizan los momentos en los que el cuerpo atravesó la parte central de cada una de las dos bobinas[8]. El método descrito permite la medida del tiempo de caída con una incertidumbre expandida ( $k=2$ ) de  $\pm 0.01$  s.

#### 4.6. Procedimiento de Medida

Para llevar a cabo las medidas experimentales se utilizan unos 120 ml de la muestra. La preparación de las diferentes disoluciones de aminos se realiza mediante el procedimiento desarrollado en el apartado 2.4. La muestra es colocada en un tubo de decantación de 150 ml de capacidad para proceder a su llenado por medio de una válvula situada la parte superior de la celda. Es importante señalar, que el llenado se realiza después de haber realizado un cuidadoso proceso de limpieza utilizando la bomba de vacío TRIVAC D8B [8].

Terminado el llenado se procede con las medidas de viscosidad, que se basan fundamentalmente en la medida del tiempo que tarda en caer el cuerpo entre las bobinas con el sistema de adquisición que se ha descrito. Se realizan cinco repeticiones y luego se relaciona el tiempo de caída con la viscosidad a través de una ecuación que relaciona el tiempo de caída con las densidades del líquido y el cuerpo (conocidas).

La toma de datos se establece mediante dos bucles de control desarrollados mediante el programa Agilent VEE[16]. El bucle externo se basa en que para una temperatura dada se realiza un barrido para medir a todas las presiones deseadas gracias al sistema automático de control de presión con el motor paso a paso.

Por otro lado, el bucle interno consiste en, una vez estabilizada la presión, tomar las repeticiones de tiempo, imponiéndose como criterio de estabilidad que las medidas tengan una desviación menor del  $\pm 1$  %.

Mediante la ley Stokes y la segunda ley de Newton es posible describir la caída de un cuerpo a través de un fluido. Considerando flujo laminar y que el cuerpo alcanza su velocidad terminal sin excentricidad nos lleva a la siguiente expresión:

$$\eta = \Delta t \frac{\left(1 - \frac{\rho}{\rho_s}\right)}{A} \quad 4.2$$

donde

$$A = \frac{2\pi L_S L_T}{mg \left[ \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) - \frac{(r_2^2 - r_1^2)}{(r_2^2 + r_1^2)} \right]} \quad 4.3$$

En estas expresiones  $\Delta t$  simboliza el tiempo de caída,  $\rho$  y  $\rho_s$  la densidad del líquido y la del material del cuerpo de caída respectivamente,  $m$  la masa del cuerpo,  $L_s$  y  $L_T$  las longitudes del cuerpo y del tubo, respectivamente, y finalmente,  $r_1$  y  $r_2$  los radios del cuerpo y del tubo, respectivamente.

Es importante señalar que las ecuaciones 4.2 y 4.3 describen el comportamiento ideal, la experiencia ha demostrado que los valores de viscosidad que se obtienen de dicha expresión no se adecúan a las viscosidades reales por diferentes causas, entre las que podemos mencionar: la dificultad de determinar de forma precisa los parámetros físicos del cuerpo y el tubo, hasta la existencia de otros efectos durante la caída del cuerpo que hacen que el comportamiento se aleje de la idealidad. Debido a lo anterior, los viscosímetros de caída de cuerpo requieren una calibración que describa lo mejor posible el comportamiento del equipo con el que se van a llevar a cabo las medidas que, evidentemente, dependerá del cuerpo utilizado [8].

Los modelos utilizados con mejores resultados para la obtención de la viscosidad, mediante la técnica de caída de cuerpo, se basan en modificaciones de las ecuaciones descritas anteriormente[17]. Dichos modelos tienen la forma:

$$\eta = f(\Delta t, \Delta\rho) \quad 4.4$$

En la presente tesis doctoral partiremos del modelo utilizado por el grupo de la Universidad de Pau, al que pertenece el Profesor Boned[17], basado en la siguiente relación :

$$\eta(p, T) = K(p, T)[\rho_s - \rho_L]\Delta t \quad 4.5$$

donde,  $\rho_s$  representa la densidad del cuerpo,  $\rho_L$  la del líquido,  $\Delta t$  el tiempo de caída y  $K(p, T)$  un parámetro de calibración que tiene en cuenta la geometría del aparato, que consideran función de la presión y la temperatura. Esto les lleva a tener que realizar un calibrado con un fluido de referencia de viscosidad conocida para cada pareja de condiciones  $(p, T)$ , obteniendo una para cada una de ellas. Boned et al.[17], señalan que lo mejor es usar un fluido de referencia cuya viscosidad no sea muy diferente al fluido que se quiere medir, aunque esto no siempre es posible. En nuestro caso, se utilizó agua y dodecano, estos dos fluidos nos proporcionan un rango de viscosidades muy ajustado al de las disoluciones acuosas de aminas que queremos medir. Por otro lado, disponemos en la bibliografía de valores fiables tanto de densidad como de viscosidad del agua proporcionada por Wagner et al. [18] y para el n-dodecano basada en un equipo de hilo vibrante, proporcionado por Zambrano, J.[9] y la correlación propuesta por Caudwell et al [19]. Es importante señalar que la adición del n-dodecano como fluido de calibración

permite aportar más puntos a la calibración en la zona de viscosidades más elevadas, donde había más escasez de puntos de agua.

Partiendo de la relación empleada por el Profesor Boned, el trabajo desarrollado por Zéberg-Mikkelsen et al.[3], utilizando dos fluidos de referencia, añade un término independiente a la ecuación 4.4, obteniendo:

$$\eta(p, T) = K_a(p, T) + K_b(p, T)[\rho_s - \rho_L]\Delta t \quad 4.6$$

Siguiendo el procedimiento descrito Boned et al.[17] y el trabajo realizado por Sobrino [8] en el desarrollo del viscosímetro del laboratorio TERMOCAL, la ecuación 4.6 es modificada, obteniendo:

$$\eta(p, T) = a + b(\Delta\rho\Delta t) \quad 4.7$$

Este modelo, que será el utilizado en el presente trabajo, tiene la ventaja que con un único ajuste somos capaces de medir la viscosidad a todas las condiciones de presión y temperatura sin tener que realizar un ajuste para cada  $(p, T)$ , siendo capaces de esta forma de calcular la viscosidad para cualquier fluido que se encuentre dentro del rango de la calibración. La única restricción es la de ceñirnos al rango de calibración en la variable independiente  $(\Delta\rho\Delta t)$  para así evitar las extrapolaciones tal y como recomiendan los principios de la estadística.

#### **4.7 Resultados de la Calibración**

La tabla 4.1 detalla las características de los patrones utilizados en la calibración del equipo.

*Tabla 4.1 . Características de los productos utilizados .*

Sustancia	Marca Comercial	Pureza	Contenido en agua	CAS
n-Dodecano	Sigma-Aldrich	≥ 99	Máx. 0.01	112-40-3
Agua	Sigma-Aldrich	conductividad	≤ 2 μohm · cm <sup>-1</sup> a 25 °C	7732-18-5

Por otra parte disponemos en la bibliografía de valores fiables tanto de densidad como de viscosidad de los fluidos de referencia proporcionados por Wagner, W et al[18] en el caso del agua y Zambrano [9] y Caudwell et al. [19] para el dodecano.

El calibrado se realiza en un rango de presiones entre 0.1 MPa y 120 MPa a 293.15 K, 313.15 K, 333.15 K, 353.15 K y 393.15 K de temperatura. El ajuste se realiza mediante el método descrito en el apartado 4.6. El resultado del ajuste de la ecuación 4.7 se presenta en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Coeficientes del ajuste del viscosímetro.

	Parámetro	Desviación estándar
$a/\text{mPa}\cdot\text{s}$	-0.05713	0.00287
$b/\text{mPa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$	$2.75 \times 10^{-5}$	$3.3 \times 10^{-8}$

La recta de calibración resultante del ajuste lineal según el modelo definido por la ecuación 4.7 con empleando el agua y el n-dodecano como fluidos de referencia se muestra en la figura 4.4, donde puede verse que la calibración se ha realizado para un rango de viscosidades de 0.2 a 4.9 mPa·s.

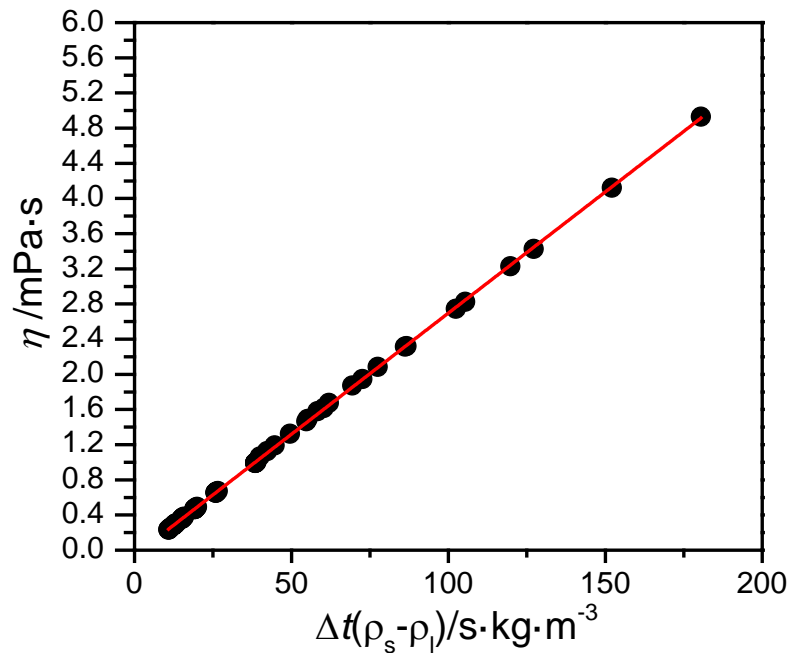


Figura 4.4. Ajuste lineal según modelo de la ecuación 4.6 con agua + dodecano.

#### 4.8 Cálculo de la Incertidumbre en la Medida de la Viscosidad

La incertidumbre se estima según la guía GUM 2008 [20] basada en la ecuación 4.7. En la tabla 4.3 se resumen todas las contribuciones a la incertidumbre para el caso de la determinación de la viscosidad para el agua. Seguidamente, se detallará el cálculo de la incertidumbre asociada a la función de calibración.

Esta contribución es la ligada al ajuste realizado a la ecuación 4.7. La incertidumbre asociada al modelo utilizado para la calibración se compone dos partes.

Por un lado se tiene la correspondiente a los parámetros de calibración. En este caso sólo tenemos  $a$  y  $b$ , su contribución a la incertidumbre se calcula mediante las siguientes expresiones:

$$u_a(\eta) = \frac{\partial \eta}{\partial a} \cdot u(a) = 1 \cdot u(a) \quad 4.8$$

$$u_b(\eta) = \frac{\partial \eta}{\partial b} \cdot u(b) = (\Delta \rho \Delta t) \cdot u(b) \quad 4.9$$

La incertidumbre final asociada a los parámetros  $a$  y  $b$  será:

$$u_{a,b}(\eta) = \sqrt{u_a^2(\eta) + u_b^2(\eta)} \quad 4.10$$

Las incertidumbres de los parámetros  $u(a)$  y  $u(b)$  se toman de la desviación estándar de cada parámetro que proporciona el ajuste (tabla 4.2).

La segunda parte del cálculo incertidumbre debido a función está relacionada con la variable independiente  $(\Delta \rho \Delta t)$ , la misma se obtiene partiendo de la ecuación 4.6, obteniendo:

$$u_{\Delta \rho \cdot \Delta t}(\eta) = \frac{\partial \eta}{\partial (\Delta \rho \Delta t)} \cdot u(\Delta \rho \Delta t) = b \cdot u(\Delta \rho \Delta t) \quad 4.11$$

$$(\Delta \rho \Delta t) = \frac{\partial (\Delta \rho \Delta t)}{\partial (\Delta \rho)} \cdot u(\Delta \rho) + \frac{\partial (\Delta \rho \Delta t)}{\partial (\Delta t)} \cdot u(\Delta t) \quad 4.12$$

$$u(\Delta \rho \Delta t) = \Delta t \cdot u(\Delta \rho) + \Delta \rho \cdot u(\Delta t) \quad 4.13$$

Los valores  $u(\Delta \rho)$  y  $u(\Delta t)$  son los asociados a la densidad y al tiempo de caída. La incertidumbre final será la combinación de las dos aportaciones descritas anteriormente, siendo finalmente:

$$u_{calib} = \sqrt{u_{a,b}^2(\eta) + u_{\Delta \rho \Delta t}^2(\eta)} \quad 4.14$$

En tablas 4.3 y 4.4 se muestra el cálculo de incertidumbres detallado para un punto de alta viscosidad y otro para baja viscosidad.



Las incertidumbres relativas expandidas que se obtienen tras realizar el cálculo para la calibración basada en la ecuación 4.7, para rango de viscosidades de 0.2 a 4.9 mPa·s, son  $\pm 2.5\%$  y  $\pm 3.2\%$ , respectivamente.

Tabla 4.3 Cálculo de incertidumbre en viscosidad: agua, 393.15 K y 5 MPa.

Magnitud	Estimación	Unidad	Distribución probabilidad	Incertidumbre estándar $u(x)$	Coficiente sensibilidad	Contribución incertidumbre $u(\eta)$	
Fluido de referencia tiempo	Viscosidad	0.239	mPa.s	Normal	0.0012	1	0.0012
	calibración		s	Normal	0.005	0.17	0.00084
	Resolución	1.61	s	rectangular	0.0029	0.17	0.00048
	Repetitibilidad		s	normal	0.0072	0.17	0.0012
temperatura	calibración		K	normal	0.01	0.0023	0.00002
	Resolución	393.15	K	rectangular	0.0029	0.0023	0.000007
	Uniformidad		K	rectangular	0.0289	0.0023	0.00007
	Estabilidad		K	rectangular	0.0144	0.0023	0.00003
presión	calibración	5	MPa	normal	0.0005	0.00022	0.0000001
	Resolución		MPa	rectangular	0.0029	0.00022	0.0000006
	Estabilidad		MPa	rectangular	0.014	0.00022	0.000003
densidad	sólido	7673	kg·m <sup>-3</sup>	normal	17	0.00004	0.00075
	líquido	945.5	kg·m <sup>-3</sup>	normal	0.005	0.000044	0.00000021
Función de calibración			normal	0.0033	1	0.0033	
Incertidumbre estándar		mPa.s			$u(y)$	0.0039	
Incertidumbre expandida ( $k=2$ )		mPa.s			$U_r(y)$	0.0078	
Incertidumbre expandida relativa ( $k=2$ )		100.(mPa.s/mPa.s)				3.2%	

Tabla 4.4 Cálculo de incertidumbre en viscosidad: disolución acuosa 40%MDAE, 293.15 K y 60 MPa.

Magnitud	Estimación	Unidad	Distribución probabilidad	Incertidumbre estándar $u(x)$	Coficiente sensibilidad	Contribución incertidumbre $u(\eta)$	
Fluido de referencia	Viscosidad	7.534	mPa.s	Normal	0.0377	1	0.038
tiempo	calibración		s	Normal	0.005	0.55	0.0027
	Resolución		s	rectangular	0.0029	0.55	0.0016
	Repetitibilidad	41.68	s	normal	0.13	0.55	0.071
temperatura	calibración		K	normal	0.010	0.018	0.00018
	Resolución	293.15	K	rectangular	0.0029	0.018	0.000051
	Uniformidad		K	rectangular	0.029	0.018	0.00051
	Estabilidad		K	rectangular	0.014	0.018	0.00025
presión	calibración	60	MPa	normal	0.0060	0.000099	0.0000006
	Resolución		MPa	rectangular	0.0029	0.000099	0.0000003
	Estabilidad		MPa	rectangular	0.014	0.000099	0.0000014
densidad	sólido	7673	kg·m <sup>-3</sup>	normal	17	0.0011	0.020
	líquido	1007.7	kg·m <sup>-3</sup>	normal	0.005	0.0011	0.0000058
Función de calibración			normal	0.0404	1	0.0404	
Incertidumbre estándar			mPa.s		$u(y)$	0.092	
Incertidumbre expandida (k=2)			mPa.s		$U_r(y)$	0.18	
Incertidumbre expandida relativa (k=2)			100.(mPa.s/mPa.s)			2.5%	

#### 4.9 Validación Experimental del Equipo

Se ha verificado el método de calibración midiendo las viscosidades del agua en todo el rango de temperaturas y presión de trabajo. Los datos experimentales son comparados con los proporcionadas por la IAPWS (Release on the IAPWS Formulation 2009 for the Viscosity of Ordinary Water Substance)[21]. La incertidumbre expandida relativa ( $k=2$ ) en la viscosidad, recogida en el documento de la IAPWS, es de 1% en el rango de presión y temperatura de estudio. La tabla 4.5 muestra los valores de la viscosidad obtenidos y en la figura 4.5 se presenta la desviación relativa porcentual de los datos experimentales de la viscosidad del agua frente a los datos proporcionados por la IAPWS[21] en función de la presión.

Tabla 4.5 Datos experimentales de viscosidad  $\eta$ (mPa·s) para el agua.

$p$ /MPa	$\eta$ (mPa·s)					
	293.2	313.2	333.2	353.2	373.2	393.2
0.1	1.006	0.653	0.470	0.355		
5	1.004	0.649	0.466	0.354	0.285	0.239
10	1.002	0.650	0.465	0.354	0.286	0.240
15	1.000	0.651	0.468	0.355	0.287	0.241
20	1.000	0.651	0.469	0.357	0.289	0.243
25	0.999	0.652	0.469	0.358	0.289	0.244
30	0.997	0.653	0.471	0.359	0.291	0.245
40	0.994	0.654	0.474	0.362	0.293	0.247
60	0.994	0.659	0.478	0.367	0.297	0.252
80	0.994	0.663	0.484	0.372	0.302	0.255
100	0.996	0.668	0.489	0.375	0.307	0.260

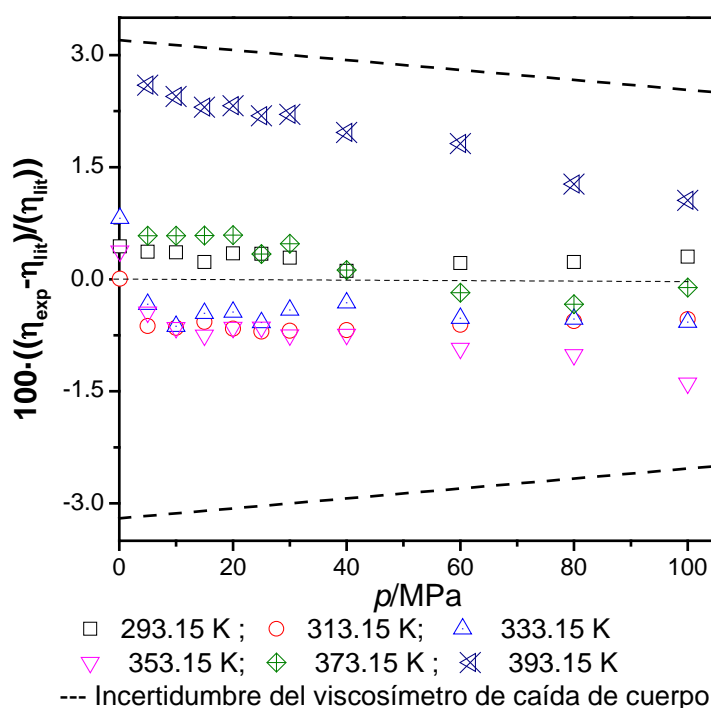


Figura 4.7 Desviación relativa porcentual de la viscosidad experimental del agua respecto a IAPWS [21].

