

**DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y VALIDACIÓN
DE UNA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL
PARA BAJAS Y ALTAS PRESIONES**

PEDRO URTEAGA ELKOROIRIBE

Director de Tesis:

M. MOUNIR BOU-ALI SAIDI



Tesis dirigida a la obtención del título de
Doctor por MONDRAGON UNIBERTSITATEA

Departamento de Mecánica y Producción Industrial
Mondragon Unibertsitatea

Septiembre 2010

Agradecimientos

Al marcar el final para un trabajo que tanto esfuerzo supone, como el desarrollo de una tesis doctoral, es inevitable concentrar gran parte de los esfuerzos en remarcar el aporte que has hecho. Sin embargo, este aporte hubiese sido imposible sin la participación de personas e instituciones que han facilitado las cosas para que este trabajo llegue a un feliz término. Por ello, es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para expresarles mis agradecimientos.

Espero no olvidarme de nadie que desde diferentes ámbitos han aportado su granito para el buen desarrollo de esta tesis, por ello, desde aquí a cada uno de ellos le quiero expresar mi gratitud por el apoyo prestado de forma totalmente desinteresada. En especial quiero agradecer a:

En primer lugar un sincero agradecimiento a mi Director Prof. M.M. Bou-Ali Saidi, no sólo por haber confiado en mí y haberme dado la oportunidad de acercarme a este mundo desconocido para mí hasta hace poco más de cuatro años, sino también por su dedicación, su paciencia, por sus sugerencias e ideas de las que tanto provecho he sacado, por su respaldo y amistad, en definitiva por haberme acompañado y animado durante todo este tiempo. Sin duda, ha sido la espina dorsal para mantener viva la tesis y llegar hasta aquí. Me siento afortunado de haberle tenido a él como director de tesis, y espero seguir trabajando junto a él.

También quiero aprovechar este espacio para expresar mi más sincero agradecimiento a los Catedráticos de Física de la UPV, Joseba Madariaga y Carlos Santamaría, por sus enseñanzas, y por transmitirme esa pasión que sienten en general por las cosas bien hechas y la ciencia, y en particular por la termodifusión, por su importante aporte y participación activa en el desarrollo de esta tesis. Gracias por todo el apoyo que desde el primer momento me

habéis brindado, no solo profesional sino también en lo personal, sin ello difícilmente habría podido llegar a la meta. He aprendido mucho de vosotros y espero seguir haciéndolo en el futuro.

Tampoco puedo dejar de mencionar al Prof. J.K. Platten, catedrático del departamento de ciencias de la universidad de Mons, por su inestimable colaboración con el área de termodifusión de Mondragon Unibertsitatea, mediante la cesión de equipamiento para el laboratorio y sus lecciones magistrales. Gracias por todo lo aportado.

Quisiera hacer extensiva mi gratitud a mis compañeros y amigos del Departamento de Mecánica y Producción Industrial y, especialmente a todos mis compañeros del equipo de la Línea de Investigación de Mecánica de Fluidos de Mondragon Unibertsitatea: Joshe, Ángel, Haritz, Peru, Karmele y Mustafa, muy en especial a los que lleváis muchos años trabajando conmigo, gracias por vuestra amistad y colaboración. Espero seguir disfrutando de vuestro compañerismo y amistad.

También quiero agradecer a Rafael, Arkaitz, Gotzon e Iñaki su labor en el montaje y ajuste de la Instalación termogravitacional. Hemos pasado largashoras juntos ajustandi la instalación, pero siempre con el buen humor y paciencia que os caracteriza.

Igualmente quiero extender mi gratitud al resto de compañeros que están realizando su tesis doctoral y su proyecto fin de carrera en la línea de investigación de Mecánica de Fluidos, en especial: Pablo, David, Mikel y Alain por haberme aguantado durante este tiempo, por sus sugerencias y por su colaboración en la realización de ensayos experimentales.

Y, por supuesto, el agradecimiento más profundo y sentido va para toda mi familia. Sin su apoyo y colaboración habría sido imposible llevar a cabo esta tesis. A mis padres, Félix y M^a Pilar, q.e.p.d, que aunque hoy ya no están

aquí presentes, les siento muy cerca y estoy seguro que lo están celebrando y disfrutando conmigo, porque durante toda la vida han sido un ejemplo de lucha y honestidad. Una dedicación especial a mi esposa M^a Carmen por su paciencia y generosidad para saber llevarme en los momentos difíciles siempre con una sonrisa, por haberme apoyado y animado a seguir adelante durante todo este tiempo, por comprenderme cuando no le he podido dedicar el tiempo que se merece. Esta tesis está dedicada especialmente a vosotros tres, M^a Carmen, Aita y Ama gracias por todo lo que me habéis ofrecido.

Finalmente, debo agradecer al Grupo MONDRAGON por haber financiado parte de mi dedicación a realizar esta tesis. También agradezco a la EPS de MU por haberme dado la oportunidad de dedicar parte de mi jornada laboral al desarrollo de esta tesis y por haber cofinanciado la construcción de la Instalación Termogravitacional fruto del trabajo de esta tesis.

Acknowledgements

When it is time to mark the end of a task that has involved a great effort, as in the case of a PhD thesis, it is inevitable to focus most efforts on highlighting the contribution you have made. Nevertheless, this contribution would have been impossible without the participation of people and institutions that have made things easier in order to come to a happy ending. It is therefore a real pleasure for me to use this space to show my thanks to all of them.

I hope to forget no one of those who from different areas have contributed to the development of this thesis, therefore, to each of them I would like to express my gratitude for their support from a totally selfless position. I particularly want to thank:

First of all, my sincere thanks to my Director Prof. M.M Bou-Ali Saidi, not just for trusting me and giving me the opportunity to approach to this world, which was unknown to me until four years ago, but also for his dedication, his patience, his suggestions and ideas that I have so much benefited from, for his support and friendship, and finally for having accompanied me and encouraged during this time. I'm sure that he has been the backbone keeping this thesis alive and reaching this point. I feel fortunate to have had him as supervisor, and I look forward to continuing working with him in future.

I would also like to show my most sincere gratitude to the Professors of Physics at EHU-UPV, Joseba Madariaga and Carlos Santamaria, for their teachings, and for having transmitted me the passion they feel, in general, for the things well done and science, and particularly for the thermodiffusion, for their important contribution and active involvement in the development of this thesis. Thanks for all the support you have given me from the very beginning not only from a professional point of view but also personally. Without which

it have been extremely difficult to reach my goal. I learned a lot from you, and hope to continue to do so in the future.

I can not let without mentioning Prof. J.K. Platten of Science Department of the University of Mons, for his invaluable collaboration with the area of thermodiffusion of Mondragon Unibertsitatea, by means of laboratory equipment lending and his master lectures. Thanks for all your contribution.

I would like to extend my gratitude to my colleagues and friends of Mechanical and Manufacturing Department of Mondragon Unibertsitatea, especially to all my colleagues of the research team of Fluid Mechanics: Joshe, Angel, Haritz, Peru, Karmele and Mustafa, for their friendship and collaboration. I have being working with them for many years, and I hope to continue to enjoy their fellowship and friendship.

I would also like to thank to Rafa, Arkaitz, Gotzon and Iñaki for their help in assembling and setting the thermogravitational installation. We have spent long time together setting the installation, but always with your good mood. I appreciate it a lot.

I would also like to extend my gratitude to other colleagues who are carrying out their PhD thesis and their final year projects in the research area of Fluid Mechanics, for being there during all this time and, for all their suggestions and help in laboratory work: Pablo, David, Mikel, Alain.

And, of course, my deepest and heartfelt thanks go to all my family. Without their support and collaboration it would have been impossible to carry out this thesis. To my parents, Felix and Maria Pilar, "R.I.P.", as although today they are no longer here, I feel them very close and I am sure they are celebrating and enjoying this with me as much as myself, because throughout my life they have been an example of struggle and honesty. A special mention to my wife, M^a Carmen, for her patience and generosity in bearing with me in

difficult moments, always with a smile; for having supported me and encouraged me to continue throughout all this time; for her understanding, when I have not been able to devote her the time she deserves. This thesis is dedicated especially to you three, M^a Carmen, Aita and Ama for everything you have offered me.

Finally, I should thank to MONDRAGON GROUP, for funding the part of my working time I devote to this thesis. Also I ought to thank to EPS of MU for giving me the opportunity to dedicate part of my time developing this thesis and for having partially funded the construction of the Thermogravitational Installation, the outcome of this thesis.

Esker onak

Doktorego-tesi baten gisako lan bati amaiera jartzerakoan, beronek eskatzen duen dedikazio eta lanagatik, ez da erraza gertatzen indarrak beronekin egindako ekarpenetan besterik ez jartzea. Hala ere, ekarpen hau ezinezkoa izango zen hainbat pertsona eta instituziok beste interesik gabe lan hau helmugara irits dadin eskaini duten parte-hartzerik gabe. Hau dela eta, atsegin handiz atal hau guzti horiei nire eskerrik beroenak luzatzeko erabili nahi nuke.

Tesia garatzeko alor oso desberdinetatik beraien aletxoak jarri duten guztiek gogoratu nahi nituzke, horregatik, hemendik beraietako bakoitzari, ongina hutsez eman didaten laguntzagatik nire esker ona eskaini nahi diet. Bereziki, honakoak aipatu nahi ditut:

Lehendabizi, nire eskerrik beroena eta zintzoena nire Zuzendari izan den M.M. Bou-Ali Saidi Unibertsitate-Irakasleari. Ez bakarrik, nigan izan duen konfiantzagatik eta duela lau bat urte-arte niretzat ezezaguna zen gai honetara hurbiltzeko eskainitako aukeragatik, baita ere, berak izan duen dedikazio eta pazientziagatik eta eman dizkidan iradokizun eta ideiegatik, etekin handia atera baitiet; emandako laguntza eta adiskidetasunagatik, azken finean, denbora guzti honetan alboan izan dudalako eta bultzatu nauelako. Dударik gabe, tesia bizirik mantentzeko eta honaino iristeko enborra, bera izan da. Zorioneko izan nahiz Bera tesi-zuzendari izatean eta berarekin lanean jarraitzeko itzaropena dut.