Los datos de viscosidad experimental del agua presentan una desviación relativa máxima del 2.6% y una desviación absoluta máxima de 0.74%. Estos resultados muestran que las discrepancias existentes frente a los datos de la literatura son inferiores a las

incertidumbres asociadas a la medida de viscosidad a diferentes rangos de temperatura y presión (Tabla 4.3 y 4.4), validándose así la técnica experimental.

#### **4.9 Referencias Bibliográficas**

- [1] R.A. Heidemann, *An Introduction to the Properties of Fluids and Solids*. University of Calgary Press, 1987.
- [2] A. Machuca, *Diseño y construcción y experimentación de un viscosímetro Saybolt y desarrollo de un control de temperatura en cascada para el laboratorio de fluidos de la facultad de mecánica*. Tesis de grado, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Ecuador, 2009., Facultad de Mecánica, 2009.
- [3] C.K. Zéberg-Mikkelsen, *Viscosity Studies for Hydrocarboon Fluids at Reservoir Conditions. Modeling and Measurements*-Department of Chemical Engineering June 2001 Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, 2001.
- [4] E.R. Chávez, *Introducción a la Mecánica de fluidos*, (2001). <http://www.erivera-2001.com>.
- [5] M.A. Barrufet, A. Setiadarma, *Experimental viscosities of heavy oil mixtures up to 450 K and high pressures using a mercury capillary viscometer*, *J. Pet. Sci. Eng.* 40 (2003) 17–26. doi:10.1016/S0920-4105(03)00048-2.
- [6] W.. Wakeham, W.. Nagashima, J.. Sengers, *Experimental Thermodynamics, Vol. III: Measurement of the Transport Properties of Fluids.*, in: lackwell S.P. 1991 (Ed.), *Meas. Transp. Prop. Fluids*, 1991.
- [7] S.V. Gupta, *Viscometry for liquids.*, Volume 194, Springer International Publishing, 2014. doi:10.1007/978-3-319-04858-1.
- [8] M. Sobrino, *Desarrollo de un viscosímetro para la caracterizacion a alta presion de nuevos biocombustibles y mezclas acuosas de aminas para la captura de CO<sub>2</sub>*. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Valladolid, 2015. Universidad de Valladolid, 2015.
- [9] J. Zambrano, *Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles*. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Valladolid, 2014.
- [10] C. De Castro, F. Santos, J. Fareleira, W. Wakeham, *Metrology of viscosity: Have we learned enough*, *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 171–178.

- [11] R.H. Assael, M., Goodwin, *Experimental Thermodynamics Volume IX: Advances in Transport Properties of Fluids*, R. Soc. Chem. Journals. (2014).
- [12] A. Baylaucq, L. Marlin, C. Boned, F. Complexes, P. Cedex, *Development of an Isobaric Transfer Viscometer Operating up to 140 MPa . Application to a Methane + Decane System*, J. Chem. Eng. Data. (2001) 823–830.
- [13] J.R. Zambrano, M. Sobrino, M.C. Martín, M.A. Villamañán, C.R. Chamorro, J.J. Segovia, *Contributing to accurate high pressure viscosity measurements: Vibrating wire viscometer and falling body viscometer techniques*, J. Chem. Thermodyn. 96 (2016) 104–116. doi:10.1016/j.jct.2015.12.021.
- [14] C.J. Schaschke, *High pressure viscosity measurement with falling body type viscometers*, Int. Rev. Chem. Eng. 2 (2010) 564–576.
- [15] C.J. Schaschke, S. Allio, E. Holmberg, *Viscosity Measurement of Vegetable Oil at High Pressure*, Food Bioprod. Process. 84 (2006) 173–178. doi:10.1205/fpb.05122.
- [16] Agilent Technologies, <https://www.agilent.com/en-us/products/software-informatics>, (2017).
- [17] M.J.P. Comuñas, X. Paredes, F.M. Gaciño, J. Fernández, J.P. Bazile, C. Boned, J.L. Daridon, G. Galliero, J. Pauly, K.R. Harris, M.J. Assael, S.K. Mylona, *Reference Correlation of the Viscosity of Squalane from 273 to 373 K at 0.1 MPa*, J. Phys. Chem. Ref. Data. 42 (2013) 0–6. doi:10.1063/1.4812573.
- [18] W. Wagner, *The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use*, J. Phys. Chem. 31 (2002).
- [19] 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*, Int. J. Thermophys. 25 (2004) 1339–1352. doi:10.1007/s10765-004-5742-0.
- [20] JCGM, *Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement (JCGM 100:2008)*, BIPM, 2008, 1995. [www.bipm.org](http://www.bipm.org).
- [21] *The International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS), Revised Release on the IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use*, in: Int. Assoc. Prop. Water Steam, 2009: pp. 15–16. <http://www.iapws.org/relguide/IAPWS-95.htm>.



# *Capítulo* **5**

## *Resultados de Medidas de Viscosidad*





## 5.1 Introducción

En el presente trabajo se han medido con el viscosímetro de caída de cuerpo descrito en el capítulo anterior, las viscosidades de seis mezclas binarias aminas, y una mezcla ternaria a seis isotermas en un intervalo (293.15 a 393.15) K y once presiones en un rango de (0.1 a 100) MPa.

Los sistemas medidos son: Disoluciones acuosas al (10,20,30,40)% de Dietanolamina (DEA), Trietanolamina (TEA), Dimetilaminoetanol (MDAE), 10% de Piperazina (PZ) y una mezcla de 10%PZ/30%MDAE.

El presente capítulo, se describe el modelo de ajuste de los datos experimentales, los datos experimentales obtenidos para las diferentes disoluciones y su comparación con la bibliografía existente.

## 5.2 Ajuste de Datos

Una de las ecuaciones más empleadas para correlacionar datos de viscosidad dinámica a presión atmosférica es el modelo Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [1][2][3]. El éxito de la ecuación en amplios rangos de temperatura para condiciones isobáricas ha impulsado a varios autores intentar extenderla para establecer la relación de la viscosidad con la presión.

En el presente trabajo utilizaremos una modificación al modelo VFT propuesto Harris, K.R et al. [4], la expresión (5.1) fue propuesta como una analogía al modelo original VFT para describir el comportamiento con la temperatura y la presión de la viscosidad de líquidos iónicos[4][5].

$$\eta(T, p) = \exp \left[ a + b \cdot p + \frac{c + d \cdot p + e \cdot p^2}{T - f} \right] \quad 5.1$$

donde los coeficientes  $a, b, c, d, e$ , y  $f$  se determinan ajustando los datos experimentales de viscosidad en función de la temperatura y la presión mediante el procedimiento descrito en el apartado 3.4.

### 5.3 Viscosidades de las Mezclas de Aminas

Los productos utilizados y sus características están recogidas en la tabla 3.1 (párrafo 3.6). A continuación se presentan los resultados de los valores experimentales de la viscosidad obtenidos para las mezclas estudiadas, tanto de forma tabulada como gráfica así como los resultados del ajuste de los datos experimentales al modelo Vogel-Fulcher-Tammann obtenidos mediante el método descrito en el apartado 3.4, dicho ajuste se ha realizado, para cada composición de las mezclas estudiadas, en función de la temperatura y la presión. Además, se recoge tanto la desviación estándar del ajuste (ecuación 5.1) como la desviación estándar de los parámetros del ajuste aplicando el método de Monte Carlo.

#### 5.3.1. Disoluciones acuosas de Dietanolamina (DEA)

Tabla 5.2 Datos experimentales de viscosidad,  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla DEA(1)+H<sub>2</sub>O (2),  $w_1=0.0993$ .

$\rho$ /MPa	$\eta$ (mPa·s)					
	T/K					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1.482	0.917	0.622	0.456		
5	1.479	0.908	0.621	0.455	0.356	0.290
10	1.475	0.910	0.623	0.458	0.358	0.292
15	1.479	0.912	0.622	0.460	0.361	0.294
20	1.476	0.912	0.626	0.461	0.362	0.297
25	1.476	0.915	0.626	0.464	0.364	0.299
30	1.476	0.916	0.629	0.466	0.366	0.300
40	1.475	0.918	0.633	0.470	0.370	0.302
60	1.476	0.926	0.640	0.478	0.378	0.309
80	1.479	0.934	0.648	0.485	0.384	0.315
100	1.483	0.944	0.657	0.493	0.391	0.321

Tabla 5.3 Datos experimentales de viscosidad,  $\eta$ (mPa·s) para la mezcla DEA(1) + H<sub>2</sub>O (2),  $w_1=0.2000$ .

$\rho$ /MPa	$\eta$ (mPa·s)					
	T/K					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	2.202	1.294	0.852	0.604		
5	2.198	1.282	0.851	0.604	0.459	0.362
10	2.197	1.286	0.854	0.609	0.461	0.365
15	2.201	1.291	0.857	0.612	0.464	0.367
20	2.200	1.294	0.861	0.615	0.466	0.370
25	2.201	1.299	0.865	0.619	0.469	0.372
30	2.203	1.302	0.870	0.622	0.473	0.374
40	2.204	1.308	0.878	0.629	0.478	0.379
60	2.225	1.325	0.892	0.641	0.488	0.389

80	2.243	1.342	0.907	0.654	0.501	0.399
100	2.260	1.360	0.919	0.668	0.511	0.408

Tabla 5.4 Datos experimentales de viscosidad,  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla DEA(1) + H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.3002$ .

$\eta$ (mPa·s)						
T/K						
$p$ /MPa	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	3.606	1.965	1.238	0.846		
5	3.589	1.961	1.234	0.840	0.610	0.464
10	3.607	1.968	1.239	0.848	0.615	0.469
15	3.607	1.978	1.244	0.851	0.620	0.474
20	3.633	1.989	1.248	0.858	0.626	0.477
25	3.649	1.997	1.256	0.864	0.631	0.481
30	3.660	2.007	1.261	0.870	0.637	0.487
40	3.686	2.024	1.273	0.882	0.647	0.493
60	3.737	2.064	1.302	0.903	0.663	0.508
80	3.789	2.103	1.327	0.924	0.680	0.523
100	3.845	2.142	1.355	0.944	0.697	0.538

Tabla 5.5 Datos experimentales de Viscosidad,  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla DEA(1)+H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.3997$ .

$\eta$ (mPa·s)						
T/K						
$p$ /MPa	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	6.201	3.144	1.871	1.217		
5	6.303	3.151	1.858	1.222	0.848	0.615
10	6.368	3.198	1.872	1.229	0.857	0.622
15	6.414	3.224	1.886	1.237	0.866	0.645
20	6.484	3.215	1.897	1.245	0.874	0.651
25	6.548	3.255	1.882	1.255	0.882	0.658
30	6.550	3.278	1.929	1.265	0.893	0.663
40	6.633	3.335	1.958	1.283	0.905	0.676
60	6.802	3.412	2.014	1.325	0.937	0.702
80	6.920	3.511	2.070	1.361	0.969	0.725
100	7.114	3.598	2.120	1.398	0.996	0.748

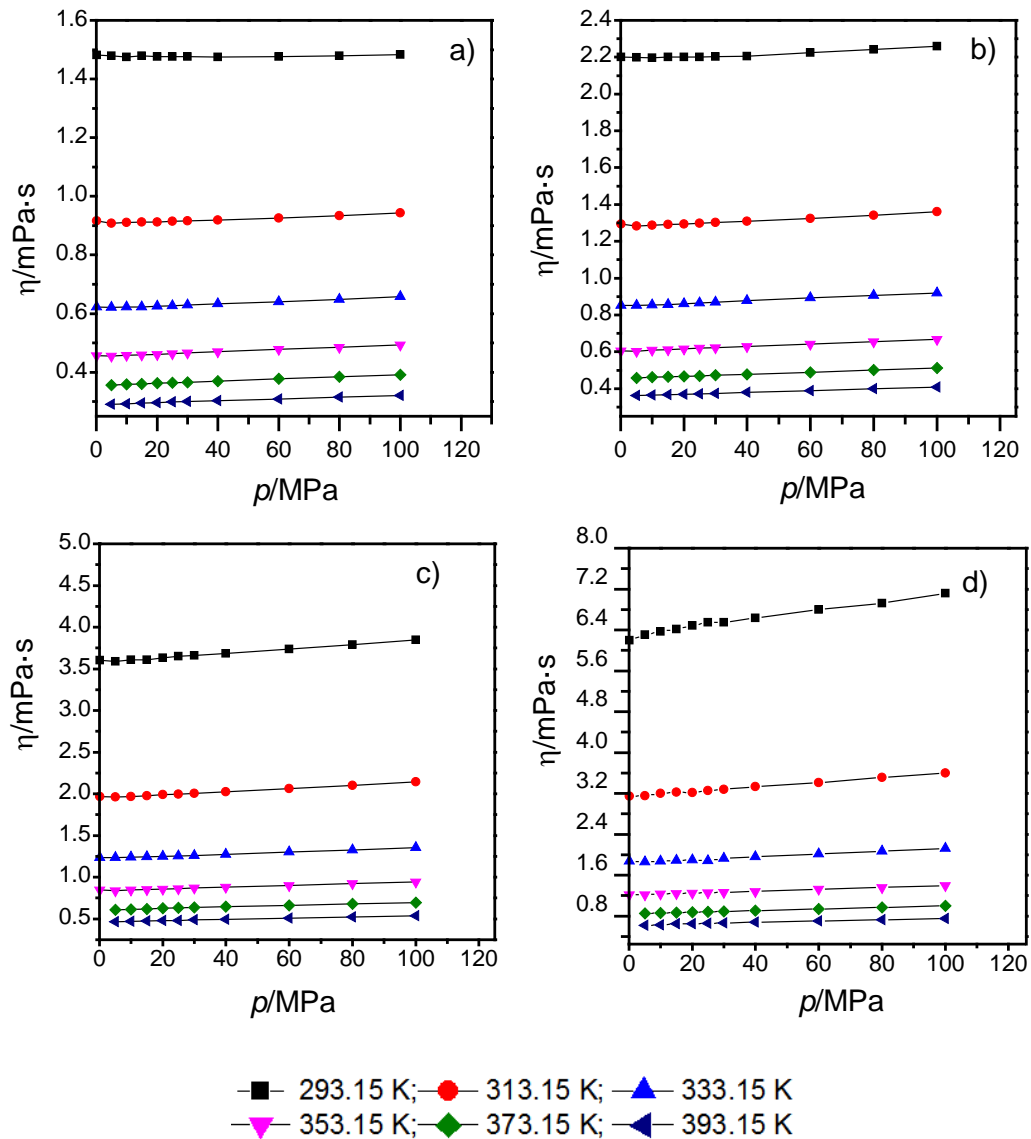


Figura 5.1. Valores experimentales de la viscosidad,  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla DEA+H<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas en función de la presión. a) DEA(w=10%); b) DEA(w=20%); c) DEA(w=30%); d) DEA(w=40%). Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación VFT modificada obtenidos en la investigación.

Tabla 5.6. Coeficientes y estadística de la ecuación Vogel-Fulcher-Tammann modificado para la densidad para la mezcla DEA(1) +H<sub>2</sub>O(2) .

w(%)	w=10		w=20		w=30		w=40	
	Parámetro	Desv.Est	Parámetro	Desv.Est	Parámetro	Desv.Est	Parámetro	Desv.Est
<b>DEA+H<sub>2</sub>O</b>								
a	-3.52	8.00·10 <sup>-4</sup>	-3.72	1.10·10 <sup>-3</sup>	-3.82	1.20·10 <sup>-3</sup>	-3.73	2.18·10 <sup>-3</sup>
b/MPa <sup>-1</sup>	3.0·10 <sup>-3</sup>	4.2·10 <sup>-6</sup>	2.8·10 <sup>-3</sup>	6.1·10 <sup>-6</sup>	2.68·10 <sup>-3</sup>	1.00·10 <sup>-5</sup>	2.62·10 <sup>-3</sup>	8.00·10 <sup>-6</sup>
c/K	544.81	0.30	673.15	0.43	763.50	0.48	788.09	0.61
d/ K·MPa <sup>-1</sup>	-0.369	9.900·10 <sup>-4</sup>	-0.390	1.430·10 <sup>-3</sup>	-0.308	0.002	-0.16	1.71·10 <sup>-3</sup>
e/ K·MPa <sup>-2</sup>	1.50·10 <sup>-4</sup>	5.50·10 <sup>-6</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	7·10 <sup>-6</sup>	3.5·10 <sup>-5</sup>	1.0·10 <sup>-5</sup>	-4.12·10 <sup>-4</sup>	9.00·10 <sup>-6</sup>
f/K	153.75	5.02·10 <sup>-2</sup>	143.60	0.06	143.34	0.06	151.58	0.06
σ/mPa·s	0.0019		0.0392		0.022		0.069	

### 5.3.2. Disoluciones acuosas de Trietanolamina (TEA)

Tabla 5.7 Datos experimentales de viscosidad,  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla TEA (1) + H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.0992$ .

$p$ /MPa	$\eta$ (mPa·s)					
	$T$ /K					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1.418	0.902	0.608	0.455		
5	1.448	0.887	0.607	0.448	0.356	0.289
10	1.444	0.889	0.610	0.451	0.353	0.289
15	1.443	0.890	0.611	0.451	0.355	0.291
20	1.439	0.890	0.613	0.454	0.357	0.293
25	1.436	0.891	0.615	0.456	0.359	0.294
30	1.435	0.892	0.617	0.458	0.360	0.297
40	1.433	0.896	0.620	0.463	0.363	0.300
60	1.429	0.903	0.628	0.470	0.371	0.306
80	1.436	0.911	0.637	0.478	0.378	0.311
100	1.437	0.919	0.646	0.485	0.384	0.318

Tabla 5.8 Datos experimentales de viscosidad  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla TEA (1) + H<sub>2</sub>O (2),  $w_1=0.2000$ .

$p$ /MPa	$\eta$ (mPa·s)					
	$T$ /K					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	2.088	1.277	0.822	0.637		
5	2.049	1.266	0.820	0.635	0.445	0.410
10	2.053	1.271	0.823	0.640	0.444	0.409
15	2.056	1.275	0.829	0.644	0.447	0.413
20	2.057	1.277	0.832	0.647	0.450	0.415
25	2.059	1.279	0.835	0.650	0.452	0.417
30	2.061	1.286	0.840	0.655	0.455	0.420
40	2.063	1.291	0.846	0.661	0.460	0.425
60	2.079	1.308	0.861	0.673	0.470	0.435
80	2.094	1.325	0.877	0.685	0.481	0.443
100	2.108	1.341	0.889	0.698	0.492	0.453

Tabla 5.9 Datos experimentales de viscosidad,  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla TEA(1)+ H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.2991$ .

		$\eta$ (mPa·s)					
		T/K					
$p$ /MPa	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15	
0.1	3.183	1.773	1.139	0.799			
5	3.188	1.784	1.146	0.793	0.582	0.448	
10	3.205	1.794	1.156	0.799	0.585	0.455	
15	3.156	1.805	1.159	0.805	0.591	0.459	
20	3.209	1.818	1.169	0.808	0.595	0.464	
25	3.218	1.821	1.173	0.815	0.600	0.467	
30	3.221	1.832	1.180	0.820	0.606	0.470	
40	3.263	1.847	1.194	0.831	0.615	0.479	
60	3.300	1.878	1.216	0.851	0.633	0.494	
80	3.347	1.918	1.243	0.872	0.650	0.508	
100	3.420	1.965	1.283	0.895	0.667	0.534	

Tabla 5.10 Datos experimentales de viscosidad,  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla TEA(1) + H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.4000$ .

		$\eta$ (mPa·s)					
		T/K					
$p$ /MPa	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15	
0.1	5.277	2.767	1.658	1.116			
5	5.270	2.773	1.668	1.117	0.785	0.583	
10	5.291	2.776	1.685	1.127	0.794	0.590	
15	5.336	2.807	1.691	1.138	0.803	0.597	
20	5.376	2.831	1.707	1.145	0.813	0.604	
25	5.404	2.844	1.725	1.155	0.818	0.609	
30	5.458	2.867	1.735	1.165	0.830	0.620	
40	5.508	2.906	1.758	1.184	0.846	0.631	
60	5.632	3.005	1.812	1.220	0.872	0.654	
80	5.748	3.092	1.864	1.256	0.905	0.678	
100	5.942	3.169	1.949	1.296	0.933	0.700	

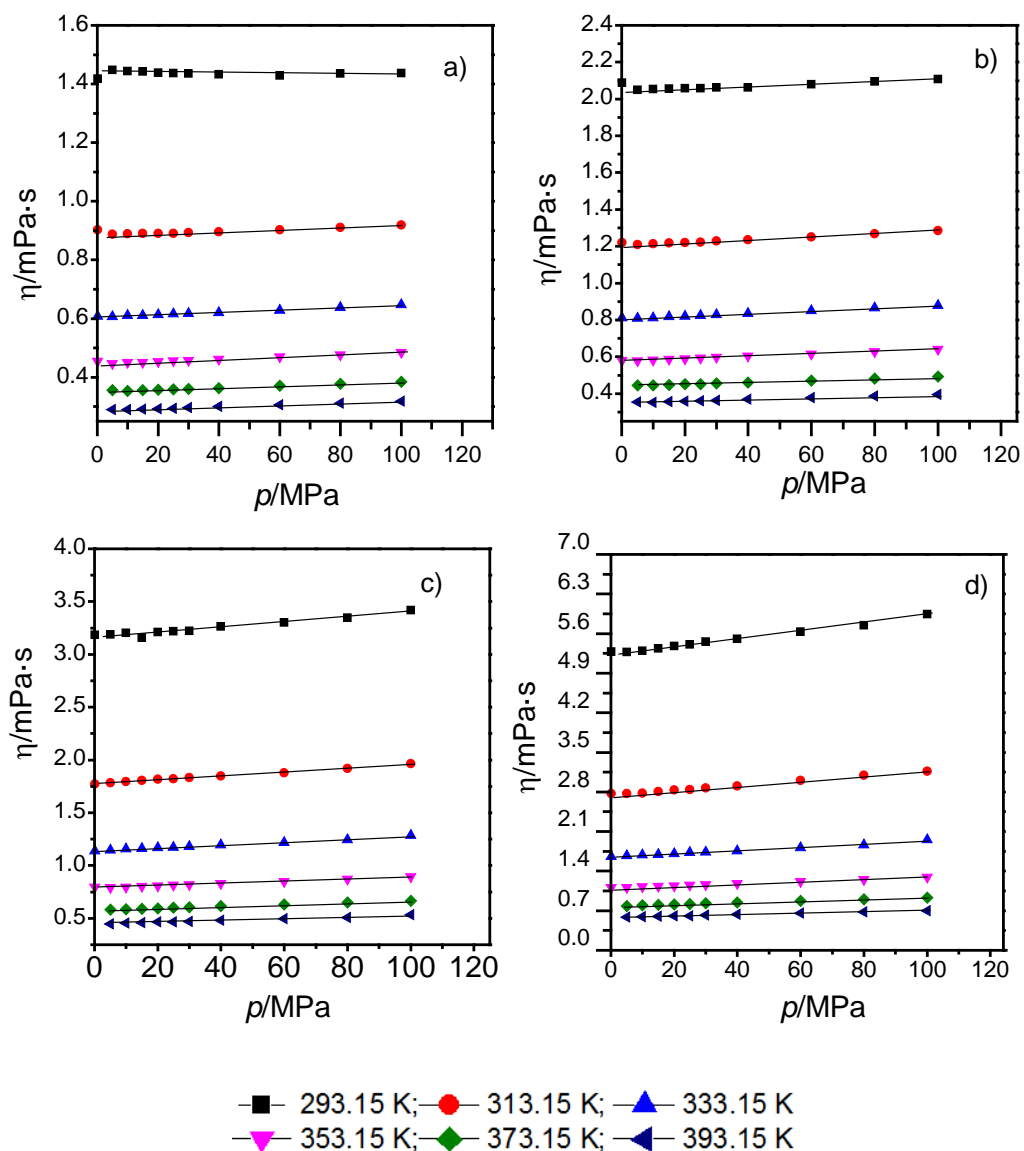


Figura 5.2. Valores experimentales de la viscosidad,  $\eta$  (mPa·s), para la mezcla TEA+H<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas en función de la presión. a) TEA(w=10%); b) TEA(w=20%); c) DEA(w=30%); d) TEA(w=40%). Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación VFT modificada obtenidos en la investigación.



Tabla 5.11. Coeficientes y estadística de la ecuación Vogel-Fulcher-Tammann modificado para la densidad para la mezcla TEA(1) +H<sub>2</sub>O(2) .

w(%)	w=10		w=20		w=30		w=40	
	Parámetro	Desv.Est	Parámetro	Desv.Est	Parámetro	Desv.Est	Parámetro	Desv.Est
<b>TEA+H2O</b>								
a	-3.52	8.00·10 <sup>-4</sup>	-3.72	1.10·10 <sup>-3</sup>	-3.82	1.20·10 <sup>-3</sup>	-3.73	2.18·10 <sup>-3</sup>
b/MPa <sup>-1</sup>	3.0·10 <sup>-3</sup>	4.2·10 <sup>-6</sup>	2.8·10 <sup>-3</sup>	6.1·10 <sup>-6</sup>	2.68·10 <sup>-3</sup>	1.00·10 <sup>-5</sup>	2.62·10 <sup>-3</sup>	8.00·10 <sup>-6</sup>
c/K	544.81	0.30	673.15	0.43	763.50	0.48	788.09	0.61
d/ K·MPa <sup>-1</sup>	-0.369	9.900·10 <sup>-4</sup>	-0.390	1.430·10 <sup>-3</sup>	-0.308	0.002	-0.16	1.71·10 <sup>-3</sup>
e/ K·MPa <sup>-2</sup>	1.50·10 <sup>-4</sup>	5.50·10 <sup>-6</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	7·10 <sup>-6</sup>	3.5·10 <sup>-5</sup>	1.0·10 <sup>-5</sup>	-4.12·10 <sup>-4</sup>	9.00·10 <sup>-6</sup>
f/K	153.75	5.02·10 <sup>-2</sup>	143.60	0.06	143.34	0.06	151.58	0.06
σ/mPa·s	0.0042		0.0035		0.017		0.026	

### 5.3.3. Disoluciones acuosas de Dimetilaminoetanol (MDAE)

Tabla 5.12 Datos experimentales de viscosidad,  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla MDAE (1)+ H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.1005$ .

$\eta$ (mPa·s)						
T/K						
$p$ /MPa	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1.547	0.933	0.629	0.459		
5	1.552	0.934	0.629	0.461	0.356	0.289
10	1.552	0.937	0.632	0.464	0.359	0.293
15	1.551	0.938	0.636	0.466	0.361	0.295
20	1.550	0.940	0.638	0.468	0.363	0.298
25	1.550	0.943	0.641	0.471	0.366	0.300
30	1.552	0.945	0.643	0.474	0.368	0.301
40	1.552	0.950	0.648	0.479	0.372	0.305
60	1.551	0.960	0.658	0.487	0.380	0.312
80	1.558	0.970	0.668	0.496	0.389	0.320
100	1.565	0.981	0.680	0.506	0.395	0.328

Tabla 5.13 Datos experimentales de viscosidad,  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla MDAE (1)+ H<sub>2</sub>O (2),  $w_1=0.2020$ .

$\eta$ (mPa·s)						
T/K						
$p$ /MPa	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	2.533	1.368	0.873	0.605		
5	2.547	1.374	0.877	0.606	0.452	0.353
10	2.557	1.382	0.886	0.613	0.454	0.356
15	2.566	1.392	0.891	0.619	0.458	0.359
20	2.574	1.395	0.897	0.623	0.462	0.362
25	2.583	1.400	0.903	0.627	0.466	0.366
30	2.589	1.412	0.906	0.634	0.470	0.369
40	2.605	1.423	0.918	0.641	0.477	0.374
60	2.637	1.450	0.940	0.659	0.492	0.386
80	2.672	1.480	0.961	0.678	0.507	0.399
100	2.706	1.508	0.984	0.694	0.521	0.410

Tabla 5.14 Datos experimentales de viscosidad,  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla MDAE (1) + H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.3005$ .

		$\eta$ (mPa·s)					
		T/K					
$p$ /MPa		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1		4.179	2.027	1.207	0.800		
5		4.191	2.047	1.214	0.806	0.575	0.429
10		4.226	2.068	1.230	0.815	0.579	0.433
15		4.262	2.087	1.239	0.826	0.585	0.439
20		4.297	2.105	1.250	0.834	0.593	0.445
25		4.341	2.126	1.264	0.842	0.598	0.450
30		4.371	2.145	1.274	0.850	0.605	0.456
40		4.431	2.181	1.295	0.868	0.619	0.466
60		4.554	2.256	1.343	0.901	0.644	0.485
80		4.694	2.330	1.386	0.932	0.668	0.504
100		4.824	2.406	1.432	0.965	0.693	0.523

Tabla 5.15 Datos experimentales de viscosidad,  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla MDAE (1) + H<sub>2</sub>O (2),  $w_1=0.3995$ .

		$\eta$ (mPa·s),					
		T/K					
$p$ /MPa		293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1		6.537	2.967	1.639	1.042		
5		6.485	3.008	1.657	1.051	0.712	0.517
10		6.515	3.051	1.682	1.066	0.721	0.522
15		6.750	3.097	1.706	1.082	0.734	0.533
20		6.811	3.140	1.729	1.097	0.747	0.542
25		6.770	3.185	1.752	1.110	0.758	0.550
30		6.974	3.229	1.776	1.126	0.768	0.557
40		6.831	3.317	1.821	1.158	0.794	0.574
60		7.534	3.492	1.912	1.216	0.835	0.604
80			3.670	2.004	1.271	0.876	0.636
100			3.852	2.097	1.327	0.924	0.667

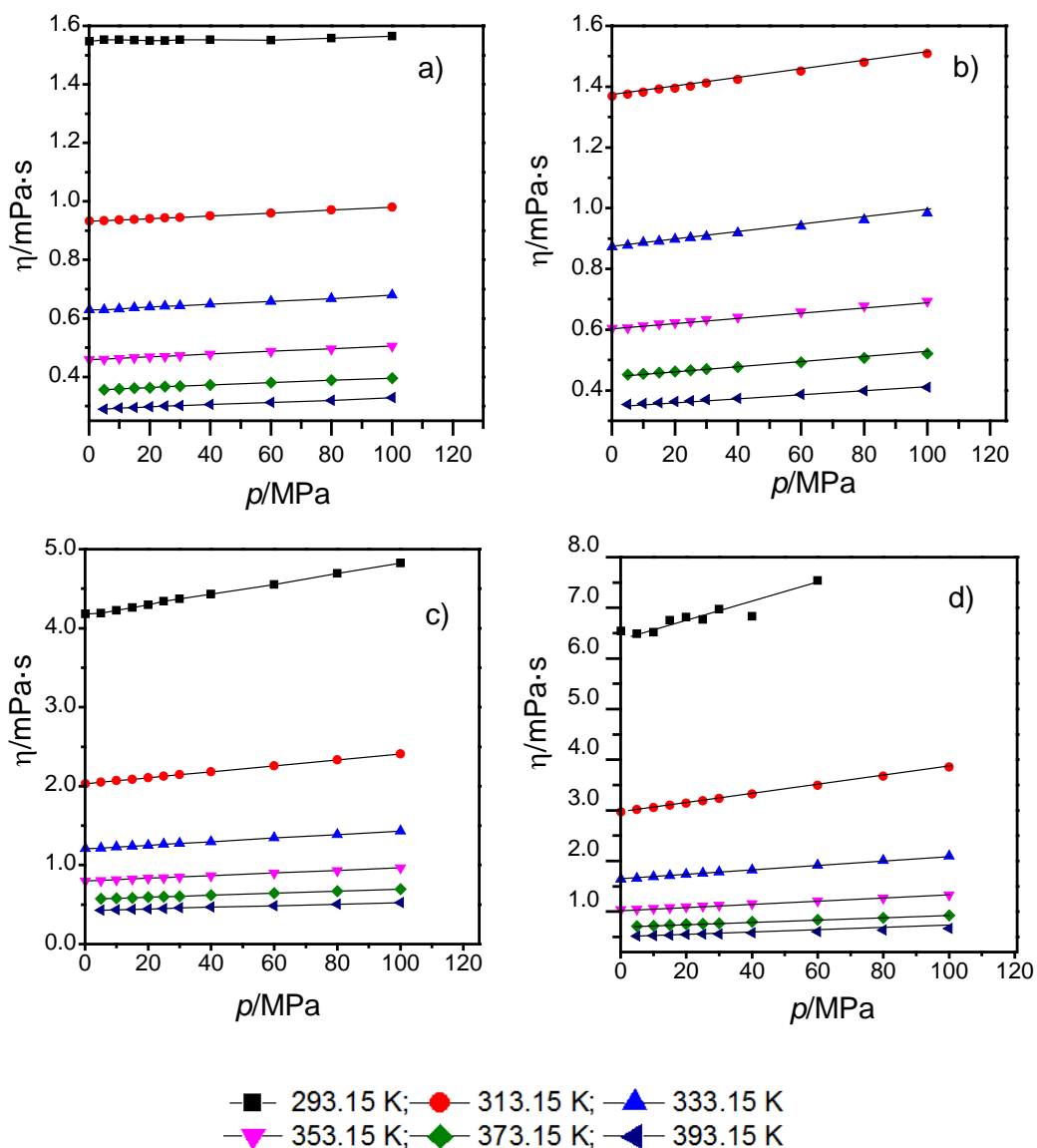


Figura 5.3. Valores experimentales de la viscosidad,  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla DMAE+H<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas en función de la presión. a) DMAE(w=10%); b) DMAE(w=20%); c) DMAE(w=30%); d) DMAE(w=40%). Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la ecuación VFT modificada obtenidos en la investigación.

Tabla 5.16. Coeficientes y estadística de la ecuación Vogel-Fulcher-Tammann modificado para la densidad para la mezcla MDAE(1) +H<sub>2</sub>O(2).

w(%)	w=10		w=20		w=30		w=40	
	Parámetro	Desv.Est	Parámetro	Desv.Est	Parámetro	Desv.Est	Parámetro	Desv.Est
<b>MDAE+H<sub>2</sub>O</b>								
a	-3.5291	0.0008	-3.635	0.001	-3.684	0.001	-4.071	0.004
b/MPa <sup>-1</sup>	2.859·10 <sup>-3</sup>	4.3·10 <sup>-6</sup>	2.897·10 <sup>-3</sup>	5.0·10 <sup>-6</sup>	2.809·10 <sup>-3</sup>	5.7·10 <sup>-6</sup>	3.13·10 <sup>-3</sup>	1.2·10 <sup>-5</sup>
c/K	539.56	0.29	598.06	0.33	639.12	0.32	797.09	0.94
d/ K·MPa <sup>-1</sup>	-0.368	0.001	-0.277	0.001	-0.135	0.001	-0.065	0.002
e/ K·MPa <sup>-2</sup>	-4.5·10 <sup>-5</sup>	5.5·10 <sup>-6</sup>	-1.69·10 <sup>-4</sup>	6.5·10 <sup>-6</sup>	-3.37·10 <sup>-4</sup>	7.24·10 <sup>-6</sup>	-3.6·10 <sup>-4</sup>	1.2·10 <sup>-5</sup>
f/K	157.08	0.05	162.04	0.06	167.97	0.04	159.16	0.05
σ/mPa.s	0.00219		0.0160		0.0149		0.0573	

**5.3.4. Disoluciones acuosas de Piperazina (PZ) y Dimetilaminoetanol (MDAE)**

Tabla 5.17 Datos experimentales de viscosidad,  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla PZ(1)+ H<sub>2</sub>O (2),  $w_1=0.100$ .

$p$ /MPa	$\eta$ (mPa·s)					
	$T$ /K					
	293.15	313.15	333.15	353.15	373.15	393.15
0.1	1.607	0.968	0.656	0.476		
5	1.603	0.969	0.655	0.477	0.371	0.303
10	1.608	0.971	0.657	0.481	0.372	0.304
15	1.606	0.973	0.659	0.483	0.375	0.307
20	1.603	0.975	0.662	0.486	0.377	0.309
25	1.606	0.978	0.664	0.488	0.379	0.311
30	1.601	0.980	0.667	0.490	0.381	0.313
40	1.604	0.984	0.672	0.495	0.386	0.317
60	1.602	0.994	0.682	0.504	0.393	0.325
80	1.609	1.005	0.692	0.513	0.401	0.332
100	1.615	1.013	0.701	0.523	0.410	0.338

Tabla 5.18. Datos experimentales de viscosidad,  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla PZ(1)+MDAE (2)+H<sub>2</sub>O (3),  $w_1=0.1002$ ;  $w_2=0.2996$ .