Baita ere, atal hau erabili nahi nuke nire eskerrik beroena emateko EHU-UPVko Fisikako katedradun Joseba Madariaga eta Carlos Santamariari. Beraien irakaspenengatik, orokorrean, ongi eginiko gauzengatik eta zientziagatik, eta zehazki Termodifusiogatik sentitzen duten grina emateagatik; beraien ekarpen garrantzitsuengatik eta tesian izan duten parte hartze

biziarengatik. Mila esker hasiera-hasieratik eskaini didazuen babesagatik, ez bakarrik alor profesionalean, baita pertsonalean ere, hau gabe nekez iritsiko nintzen honaino. Zuengatik asko ikasi dut eta ikasten jarraitzeko itxaropena dut.

Ezin dut aipatu gabe utzi, Mons Unibertsitateko, zientzia fakultateko katedraduna, J.K. Platten, Mondragon Unibertsitateko Termodifusio-laborategiari utzitako ekipamenduagatik eta berak erakutsi digun guztiagatik. Eskerrik asko.

Nire eskerrak luzatu nahi nituzke Mekanika eta Ekoizpen Industrialeko departamentuko nire lankide eta lagunei, bereziki fluidoan Mekanika ikerketa lerroko taldekoei, Joshe, Angel, Haritz, Peru, Karmele eta Mustafa, beraien adiskidetasun eta parte-hartzeagatik. Hauekin urteak daramatzat lanean eta aurrerantzean ere beraien adiskidetasuna izatea nahi nuke.

Baita ere, eskertu nahi ditut Rafael, Arkaitz, Gotzon eta Iñaki Termograbitazio-zutabea muntatzeko eta doitzeko eskainitako laguntzagatik. Ordu luzeak eman ditugu instalazioa doitzeko lanetan vaina beti ere zuen umore on eta pazientziarekin.

Halaber, nire eskerrak luzatu nahi dizkiet Fluidoan-Mekanikako ikerketa lerroan beraien doktorego-tesia egiten edota Ikasketa Bukaerako proiektua egiten diharduten gainontzeko ikaskideei, Pablo, David, Mikel eta Alain denbora guzti honetan elkarrekin izandako solasaldiengatik eta laborategiko lanetan beraien iradokizun eta parte-hartzeagatik.

Eta noski, nire eskerrik sakonena eta bihotzekoena nire familia osoarentzat da. Beraien babes eta parte-hartzerik gabe ezinezkoa izango zen tesi hau egitea. Nire gurasoentzako, Felix eta M^a Pilar, Goian Bego, gaur hemen gorputzez ez dauden arren, oso hurbil sentitzen baititut eta ziur naiz gaur nirekin ospatzen eta gozatzen daudela, bizitza osoan zintzotasunaren eta

lanerako grinaren eredu izan baititut. Aipamen berezi bat nire emazte M^a Carmenentzat, une zailtan irribarretsu ni hartzeko izan duen pazientzia eta eskuzabaltasunagatik, urte hauetan aurrera jarraitzeko bultzatzearen eta laguntzearen, merezi duen denbora eskaini ez diodanean ulertu nauelako. Doktorego-tesi hau bereziki zuek hirurontzat da, M^a Carmen, Aita eta Ama.

Azkenik, MONDRAGON taldea eskertu behar dut, nire tesirako dedikazioaren zati bat finantzatzearen. Baita ere, MUko GEPari, eskerririk asko, nire laneko denboratik zati bat tesira dedikatzeko aukera eman didalako eta Tesi honetan egindako Termograbitazio-Zutabearen zati bat finantzatzearen.

Resumen

En esta tesis doctoral se ha desarrollado el estudio del efecto termogravitacional para altas presiones en medio libre con el que se podrá profundizar más en el comportamiento termohidrodinámico y en la determinación experimental de propiedades de transporte, en especial el coeficiente de difusión térmica en mezclas líquidas y licuadas. Los resultados experimentales obtenidos bajo presión mediante la nueva instalación termogravitacional son de gran interés para el desarrollo y el ajuste de los modelos numéricos y teóricos aplicados en la predicción y optimización de la exploración y explotación de pozos petrolíferos, siendo ésta la única instalación a escala internacional, hoy en día, que puede analizar experimentalmente el efecto termogravitacional en función de la presión.

El eje central del trabajo de tesis ha sido el diseño, construcción y validación de una nueva columna termogravitacional preparada para trabajar a altas presiones, hasta 500 bar. Junto a esto, también se han diseñado los dispositivos adecuados para operar a altas presiones, cumpliendo la normativa de seguridad, y el procedimiento para la carga y la obtención y evaluación de las muestras. Para el diseño de la columna se ha puesto especial atención en las funciones y características críticas conocidas a través de la experiencia previa en el uso de esta técnica a presión atmosférica y del estudio del estado del arte. La columna termogravitacional desarrollada es de configuración cilíndrica y sus dimensiones son: altura 500 mm.; 1 mm de ancho de gap; 5 tomas para muestras, repartidas uniformemente a lo largo de la columna y 0,99 de radio de curvatura.

Una vez la columna termogravitacional fue validada a presión atmosférica utilizando las mezclas líquidas estudiadas en el Benchmark de FONTAINEBLEAU y comprobando que opera dentro de los límites de

validez de la teoría de FJO, la instalación ha sido utilizada para determinar el coeficiente de difusión térmica de las mezclas binarias de n-alkanos a presión atmosférica y a diferentes concentraciones. De este estudio se puede concluir que el coeficiente de termodifusión en mezclas de n-alkanos depende linealmente con la fracción másica. Este resultado permite determinar cuantitativamente valores de D_T a partir del conocimiento de la viscosidad y el coeficiente de expansión térmica de la mezcla analizada.

Para la determinación experimental del coeficiente de termodifusión en las mezclas IBB-nC12, THN-IBB y THN-nC12 a 25 °C de temperatura media y a presiones de trabajo en el rango de 20 a 200 bar, se miden experimentalmente los valores de las propiedades termofísicas a altas presiones y el gradiente de densidades a lo largo de la columna en el estado estacionario. De los resultados obtenidos se concluye que el coeficiente D_T disminuye con la presión y se ajusta a una recta para las tres mezclas estudiadas. Esta dependencia del coeficiente de termodifusión con la presión es debida fundamentalmente a la variación de la viscosidad con la presión. Del mismo modo que para el caso de las mezclas binarias de n-alkanos a presión atmosférica, se encontró para las mezclas del Benchmark (THN-IBB y nC12-IBB) que el coeficiente de difusión térmica es proporcional al cociente entre el coeficiente de expansión térmica y la viscosidad dinámica $D_T \sim \alpha/\mu$.

Abstract

In this thesis the study of thermogravitational effect at high-pressure and free media has been developed, with which the thermo-hydrodynamic behavior and the experimental determination of transport properties can be deepened, especially the thermal diffusion coefficient of liquid and liquefied mixtures. The experimental results under high pressure obtained by means of the new thermogravitational installation are of great interest for the developing and adjusting of numerical and theoretical models applied for predicting and optimizing the exploration and exploitation of oil wells. This installation is up to today, the only facility at international scale that can analyze experimentally the thermogravitational effect in terms of pressure.

This thesis focuses on the design, construction and validation of a new thermogravitational column able to work at high pressure, up to 500 bar. Together with this, the necessary devices and the procedures to operate at high pressure, for filling the column with the fluid and extracting the samples for evaluation, complying with safety regulations have been designed. To design the column has been paid particular attention to its critical features and functions that were known from previous experience in using this technique at atmospheric pressure and the revision of the state of art. The developed thermogravitational column's configuration is cylindrical, and its dimensions are: height 500 mm, 1 mm gap width, 5 ports for sample extraction evenly distributed along the column, and radius curvature of 0.99.

Once the thermogravitational column was validated at atmospheric pressure with the liquid mixtures that were studied in the Benchmark of FONTAINEUBLEAU and after checking that it operates within the validity limits of the FJO theory, the installation has been used to determine the thermal diffusion coefficient of binary mixtures of n-alkanes at atmospheric pressure

and various different concentrations. From this work we can conclude that the thermodiffusion coefficient of mixtures of n-alkanes has a linear dependence with its mass fraction. This result allows a quantitative determination of D_T values, from the knowledge of viscosity and thermal expansion coefficient of analyzed mixture.

For the experimental determination of the thermodiffusion coefficient of IBB-nC12, IBB-nC12, and THN-IBB mixtures at average temperature of 25 °C and pressures between 20-200 bar, first, the values of thermophysical properties of the mixture and the density gradient along the column at stationary state were experimentally measured. The results obtained showed that D_T coefficient decreases with pressure and fits well to a line, at least, for the three studied mixtures. This dependence of thermodiffusion coefficient with pressure is mainly due to the viscosity variation with pressure. As it was found for binary mixtures of n-alkanes at atmospheric pressure for the mixtures studied in the Benchmark (THN-IBB and IBB-nC12) the thermal diffusion coefficient is proportional to the ratio of thermal expansion coefficient and dynamic viscosity $D_T \sim \alpha/\mu$.

Laburpena

Doktorego-tesi honetan ingurune aske eta presio altuetarako termograbitazio-efektua garatu da, honek portaera termohidrodinamikoan eta garraio-propietateak determinatzeko prozedura esperimentalean gehiago sakontzeko aukera ekainiko du, bereziki, difusio-termiko koefizientea nahaste likidoetan zein likidotuetan. Termograbitazio-instalazio berriarekin lortutako emaitza esperimentalak interes handia du petrolio-putzuen arakatze eta ustiatze optimizaziorako erabilitako zenbakizko kodeen garapenerako eta doikuntzarako. Hau da, orain arte, mundu mailan esperimentalki termograbitazio-efektua presiopean azter dezakeen instalazio bakarra.