$p$ /MPa	$\eta$ (mPa·s)				
	$T$ /K				
	313.2	333.2	353.2	373.2	393.2
0.1	3.533	1.904	1.180		
5	3.574	1.922	1.194	0.807	0.573
10	3.624	1.952	1.215	0.815	0.583
15	3.663	1.978	1.229	0.826	0.591
20	3.741	2.004	1.246	0.839	0.602
25	3.784	2.038	1.260	0.851	0.610
30	3.847	2.059	1.277	0.863	0.618
40	3.939	2.114	1.313	0.887	0.637
60	4.114	2.216	1.376	0.935	0.669
80	4.354	2.319	1.442	0.981	0.704
100	4.572	2.426	1.503	1.023	0.738

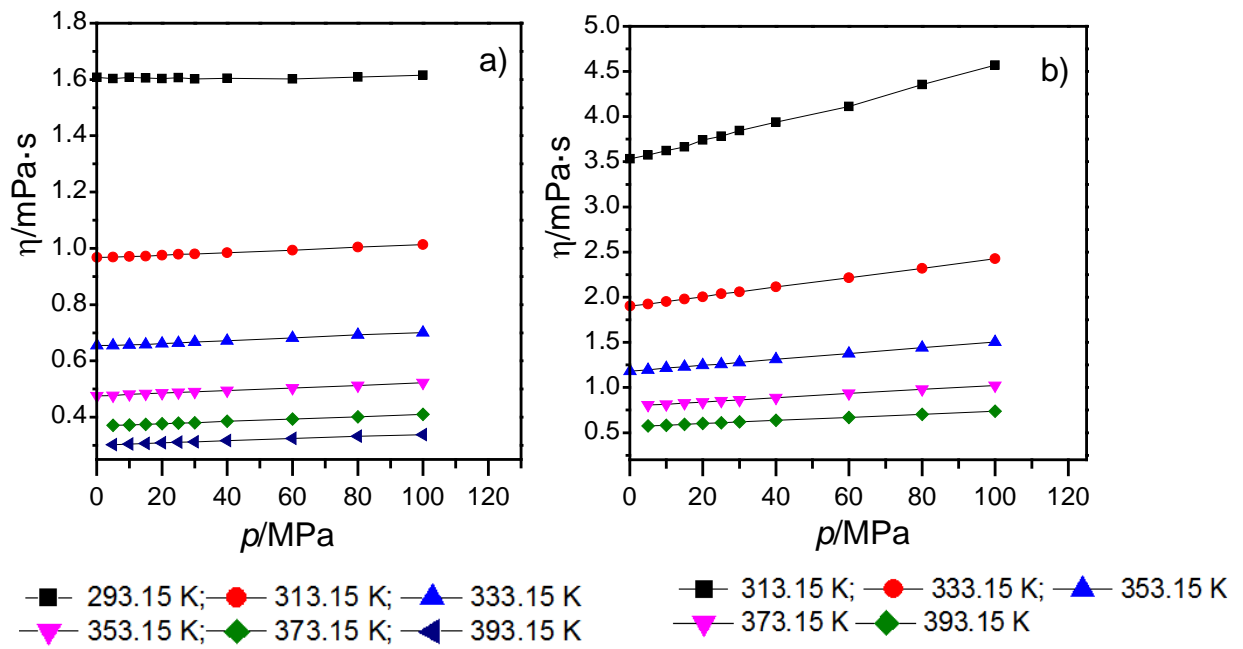


Figura 5.4. Valores experimentales de la viscosidad,  $\eta$ (mPa·s), para la mezcla PZ+H<sub>2</sub>O y PZ(10%)+MDAE(20%) a diferentes temperaturas en función de la presión. a) PZ(w=10%); b) PZ(10%)+MDAE(20%). Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la Ecuación VFT modificada obtenidos en la investigación.

Tabla 5.19. Coeficientes y estadística de la ecuación Vogel-Fulcher-Tammann modificado para la densidad para la mezcla PZ(1)+H<sub>2</sub>O (2) y PZ(1)+MDAE (2)+H<sub>2</sub>O (3),

	Parámetro	Desv. Est		Parámetro	Desv. Est
<b>PZ(10%)+H<sub>2</sub>O</b>			<b>PZ(10%)+MDAE(20%)+H<sub>2</sub>O</b>		
a	-3.483	0.001	a	-3.993	0.001
b/MPa <sup>-1</sup>	2.759·10 <sup>-3</sup>	4.0·10 <sup>-6</sup>	b/MPa <sup>-1</sup>	2.723·10 <sup>-3</sup>	7.7·10 <sup>-6</sup>
c/K	538.12	0.30	c/K	792.62	0.69
d/ K·MPa <sup>-1</sup>	-0.3653	9.50·10 <sup>-4</sup>	d/ K·MPa <sup>-1</sup>	0.025	0.002
e/ K·MPa <sup>-2</sup>	1.8·10 <sup>-5</sup>	5.6·10 <sup>-6</sup>	e/ K·MPa <sup>-2</sup>	-6.07·10 <sup>-4</sup>	8.4·10 <sup>-6</sup>
f/K	157.11	0.05	f/K	162.26	0.08
$\sigma$ /mPa·s	0.00326		( $\sigma$ /mPa·s)	0.00326	

## **5.4 Discusión de Resultados de la Viscosidad Experimental**

Se ha determinado con el viscosímetro de caída de cuerpo la viscosidad de cuatro disoluciones binarias y una disolución ternaria de amina. Las medidas son realizadas en un rango de temperatura de 293.15K a 393.15 K y en un rango de presión de 0.1 MPa a 100MPa.

Los valores experimentales de la viscosidad para las disoluciones binarias y las ternarias muestran el mismo comportamiento, disminuyen conforme aumenta la temperatura y aumentan al incrementarse la presión. La disminución de la viscosidad es de aproximadamente el 80-90% cuando la temperatura aumenta de 293.15 a 313.15 K para las mezclas formadas por DEA, TEA Y MDAE, un 80% para el sistema PZ(10%) y un 92% para el sistema ternario PZ(1)+MDAE(2)+H<sub>2</sub>O(3). El aumento de la viscosidad es entre un 0.1% y 20% cuando la presión aumenta de 0.1 a 100 MPa para los sistemas binarios formados por DEA, TEA y MDAE, entre un 0.5% y 12% para la mezcla PZ(10%) y un 29 % en el caso del sistema ternario PZ(1)+MDAE(2)+H<sub>2</sub>O, ambos efectos son mayores a medida que aumenta la fracción en peso de amina. Además, las viscosidades de las mezclas estudiadas aumentan con la fracción en peso de la amina, dicho efecto es más significativo a bajas temperaturas para todas las aminas.

Los resultados para las soluciones binarias de DEA, TEA y MDAE , muestran que las viscosidades de las soluciones acuosas de DEA son siempre superiores a las viscosidades de las soluciones acuosas de TEA a la misma temperatura, presión y composición en todos los rangos estudiados. Por otra parte, las viscosidades de las mezclas de agua y MDAE son mayores que las viscosidades de las soluciones de DEA a la misma temperatura presión, para un porcentaje en peso de 10%, 20% y 30% , sin embargo el comportamiento de la viscosidad se invierte con un porcentaje en peso de 40% de MDAE. Los mayores valores de viscosidad se obtuvieron para las soluciones compuestas por un 10% de PZ y la mezcla PZ(10%)+MDAE(30%), siendo esta última la que tiene mayor viscosidad de todos los sistemas estudiados. Las desviaciones estándar obtenidas para el modelo VFT modificado varían desde 0.0019 mPa·s para la disolución acuosa de DEA(10%) hasta un valor de 0.069 mPa·s para la disolución acuosa de DEA(40%), cuya viscosidad se encuentra en el intervalo de [0.615 a 7.1] mPa·s.



Con el fin de verificar la fiabilidad de los datos de viscosidad, se realizó una comparación a presión atmosférica (debido a la falta de estos valores a altas presiones) entre las viscosidades obtenidas con nuestro viscosímetro de caída de cuerpo y las obtenidas utilizando un viscosímetro Stabinger SVM 3000[6] disponible en el laboratorio TERMOCAL.

El viscosímetro Stabinger SVM reúne la precisión ASTM D7042 [7] exigida por el mercado y la medición del índice de viscosidad según ASTM D2270/ISO 2909. La calibración del equipo se realiza empleando líquidos de referencia suministrados por la casa comercial. Se ha estimado una incertidumbre del 1 % en mediciones de la viscosidad dinámica. Los resultados de la comparación se resumen en la Tabla 5.20.

Tabla 5.20. Comparación de las viscosidades de disoluciones acuosas de diferentes aminas con el el viscosímetro de caída de cuerpo ( $\eta_{CC}$ ) a 0.1 MPa y con el viscosímetro Stabinger SVM ( $\eta_{SVM}$ ) a 0.1MPa.

<b>MDAE(1) + H<sub>2</sub>O(2)</b>				
$w_1$	$T/K$	$\eta_{CC}/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\eta_{SVM}/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\Delta\eta/\eta_{SVM}^{(a)}$
0.1	293.15	1.559	1.587	-1.8
0.1	313.15	0.940	0.947	-0.8
0.1	333.15	0.634	0.623	1.7
0.1	353.15	0.462	0.475	-2.7
0.2	293.15	2.553	2.614	-2.4
0.2	313.15	1.379	1.408	-2.1
0.2	333.15	0.879	0.888	-1.0
0.2	353.15	0.610	0.632	-3.6
0.3	293.15	4.211	4.334	-2.9
0.3	313.15	2.042	2.102	-2.9
0.3	333.15	1.217	1.226	-0.8
0.3	353.15	0.806	0.809	-0.3
0.4	293.15	6.587	6.754	-2.5
0.4	313.15	2.990	3.068	-2.6
0.4	333.15	1.651	1.671	-1.2
0.4	353.15	1.050	1.044	0.6

$$^{(a)} \Delta\eta/\eta_{SVM} = (\eta_{CC} - \eta_{SVM}) / (\eta_{SVM}) \cdot 100$$

Tabla 5.2 (continuación). Comparación de las viscosidades de disoluciones acuosas de diferentes aminas con el viscosímetro de caída de cuerpo ( $\eta_{CC}$ ) a 0.1 MPa y con el viscosímetro Stabinger SVM ( $\eta_{SVM}$ ) a 0.1MPa.

<b>TEA(1) + H<sub>2</sub>O(2)</b>				
$w_1$	$T/K$	$\eta_{CC}/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\eta_{SVM}/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\Delta\eta/\eta_{SVM}^{(a)}$
0.1	293.15	1.429	1.410	1.3
0.1	313.15	0.909	0.881	3.0
0.1	333.15	0.612	0.621	-1.4
0.1	353.15	0.459	0.469	-2.3
0.2	293.15	2.038	2.066	-1.4
0.2	313.15	1.203	1.244	-3.4
0.2	333.15	0.808	0.821	-1.6
0.2	353.15	0.581	0.569	1.9
0.3	293.15	3.208	3.197	0.3
0.3	313.15	1.786	1.786	0.0
0.3	333.15	1.147	1.173	-2.2
0.3	353.15	0.805	0.810	-0.6
0.4	293.15	5.317	5.340	-0.4
0.4	313.15	2.788	2.756	1.2
0.4	333.15	1.670	1.669	0.1
0.4	353.15	1.124	1.125	-0.1
<b>DEA(1) + H<sub>2</sub>O (2)</b>				
0.1	293.15	1.493	1.486	0.5
0.1	313.15	0.924	0.914	1.0
0.1	333.15	0.627	0.640	-2.1
0.1	353.15	0.460	0.474	-3.1
0.2	293.15	2.218	2.287	-3.1
0.2	313.15	1.304	1.343	-3.0
0.2	333.15	0.858	0.871	-1.5
0.2	353.15	0.609	0.627	-3.0
0.3	293.15	3.633	3.621	0.3
0.3	313.15	1.980	1.977	0.1
0.3	333.15	1.247	1.248	-0.1
0.3	353.15	0.853	0.866	-1.6
0.4	293.15	6.248	6.311	-1.0
0.4	313.15	3.168	3.197	-0.9
0.4	333.15	1.885	1.864	1.1
0.4	353.15	1.226	1.244	-1.5
<b>PZ(1)+MDAE (2)+ H<sub>2</sub>O(3)</b>				
0.1/0.3	313.15	3.533	3.620	-2.5
0.1/0.3	333.15	1.904	1.912	-0.4
0.1/0.3	353.15	1.180	1.184	-0.3
<b>PZ(1)+ H<sub>2</sub>O(2)</b>				
0.1	313.15	0.968	0.988	-2.0
0.1	333.15	0.656	0.656	-0.1
0.1	353.15	0.476	0.486	-2.2

$$^a) \Delta\eta/\eta_{SVM} = (\eta_{CC} - \eta_{SVM}) / (\eta_{SVM}) \cdot 100$$

La Figura 5.5 muestra las desviaciones porcentuales obtenidas entre las medidas realizadas con el viscosímetro de caída de cuerpo y el viscosímetro *Stabinger*.

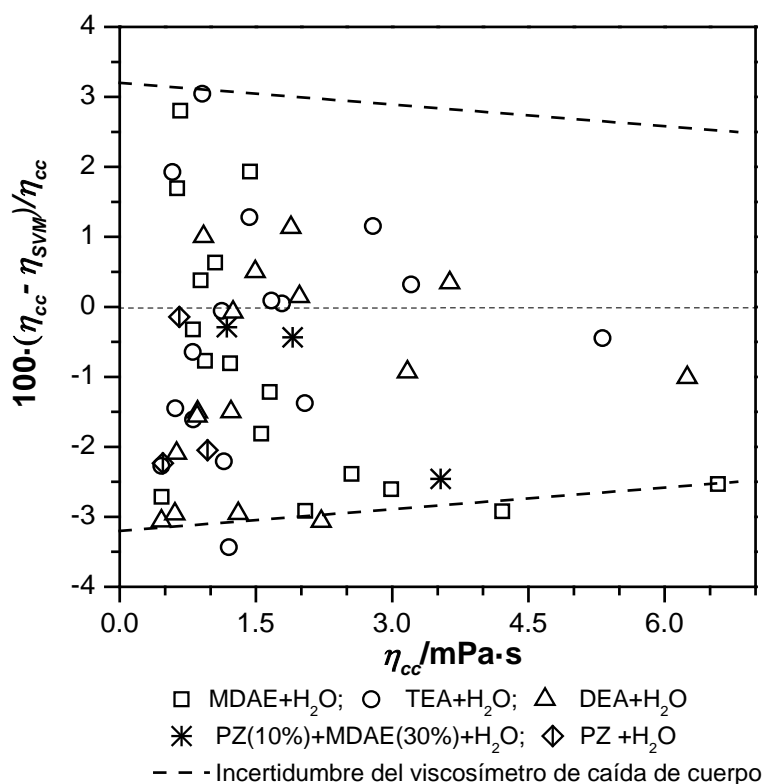


Figura 5.5. Desviación relativa porcentual de la viscosidad experimental obtenida con el viscosímetro de caída de cuerpo ( $\eta_{cc}$ ) a 0.1 MPa y con el viscosímetro *Stabinger SVM* ( $\eta_{SVM}$ ) a 0.1MPa.

La desviación máxima obtenida al comparar las viscosidades a presión atmosférica (Tabla 5.20) es de 3.4% para la disolución de TEA(20%) +H<sub>2</sub>O a 313.15 K. Aunque es un valor, ligeramente, superior a la incertidumbre obtenida para el viscosímetro de caída de cuerpo, la mayoría de las desviaciones se encuentran dentro del rango de incertidumbre de nuestro equipo. Este tipo de dispersión se puede justificar debido a la dificultad intrínseca que tiene la medida de una propiedad de transporte como la viscosidad.

Finalmente, los resultados de la viscosidad obtenidos para las disoluciones acuosas de aminas se han comparado con los encontrados en la literatura [5-9](tabla 5.21). Es importante señalar, que al igual que la densidad, los datos experimentales de la viscosidad tanto de aminas como de las mezclas estudiadas en este trabajo son escasos, en nuestro caso particular dichos datos de viscosidad se han medido a presión atmosférica.

Tabla 5.21 Literatura utilizada para comparar los datos experimentales de viscosidad.

Literatura	Sistema	Condiciones
Arachchige, U et al.[8]	DEA+H <sub>2</sub> O	w=(0.1, 0.2, 0.3, 0.4) T=(293.15 , 313.15, 353.15 )K
Rinker, E et al. [9]	DEA+H <sub>2</sub> O	w=(0.1, 0.2, 0.3, 0.4) T= (293.15, 313.15, 333.15,353.15,373.15)K
Teng, T et al.[10]	DEA+H <sub>2</sub> O	w=(0.1,0.2,0.3,30,40) T= (313.15,333.15,353.15)K
Spasojević, V et al.[11]	DEA+H <sub>2</sub> O	w=(0.1,0.2,0.3,0.4) T= (313.15,333.15,353.15) K
Zhang , J et al. [12]	MDAE+H <sub>2</sub> O	w=(0.2, 0.3) T=(313.15,333.15,353.15) K
Hsu et al. [11]	DEA	w=(0.1,0.2) T=(313.15,333.15,353.15) K

Podemos observar en la Figura 5.6, la compatibilidad de los resultados con respecto a los datos de los aportados por la literatura. Cabe señalar, que existen desviaciones que se encuentran fuera del rango de incertidumbre calculada para nuestro viscosímetro de caída de cuerpo. En este sentido, no es posible realizar un análisis cuantitativo más exhaustivo debido a la ausencia de los valores de incertidumbre en los trabajos reportados en la literatura siguiendo los procedimientos establecidos por la guía GUM[13].

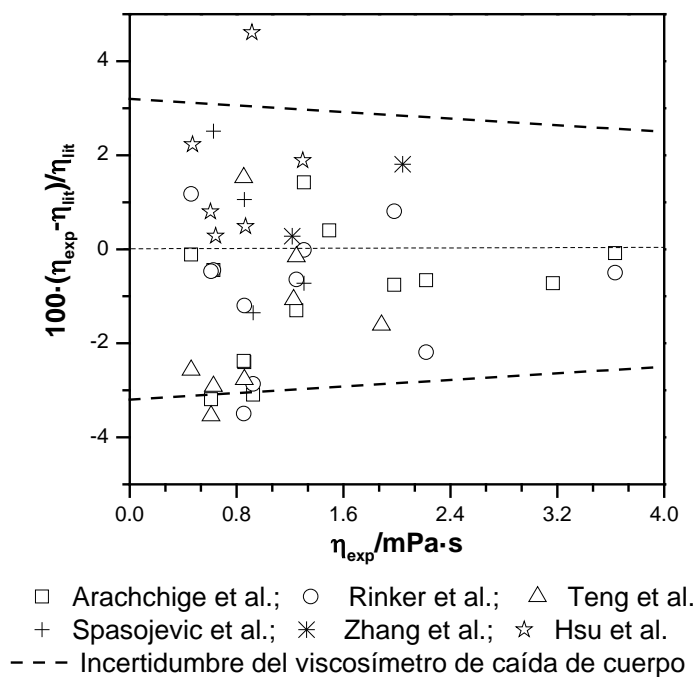


Figura 5.6. Desviación relativa porcentual de la  $\eta$  experimental respecto a : Rinker et al[9], Arachchige et al.[8], Teng, T et al.[10] , Spasojević et al.[11], Zhang et al. [12], Hsu et al[11].

El promedio de las desviaciones porcentuales de nuestras mediciones y las reportadas en la literatura son de 1,5% en comparación con Rinker et al. [12], el 1,3% con Spasojevic et al. [16], 1.7 % con Hsu et al.[11], 1.6% con Teng et al.[10], un 2.0 % con Zhang et al.[12] para disoluciones de MDAE. Estos valores están de acuerdo con nuestras incertidumbres, comprendidas entre  $\pm 3.2\%$  y el  $\pm 2.5\%$ .

### **5.5 Referencias Bibliográficas**

- [1] G. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, J. Am. Ceram. Soc. (1925).
- [2] G. Tammann, W. Hesse, Die Abhängigkeit der Viscositat von der Temperatur bie unterkühlten Flüssigkeiten, Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie. 156 (1926) 245–257.
- [3] H. Vogel, The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature, Phys. Zeitschrift. 22 (1921) 645–646.
- [4] K.R. Harris, L.A. Woolf, M. Kanakubo, Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, J. Chem. Eng. Data. 50 (2005) 1777–1782.
- [5] K.R. Harris, M. Kanakubo, L.A. Woolf, Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, J. Chem. Eng. Data. 52 (2007) 1080–1085.
- [6] H. Stabinger,; Eine neue Methode zur Präzisionsmessung der Dichte von Flüssigkeiten, Eingegangen Am 17. Jänner 1967. 53 (1967) 2–4.
- [7] A. International, ASTM D7042-16e3, Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity), 2016. doi:10.1520/D7042-16E03.
- [8] U.S.P.R. Arachchige, N. Aryal, D. a Eimer, M.C. Melaaen, Viscosities of Pure and Aqueous Solutions of Monoethanolamine (MEA), Diethanolamine ( DEA ) and N-Methyldiethanolamine (MDEA), Annu. Trans. Nord. Rheol. Soc. 21 (2013) 299–306.