Tesi honetako lanaren ardatz nagusia 500 barretaraino lan egiteko prestatutako termograbitazio-zutabe berri bat diseinatzea, eraikitzea eta baliozkotzea izan da. Honekin batera, presio altuetara lan egiteko gailuak eta fluidoak kargatzeko eta aztertzeko laginak lortzeko prozedurak ere diseinatu dira. Zutabea diseinatzerakoan arreta berezia jarri da beronek behar dituen funtzio eta ezaugarri kritikoetan, guzti hau aurretik zutabearekin presio atmosferikoan lan egitetik dugun esperientziatik eta gaur egungo egoeraren errebisiotik lortu dugu. Garatutako termograbitazio-zutabea zilindrikoa da, ondoko dimentsioduna, altuera 500 mm; tartearen zabalera 1 mm-koa; fluido laginak lortzeko zutabearen altueran zehar 5 harbide berdinbanatu ditu eta bere kurbadura-erradioa 0,99koa.

Behin termograbitazio-zutabea presio atmosferikoan FONTAINEUBLEU benchmarkean erabilitako nahasteekin baliozkotuta eta FJO teoriaren baliotasun esparru barruan ondo lan egiten duela egiaztatuta, instalazio berria presio atmosferikoan n-alkanoen nahaste bitarren termodifusio koefizientea determinatzeko erabili da. Azterketa honetatik ondoriozta dezakegu n-alkano nahasteen termodifusio-koefizientearen eta masa-

frakzioaren artean dependentzia lineala dagoela. Emaitza honekin D_T balioak determinatu ditzakegu, soilik aztertu nahi dugun nahastearen biskositate eta hedapen-koefiziente termikoa ezagututa.

IBB-nC12, THN-IBB eta THN-nC12 nahaste likidoen termodifusio-koefizienteak esperimentalki determinatzeko, 25 °C-tako batzbesteko tenperaturara eta 20-200 barretako presio tartean, baldintza hauetan nahasteen propietate termofisikoak eta zutabearen altueran zehar sortutako dentsitate gradienteak esperimentalki neurtzen dira. Lortutako emaitzetatik ondorioztatzen da D_T koefizientea presioarekin txikitzen dela eta berau, aztertutako hiru nahasteentzat, zuzen batera ondo doitzen dela. Presio atmosferikorako n-alkanoen nahaste bitarrentzat aurkitu moduan, Benchmarkeko THN-IBB eta nC12-IBB nahasteentzat termodifusio-koefizientea proportzionala dela, nahastearen biskositate-dinamiko eta hedadura-koefiziente termikoaren zatidurari $D_T \sim \alpha/\mu$.

Índice

AGRADECIMIENTOS	C
AKNOWLEDGMENT	F
ESKER ONAK	I
RESÚMEN	I
ABSTRACT	III
LABURPENA	V
ÍNDICE	VII
INDICE DE TABLAS	XI
INDICE DE FIGURAS	XIII
1 INTRODUCCIÓN.	1
1.1 DIFUSIÓN MOLECULAR	3
1.2 TERMODIFUSIÓN	5
2 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	11
2.1 MOTIVACIÓN	11
2.2 OBJETIVOS	12
3 ESTADO DEL ARTE.	15
3.1 INTRODUCCIÓN	15
3.2 MÉTODOS NO-CONVECTIVOS	15
3.2.1 <i>Célula elemental de termodifusión</i>	15
3.2.2 <i>Técnica de lente térmica (thermal lens technique)</i>	20
3.2.3 <i>Método de reticulado holográfico (Holographic grating technique)</i>	23
3.3 MÉTODOS CONVECTIVOS	27
3.3.1 <i>Configuración Rayleigh-Bernard</i>	27
3.3.2 <i>Método termogravitacional</i>	30
4 TEORÍA TERMOHIDRODINÁMICA DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL.	39
4.1 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	40
5 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UNA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES (TG HP).	49
5.1 INTRODUCCIÓN	49
5.2 PROCESO DE DISEÑO DE LA NUEVA INSTALACIÓN TERMOGRAVITACIONAL	49
5.2.1 <i>Identificar las funciones requeridas para la instalación</i>	49
5.2.2 <i>Jerarquización de funciones</i>	51
5.2.3 <i>Análisis Modal de Fallos y sus Efectos (AMFE)</i>	51
5.2.4 <i>Selección de material</i>	58

5.3	DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN TERMOGRAVITACIONAL	61
5.3.1	<i>Columna termogravitacional</i>	61
5.3.2	<i>Deformación del gap en función de la presión de trabajo</i>	66
5.3.3	<i>Cálculo del diámetro de los tirantes</i>	67
5.3.4	<i>Sistema de medición de temperatura</i>	67
5.3.5	<i>Lectura de la presión de trabajo.</i>	68
5.3.6	<i>Sistema de sellamiento del gap</i>	69
5.3.7	<i>Válvula de extracción de muestras</i>	70
5.3.8	<i>Sistema de carga</i>	71
5.3.9	<i>Sistema de generación de alta presión</i>	74
5.3.10	<i>Sistema de extracción de muestras</i>	76
5.3.11	<i>Módulo de mando</i>	79
6	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	83
6.1	INTRODUCCIÓN.....	83
6.2	DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.	85
6.3	DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD	87
6.4	DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE EXPANSIÓN MÁSCICA.	89
6.5	DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA.....	90
6.6	PREPARACIÓN DE MUESTRAS.	91
6.7	PROCESO DE CALENTAMIENTO-ENFRIAMIENTO DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL. .	91
7	VALIDACIÓN DE LA TG HP.....	95
7.1	INTRODUCCIÓN.....	95
7.2	TOLUENO-NHEXANO	96
7.3	AGUA-ÉTANOL.	100
7.4	ISOBUTILBENCENO-1,2,3,4-TETRAHIDRONAFTALENO	103
7.5	1,2,3,4 -TETRAHIDRONAFTALENO-NDODECANO	104
7.6	ISOBUTILBENCENO-NDODECANO.....	106
7.7	DEPENDENCIA DE LA SEPARACIÓN ESTACIONARIA CON EL GRADIENTE DE TEMPERATURA.	107
8	DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSION TÉRMICA EN MEZCLAS BINARIAS DE N-ALKANOS.	111
8.1	INTRODUCCIÓN.....	111
8.2	MEZCLAS ESTUDIADAS.	114
8.3	CORRELACIÓN DE D_T CON OTRAS PROPIEDADES FÍSICAS.....	114
8.4	120	
8.5	SOLUCIONES DILUIDAS.....	120
8.6	DEPENDENCIA DE D_T CON LA CONCENTRACIÓN.....	123
9	RESULTADOS EXPERIMENTALES A BAJAS Y ALTAS PRESIONES.....	127
9.1	INTRODUCCIÓN.....	127
9.2	INTERVALO DE PRESIONES ENTRE 1 -7 ATM.....	127
9.3	INTERVALO DE PRESIONES ENTRE 20 Y 200 ATM.	131
10	CONCLUSIONES	145
11	REFERENCIAS	163

12 ANEXOS	181
12.1 ANEXO 1.- PLANOS DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES..	182
12.2 ANEXO 2.- PUBLICACIONES DE LOS RESULTADOS REALIZADOS MEDIANTE EL USO DE LA INSTALACIÓN TERMOGRAVITACIONAL CONSTRUIDA EN ESTA TESIS DOCTORAL.	195
12.2.1 <i>Measurement of Thermodiffusion Coefficient in n-Alkane Binary Mixtures: Composition Dependence</i>	197
12.2.2 <i>Coefficiente de difusión térmica de mezclas líquidas binarias de hidrocarburos</i>	205
12.2.3 <i>Determinación del coeficiente de difusión térmica en mezclas equimolares de n-alcanos: correlaciones empíricas</i>	217
12.2.4 <i>Coefficiente de termodifusión para mezclas de n-alcanos nCi-nC18 (i=5,....., 13): influencia de la longitud de cadena</i>	225
12.2.5 <i>Columna termogravitacional para altas presiones</i>	239
12.2.6 <i>Determinación del coeficiente de difusión térmica en mezclas de n- alcanos: correlaciones empíricas.</i>	251
12.2.7 <i>Técnica termogravitacional a altas presiones para mezclas líquidas.</i>	257
12.2.8 <i>Coefficiente de termodifusión (DT) para mezclas binarias de hidrocarburos a altas presiones.</i>	265
12.2.9 <i>Coefficiente de termodifusión en mezclas ternarias THN-IBB-nC12 con fracción másica $c_i=1/3$ y fracción molar $x_i=1/3$ a 25 °C</i>	273
12.2.10 <i>Observaciones sobre el método de análisis para la determinación de la fracción másica en mezclas ternarias de alcanos.</i>	283
12.3 ANEXO 3.- DATOS EXPERIMENTALES CORRESPONDIENTES A LOS ENSAYOS AL RANGO DE PRESIONES ENTRE 20 Y 200 ATM. PARA LAS MEZCLAS IBB-NC12, IBB-THN Y THN-NC12 A UNA CONCENTRACIÓN MÁSCA DE 50% Y TEMPERATURA MEDIA DE 25 °C.	291
12.3.1 <i>IBB-nC12</i>	293
12.3.2 <i>THN-nC12</i>	309
12.3.3 <i>IBB-THN</i>	325