- [9] E.B. Rinker, D.W. Oelschlager, A. T. Colussi, K.R. Henry, O.C. Sandall, Viscosity, Density, and Surface Tension of Binary Mixtures of Water and N-Methyldiethanolamine and Water and Diethanolamine and Tertiary Mixtures of These Amines with Water over the Temperature Range 20-100.degree.C, J. Chem. Eng. Data. 39 (1994) 392-395.
- [10] T.T. Teng, Y. Maham, L.G. Hepler, A.E. Mather, Viscosity of Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine and of Diethanolamine, J. Chem. Eng. Data. 39 (1994) 290-293.
- [11] V.D. Spasojević, S.P. Šerbanović, B.D. Djordjević, M.L. Kijevčanin, Densities, viscosities, and refractive indices of aqueous alkanolamine solutions as potential carbon dioxide removal reagents, J. Chem. Eng. Data. 58 (2013) 84-92.
- [12] J. Zhang, P.S. Fennell, J.P.M. Trusler, Density and Viscosity of Partially Carbonated Aqueous Tertiary Alkanolamine Solutions at Temperatures between (298.15 and 353.15) K, J. Chem. Eng. Data. 60 (2015) 2392-2399.
- [13] JCGM, Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement (JCGM 100:2008),BIPM,2008, 1995. [www.cem.es](http://www.cem.es).



# *Capítulo* **6**

## *Calorímetro de Flujo*





## 6.1 Introducción

La determinación experimental de propiedades termodinámicas representa una importante tarea a realizar, dada la aplicación de éstas tanto en la investigación básica como en la investigación aplicada. Una de estas propiedades termodinámicas es la capacidad calorífica. Propiedad termodinámica fundamental cuyo conocimiento a diversas temperaturas, es necesarias para el cálculo de propiedades termodinámicas, cómo la entalpía ( $H$ ), entropía ( $S$ ), y energía de Gibbs ( $G$ ). Estos datos son necesarios para el diseño de regeneradores, condensadores e intercambiadores de calor entre otras aplicaciones[1].

La trasferencia de calor se mide mediante el uso de calorímetros. Un calorímetro consiste en esencia en un recipiente donde se produce el fenómeno a estudiar y un sistema de detección con el que evaluar los efectos térmicos ligados al proceso. La construcción y desarrollo de calorímetros ayuda a entender la ciencia de la energía y sus transformaciones. Los mismos pueden diseñarse para medir propiedades termodinámicas específicas, por ejemplo, existen calorímetros de entalpías de reacción y entalpías de mezcla [2][3].

De forma general un calorímetro es considerado un recinto adiabático con dispositivos capaces de medir la energía entrante y el incremento de temperatura. Partiendo del primer principio de la termodinámica es posible deducir que la variación de la energía interna es igual al trabajo por el cambio de volumen, junto con el trabajo eléctrico y las pérdidas de energía, estas últimas, tan pequeñas como sea posible (ecuación 6.1).

$$U_2 - U_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV + W_{elect} + Q_{perd} \quad 6.1$$

En su forma más sencilla la determinación de la capacidad calorífica consiste el llenar es una vasija de paredes aisladas que contiene una muestra líquida y aplicar la energía necesaria para provocar un cambio en la temperatura, por ejemplo con la aplicación de un trabajo electrico. El experimento se repite sin muestra. Suponiendo que los estados inicial y final del recipiente en cada experimento son los mismos, que el volumen del líquido no cambia con el incremento de temperatura [3], que las pérdidas del sistemas son idénticas en cada caso, y no hay una reacción química , tenemos :

$$U(T_2, V) - U(T_1, V) = \frac{W_{elect}(\text{líquido} + \text{recipiente}) - W_{elect}(\text{recipiente})}{T_2 - T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad 6.2$$

donde

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \left( \frac{W_{elect}(\text{líquido} + \text{recipiente}) - W_{elect}(\text{recipiente})}{T_2 - T_1} \right) \quad 6.3$$

Existen diferentes tipos de calorímetros que pueden clasificarse de la siguiente manera:

Según la técnica de manipulación de las sustancias:

- Calorímetros estáticos o por cargas: cargados previamente, no se introduce ninguna masa de ningún compuesto durante el proceso de medida.
- Calorímetros de flujo: el compuesto o la mezcla se va inyectando o bombeando en todo momento desde el exterior a la celda de medida.

Según el flujo de calor al ambiente:

- Calorímetros adiabáticos, en los que no se establece un flujo de calor al exterior.
- Calorímetros isotermos, en los que se intercambia un flujo de calor con el exterior manteniéndose constante la temperatura de los mismos.
- Calorímetros isoperibólicos, este tipo de calorímetro tiene un comportamiento cuasi-adiabático y la temperatura del entorno permanece constante.
- Calorímetros de escaneo diferencial DSC, en los cuales se somete al compuesto a medir al mismo cambio de temperatura que a una muestra de referencia, obteniendo una señal diferencial en el calorímetro[4][5].

La técnica utilizada en nuestro caso y diseñada en el laboratorio TERMOCAL es un calorímetro de flujo a presión constante[6], y en él es posible controlar el flujo de calor del calorímetro al entorno. Este diseño tiene las siguientes ventajas: permite sustancias tanto en fase líquida como gaseosa; permite medidas en un amplio rango de presión y temperatura; presentan ausencia de la fase vapor en el caso de líquidos; son de fácil manejo y rápidos en la medida. Entre sus inconvenientes podemos mencionar: necesitan bombas de inyección muy precisas; debe ser considerado el rozamiento en el tubo ligado a la dinámica del fluido; requiere un riguroso control electrónico [7]. En este capítulo se describirá el principio de funcionamiento, proceso de calibrado y puesta a punto del

calorímetro utilizado para la medición de las capacidades caloríficas de las disoluciones de aminas.

## 6.2 Principio de Funcionamiento del Calorímetro Isobárico

El calorímetro de flujo empleado (Figura 6.1), para la medida de las capacidades caloríficas a presión constante, basa su funcionamiento en el aporte simultáneo a la celda calorimétrica de una potencia refrigeradora continua y una potencia calefactora controlada con el objetivo de mantener una diferencia constante entre las temperaturas entre las temperaturas de entrada y salida de un fluido que circula a un flujo másico constante [5][8].

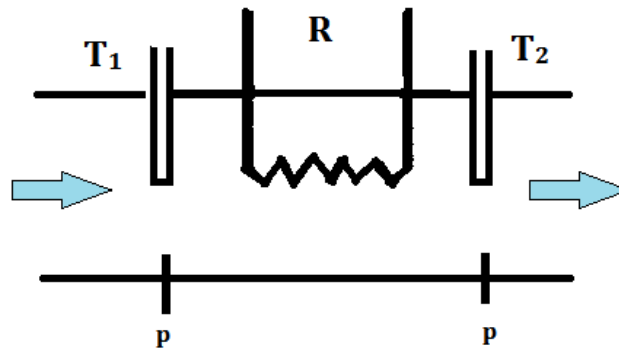


Figura 6.1. Diagrama simplificado de un calorímetro de flujo.

El primer principio de la termodinámica permite evaluar la diferencia de entalpías cuando se aplica una energía a través de una resistencia eléctrica. Midiendo la energía aportada y la diferencia de temperatura es posible evaluar la capacidad calorífica a presión constante, mediante las ecuaciones 6.4 y 6.5.

$$H_m(T_2, p) - H_m(T_1, p) = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}} \quad 6.4$$

$$C_{p,m} = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \left\{ \frac{\dot{Q}}{\dot{n}(T_2 - T_1)} \right\} \quad 6.5$$

### 6.3 Descripción del Equipo

La Figura 6.2 muestra una visión general de todos los componentes del equipo. Una bomba isocrática de desplazamiento positivo (Marca Agilent, serie 1100) impulsa el fluido a través de tubos de acero inoxidable, con un caudal constante y programable, hacia la celda de medida. Este tipo de bomba, utilizada en cromatografía líquida (HPLC), permite un suministro continuo del fluido sin pulsos, gracias a la relación doble en velocidades de funcionamiento de sus dos pistones de zafiro, utilizando además un pequeño depósito de amortiguación intermedio.

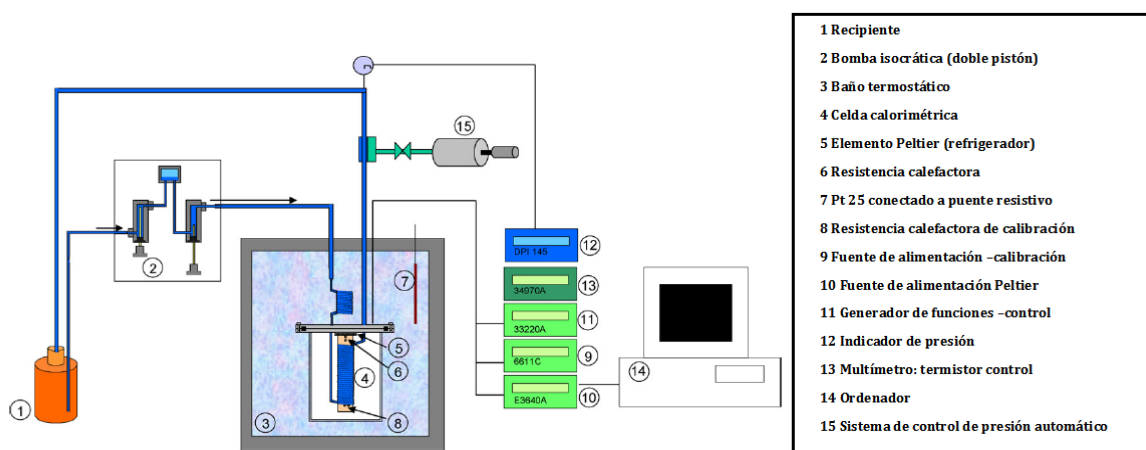


Figura 6.2. Visión esquemática del calorímetro [6]

En la bomba se ha instalado una termorresistencia con un termómetro Agilent 34980 A, con el objetivo de determinar la temperatura del líquido en la bomba y poder evaluar los flujos másicos y molares mediante lecturas volumétricas.

El fluido antes de entrar en la celda circula por una tubería enrollada en espiral e inmersa en el baño termostático. De esta forma la temperatura de entrada del fluido a la celda de medida se controla mediante el baño que termostatiza celda. Esta temperatura se determina con un puente de corriente alterna ASL F700.

La celda de medida consiste en un vaso de acero inoxidable en el que se aloja un tubo de cobre, a través de la cual se trasmite por conducción toda la energía térmica implicada en el proceso. La acción conjunta de una potencia refrigeradora constante aportada por el Peltier (alimentado con una fuente Agilent E3640A) y una potencia calefactora variable (Agilent 33220A) aportada por una resistencia eléctrica (ubicados en la zona de salida de la celda), compensan todas las contribuciones energéticas y establecen una diferencia de temperatura sobre el fluido de 0.5K a su paso por la celda de medida donde la temperatura de salida es inferior a la de entrada [3].

La presión de la celda está controlada por una válvula de contrapresión (Mity-Mite modelo 91) situada a la salida de ésta. La presión en la válvula se regula automáticamente mediante la acción de un volumen variable controlado por un pistón dirigido por un motor paso a paso provisto de reductora modelo ACP&D6530-24-4-0.4.

Localizado en parte superior de la celda de medida se encuentra el sistema de calefacción eléctrico conectado a un multímetro (Agilent 3458A) y un termistor de control (NTC). Este termistor envía información de la temperatura necesaria para que junto con un algoritmo de control PID sea posible controlar el calorímetro.

La temperatura del fluido a la salida es medida mediante este NTC, mientras que la temperatura de entrada, que es la temperatura del baño donde está sumergida la celda, se mide con un termómetro PTR 25 $\Omega$  calibrado con un puente de resistencia de corriente alterna ASL F700 como indicador[3][7].

La Figura 6.3 muestra la celda de medida fabricada en el laboratorio TERMOCAL. La bobina alrededor del bloque de cobre se compone de 2.4 m de tubería de acero inoxidable de 1.6 mm de diámetro exterior y 0.8 mm de diámetro interior equivalente. La unión de la bobina que forma el tubo de acero y el bloque de cobre se consigue con una soldadura de plata. De esta forma, se trasmite por conducción de toda la energía térmica implicada en el proceso. Un aislante térmico envuelve la celda de flujo para disminuir las pérdidas por convección.

El Peltier, ubicado en parte superior permite trabajar a altas temperaturas (498.15K) con una alta estabilidad y un límite de potencia de 20 W (293.15 K). La potencia de refrigeración se establece y mantiene constante en los experimentos a través de una fuente de alimentación de corriente continua.

En la parte superior del cilindro, existe también una resistencia de control ( $100\Omega$ ) (utilizado como control del calentador) que está conectada a un generador de funciones de onda (con 10 kHz y 3 V de parámetros), para cambiar la potencia de entrada en la celda. El efecto neto de ambos se toma en cuenta para el proceso de trabajo del calorímetro[3][9].

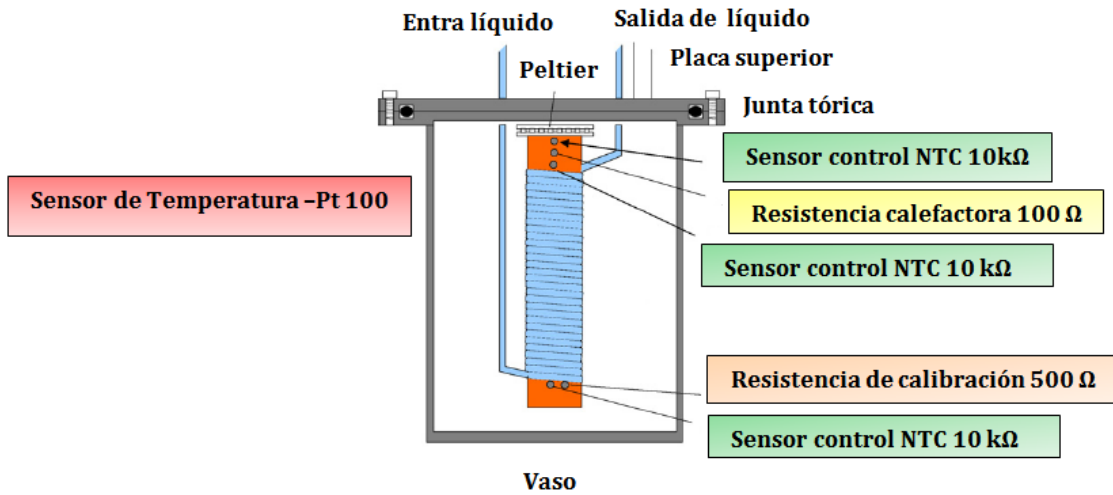


Figura 6.3. Vista detallada de la celda de flujo en el calorímetro [6]

Las principales características y especificación de los equipos que constituyen el calorímetro diseñado en el laboratorio TERMOCAL se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Características de los equipos que conforman el calorímetro

Potencia Refrigeradora: elemento Peltier Fuente CC. Agilent E3640	<ul style="list-style-type: none"> <li>• V=0.05% lectura+5mV</li> <li>• I=0.15 % lectura+5mA</li> </ul>
Resistencia control: generador de onda Agilent 33220 A	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Exactitud : 1mVpp</li> <li>• Asimetría :1%periodo +5ns</li> </ul>
Resistencia de Calibración: fuente de corriente continua , Agilent 6611 C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• V=0.03 % lectura +2mV</li> <li>• I=0.2% leído +0.5 mA</li> </ul>
Medida de temperatura de control : medida mediante multímetro , Agilent 3458 A	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Exactitud : <math>2 \times 10^{-6}</math> de la lectura</li> <li>• R=10k<math>\Omega</math> (0.02 W ó 0.06 mK )</li> </ul>
Sistema Termostático. ( Hart Scientific 7040)	<p><b>Baño termostático: Hart Scientific 7040</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Rango : (-20 – 100) °C</li> <li>• Estabilidad: <math>\pm 1</math>mK</li> <li>• Resolución :1mK</li> <li>• Fluido de trabajo: agua-glicol</li> </ul> <p><b>Medida de Temperatura del baño</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Puente de Resistencia F700</li> <li>• Dos resistencias de referencia PTR 25<math>\Omega</math></li> <li>• Resolución: 0.25mK;</li> <li>• Incertidumbre (<math>k=2</math>): <math>\pm 5</math>mK</li> </ul>
Sistema de presurización	<p><b>Manómetro DRUCK DPI 104</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Límite de presión: 20MPa</li> <li>• Incertidumbre (<math>k=2</math>) : <math>\pm 0.05</math> %</li> </ul> <p><b>Válvula de presión Mity-Mite modelo 91</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Acero inoxidable T-316SS</li> <li>• Límite de presión : 30MPa</li> </ul> <p><b>Pistón Volumen variable</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Modelo : HP87-6-5,35MPa, 60 cm<sup>3</sup></li> </ul> <p><b>Motor paso a paso</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Modelo : ACP &amp; D 6530-24-4-0.4; 1.95 N·M,4.8 A. Reducing PLE 632:ratio 32:1s</li> </ul>
Sistema de Flujo	<p><b>Bomba isocrática Agilent 1100</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Caudal : 0.001-10 ml/min</li> <li>• Resolución: 0.001 ml/min</li> <li>• Precisión de lectura: 0.15 %</li> <li>• Rango de presión: 0-40MPa</li> <li>• Asimetría de onda cuadrada del 1%+5ns</li> </ul> <p><b>Medida de temperatura de la bomba</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Multímetro Agilent 34980 A</li> <li>• Sonda Pt100 : Incertidumbre (<math>k=2</math>) <math>\pm 30</math>mK</li> </ul>



## 6.4 Procedimiento de Medida

Previamente a todos los experimentos para la medida de la capacidad calorífica, se realiza una calibración de la temperatura del termistor estabilizando el control de toda la celda con el futuro valor de la temperatura de salida del fluido establecido, es decir 0.50 K más baja que la temperatura de entrada. Esta calibración se realiza contra dos sondas PRT 25  $\Omega$  sumergidas en el baño, medidas el puente ASL F700 previamente mencionado.

Todas las muestras a diferentes concentraciones y temperaturas se desgasificaron previamente mediante un baño de ultrasonidos, marca Branson, modelo DHT-3210, con una frecuencia de 47 kHz, y una potencia de 335 W antes del proceso de llenado.

El procedimiento de medición se inicia con un experimento sin flujo (línea base) en el que se establece la potencia de refrigeración del Peltier que es suministrada y mantenida constante, junto con la potencia calefactora, para mantener el salto de temperatura de la celda que se registra ( $Q_{base}$ ) con el fin de evaluar las pérdidas de energía en el sistema. Una vez hecho esto, se hace la medición con flujo ( $Q_{medida}$ ), tras lo cual se realiza una segunda línea base [10]. En ambas mediciones, estos valores están relacionados con la potencia eléctrica mediante:

$$\dot{Q} = \frac{V^2}{R} \cdot (\%pulso) \quad 6.6$$

donde V es el voltaje, R es la resistencia y % pulso es el ancho de pulso proporcionado por un generador de onda. Los tres valores están relacionados con la fuente de alimentación del calentador de control y el ancho del pulso se varía para cambiar la entrada de potencia eléctrica.