Indice de tablas

<i>Tabla 3.1.- Comparativa del coeficiente SORET para la mezcla agua/etanol (92%wt de agua) mediante diferentes métodos.</i>	<i>29</i>
<i>Tabla 5.1.- Funciones requeridas para la columna termogravitacional a altas presiones.</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 5.2.- Clasificación de funciones.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 5.3.- Jerarquización de las funciones de la columna termogravitacional.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 5.4.- Análisis modal de fallos y efectos para las funciones vitales de la columna termogravitacional.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 5.5.- Características del acero AISI 316 L.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabla 5.6.- Dimensiones de los tubos del GAP.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 5.7.- Datos Técnicos de salida del Lector de Presión.</i>	<i>69</i>
<i>Tabla 7.1.- Coeficiente de expansión másica (β), Coeficiente de expansión térmica (α) y viscosidad dinámica (μ) para las mezclas usadas en la validación de la nueva columna.</i>	<i>98</i>
<i>Tabla 7.2.- Datos de extracción de muestras y densidad para la mezcla tolueno-nhexano a 25 °C de temperatura media.....</i>	<i>99</i>
<i>Tabla 7.3.- Datos de extracción de muestras y densidad para la mezcla agua-etanol a 22.5 °C de temperatura media.</i>	<i>102</i>
<i>Tabla 7.4.- Valores del coeficiente de difusión térmica, D_T a 25°C.</i>	<i>108</i>
<i>Tabla 7.5.- Dependencia del coeficiente de difusión térmica D_T con el gradiente de temperatura aplicado, ΔT para la mezcla tolueno-nhexano y agua-etanol.....</i>	<i>110</i>
<i>Tabla 8.1.- Las mezclas consideradas, la diferencia de masas moleculares y sus propiedades termofísicas: densidad (ρ), expansión térmica (α) la viscosidad dinámica (μ) a 25°C; x_1 es la fracción molar del componente pesado. D_T es el coeficiente de difusión térmica medido y D_T (calc) el calculado con la ecuación 8.5.</i>	<i>115</i>
<i>Tabla 8.2.- Densidad (ρ), coeficiente de expansión térmica (α) y viscosidad dinámica (μ) para el sistema nC12/nC7 ($\Delta M = 70$) a 25°C a diferentes fracciones molares (x_1) de n-dodecano. D_T es el coeficiente de difusión térmica experimental y D_T (calc) es el calculado a partir de la ec. 8.3.....</i>	<i>117</i>
<i>Tabla 8.3.- Masa molar (M), densidad (ρ), coeficiente de expansión térmica (α) y viscosidad dinámica (μ) a 25°C para los n-alkanos estudiados en este trabajo.....</i>	<i>126</i>

Tabla 9.1.- Datos de separación estacionaria, Δc , gradiente vertical de densidad, $\frac{\partial \rho}{\partial z}$ y coeficiente de difusión térmica, D_T a 1, 3 y 7 bar de presión absoluta para tolueno-nhexano ($C_{\text{tolueno}}=51.67\%$), IBB-THN ($c_1=50\%$) y THN-nC ₁₂ ($c_1=50\%$). La temperatura media 25 °C.	130
Tabla 9.2.- Propiedades termofísicas α , ρ , β , μ para el IBB- nC ₁₂ con fracción másica $c_0=0.5$ a diferentes presiones y a 25 °C.	133
Tabla 9.3.- Propiedades termofísicas ρ , α , β , μ para el THN-nC ₁₂ con $c_0=0.5$ (fracción másica) a temperatura de 25 °C y diferentes presiones.	134
Tabla 9.4.- Propiedades termofísicas, densidad ρ , coeficiente de expansión térmica α , coeficiente de expansión másica β y viscosidad dinámica μ para el IBB-THN con fracción másica $c_0=0.5$ a diferentes presiones y a 25 °C.	135
Tabla 9.5.- Variación del gradiente vertical de densidad $\partial \rho / \partial z$ y de la separación estacionaria Δc en función de la presión de trabajo para los sistemas IBB-nC ₁₂ , THN-nC ₁₂ y THN-IBB al 50% de fracción másica y 25 °C.	140
Tabla 9.6.- Variación del coeficiente de difusión térmica experimental D_T (exp.) y del coeficiente extraído de la correlación $D_T \mu / \alpha = \text{cte.}$, D_T (corr.), con la presión para los sistemas IBB-nC ₁₂ , THN-nC ₁₂ y THN-IBB al 50% de fracción másica y 25 °C.	141

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1.- Modelo de flujo difusivo molecular unidimensional.</i>	<i>3</i>
<i>Figura 1.2.- Separación de especies por gradiente térmico.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 1.3.- Principales características físicas que determinan el comportamiento de la termodifusión.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 2.1.- Objetivos de la Tesis.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 3.1.- Célula ordinaria de termodifusión.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 3.2.- Esquema de la célula ordinaria de termodifusión mediante el método óptico.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 3.3.- Esquema de la técnica de lentes térmicas.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 3.4.- Esquema de la técnica TDFRS.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 3.5.- Variación del número de Rayleigh crítico relativo en función del ratio de separación.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 3.6.- Esquema de las dos configuraciones de la columna termogravitacional a y b) Plana; c y d) cilíndrica.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3.7.- Proceso de separación en la columna termogravitacional.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 3.8.- Esquema de la columna cilíndrica de dos tomas para extracción de muestras.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 3.9.- Esquema de la columna plana con más de dos tomas para extracción de muestras.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 4.1.- Esquema de la columna termogravitacional.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 5.1.- Estructura modular de la instalación Termogravitacional para Altas Presiones. ..</i>	<i>63</i>
<i>Figura 5.2.- Croquis de sección transversal del conjunto Columna Termogravitacional.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 5.3.- Deformación del tubo interior del gap a 500 bar.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 5.4.- Deformación del tubo exterior del gap a 500 bar.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 5.5.- Sistema de medición de temperatura.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 6.1.- Densímetro ANTON PAAR DMA 5000 Y Célula de Alta Presión DMA 512.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 6.2.- Viscosímetro de caída de bola Höppler.....</i>	<i>87</i>

Figura 6.3.- Esquema del viscosímetro de caída de bola.....	88
Figura 6.4.- Variación de la densidad en función de la concentración del sistema tolueno (51.67%)-nhexano (48.33 %).	89
Figura 6.5.- Variación de la densidad en función de la temperatura del sistema tolueno (51.67%)-nhexano (48.33 %).	90
Figura 6.6.- Baño termostático LAUDA T1200.	92
Figura 7.1.- Dependencia de la densidad con la altura de la columna para la mezcla tolueno-nhexano ($c_1=51.67\%$ en tolueno y 25°C).....	100
Figura 7.2.- Dependencia de la densidad en función de la altura de la columna para la mezcla agua-etanol al 60.88 % en fracción másica de agua y a temperatura de 25°C	102
Figura 7.3.- Dependencia de la densidad en función de la altura de la columna para la mezcla THN-IBB al 50 % en fracción másica y a temperatura de 25°C	104
Figura 7.4.- Dependencia de la densidad en función de la altura de la columna para la mezcla THN-nC12 al 50 % en fracción másica y a temperatura de 25°C	105
Figura 7.5.- Dependencia de la densidad en función de la altura de la columna para la mezcla IBB-nC12 al 50 % en fracción másica y a temperatura de 25°C	106
Figura 7.6.- Dependencia del gradiente vertical de concentración con la diferencia de temperaturas entre paredes. ■: agua-etanol; ◆: tolueno-nhexano.	109
Figura 8.1.- Valores de $DT = DT_{c_1c_2}$ para los sistemas de la tabla 8.1 como función de la diferencia del peso molecular, $\Delta M = M_1 - M_2$ para las fracciones molares: ▲: $x_1=0.20$; ■: $x_1=0.30$, ◆ $x_1=0.40$; ●: $x_1=0.80$. Las líneas rectas representan el ajuste lineal de los datos experimentales.	116
Figura 8.2.- Valores de $D_T \mu / \alpha$ como función de la fracción molar del componente más denso x_1 . ◆: n-dodecano/n-heptano de este trabajo. La línea es el ajuste de los datos experimentales. A efectos de comparación se muestran los valores para el n-decano/n-pentano de la ref [117] ■.	119
Figura 8.3.- Comparación entre el coeficiente de difusión térmica experimental y el calculado a partir de la eq. (8.5): ◆: este trabajo; ▲: de ref [117]; x: de ref. [113]; ■: de ref. [116]. La línea recta es el ajuste de los datos experimentales.	120
Figura 8.4.- El coeficiente de difusión térmica como una función de la fracción másica del componente ligero c_2 . ◆: n-dodecano/n-heptano; ■: n-decano/n-pentano.	124

<i>Figura 8.5.- El coeficiente de difusión térmica como una función de la fracción másica del componente ligero c_2. ◆: n-octodecane/n-pentane; ■: n-octodecane/n-heptane; ▲: n-octodecane/n-decane.....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 9.1.- Dependencias del gradiente de densidad para la mezcla IBB-nC12 (50 % de fracción másica y a 25°C de temperatura media) en estado estacionario a diferentes presiones.</i>	<i>129</i>
<i>Figura 9.2.- Variación del gradiente de densidad en el estado estacionario de la mezcla Tolueno-nHexano (51,67 % de tolueno y a 25 °C) a diferentes presiones (1, 3 y 7 bar).....</i>	<i>129</i>
<i>Figura 9.3.- Variación del gradiente de densidad en el estado estacionario de la mezcla THN-IBB (al 50 % y 25 °C) a diferentes presiones (1, 3 y 7 bar).....</i>	<i>130</i>
<i>Figura 9.4.- Variación del gradiente de densidad en el estado estacionario de la mezcla THN-nC12 (al 50 % y 25 °C) a diferentes presiones (1, 3 y 7 bar).....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 9.5.- Gradiente de la densidad en el estado estacionario de la mezcla THN-nC12 ($c_0=0.5$) y 25°C a 10 Mpa.....</i>	<i>136</i>
<i>Figura 9.6.- Gradiente de la densidad en el estado estacionario de la mezcla IBB-THN ($c_0=0.5$) y 25°C a 10 Mpa.....</i>	<i>137</i>
<i>Figura 9.7.- Gradiente de la densidad en el estado estacionario de la mezcla IBB-nC12 ($c_0=0.5$) y 25°C a 10 Mpa.....</i>	<i>137</i>
<i>Figura 9.8.- Dependencia de la separación estacionaria con la presión para las mezclas: ◆ THN-IBB; ■ THN-C12; ▲ IBB-C12 a 25 °C</i>	<i>139</i>
<i>Figura 9.9. Dependencia del coeficiente de difusión térmica con la presión para las mezclas: ◆ THN-IBB; ■ THN-C12; ▲ IBB-C12 a 25 °C.....</i>	<i>139</i>

Capítulo 1.

INTRODUCCIÓN

1 Introducción.

En esta tesis se realiza el diseño, la construcción y validación de una nueva instalación termogravitacional para la determinación experimental del coeficiente de difusión térmica de una mezcla líquida en función de la presión.

El comportamiento general de los fluidos es bien conocido. Sin embargo, más allá de las características cualitativas existe una amplia gama de características termofísicas, termodinámicas, termoquímicas y de transporte que determinan la respuesta de un fluido a un estímulo externo. Las propiedades de transporte son las características que se refieren al índice de intercambio de masa, cantidad de movimiento o energía en el seno de un fluido no uniforme, como resultado de un cambio en las condiciones de contorno.

La predicción de las propiedades de transporte en mezclas líquidas, soluciones poliméricas y dispersiones coloidales tiene una gran importancia técnica y científica. A continuación se citan algunos ejemplos que muestran la necesidad de conocer las propiedades de transporte de fluidos:

- El diseño de reactores químicos, particularmente aquellos que utilicen un catalizador sólido poroso o un equipo de separación, además de conocer la viscosidad y la conductividad térmica, requerirá del conocimiento de los coeficientes de difusión de varios componentes de la mezcla.
- La explotación de los yacimientos petrolíferos. En algunos yacimientos la composición del crudo no es homogénea, existiendo una fuerte variación de la composición en función de la profundidad y este fenómeno puede afectar seriamente a la

estimación de las reservas, así como al plan de desarrollo del campo.

- En la actualidad existe una fuerte demanda para mejorar la seguridad de los procesos tecnológicos, y el término seguridad además de daños personales y materiales incluye también posibles daños medioambientales. En este caso las propiedades de transporte tienen un impacto muy significativo. Por ejemplo, la descripción del proceso de dispersión de un agente contaminante, contiene términos de difusión y convección.

Los ejemplos anteriores muestran la importancia de adquirir unos conocimientos profundos y precisos de las propiedades de transporte de fluidos multicomponente en diversas áreas tecnológicas, tanto desde el punto de vista económico y funcional, como también para cumplir la legislación medioambiental vigente. Todo esto lleva a plantear la necesidad de disponer de métodos experimentales validados por la comunidad científica internacional para que puedan ser utilizados en la determinación de estos coeficientes y por lo tanto en los cálculos a realizar en los diversos campos de aplicación

Una de las propiedades de transporte que en los últimos años ha aumentado su interés industrial y científico es el fenómeno de la difusión. Se define la difusión como el transporte neto de una sustancia dentro de una fase que puede ser sólida, líquida o gaseosa. Si el transporte neto es debido a falta de homogeneidad en la concentración la difusión existente se denomina difusión molecular o difusión másica. Si la temperatura no es uniforme se producirá un flujo de masa dando como resultado un gradiente de concentración, fenómeno denominado, difusión térmica. Si la presión dentro de un sistema no es constante aparecerá un flujo de masa debido al gradiente de presión, que se denominará barodifusión

En los siguientes apartados se van a definir con mayor detalle tanto la difusión molecular como la difusión térmica, indicando brevemente las ecuaciones básicas utilizadas para su determinación experimental.

1.1 Difusión molecular.

Se considera un sistema unidimensional donde sólo existe movimiento en la dirección x (ver figura 1.1). Una superficie de separación B-B' divide dos regiones de distinta concentración, c_1 y c_2 , (partículas/volumen) en el lado izquierdo y derecho de la superficie de separación, respectivamente. El movimiento de cada partícula se produce según un recorrido aleatorio unidimensional. En cada intervalo de tiempo, Δt , cada partícula se desplazará una distancia $\pm \Delta x$, con las mismas probabilidades de hacerlo hacia la derecha ($+ \Delta x$) o hacia la izquierda ($- \Delta x$).

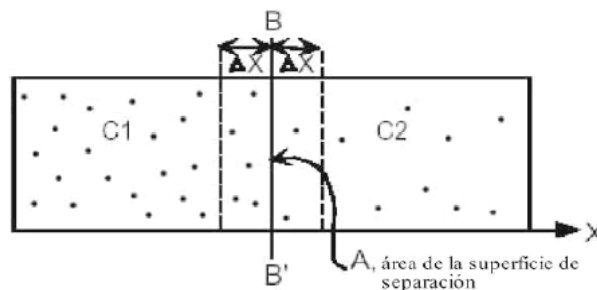


Figura 1.1.- Modelo de flujo difusivo molecular unidimensional.

En cada incremento de tiempo, cualquier partícula que se halle a una distancia Δx de la superficie de separación B-B' tiene un 50% de probabilidades de atravesarla. El número de partículas que potencialmente están en condiciones de atravesar B-B' de izquierda a derecha (flujo de masa positivo) es de $(c_1 \cdot \Delta x \cdot A)$, donde A es el área de la superficie de separación B-B'. De media, la mitad de estas partículas dan el paso positivo y cruzan la

superficie de separación en el momento Δt , de modo que el flujo de izquierda a derecha es de $(0,5 \cdot c_1 \cdot \Delta x \cdot A)$. Del mismo modo, el número de partículas que cruzan de derecha a izquierda en Δt (flujo de masa negativo) será de $(0,5 \cdot c_2 \cdot \Delta x \cdot A)$. El flujo másico resultante, J_x , es:

$$J_x = \frac{0,5 \Delta x (c_1 - c_2)}{\Delta t} \quad (1.1)$$

Si $c(x)$ es continuo, entonces $c_2 \approx c_1 + \Delta x \frac{\partial c}{\partial x}$, y (1.1) se convierte por unidad de área en:

$$J_x \approx - \left[\frac{\Delta x^2}{2 \Delta t} \right] \frac{\partial c}{\partial x} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.2)$$

El coeficiente de difusión $D \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta x^2}{\Delta t}$, tiene las unidades de $(L^2 \cdot T^{-1})$. La facilidad de desplazamiento de las moléculas y, en consecuencia, la difusividad de un componente concreto, dependerá del tamaño y de la polaridad de la molécula, de la concentración, de la temperatura, etc.

La ecuación (1.2) es una expresión matemática de la primera ley de Fick, flujo de masa de un componente. Ésta dice que el flujo del soluto que atraviesa una unidad de superficie, A , por unidad de tiempo, Δt , en una dirección dada, x por ejemplo, es proporcional al gradiente de concentración en dicha dirección, $\frac{\partial c}{\partial x}$, y va en contra del gradiente, es decir, el flujo neto va gradiente abajo. Dado que el flujo en cualquier dirección sólo es proporcional al gradiente de concentración en dicha dirección, la ley de Fick se puede generalizar directamente para las tres dimensiones.

$$(J_x, J_y, J_z) = (-DA_{yz} \frac{\partial c}{\partial x}, -DA_{xz} \frac{\partial c}{\partial y}, -DA_{xy} \frac{\partial c}{\partial z}) \quad (1.3)$$

Aspectos clave de la difusión molecular:

- La difusión molecular es el flujo neto causado por el desplazamiento aleatorio de la materia.
- El flujo molecular es proporcional, pero de signo opuesto, al gradiente de concentración.

1.2 Termodifusión.

La difusión térmica, también conocida como *Ludwig-Soret effect* es el efecto de separación de especies producido por un gradiente térmico. Este efecto describe el acoplamiento entre el gradiente de temperatura y el flujo de masa resultante (ver figura 1.2). En una mezcla binaria no-homogénea, sometida a un gradiente de temperatura entre las dos paredes que confinan la mezcla líquida se produce una separación estacionaria debido a un flujo de masa resultante de ambos efectos: efecto de difusión molecular y el efecto de difusión térmica.

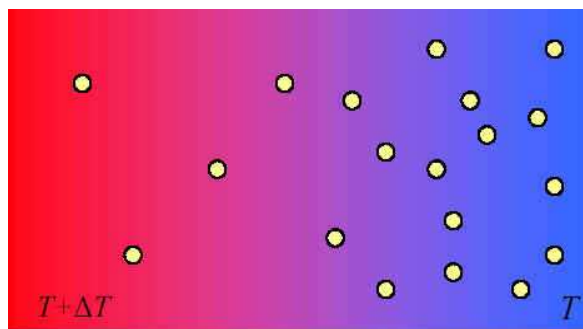


Figura 1.2.- Separación de especies por gradiente térmico.

Fue C. Ludwig en 1856 quien descubrió que un gradiente de temperatura producía una redistribución de las especies de una mezcla [1]. Sin

embargo, este fenómeno, normalmente, se conoce con el nombre de *efecto Soret*, ya que fue el científico Charles Soret quien realizó estudios detallados de este fenómeno, formuló las ecuaciones del proceso y publicó varios trabajos. Charles Soret en 1879 publicó su primer trabajo sobre la termodifusión, titulado: “*Etat d’équilibre des dissolutions dont deux parties sont portées à des températures différentes*” [2]. Hizo experimentos con mezclas de NaCl y KNO₃, introduciendo la mezcla en tubos de dos formas diferentes: tubos rectos y tubos en forma de U. Los extremos de estos tubos los introdujo en diferentes baños a temperaturas diferentes, un extremo caliente y el otro frío. Este primer experimento lo hizo con tubos de 30 cm de longitud con una duración del experimento de entre 10 y 25 días. Tomó muestras en tres zonas diferentes del tubo, parte alta, media y baja, y llegó a la conclusión, que la composición no se mantenía uniforme, concentrándose la sal en la parte fría del tubo. Los resultados obtenidos por C. Soret en este primer trabajo coinciden con las que 20 años antes había obtenido C. Ludwig. Soret conocía los experimentos clásicos de Gay-Lussac y Graham demostrando que en condiciones isotérmicas una solución salina alcanzaría una composición uniforme después de un tiempo suficientemente largo, independientemente de la distribución de composición inicial. Sin embargo Soret, seguramente desconocía en aquel momento el trabajo realizado por C. Ludwig.