La secuencia se repite en cinco flujos diferentes entre 1.5 y 2 ml/min. En un estudio previo realizado por Vega Maza [10] se ha determinado que este es el rango de flujo óptimo. El valor de la potencia neta ( $\dot{Q}_{net}$ ) está directamente relacionada con la capacidad calorífica isobárica, mediante:

$$C_p = \frac{\dot{Q}_{net}}{\dot{m} \cdot \Delta T} = \frac{\dot{Q}_{net}}{\dot{V} \cdot \rho \cdot \Delta T} \quad 6.7$$

donde el flujo másico ( $\dot{m}$ ) se calcula a partir del caudal volumétrico ( $\dot{V}$ ) establecido en la bomba y la densidad ( $\rho$ ) del fluido (a  $T$  y  $p$ , medidos experimentalmente), y  $\Delta T$  es la diferencia de temperatura establecida entre la entrada y la salida del fluido, 0.5 K en nuestros experimentos.

Todo el proceso se controla por un programa escrito en lenguaje Agilent VEE. El programa inicia almacenando el nombre del archivo de medida, los caudales sucesivos de la bomba y el valor de consigna de resistencia de control.

El programa lee la resistencia de control y la compara con la referencia, la señal de error pasa a un PID que da como salida un porcentaje de pulso de energía para la resistencia de control. Se lee el valor del % pulso del generador de onda a voltaje constante y se calcula la potencia disipada en la resistencia de calefacción. Este dato instantáneo se lleva a un registro de desplazamiento de 100 datos de capacidad y 10 de renovación y se calcula el valor promedio de los últimos 100 datos de potencia instantánea almacenados.

El valor promedio pasa a un segundo registro, de 10 datos de capacidad y 1 de renovación, que promedia los últimos 10 datos medios almacenados y calcula la desviación estándar. Si el valor de la desviación estándar es menor que  $0.2 \cdot 10^{-3}$  del valor de la potencia media, el dato se almacena junto con los datos de caudales, potencia media, máxima mínima y desviación estándar en un archivo Excel escogido y se modifica el caudal para medir el siguiente punto, en caso contrario el programa repite el bucle. La Figura 6.4 muestra el diagrama de flujo del programa[7].

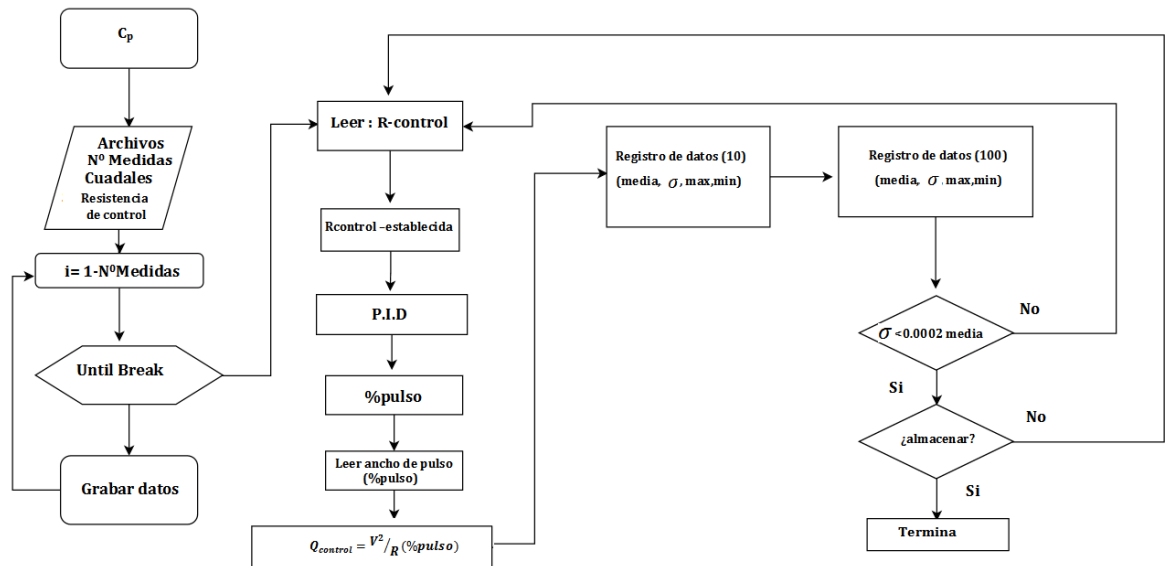


Figura 6.4. Diagrama de flujo del programa de control del calorímetro.

## 6.5 Calibrado

Se realiza una calibración eléctrica del calorímetro utilizando la resistencia ubicada en la parte inferior de la celda. Este proceso consiste en la simulación de diferentes energías en una resistencia de calibración por el efecto Joule en las mismas condiciones (potencia de refrigeración y de temperatura) que las medidas experimentales. La potencia neta, específicamente, los pulsos de energía proporcionados por el generador de onda deben ser calibrados con una fuente que disipe energía con una potencia conocida, manteniendo la temperatura del termistor de control a 500mK por debajo de la temperatura del baño termostático[10].

Una resistencia nominal de 500  $\Omega$  en la base de la celda de flujo disipará una potencia en escalones de potencia eléctrica conocida (5mW por escalón hasta 50mW en dos rampas completas de subida y bajada), alimentada por una fuente de alimentación con corriente continua de precisión Agilent 6611C.

A cada temperatura a la que se desea medir la capacidad calorífica isobárica, se hará un experimento de calibración sin flujo. La potencia disipada conocida en la base de la célula, deberá ajustarse a la siguiente función:

$$\dot{Q}_{calibrado} = a + b \cdot (\dot{Q}_{base} - \dot{Q}_{medida}) \quad 6.9$$

donde  $\dot{Q}_{base}$  es la potencia de calefacción, sin potencia de calibración (igual que se ha observado sin flujo de fluido) y  $\dot{Q}_{medida}$  es la potencia de calefacción puesta en juego cuando se disipa la potencia de calibración, "a" es un parámetro prácticamente igual a cero, y la pendiente de la línea de ajuste es directamente el valor "b". La tabla 6.2 muestra el comportamiento de estos parámetros a distintas temperaturas.

Tabla 6.2. Valor de los parámetros obtenidos del ajuste del calibrado en función de la temperatura.

$T/K$	$a/W$	$b$
313.15	$4.1 \cdot 10^{-6}$	2.2199
333.15	$3.5 \cdot 10^{-6}$	2.2362
353.15	$2.3 \cdot 10^{-6}$	2.2862

### 6.6 Incertidumbre en la Medida

El cálculo de la incertidumbre se ha realizado de acuerdo al documento GUM [11]. La ecuación base del cálculo es la 6.7, que establece la relación entre la capacidad calorífica, flujo volumétrico, la densidad y la variación de la temperatura. Aplicando el procedimiento para una incertidumbre expandida ( $k=2$ ) se obtiene:

$$U(C_p(T, p)) = 2 \cdot \left[ \left( \frac{\partial C_p(T, p)}{\partial \dot{Q}_{net}} \right)^2 u^2(\dot{Q}_{net}) + \left( \frac{\partial C_p(T, p)}{\partial \dot{m}} \right)^2 u^2(\dot{m}) + \left( \frac{\partial C_p(T, p)}{\partial \Delta T} \right)^2 u^2(\Delta T) \right]^{1/2} \quad 6.10$$

$$(C_p(T, p)) = 2 \cdot \left[ \left( \frac{1}{\dot{m} \cdot \Delta T} \right)^2 u^2(\dot{Q}_{net}) + \left( \frac{\dot{Q}_{net}}{\dot{m}^2 \cdot \Delta T} \right)^2 u^2(\dot{m}) + \left( \frac{\dot{Q}_{net}}{\dot{m} \cdot \Delta T^2} \right)^2 u^2(\Delta T) \right]^{1/2} \quad 6.11$$

En base a estos cálculos, en la tabla 6.3 se presentan las incertidumbres asociadas a la medida de la capacidad calorífica, a las temperaturas 313.15 K, 333.15 K, 353.15 K y en un intervalo de presiones de 0.1 a 25 MPa.

Tabla 6.3 Cálculo de la incertidumbre en la medida de la capacidad calorífica para las temperaturas 313.15K, 333.15 K y 353.15K y un rango de presiones de 0.1-25MPa

		Unidades	Estimación	Coefficiente de sensibilidad	Divisor	u(x)	u(x) <sup>2</sup>
u(C <sub>p</sub> )	Repetibilidad	kJ/(kg·K)	0.010	1	1	0.0102	1.1·10 <sup>-4</sup>
	Resolución	W	4·10 <sup>-6</sup>	73.50	2√3	8.5·10 <sup>-5</sup>	7.2·10 <sup>-9</sup>
u(Ḑ)	Repetibilidad	W	2.0·10 <sup>-7</sup>	73.50	1	1.5·10 <sup>-5</sup>	2.1·10 <sup>-10</sup>
	No linealidad	W	1.0·10 <sup>-5</sup>	73.50	1	7.35·10 <sup>-4</sup>	5.4·10 <sup>-7</sup>
u(V̇)	Exactitud	ml/s	2.5·10 <sup>-5</sup>	140.40	2	1.76·10 <sup>-3</sup>	3.1·10 <sup>-6</sup>
u(V̇)	resolución	ml/s	1.7·10 <sup>-5</sup>	140.40	2√3	6.8·10 <sup>-4</sup>	4.5·10 <sup>-7</sup>
	Resolución	K	1·10 <sup>-3</sup>	7.88	2√3	2.27·10 <sup>-3</sup>	5.2·10 <sup>-6</sup>
u(ΔT)	Estabilidad baño	K	1·10 <sup>-3</sup>	7.88	√3	4.55·10 <sup>-3</sup>	2.0·10 <sup>-5</sup>
	Estabilidad celda	K	1·10 <sup>-3</sup>	7.88	√3	4.55·10 <sup>-3</sup>	2.0·10 <sup>-5</sup>
u(C <sub>p</sub> )		kJ/(kg·K)					0.012
					U(C <sub>p</sub> ) (k=2)		0.025
					(C <sub>p</sub> = 3.787 kJ/kg·K)		1%

### 6.8 Validación de Equipo

Se ha verificado el método de calibración midiendo la capacidad calorífica del agua en todo el rango de temperaturas y presión de trabajo. Los datos experimentales son comparados con los proporcionadas por la IAPWS (The International Association for the Properties of Water and Steam) recogidos en el documento publicado por Wagner et al. [12]. Las capacidades caloríficas del agua se muestran en la tabla 6.4.

Tabla 6.4 Valores experimentales de la capacidad calorífica isobárica del agua a diferente presión y temperatura.

$C_p$ ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )			
T/K			
p/MPa	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	4.182	4.186	4.202
5	4.167	4.178	4.185
10	4.155	4.158	4.171
15	4.148	4.159	4.168
20	4.129	4.141	4.159
25	4.127	4.128	4.151

En la figura 6.5 se muestran las desviaciones relativas de estos datos experimentales con la referencia [12].

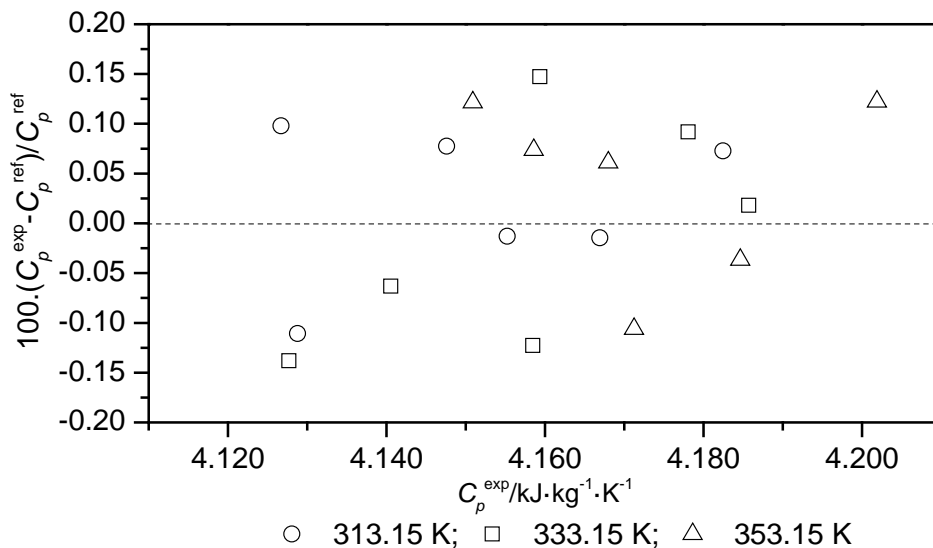


Figura 6.5. Desviaciones relativas de los datos experimentales de las capacidades caloríficas del agua con la referencia [12].

La incertidumbre en la capacidad calorífica recogida en el documento de la IAPWS [12], es de 0,2%. Los datos de la capacidad calorífica experimentales del agua presentan una desviación absoluta media del  $\pm 0.14$  % respecto la referencia [12]. Puede deducirse de esta comparación que las discrepancias existentes frente a los datos de la literatura son claramente inferiores a incertidumbres asociadas a la medida de la capacidad calorífica para las temperaturas y rango de presión de trabajo.

## 6.9 Referencias Bibliográficas

- [1] D.W. Osborne, H.E. Flotow, S.M. Fried, J.G. Malm, Heat capacity, entropy, enthalpy, and Gibbs energy of  $^{242}\text{PuF}_4$  from 10 to 350 °K, J. Chem. Phys. 63 (1975) 4613–4617.
- [2] D. Vega-Maza, J.J. Segovia, M.C. Martín, R.M. Villamañán, M.A. Villamañán, Thermodynamic properties of biofuels: Heat capacities of binary mixtures containing ethanol and hydrocarbons up to 20 MPa and the pure compounds using a new flow calorimeter, J. Chem. Thermodyn. 43 (2011) 1893–1896.
- [3] G. Ollares, combustibles ambientalmente Sostenibles: Caracterización termofísica de biogasolinas y biodiseles formulados a partir de biobutanol. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Valladolid, 2014., 2014.
- [4] A. Moreau, Caracterización Termodinámica de combustibles ambientales sostenibles: determinación experimental de equilibrio líquido-vapor y entalpías de exceso de mezclas de interés para formulación de biogasolinas. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, 2014.
- [5] J.-P.E. Grolier, Solution calorimetry at high temperatures and elevated pressures, Pure Appl. Chem. 62 (1990) 2115–2120. doi:10.1351/pac199062112115.
- [6] J.J. Segovia, D. Vega-Maza, C.R. Chamorro, M.C. Martín, High-pressure isobaric heat capacities using a new flow calorimeter, J. Supercrit. Fluids. 46 (2008) 258–264.
- [7] D. Vega-Maza, Caracterización termodinámica de combustibles líquidos de nueva generación con componentes renovables mediante un nuevo calorímetro isobárico de alta presión y medidas, densimetrías. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Valladolid 2008.
- [8] P.G. Laye, S.B. Warrington, Thermal Methods Group, G.R. Heal, D.M. Price, R. Wilson, P. Haines, Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, The Royal Society of Chemistry, 2002.

- [9] J. Segovia, D. Vega-maza, R. Chamorro, M.C. Mart, High-pressure isobaric heat capacities using a new flow calorimeter, *J. Supercrit. Fluids.* 46 (2008) 258–264. doi:10.1016/j.supflu.2008.01.011.
- [10] D. Vega-Maza, caracterización termodinámica de combustibles líquidos de nueva generación con componentes renovables mediante un nuevo calorímetro isobárico de alta presión y medidas densitométricas. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Valladolid, 2008.
- [11] JCGM, Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement (JCGM 100:2008), BIPM, 2008, 1995. [www.cem.es](http://www.cem.es).
- [12] W. Wagner, The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use, *J. Phys. Chem.* 31 (2002).





# *Capítulo* **7**

## *Resultados de Capacidades Caloríficas*



## 7.1 Introducción

En el presente trabajo se han medido las capacidades caloríficas con el calorímetro de flujo isobárico descrito en el capítulo anterior. Dicho calorímetro permite medir las capacidades caloríficas isobáricas con una incertidumbre expandida ( $k=2$ ) del 1% en un intervalo de temperatura de [313.15-353.15] K hasta presiones de 25MPa. En concreto se han determinado las capacidades caloríficas de seis disoluciones acuosas de aminas a tres temperaturas y seis presiones y presiones en un rango de (0.1 a 25) MPa. Los sistemas medidos son: disoluciones acuosas al 30% de Dietanolamina (DEA), Trietanolamina (TEA), Dimetilaminoetanol (MDAE) y 10% de Piperazina (PZ). La elección del sistema mencionado obedece a que diversos estudios indican que es uno de los porcentaje en masa de aminas mayoritariamente utilizados en los procesos de captura de CO<sub>2</sub> [1][2][3].

## 7.2 Ajuste de datos

La ecuación utilizada para obtener los valores de la capacidad calorífica de las disoluciones de aminas es:

$$C_{p=} = \frac{\dot{Q}_{net}}{\dot{m} \cdot \Delta T} = \frac{\dot{Q}_{net}}{\dot{V} \cdot \rho \cdot \Delta T} \quad 7.1$$

en donde,  $\dot{m}$  es el flujo másico,  $\dot{Q}_{net}$  se refiere a la acción conjunta de la resistencia calefactora de control y la refrigeradora del elemento Peltier, eliminadas las pérdidas y ponderada con una calibración eléctrica;  $\Delta T$  se establecen 500 mK entre la temperatura de entrada y salida del fluido de la celda de medida.

Conocido el flujo volumétrico de la bomba  $\dot{V}$ , el cálculo del flujo másico  $\dot{m}$  precisa conocer la densidad del fluido de medida a la presión de este y a la temperatura del fluido en la cabeza de la bomba. Esos datos son obtenidos mediante los procedimientos descritos en el Capítulo 2, para las disoluciones de aminas estudiadas. Mediante la ecuación de Tamman-Tait modificada es posible obtener la densidad a la temperatura en la cabeza de la bomba para las temperaturas y presiones de trabajo.

En todas las medidas de capacidad calorífica ha sido considerado el efecto de la fricción viscosa, debido a la viscosidad moderada de los líquidos utilizados, este efecto ha sido corregido según el modelo de Pouiseulle [4]:

$$\dot{Q}_{corrección} = \frac{\dot{m} \cdot \Delta p}{\rho} = \frac{\dot{m} \cdot 128 \cdot L \cdot \eta \cdot \dot{V}^2}{\pi \cdot D^4} \quad 7.2$$

siendo  $L$  y  $D$  la longitud y el diámetro hidráulico del tubo respectivamente,  $\eta$  la viscosidad del fluido, y  $\dot{V}$  el flujo volumétrico en las condiciones de operación del calorímetro. Los datos experimentales de viscosidad se han obtenido mediante el procedimiento descrito en el Capítulo 4, para las disoluciones estudiadas.

Los datos experimentales de la capacidad calorífica se han correlacionado siguiendo el utilizando la actuación empírica (7.3);

$$C_p = a_0 + a_1 p + a_2 \cdot T + a_3 \cdot p^2 + a_4 \cdot T^2 + a_5 \cdot p \cdot T \quad 7.3$$

donde  $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$  son los parámetros de ajuste obtenidos por mínimos cuadrados y la bondad del ajuste se determinó mediante la desviación estándar según la ecuación 3.6. Además, se ha evaluado la desviación estándar de los parámetros por el método de Monte Carlo descrito en el epígrafe 3.5.

### 7.3 Resultados experimentales de capacidad calorífica

A continuación se presentan tabulados y de forma gráfica, los resultados de los valores experimentales de la capacidad calorífica obtenidos para las disoluciones acuosas de aminas estudiadas junto con los datos del ajuste de dichos datos experimentales a la ecuación 7.3. Las características de los productos utilizados se recopilan en la tabla 3.1 de esta memoria.