Charles Soret, en 1879, propuso estudiar si el estado de equilibrio final sería el mismo en caso de que la temperatura variase entre un punto y otro del espacio en el que está confinado el fluido. Para ello consideró una solución homogénea inicialmente contenida en un recipiente y manteniendo la temperatura de la parte superior a un valor más elevado que la temperatura de la parte inferior del recipiente. Analizando la ley de Fick, que ya se conocía entonces, y tratando de extender esta teoría para los casos en los que la temperatura del fluido no se mantuviera constante llegó a la conclusión de que

la mezcla debe de alcanzar el mismo estado de equilibrio que cuando la temperatura era constante. No obstante, comparando los resultados analíticos con los datos experimentales, se concluyó que en la ecuación de Fick de entonces faltaba un término para los casos en los que la temperatura no fuese uniforme. Repitiendo el ensayo varias veces y analizando la concentración después de varios días, Soret demostró que la diferencia de concentración entre la pared caliente y la pared fría aumentaba con el tiempo, pero parece que en este trabajo no se había alcanzado el estado estacionario del sistema.

En otro trabajo titulado “*Influence de la température sur la distribution des sels dans leurs solutions*” [3] Soret analizó además de la mezcla KNO_3 y NaCl , otras dos sales KCl y LiCl . En este caso llegó a la misma conclusión, que la sal se concentraba en la parte fría del tubo. Analizando los resultados obtenidos concluyó que para una misma concentración inicial la diferencia de concentración entre las dos partes era una función creciente de la masa molecular.

En un tercer trabajo [4] Soret aportó resultados experimentales para KCl , NaCl , LiCl y CuSO_4 , estos resultados eran similares a los del trabajo anterior, pero fue en este trabajo cuando, por primera vez, Soret mencionó que las mezclas analizadas después de 23 días todavía se encontraban lejos del estado estacionario y que los datos obtenidos después de 56 días ya eran estacionarios, aunque señaló que no pudo realizar un estudio cinético completo del fenómeno. En este trabajo también obtuvo otra importante conclusión que es que los tubos en forma de “U” producían una distribución irregular de la temperatura provocando corrientes de convección, lo que le impidió conseguir resultados repetitivos. Para más información sobre la biografía de Charles Soret se puede consultar el trabajo realizado por J.K. Platten y P. Costeèque [5]. Por todo esto a la separación de masa inducida por un gradiente de temperatura se le conoce a día de hoy como “*Efecto Soret*”.

A principios del siglo XX los estudios en torno a este fenómeno se centraron en gases [6, 7, 8, 9, 10], pasando más adelante a mezclas binarias en líquidos a presión atmosférica [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20], y hoy en día, el interés está en sistemas más complejos, como por ejemplo mezclas multicomponentes a altas y bajas presiones, temas medioambientales, fluidos magnetoreológicos y ferrofluidos, transporte en membranas, etc.

Para una mezcla líquida binaria con una concentración no uniforme y bajo el efecto de un gradiente de temperatura, el flujo de masa de un componente se determina con la siguiente ecuación:

$$\vec{J}_m = -\rho D \vec{\nabla} c - \rho c(1-c) D_T \vec{\nabla} T \quad (1.4)$$

donde, D es el coeficiente de difusión ordinaria, D_T es el coeficiente de difusión térmica, ρ es la densidad inicial de la mezcla, c es la concentración del componente de referencia y T es la temperatura.

El primer término de la ecuación representa la homogeneización debido a la difusión ordinaria y el segundo término representa la separación de masa producido por la difusión térmica. Los dos términos de la ecuación (1.4) son de signo opuesto, por lo que cuando los dos flujos tienen la misma intensidad, el flujo total se anula, es decir, nos encontramos en estado estacionario y $\vec{J}_m = \vec{0}$ lo que implica que el gradiente de concentración no varía más con el tiempo:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{D_T}{D} c_0(1-c_0) \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.5)$$

El coeficiente Soret se define como,

$$S_T = \frac{D_T}{D} \quad (1.6)$$

El coeficiente Soret puede ser positivo o negativo dependiendo del sentido en el que se mueva el componente de referencia, hacia la pared caliente o hacia la fría. Cuando el componente que se enriquece en la parte superior de la columna es el menos denso, se dice que la separación es positiva, el coeficiente Soret será positivo; por el contrario, cuando el componente más denso es el que se enriquece en la parte superior, la separación se define como negativa y el coeficiente Soret en este caso será negativo.

Aunque el valor absoluto del coeficiente Soret es pequeño, del orden de $|S_T| \approx 10^{-3} \div 10^{-2} \text{ K}^{-1}$, éste no se puede despreciar. Al contrario, este efecto juega un papel importante en diversos campos de aplicación como: el análisis de inestabilidad hidrodinámica [21], el transporte de materia en seres vivos [22,23,24], o en algunos problemas prácticos, como el fraccionamiento de polímeros [16, 25], fluidos magnéticos o ferrofluidos [26] y también en problemas medio ambientales, como por ejemplo la deposición de aerosoles o la termoforesis [27, 28]. Otra aplicación importante del efecto Soret [29, 30, 31], se destaca en la optimización de la explotación y exploración de los pozos petrolíferos y para ello es necesario predecir el comportamiento del fluido en los yacimientos petrolíferos. Actualmente, en éste campo los métodos de modelizado están basados en el diagrama de equilibrio presión-temperatura y en la segregación gravitatoria de los diferentes componentes del crudo. Sin embargo, es necesario desarrollar modelos que puedan predecir con más precisión la distribución de los diferentes componentes. Una de las razones de la variación de composición local es la segregación molecular en el campo gravitacional. Junto a esta fuerza, el gradiente geotérmico puede también inducir variaciones en la composición debido al efecto de la termodifusión.

Resultados recientes para mezclas complejas han mostrado que en el efecto Soret contribuyen varios mecanismos [32], en la figura 1.3 se muestran

las principales características que controlan el comportamiento de la termodifusión.

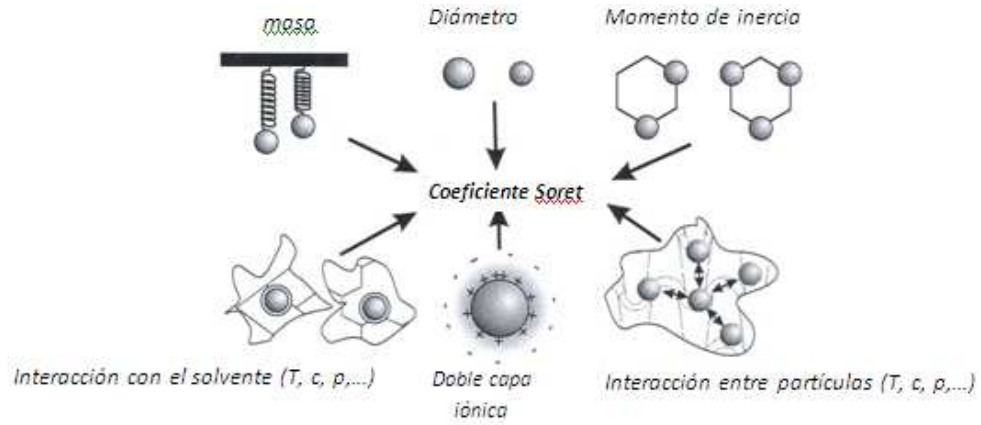


Figura 1.3.- Principales características físicas que determinan el comportamiento de la termodifusión.

2 Motivación y Objetivos.

2.1 Motivación

A lo largo de estos últimos años, se ha demostrado la importancia de la termodifusión y el conocimiento de los coeficientes de transporte en la exploración y la explotación petrolífera [33, 34] e incluso se han realizado experimentos en microgravedad [35, 36] en colaboración con la Agencia Espacial Europea (ESA) y la Industria Petrolífera para la determinación de las propiedades de transporte. Hasta ahora, estos costosos experimentos no han ofrecido resultados concluyentes. Además, en estos experimentos tampoco se reflejan todas las variables que pueden afectar a los fenómenos relacionados con la redistribución de concentración en los pozos petrolíferos, tales como la convección y la presión. De hecho, en los yacimientos petrolíferos, las condiciones de presión pueden sobrepasar los 1000 bar [37]. Existen trabajos teóricos [29] y numéricos [39] que confirman una dependencia de los coeficientes de transporte con la presión, temperatura y concentración. Además la falta de estos coeficientes de transporte en estas condiciones es un obstáculo para el avance del desarrollo teórico, numérico e industrial [40].

Recientemente, en *Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients* [41] se ha demostrado la eficacia de la técnica termogravitacional y del método experimental correspondiente, para la determinación de las propiedades de transporte en mezclas líquidas. Hasta hoy en día, la técnica termogravitacional ha sido utilizada, solamente, a presión atmosférica, sin embargo, tal y como se ha mencionado en el párrafo anterior las condiciones en las que se encuentran los hidrocarburos en las aplicaciones reales, dependiendo de los sistemas, implican presiones elevadas. Por todo ello,

se plantea el diseño y construcción de una instalación termogravitacional capaz de operar en estas condiciones.

2.2 Objetivos.

El objetivo general de este proyecto es muy innovador, tanto desde el punto de vista científico como tecnológico, ya que es la primera vez que se podrán estudiar experimentalmente los efectos que la presión, convección y gradiente térmico juntos tienen sobre las propiedades de transporte de mezclas líquidas. Se trata de diseñar construir y validar una instalación termogravitacional capaz de operar a presiones de hasta 500 bar.

Los objetivos específicos del proyecto son los siguientes:

- a) Construir una instalación termogravitacional que permita trabajar con una presión de hasta 500 bar.
- b) Validar la nueva instalación con datos de la bibliografía a presión atmosférica.
- c) Desarrollar una metodología experimental para la determinación experimental de D_T de mezclas líquidas a altas y bajas presiones.
- d) Realizar ensayos experimentales para aportar por primera vez a la bibliografía valores de D_T de mezclas líquidas de interés industrial a altas presiones.

En la figura 2.1 se presenta un esquema de los objetivos propuestos.



Figura 2.1.- Objetivos de la Tesis

3 Estado del arte.

3.1 Introducción

En este capítulo se van a describir brevemente diferentes técnicas utilizadas para la determinación experimental del coeficiente Soret, del coeficiente de difusión térmica y del coeficiente de difusión ordinaria en mezclas líquidas. Un resumen de los métodos experimentales clásicos para medir estos coeficientes se puede encontrar en Tyrrel [11].

En general los métodos para la determinación experimental del coeficiente Soret (S_T) se pueden dividir en dos grupos:

- Métodos no-convectivos. En este método las técnicas más habituales son: la célula de difusión térmica [45, 46], lentes térmicas [50] y el retículado holográfico [38, 51] (holographic grating technique)
- Métodos convectivos: dentro de este grupo, las técnicas más utilizadas son la célula de flujo continuo [42], la técnica termogravitacional [43] y la célula de Rayleigh-Benard [44].

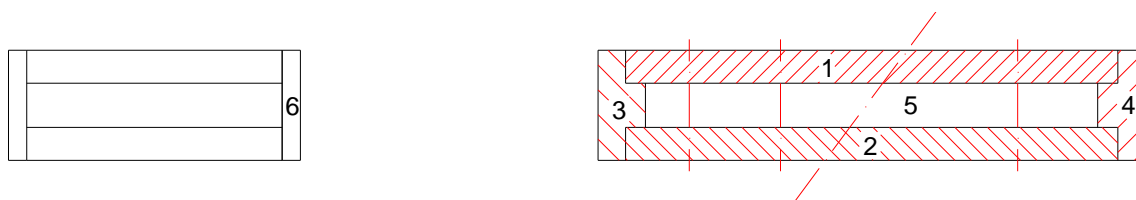
3.2 Métodos no-convectivos

3.2.1 Célula elemental de termodifusión

3.2.1.1 Descripción de la técnica

La célula elemental de termodifusión consiste en dos placas rígidas planas horizontales, de material buen conductor del calor. Las placas se mantienen a una distancia entre ellas mediante dos tapas en los extremos (separadores) y el cierre de la cavidad se consigue mediante dos tapas laterales. Los separadores y las tapas laterales se deben de construir de un material aislante, con el fin de reducir al

mínimo el intercambio del calor entre las dos placas y también con el entorno. Todo el conjunto debe de encerrar una cavidad hermética donde se introducirá el fluido (ver figura 3.1). Cada placa se mantiene a una temperatura constante. Normalmente la parte superior se mantiene a una temperatura más alta que la temperatura de la placa inferior, con el fin de evitar la convección libre. Para conocer la diferencia de temperatura (ΔT) real existente entre las dos paredes, es aconsejable realizar una medición directa de esta en cada una de las placas.



- 1.- Placa superior. Temperatura caliente
- 2.- Placa inferior. Temperatura fría.
- 3 y 4.- Tapas separadoras.
- 5.- Cavidad para el líquido.
- 6.- Tapas laterales de sellado.

Figura 3.1.- Célula ordinaria de termodifusión.

3.2.1.2 Método de análisis

3.2.1.2.1 *Método de extracción de muestra*

Una vez se ha alcanzado el estado estacionario se extraen pequeñas cantidades de líquido, tanto de la parte inferior como de la superior del *gap*. Las muestras son analizadas, bien en un refractómetro, midiendo el índice de refracción de la mezcla [47], o en un densímetro donde se mide la densidad de la mezcla [48].

Para determinar la diferencia de concentraciones Δc entre la parte superior y la inferior del *gap*, se utilizan las curvas de calibración previamente elaboradas.

3.2.1.2.2 *Método de medición directa.*

Este método de análisis utiliza la desviación de un rayo láser (*beam deflection technique*) para lo que se exige que las dos paredes laterales sean de un material transparente con muy buenas propiedades ópticas. La anchura típica del *gap* suele ser de 2 mm (ver figura 3.2 ref. [32]). El método de medición de la diferencia de concentración se realiza mediante la emisión de un rayo láser perpendicular a la pared transparente, en sentido transversal, que cruza la capa de líquido [49]. En ausencia de gradiente térmico el rayo cruza el líquido horizontalmente, pero al existir un gradiente vertical de concentración, producido por el gradiente de temperatura vertical, el rayo láser se desvía. Se pueden definir dos diferentes tiempos de relajación para establecer el gradiente de temperatura y el gradiente de concentración, existiendo normalmente una diferencia de dos ordenes de magnitud entre los dos tiempos de relajación, ya que en mezclas líquidas el coeficiente de difusión es más pequeño que la difusividad térmica. Por tanto, hay un proceso rápido de establecimiento del gradiente de temperatura, lo que corresponde a una primera y rápida desviación del rayo láser; a continuación se produce un proceso lento de establecimiento del gradiente de concentración. Siguiendo la cinética de la segunda desviación del rayo láser se obtiene el tiempo de relajación de la difusión, y por tanto, se puede determinar D y S_T .

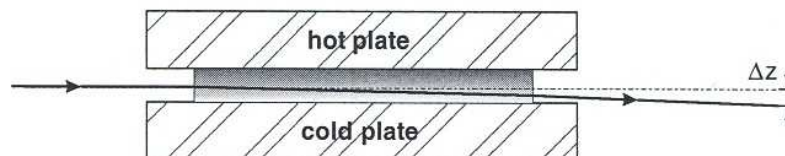


Figura 3.2.- Esquema de la célula ordinaria de termodifusión mediante el método óptico.

3.2.1.2.3 *Teoría de la célula elemental con extracción de muestras.*

Para determinar el coeficiente Soret de una mezcla dada a partir de medidas de separación en el estado estacionario se utiliza la ecuación (3.1), que se puede reescribir como sigue:

$$\Delta c = -S_T c_0 (1 - c_0) \Delta T \quad (3.1)$$

Mientras que la determinación del coeficiente de difusión molecular se realiza a partir de la medida de separación no estacionaria mediante la ecuación (3.2). Por ejemplo para el caso del método de extracción se suele utilizar una célula larga, con varios orificios para la extracción de muestras en diferentes tiempos [48].

$$\frac{\Delta c(t)}{\Delta T} = -S_T c_0 (1 - c_0) \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n \text{ impar}} \frac{e^{-n^2 \frac{t}{\theta}}}{n^2} \right] \quad (3.2)$$

donde θ es el tiempo de relajación que viene definido por:

$$\theta = \frac{a^2}{\pi^2 D} \quad (3.3)$$

donde, a es la altura del GAP.

Así, considerando los primeros términos de la serie de Fourier (3.2), se determina el tiempo de relajación y por tanto mediante la ecuación (3.3) el coeficiente de difusión molecular.

3.2.1.2.4 *Teoría de la célula elemental mediante el método de desviación de rayo láser*

La diferencia del índice de refracción se puede deducir midiendo la desviación del rayo láser, es decir la distancia entre los dos puntos en los que incide el rayo de luz, antes y después de que se haya producido el efecto de la termodifusión. Puesto que se considera que este método experimental no

convectivo, se toma toda precaución necesaria para evitar la convección con el fin de aplicar las ecuaciones generales para la difusión del calor y masa para mezclas binarias:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{th} \nabla^2 T \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\nabla^2 c + S_T c(1-c) \nabla^2 T \right] \quad (3.5)$$

donde, T es la temperatura, t el tiempo, D_{th} es la difusividad térmica.

La ecuación fenomenológica que describe la desviación del rayo láser en una capa horizontal de líquido bajo termodifusión la obtuvo Bierlein [53]

$$\Delta z(t) = l_1 L \frac{T_2 - T_1}{h} \left[\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} - S_T c(1-c) \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \left(1 - \frac{4}{\pi} e^{-\frac{t}{\theta}} \right) \right] \quad (3.6)$$

donde: Δz : es la desviación vertical del rayo; l_1 es el ancho de la muestra líquida; L es la distancia entre la célula y el detector; T_2 y T_1 son las temperaturas medias en la parte inferior y superior de la célula; h es la altura del líquido (gap); n es el índice de refracción.

La ecuación (3.6) es la que se ha utilizado para determinar el coeficiente Soret en líquidos mediante esta técnica [22, 54]. No obstante, esta ecuación sólo es aplicable para tiempos $t > 1/3 \theta$.

Para la determinación del gradiente de concentración son necesarios dos curvas de calibración que determinan la variación del índice de refracción en función tanto de la temperatura como de la concentración.

$$\vec{\nabla} n = \frac{\partial n}{\partial T} \vec{\nabla} T + \frac{\partial n}{\partial c} \vec{\nabla} c \quad (3.7)$$

3.2.1.2.5 *Discusión de la técnica*

La célula elemental de difusión es una técnica apta para determinar los coeficientes de difusión a través de la medición del parámetro de separación, determinando de forma directa el coeficiente Soret S_T y el coeficiente de difusión molecular D , y por tanto el coeficiente de difusión térmica D_T . Entre los inconvenientes cabe citar los siguientes: pueden aparecer flujos convectivos y la separación obtenida es muy pequeña, por lo tanto las mediciones de separación pueden estar afectadas de fuertes errores. Para aumentar la separación y reducir el tiempo de relajación conviene reducir la anchura del gap. Esta modificación geométrica añade complejidad al método de análisis por extracción, mientras que con el método de análisis óptico, esta modificación optimiza el método y se pueden realizar incluso mediciones en una célula de geometría micrométrica, como la construida por S.A. Putman *et al* en 2004 [55] con lo que se consigue reducir de forma importante el tiempo de relajación.

3.2.2 **Técnica de lente térmica (thermal lens technique)**

3.2.2.1 Descripción del método.

En este método, a diferencia del anterior es el rayo láser el encargado de, simultáneamente, calentar, enfriar y detectar el cambio producido. La figura 3.3 muestra un esquema de esta técnica [52]. Existen muy pocos experimentos para medir el coeficiente Soret mediante este método. Giglio y Vendramini [57] en 1974 fueron los primeros en darse cuenta que el efecto de la lente térmica era más apreciable en una mezcla binaria que en un líquido puro, más tarde, en 1986 Hardcastle y Harris [58] observaron, mediante este método, un aumento del coeficiente Soret en la mezcla 2,6-dimethylpyridine/water cuando ésta se encontraba cerca del punto crítico.