Tabla 7.1 Datos experimentales de la capacidad calorífica isobárica,  $C_p$  ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), para MDEA(1)+H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.2998$ .

$T/\text{K}$	$C_p$ ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )					
	$p/\text{MPa}$					
	0.1	5	10	15	20	25
313.15	3.890	3.857	3.836	3.814	3.782	3.775
333.15	3.965	3.946	3.930	3.920	3.908	3.900
353.15	4.057	4.040	4.028	4.010	4.000	3.977

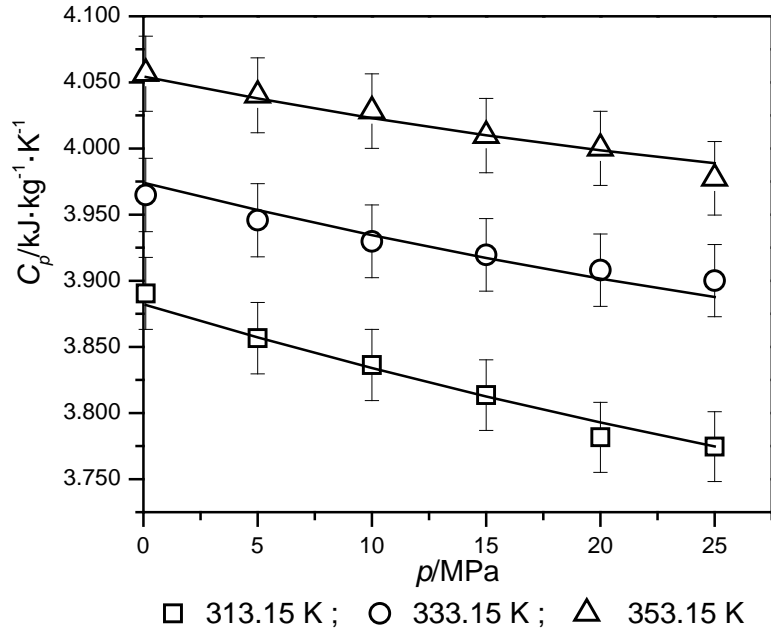


Figura 7.1 Valores experimentales de la capacidad calorífica para la mezcla MDEA( $w=30\%$ ) diferentes temperaturas en función de la presión. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la 7.3.

Tabla 7.2 Datos experimentales de la capacidad calorífica isobárica,  $C_p$  ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), para DEA(1)+H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.3002$ .

$T/\text{K}$	$C_p$ ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )					
	$p/\text{MPa}$					
	0.1	5	10	15	20	25
313.15	3.844	3.837	3.829	3.822	3.813	3.799
333.15	3.910	3.906	3.894	3.882	3.875	3.862
353.15	3.941	3.931	3.924	3.916	3.904	3.900

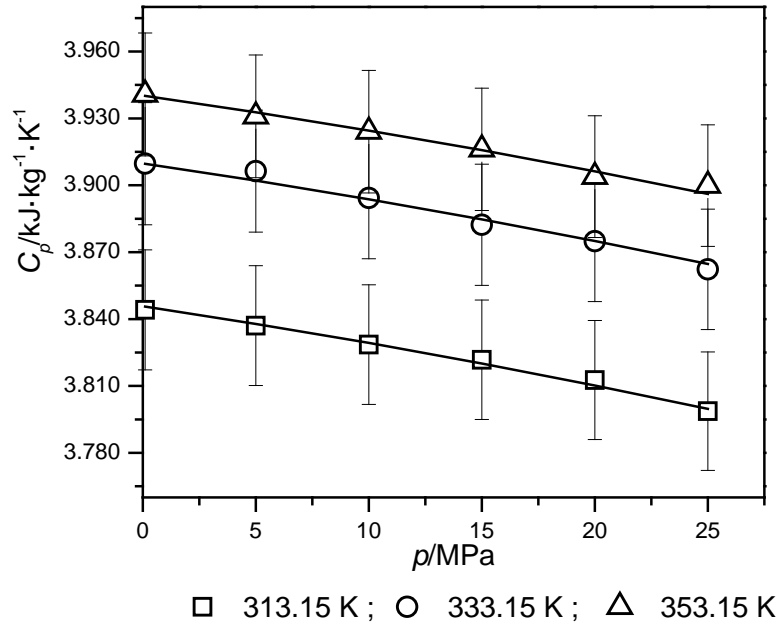


Figura 7.2 Valores experimentales de la capacidad calorífica para la mezcla DEA( $w=30\%$ ) diferentes temperaturas en función de la presión. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la 7.3.

Tabla 7.3 Datos experimentales de la capacidad calorífica isobárica,  $C_p$  ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), para MEA(1)+H<sub>2</sub>O(2),  $w_1=0.2997$ .

$T/\text{K}$	$C_p$ ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )					
	$p/\text{MPa}$					
	0.1	5	10	15	20	25
313.15	3.871	3.862	3.848	3.835	3.827	3.809
333.15	3.957	3.931	3.912	3.890	3.874	3.857
353.15	4.040	4.028	4.014	4.009	3.992	3.985

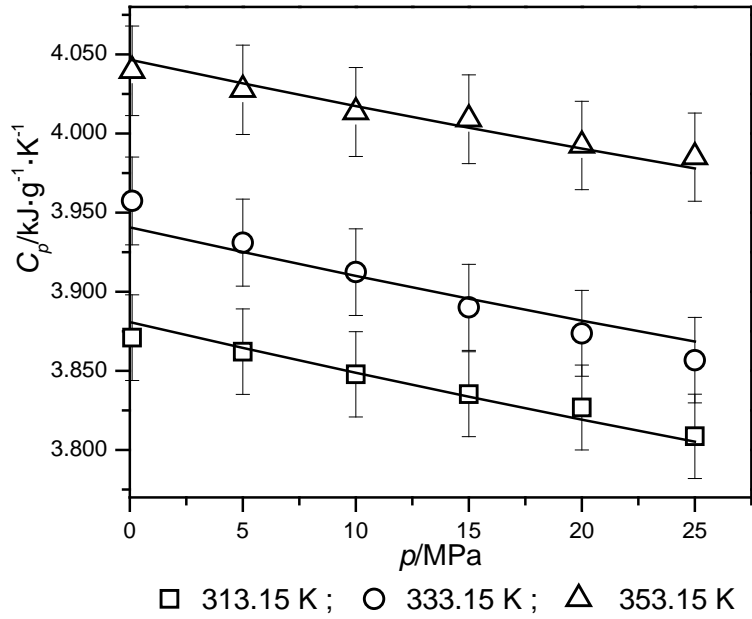


Figura 7.3 Valores experimentales de la capacidad calorífica para la mezcla MEA( $w=30\%$ ) diferentes temperaturas en función de la presión. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la 7.3.

Tabla 7.4 Datos experimentales de la capacidad calorífica isobárica,  $C_p$  ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), para TEA(1)+ $\text{H}_2\text{O}$ (2),  $w_1=0.2991$ .

$T/\text{K}$	$C_p$ ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )					
	$p/\text{MPa}$					
	0.1	5	10	15	20	25
313.15	3.803	3.787	3.775	3.757	3.749	3.732
333.15	3.871	3.861	3.854	3.847	3.834	3.831
353.15	3.934	3.928	3.925	3.922	3.917	3.914

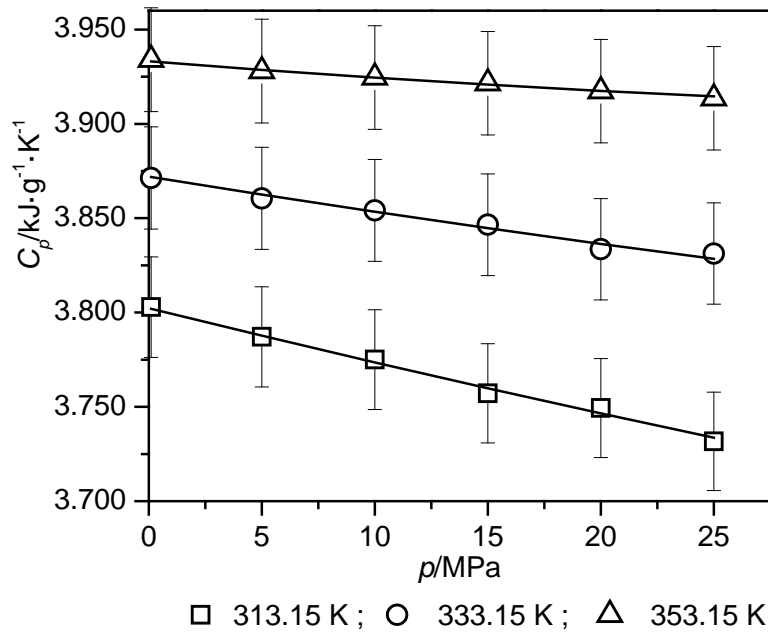


Figura 7.4 Valores experimentales de la capacidad calorífica para la mezcla TEA( $w=30\%$ ) diferentes temperaturas en función de la presión. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la 7.3.

Tabla 7.5 Datos experimentales de la capacidad calorífica isobárica,  $C_p$  ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), para MDAE(1)+ $\text{H}_2\text{O}$ (2),  $w_1=0.3005$ .

$T/\text{K}$	$C_p$ ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )					
	$p/\text{MPa}$					
	0.1	5	10	15	20	25
313.15	4.072	4.059	4.043	4.028	4.012	3.997
333.15	4.123	4.116	4.090	4.072	4.054	4.039
353.15	4.272	4.257	4.242	4.232	4.220	4.205



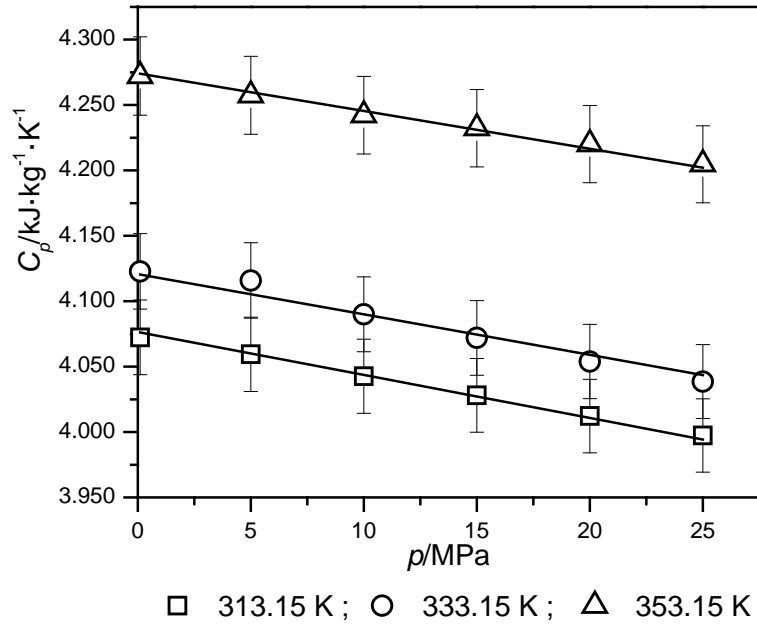


Figura 7.5 Valores experimentales de la capacidad calorífica para la mezcla MDAE(w=30%) diferentes temperaturas en función de la presión. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la 7.3.

Tabla 7.6 Datos experimentales de la capacidad calorífica isobárica,  $C_p$  ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), para  $\text{PZ}(1)+\text{H}_2\text{O}(2)$ ,  $w_1=0.1001$ .

	$C_p$ ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )					
	$p/\text{MPa}$					
$T/\text{K}$	0.1	5	10	15	20	25
313.15	4.066	4.055	4.037	4.019	3.992	3.977
333.15	4.167	4.130	4.103	4.080	4.061	4.021
353.15	4.205	4.164	4.126	4.104	4.082	4.061

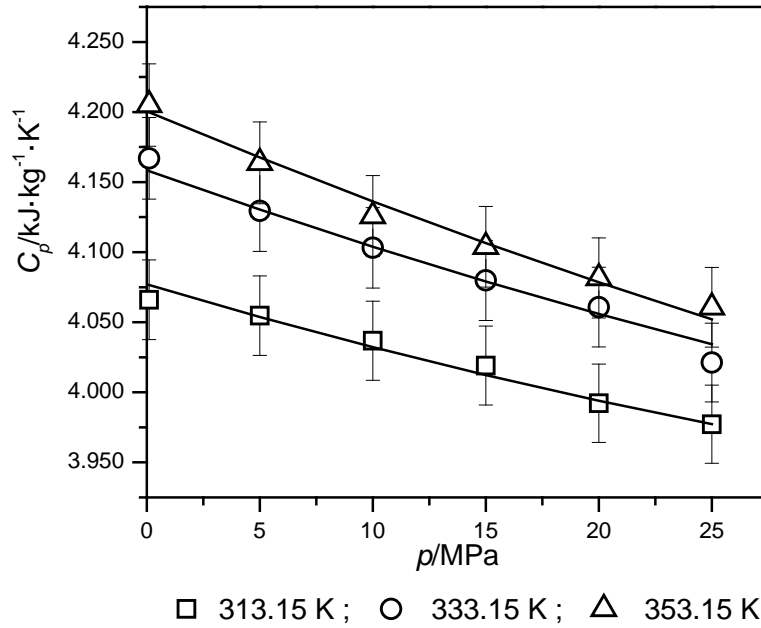


Figura 7.6 Valores experimentales de la capacidad calorífica para la mezcla PZ(w=10%) diferentes temperaturas en función de la presión. Las líneas continuas muestran los valores calculados con los coeficientes de la 7.3.

En la Tabla 7.7 se presentan los coeficientes y el ajuste estadístico de los datos experimentales a la ecuación 7.3.

Tabla 7.7 Coeficientes y estadística de la ecuación 7.3 para la capacidad calorífica de cada una de las disoluciones estudiadas.

	MDEA		DEA		MEA	
	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est
a <sub>0</sub>	89.91·10 <sup>-2</sup>	8.4·10 <sup>-5</sup>	-1.53	0.09	8.95	0.10
a <sub>1</sub>	-18.2732·10 <sup>-3</sup>	3.2·10 <sup>-7</sup>	-0.00213	0.0004	-0.0055	0.0005
a <sub>2</sub>	14.153·10 <sup>-3</sup>	1.0·10 <sup>-6</sup>	0.0303	0.0006	-0.0342	0.0007
a <sub>3</sub>	35.464·10 <sup>-6</sup>	1.2·10 <sup>-9</sup>	-1.3·10 <sup>-5</sup>	3.0·10 <sup>-6</sup>	1.2·10 <sup>-5</sup>	3.2·10 <sup>-6</sup>
a <sub>4</sub>	-14.787 ·10 <sup>-6</sup>	2.6·10 <sup>-9</sup>	-4.2·10 <sup>-5</sup>	5.0·10 <sup>-6</sup>	5.8·10 <sup>-5</sup>	1.0·10 <sup>-6</sup>
a <sub>5</sub>	41.870 ·10 <sup>-6</sup>	1.0·10 <sup>-5</sup>	1.2·10 <sup>-5</sup>	1.0·10 <sup>-6</sup>	6.8·10 <sup>-6</sup>	1.3·10 <sup>-6</sup>
σ/kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	0.0067		0.0021		0.0072	
	TEA		MDAE		PZ	
	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est	Parámetro	Desv. Est
a <sub>0</sub>	1.57	0.09	17.62	0.07	-2.33	0.06
a <sub>1</sub>	-0.0186	0.0004	-0.0065	0.0004	0.0105	0.0004
a <sub>2</sub>	1.05·10 <sup>-2</sup>	5.8·10 <sup>-4</sup>	-0.0859	0.0006	0.0359	0.0003
a <sub>3</sub>	8·10 <sup>-6</sup>	2.6·10 <sup>-6</sup>	-6.9·10 <sup>-7</sup>	2.7·10 <sup>-6</sup>	3.3·10 <sup>-5</sup>	2.7·10 <sup>-6</sup>
a <sub>4</sub>	-1.09·10 <sup>-5</sup>	8.7·10 <sup>-7</sup>	13.64·10 <sup>-5</sup>	8.8·10 <sup>-7</sup>	-49.2·10 <sup>-6</sup>	8.8·10 <sup>-7</sup>
a <sub>5</sub>	5.0·10 <sup>-5</sup>	1.2·10 <sup>-6</sup>	1.0·10 <sup>-5</sup>	1.2·10 <sup>-6</sup>	-4.8 ·10 <sup>-5</sup>	1.23·10 <sup>-6</sup>
σ/kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	0.0017		0.0042		0.0064	

#### 7.4 Discusión de los resultados

Se ha determinado la capacidad calorífica isobárica con un calorímetro de flujo isobárico a altas presiones en un rango de presiones de (0.1-25)MPa y a tres temperaturas (313.15, 333.15, 353.15)K para seis disoluciones acuosas de aminas.

Para todas las disoluciones estudiadas existe una tendencia creciente con la temperatura. Es posible observar que la capacidad calorífica se incrementa en promedio un 2% entre cada isoterma y un 4% al pasar de los 313.15 K a 353.5 K, siendo este comportamiento similar para todas las disoluciones estudiadas.

Sin embargo, las capacidades caloríficas obtenidas muestran una tendencia decreciente con la presión a medida que la misma aumenta. La capacidad calorífica decrece, en promedio, para todas las disoluciones estudiadas un 2% en el rango de presión (0.1-25) MPa.

Los valores de la capacidad calorífica isobárica para las disoluciones estudiadas pueden ordenarse de la siguiente manera:

$$C_p(\text{TEA}) < C_p(\text{DEA}) < C_p(\text{MEA}) < C_p(\text{MDEA}) < C_p(\text{PZ}) < C_p(\text{MDAE})$$

La desviación media absoluta entre la capacidad calorífica experimental y la ecuación 7.3 fue del 0.43 % para la disolución de MEA, un 0.32% para MDEA, 0.12% para la DEA, un 0.076% para la mezcla de TEA y un 0.25 % y 0.33% para las disoluciones de MDAE y PZ, respectivamente. Adicionalmente, la desviación estándar máxima obtenida en el ajuste fue de 0.0072 kJ/kg·K<sup>-1</sup> correspondiente a la misma disolución de MEA. La Figura 7.7 muestra que la máxima desviación obtenida entre los datos experimentales y ecuación empírica utilizada no supera la incertidumbre relativa del calorímetro de flujo que es del 1%.

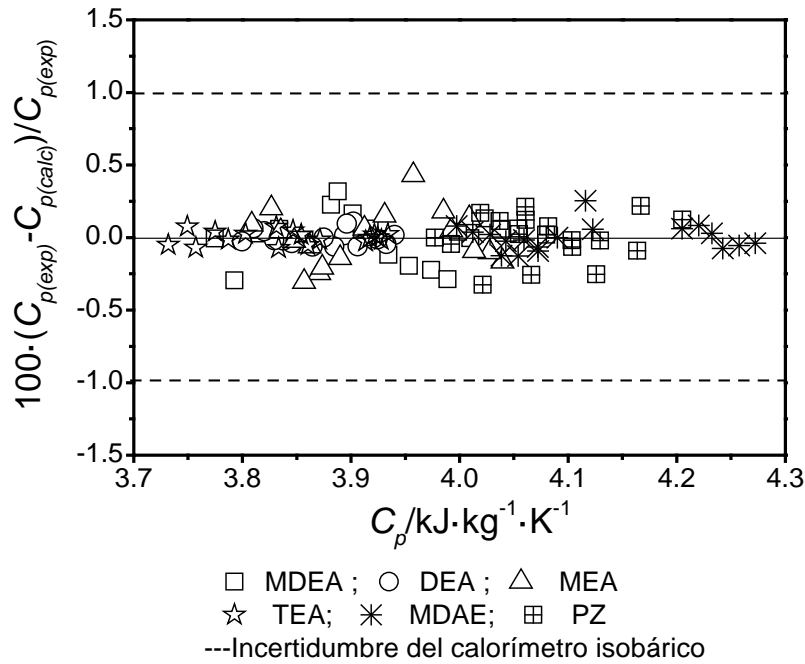


Figura 7.7. Desviación relativa porcentual de la capacidad calorífica experimental respecto a la ecuación 7.3.

Los resultados de la capacidad calorífica obtenidos para las disoluciones acuosas de aminas: MDEA, MEA DEA, TEA, MDAE y PZ se han comparado con los encontrados en la literatura (Tabla 7.8). Es importante señalar, que al igual que la densidad y la viscosidad, los datos experimentales de la capacidad para las mezclas estudiadas son escasos y sólo se han encontrado para la amina MEA y a presión atmosférica.

Tabla 7.8. Literatura utilizada para comparar los datos experimentales de capacidades caloríficas.

Literatura	Sistema	Condiciones
Abdulkadir et al.[5]	MEA+H <sub>2</sub> O	w=0.3 T=(313.15, 333.15, 353.15 )K
Quang et al. [6]	MEA+H <sub>2</sub> O	w=0.3 T= (313.15 333.15,353. 15,373.15)K

La Figura 7.8 muestra las desviaciones porcentuales entre los datos experimentales y los recogidos en la literatura.

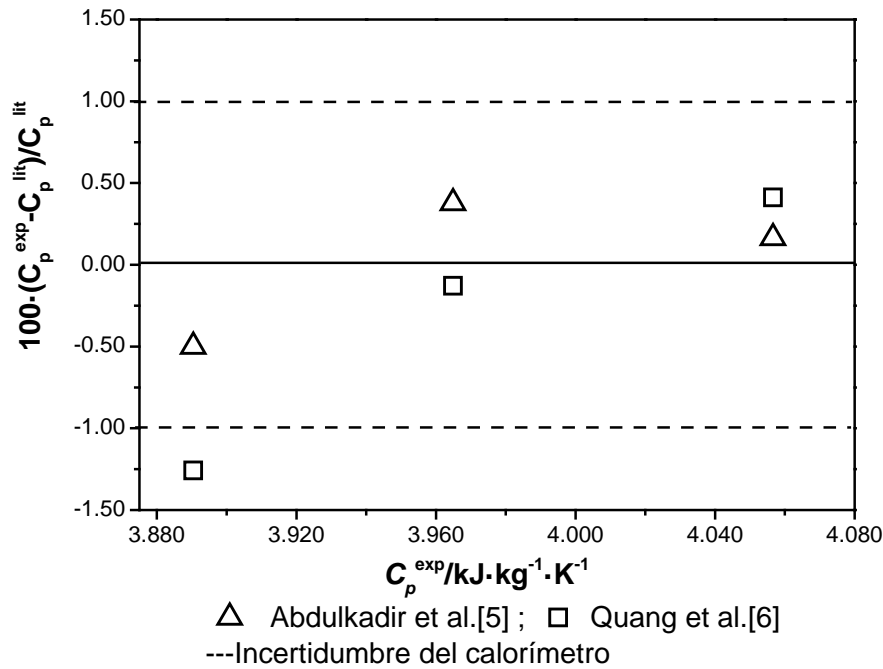


Figura 7.8 Desviación relativa porcentual de la capacidad calorífica experimental respecto a : Abdulkadir et al.[5] y Quang et al.[6].

Podemos observar en la Figura 7.8, la compatibilidad de los resultados con respecto a los datos de los aportados por la literatura. Las desviaciones medias obtenidas (AAD%) fueron de 0.35% con [5] y un 0.60% con [6], quedando la mayor parte contenida dentro de la incertidumbre del equipo.

## 7.5 Referencias Bibliográficas

- [1] B. Metz, D. Ogunlade, Carbon Dioxide Capture and Storage-IPCC Special Report, Published for the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005.
- [2] J. Zhang, P.S. Fennella, J.P.M. Trusler, Solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous amine solutions : a study to select solvents for carbon capture from natural-gas power plant, in: Proc. 4th Int. Gas Process. Symp., 2015: pp. 7-8.
- [3] T.G. Amundsen, L.E. Oi, D.A. Eimer, Density and Viscosity of Monoethanolamine plus Water plus Carbon Dioxide from (25 to 80) degrees C, J. Chem. Eng. Data. 54 (2009) 3096-3100.

- [4] D. Vega-Maza, Caracterización termodinámica de combustibles líquidos de nueva generación con componentes renovables mediante un nuevo calorímetro isobárico de alta presión y medidas, densitometrías. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Valladolid 2008., Universidad de Valladolid, 2008.
- [5] A. Abdulkadir, A. V. Rayer, D.V. Quang, N. El-Hadri, A. Dindi, P.H.M. Feron, M.R.M. Abu-Zahra, Heat of absorption and specific heat of carbon dioxide in aqueous solutions of monoethanolamine, 3-piperidinemethanol and their blends, Energy Procedia. 63 (2014) 2070–2081.
- [6] D.V. Quang, Upscaling and its application in numerical simulation of long-term CO<sub>2</sub> storage, Greenh. Gases Sci. Technol. 2 (2012) 408–418.



# *Capítulo* **8**

*Conclusiones*





Esta tesis se ha realizado en el laboratorio TERMOCAL (Laboratorio de Metrología y Calibración de la Universidad de Valladolid) y financiada por la Junta de Castilla y León bajo el proyecto : ***Biogás renovable y procesos de captura del CO<sub>2</sub> de combustión asociados como base a la sostenibilidad energética ambiental: Investigación Termodinámica Experimental***. La presente tesis aporta datos termodinámicos y termofísicos de disoluciones de aminas involucradas en el proceso de captura de CO<sub>2</sub>. Permitiendo alcanzar una serie de hitos que se resumen en las siguientes conclusiones:

1. Se ha utilizado un densímetro de tubo vibrante automático Anton Paar DMA HPM, para la determinación de la densidad a alta presión en el rango de temperaturas de 293.15 a 393.15K y hasta presiones de 140 MPa. Se ha evaluado la incertidumbre del equipo empleando agua como fluido patrón de calibrado, en el intervalo antes mencionado, siendo la incertidumbre expandida relativa de la densidad de  $\pm 0.05\%$  con factor de cobertura  $k = 2$  para temperaturas de 283.15 a 363.15 K y de  $\pm 0.1\%$  para temperaturas de 373.15 a 393.15 K y de presiones de 0.1 a 140 MPa.

2. Se han determinado experimentalmente las densidades de seis sistemas binarios amina + agua al (10,20,30,40)% en peso, de las siguientes aminas: Metildietanolamina (MDEA), Dietanolamina (DEA), Etanolamina (MEA), Trietanolamina (TEA), Dimetilaminoetanol (MDAE), un 10% en peso de Piperazina (PZ). También, se proporciona la densidad de tres mezclas acuosas compuestas por PZ(10%)/(20%)MDAE, MDEA(10%)/(30%)DEA y MDEA(30%)/(20%)DEA. El estudio se realizó en el intervalo de temperatura de 293.15 a 393.15 K y presiones 0.1 a 140 MPa con una incertidumbre estimada de 0.5 kg/m<sup>3</sup>. Los resultados experimentales se han correlacionado exitosamente con la ecuación Tamman-Tait modificada. La máxima desviación estándar y desviación porcentual obtenida para los ajustes de la ecuación de Tammann-Tait modificada fue de 0.38 kg/m<sup>3</sup> y de 0.88 % respectivamente.

3. Se han calculado la expansión térmica isobárica, la compresibilidad isotérmica y las presiones internas de los seis sistemas binarios y tres ternarios anteriores. Los datos de dichas propiedades se obtienen a partir de la derivación de la ecuación Tamman-Tait modificada y valores experimentales de la densidad obtenidos empleando un densímetro de tubo vibrante. La incertidumbre fue estimada aplicando el método Monte Carlo, obteniendo para la expansión térmica isobárica, la compresibilidad isotérmica y la presión interna, una incertidumbre del 1%, 3% y 6% respectivamente.

4. Se ha empleado un viscosímetro de caída de cuerpo para la medición de la viscosidad dinámica de disoluciones acuosas de aminas. Se ha evaluado la incertidumbre del equipo utilizando agua y el n-dodecano como fluidos de referencia, para un intervalo de temperaturas de 293.15 a 393.15 K y presiones de 0.1 a 100MPa, obteniendo un rango de incertidumbre expandida relativa para un punto de alta y baja viscosidad de  $\pm 3.5\%$  y  $\pm 2.5\%$  respectivamente.

5. Se ha obtenido experimentalmente la viscosidad a alta presión de cuatro sistemas binarios al (10,20,30,40)% de: DEA, TEA, MDAE y 10% de Piperazina (PZ) y un sistema ternario compuesto por PZ(10%)/MDAE(20%), con el viscosímetro de caída de cuerpo con un rango de incertidumbre relativa de  $\pm 2.5\%$  y  $\pm 3.2\%$  las medidas se han realizado para un rango de presión de 0.1 a 100MPa y de temperatura de 293.15 a 393.15K. Seguidamente se determinaron las viscosidades a presión atmosférica empleando un viscosímetro Stabinger SVM con una incertidumbre del 1%. Los datos experimentales se han correlacionado utilizando el modelo VFT (Vogel-Fulcher-Tamman) modificado. La máxima desviación estándar obtenida para el modelo VFT es de 0.069 mPa·s correspondiente a la disolución acuosa de DEA(10%).

6. Se han determinado las capacidades caloríficas isobáricas de cinco sistemas binarios al 30% de amina, compuestos por: MDEA, DEA, MEA, TEA, MDAE, un 10% de Piperazina (PZ) empleando un calorímetro de flujo isobárica diseñado en el laboratorio TERMOCAL. El rango de trabajo en temperatura es de 313.15 a 353.15 K, y presiones de 0.1 a 25MPa. La incertidumbre estimada en la media de la capacidad calorífica para un factor de cobertura de  $k=2$  es del  $\pm 1\%$ . Los datos se han correlacionado mediante una ecuación empírica siendo la máxima desviación porcentual del 0.43%.

# *Apéndice*

## Apéndice

### Publicaciones relacionadas con la tesis

1. Density and viscosity measurements of aqueous amines at high pressures: DEA-water, DMAE-water and TEA-water mixtures. Eduardo I. Concepción, Ángel Gómez-Hernández, M. Carmen Martín, José J. Segovia. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 112, pp. 227–239. 2017. DOI: 10.1016/j.jct.2017.05.001
2. Viscosity and density measurements of aqueous amines at high pressures: MDEA-water and MEA-water mixtures for CO<sub>2</sub> capture. Manuel Sobrino, Eduardo I. Concepción, Ángel Gómez-Hernández, M. Carmen Martín, José J. Segovia. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Vol. 98, pp. 231–241. 2016. DOI: 10.1016/j.jct.2016.03.021



Contents lists available at ScienceDirect

J. Chem. Thermodynamics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jct](http://www.elsevier.com/locate/jct)

## Density and viscosity measurements of aqueous amines at high pressures: DEA-water, DMAE-water and TEA-water mixtures

Eduardo I. Concepción<sup>a,b</sup>, Ángel Gómez-Hernández<sup>a</sup>, M. Carmen Martín<sup>a</sup>, José J. Segovia<sup>a,\*</sup><sup>a</sup>TERMOCAL Research Group, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid, Paseo del Cauce 59, 47011 Valladolid, Spain<sup>b</sup>Universidad Tecnológica de Panamá, Panamá, Panama

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 7 December 2016

Received in revised form 5 April 2017

Accepted 3 May 2017

Available online 5 May 2017

## Keywords:

Viscosity

Density

High pressure

DEA (diethanolamine)

TEA (triethanolamine)

DMAE (2-dimethylaminoethanol)

## ABSTRACT

In this paper, density and viscosity measurements at pressures up to 140 MPa are presented in a temperature range from (293.15 to 393.15) K for diethanolamine (DEA) + water, triethanolamine (TEA) + water and 2-dimethylaminoethanol (DMAE) + water in amine weight concentrations from 10% to 40%. Densities were measured using a vibrating tube densimeter (Anton Paar DMA HPM) with an expanded uncertainty ( $k = 2$ ) less than  $\pm 0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Viscosity measurements were obtained using a falling body viscometer which was calibrated with water and dodecane. The viscosity expanded uncertainty ( $k = 2$ ) ranges from  $\pm 2.5\%$  for the highest viscosity to  $\pm 3.2\%$  for the lowest.

© 2017 Elsevier Ltd.

## 1. Introduction

Global climate change, energy efficiency and switching from fossil fuels to biofuels are the most important issues related to environment, energy and economy. Global climate is changing due to greenhouse gas emissions. These GHG emissions include carbon dioxide, methane,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  etc. Carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) is one of the most important greenhouse gases (GHG) which is responsible for about 70% of the enhanced greenhouse effect and global warming [1]. Many solutions are focused on removing carbon dioxide from exhaust gases. Post-combustion  $\text{CO}_2$  capture technology is the most mature solution which is based on absorption through chemical absorbents. Absorption with amine-based solvents has been extensively studied and regarded as the most effective technology for  $\text{CO}_2$  capture [2].

From the industrial point of view, alkanolamines such as diethanolamine (DEA), triethanolamine (TEA), and 2-(dimethylamino)ethanol (DMAE) have been widely used to remove acid gases in industrial processes [3]. The process to capture carbon dioxide using a chemical absorbent consists of an absorber and a stripper, and solubility of carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions, density and viscosity are key data for the design of  $\text{CO}_2$  removal process.

The objective of this work is to measure density and viscosity, at temperatures from (293.15 to 393.15) K and pressures from (0.1 to 100) MPa, of aqueous solutions of DEA, TEA and DMAE at mass fractions from 0.1 to 0.4. Both properties are correlated as a function of temperature and pressure using empirical equations.

## 2. Experimental

## 2.1. Materials

The sources and chemical purities of the compounds used in this work are detailed in Table 1. Purities were specified by the supplier and no further purification was carried out. Liquid mixtures were prepared by weighting with a standard uncertainty ( $k = 1$ ) in mass fractions less than  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  (taking into account the negligible water content of the amines).

## 2.2. Apparatus and procedure

Densities were obtained using a vibrating tube densimeter (Anton Paar DMAHPM) calibrated with toluene and vacuum which was previously described in [4]. This model is able to measure density in a range from (0 to 3000)  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  with a resolution of  $10^{-2} - \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . The uncertainty calculations were performed following the guide to the expression of uncertainty in measurement JCGM100: 2008 [5] and the procedure was explained in [4], obtaining an expanded uncertainty ( $k = 2$ ) less than  $\pm 0.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

\* Corresponding author.

E-mail address: [jose.segovia@eii.uva.es](mailto:jose.segovia@eii.uva.es) (J.J. Segovia).



Contents lists available at ScienceDirect

J. Chem. Thermodynamics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jct](http://www.elsevier.com/locate/jct)

## Viscosity and density measurements of aqueous amines at high pressures: MDEA-water and MEA-water mixtures for CO<sub>2</sub> capture



Manuel Sobrino<sup>a</sup>, Eduardo I. Concepción<sup>a,b</sup>, Ángel Gómez-Hernández<sup>a</sup>, M. Carmen Martín<sup>a</sup>, José J. Segovia<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>TERMOCAL Research Group, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid, Paseo del Cauce 59, 47011 Valladolid, Spain  
<sup>b</sup>Universidad Tecnológica de Panamá, Panama

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 November 2015  
 Received in revised form 26 February 2016  
 Accepted 12 March 2016  
 Available online 15 March 2016

#### Keywords:

Viscosity  
 Density  
 Falling body viscometer  
 High pressure  
 MDEA  
 MEA

### ABSTRACT

Viscosity and density are thermophysical properties crucial to characterizing any kind of fluid such as aqueous amines. These blends are becoming more and more relevant for their CO<sub>2</sub> capture potential, such that having accurate viscosity and density measurements would prove useful. Densities and viscosities of these mixtures at atmospheric pressure may be found in the literature although it is more difficult to find values at high pressures, these potentially proving interesting when seeking to provide a full description of these fluids.

Viscosity and density measurements at high pressures (up to 120 MPa) and at temperatures between 293.15 K and 353.15 K of MDEA + water and MEA + water mixtures (both from 10% to 40% amine mass fraction) are presented in this work. Density measurements were performed with an Anton Paar DMA HPM densimeter with an expanded uncertainty ( $k = 2$ ) less than  $\pm 0.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . A falling body technique was used to measure viscosities at high pressures due to its sturdiness in terms of corrosion. Details of this latter equipment are presented, including calibration using *n*-dodecane and uncertainty calculations, which give a relative expanded uncertainty ( $k = 2$ ) of less than  $\pm 2.4\%$  for the highest viscosity and  $\pm 2.9\%$  for the lowest.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Society is becoming increasingly aware of environmental issues, with the focus on problems such as the greenhouse effect. In this sense, reducing CO<sub>2</sub> emissions is an important goal. Although there are many substances whose Global Warming Potential (GWP) is higher than the GWP of CO<sub>2</sub>, our current way of life, which is mainly based on fossil fuels, forces us to pay particular attention to CO<sub>2</sub> emissions.

There are two main actions which might help to improve this situation. Firstly, an increased use of renewable sources will reduce CO<sub>2</sub> emissions directly, and secondly, CO<sub>2</sub> may be removed from gas streams by using substances such as aqueous amines. In this regard, many initiatives have been promoted by governments over the last few years in an effort to cut CO<sub>2</sub> emissions.

Specifically, alkanolamine solutions are widely used in industry to remove components such as H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> from natural or refinery gases, with the tertiary amine *n*-methyldiethanolamine

(MDEA) an industrially important one for this purpose [1,2]. Primary amine monoethanolamine (MEA) is one of the most effective amines for CO<sub>2</sub> absorption, reaching efficiency rates above 90% [3] and being cataloged as one of the most promising amines for these purposes by Aaron et al. [4].

Thermophysical properties such as viscosity and density of aqueous solutions are required for two main reasons. Firstly, they are crucial for designing treatment equipment [5], and secondly, knowledge of these properties, even at high pressures, will enable a full characterization of these fluids.

In this work, viscosity and density measurements of MDEA + H<sub>2</sub>O and MEA + H<sub>2</sub>O mixtures (10%, 20%, 30% and 40% amine mass fraction) at pressures from 0.1 MPa to 120 MPa and temperatures of 293.15 K, 313.15 K, 333.15 K and 353.15 K are presented. Density measurements were carried out with an Anton Paar DMA HPM densimeter, already introduced [6], and density measurements were extended up to  $p = 140 \text{ MPa}$  and  $T = 393.15 \text{ K}$ . Viscosity measurements were performed with a falling body viscometer recently developed at the TERMOCAL laboratory [7]. Both techniques are able to resist any corrosion effects which might be caused by amines.

\* Corresponding author.

E-mail address: [jose.segovia@eii.uva.es](mailto:jose.segovia@eii.uva.es) (J.J. Segovia).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2016.03.021>

0021-9614/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.