Arnaud y Georges en 2001 estudiaron la influencia del efecto Soret en lentes térmicas [59, 60, 61], pero sus ecuaciones les condujeron, únicamente, a una comprensión cualitativa del efecto. Posteriormente, en 2003 Alves *et al.* [62] han desarrollado un experimento Z-scan y han generalizado el formalismo de lentes térmicas incluyendo un efecto óptico no lineal de tercer orden.

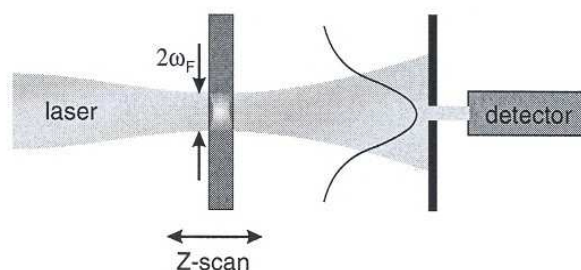


Figura 3.3.- Esquema de la técnica de lentes térmicas.

La influencia térmica y Soret en la divergencia del rayo están relacionadas con el número adimensional de las lentes térmicas según las ecuaciones (3.8) y (3.9) [52]:

$$v_{th} = -\frac{Pbl}{\kappa\lambda} \frac{\partial n}{\partial T} \quad (3.8)$$

$$v_s = -\frac{Pbl}{\kappa\lambda} \frac{\partial n}{\partial c} S_T c(1-c) \quad (3.9)$$

Donde: P es la potencia óptica del rayo incidente en la muestra; κ es el coeficiente de conductividad; b es el coeficiente de absorción y l la longitud del camino óptico.

Con la hipótesis de que v_{th} y $v_s \ll 1$ el coeficiente Soret se puede obtener de la relación entre el cambio total de la intensidad en el centro del rayo de luz ΔI_{s+th} y el cambio debido únicamente a la expansión térmica del fluido ΔI_{th} en estado estacionario mediante la ecuación (3.10):

$$\frac{\Delta I_{s+th}}{\Delta I_{th}} = 1 - S_T \bar{c} (1 - \bar{c}) \frac{\frac{\partial n}{\partial c}}{\frac{\partial n}{\partial T}} \quad (3.10)$$

3.2.2.2 Discusión de la técnica.

La ventaja principal que ofrece la técnica de lentes térmicas con respecto a todas las demás técnicas, es el menor tiempo de equilibrio:

$$\theta \approx \frac{\omega_F^2}{4D} \quad (3.11)$$

donde ω_F es la anchura del rayo láser.

También se puede destacar que en éste método la cantidad de líquido utilizada es muy pequeña, en comparación con los métodos anteriores.

La desventaja más importante de este método es la sensibilidad a la convección. Desafortunadamente los datos para el coeficiente Soret obtenidos mediante esta técnica son muy escasos, pero se puede confirmar que los datos medidos por Alves *et al* [62] para un ferrofluido iónico están de acuerdo con los obtenidos mediante el método TDFRS [62]. Por contra, los datos obtenidos por Voit *et al* [63] mediante este método no coinciden con los obtenidos por otros métodos, de hecho se pudo comprobar que el coeficiente Soret S_T de la mezcla binaria n-dodecano/1,2,3,4 tetrahydronaphallene obtenido en [63] es un 40 % más pequeño que los datos obtenidos en el *benchmark* [41].

En los últimos años se han investigado muchos aspectos experimentales del método de lentes térmicas y también se ha mejorado el tratamiento teórico del mismo, pero, todavía son necesarios futuros desarrollos con el objeto de conseguir datos fiables.

3.2.3 Método de reticulado holográfico (*Holographic grating technique*).

En la última década se han desarrollado varios experimentos para el estudio del comportamiento de la termodifusión mediante la técnica de reticulado holográfico transitorio. Esta técnica también es conocida con el nombre de *Thermal Diffusión Forced Rayleigh Scattering* (TDFRS).

3.2.3.1 Descripción de la técnica

El método se basa en la distribución creada por la interferencia de dos rayos láser en la muestra de fluido. Una pequeña cantidad de colorante que hay en la muestra transforma la diferencia de intensidad en una variación de temperatura, lo que provoca un gradiente de concentración por efecto de la termodifusión. El gradiente de concentración contribuye a lograr un gradiente del índice de refracción combinado, que es leído por difracción mediante un tercer rayo láser (Figura 3.4). Analizando la eficacia de la difracción en función del tiempo, se pueden obtener tres coeficientes de transporte: la difusividad térmica D_{th} , el coeficiente de difusión ordinaria D y el coeficiente de termodifusión D_T . La difusividad térmica es el coeficiente de difusión que controla la dinámica de disipación de calor en la ecuación de calor. Se puede expresar con la siguiente ecuación:

$$D_{th} = \frac{\kappa}{\rho c_p} \quad (3.12)$$

donde, κ es la conductividad térmica, ρ la densidad y c_p el calor específico.

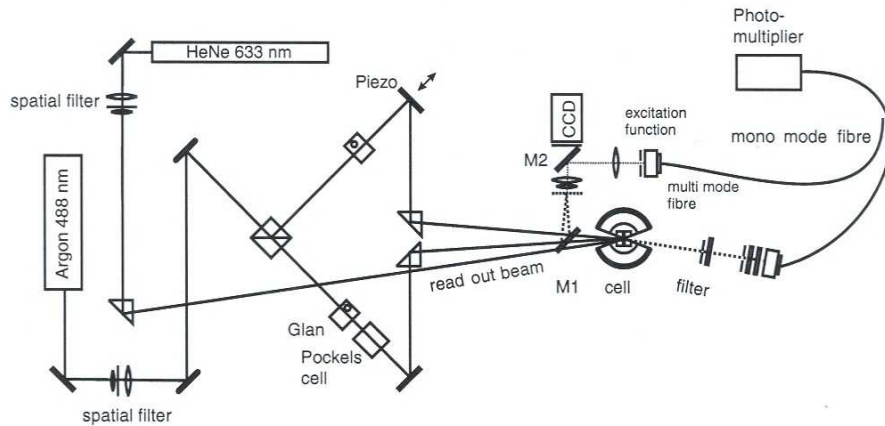


Figura 3.4.- Esquema de la técnica TDFRS.

3.2.3.2 Modelo fenomenológico

Las ecuaciones utilizadas para analizar el fenómeno y determinar los coeficientes están ampliamente desarrolladas en los trabajos [55, 65, 66, 77]. Una descripción fenomenológica se obtiene mediante la ecuación de calor (3.13)

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = D_{th} \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x,t) + \frac{\chi}{\rho c_p} I(x,t) \quad (3.13)$$

Y la extensión de la segunda ley de Fick de la difusión (3.14)

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x,t) + D_T c(x,t) [1 - c(x,t)] \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.14)$$

Donde, χ es el coeficiente de absorción; $I(x,t)$ es la distribución de la intensidad en el campo de la interferencia caracterizado por el vector $q = (4\pi/\lambda)(\sin\omega/2)$ que define la dirección x ; ω es el ángulo de intersección de los dos rayos láser de longitud de onda $\lambda=488\text{nm}$.

El mallado de fase resultante de la contribución de la temperatura y la concentración, es leído por difracción de Bragg del rayo de lectura con una longitud

de onda de 633 nm. Se puede demostrar que para una excitación pulsatoria entre $t=0$ y $t=\tau_p$ la eficiencia de difracción heterodina después de la normalización de la señal térmica está dada por la ecuación (3.15):

$$\zeta_{het} = h(t) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{th}}} \right) - h(t - \tau_p) \left(1 - e^{-\frac{-(t-\tau_p)}{\tau_{th}}} \right) - \left\{ h(t - \tau_p) \left[\tau \left(1 - e^{-\frac{-(t-\tau_p)}{\tau}} \right) - \tau_{th} \left(1 - e^{-\frac{-(t-\tau_p)}{\tau_{th}}} \right) \right] \right\} - \frac{\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T}}{\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c}} (1-c)c S_T \frac{1}{\tau - \tau_p} \left\{ h(t) \left[\tau \left(1 - e^{-t/\tau} \right) - \tau_{th} \left(1 - e^{-t/\tau_{th}} \right) \right] \right\} \quad (3.15)$$

Donde, $\tau_{th}=(D_{th}q^2)^{-1}$, $\tau=(Dq^2)^{-1}$ son las constantes de tiempo de la temperatura y la difusión másica, respectivamente, $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ y $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ son valores de contraste óptico. Estos coeficientes se miden por separado mediante un interferómetro y un refractómetro respectivamente.

Los coeficientes de Soret, de difusividad térmica y de difusión molecular se determinan mediante el ajuste lineal de mínimos cuadrados de la ecuación (3.15) a partir de las medidas de la señal heterodina.

3.2.3.3 Discusión del método

Thyagarajan y Lallemand [51] fueron los primeros en observar un rápido calentamiento y un suave cambio en la concentración en un experimento de *Forced Rayleigh Scattering*, que había sido previamente predicho por Allain y Lallemand [67]. A lo largo de los últimos años se ha desarrollado mucho la técnica TDFRS [64, 68] y ha sido utilizado para investigar diferentes sistemas como: mezclas líquidas [69, 70], soluciones poliméricas [71] y suspensiones coloidales [72, 73]. También se han publicado estudios en fluidos magnéticos [74, 75].

La técnica TDFRS fue validada en el marco de un trabajo patrón (*benchmark*), cuyo objetivo era comparar resultados experimentales del coeficiente

de termodifusión obtenidos mediante diferentes técnicas y métodos. Se midieron tres mezclas binarias [41], las técnicas aplicadas fueron: TDFRS [77], columna termogravitacional cilíndrica y plana, por un lado mediante los métodos de extracción de muestras con refractómetro y densímetro [17] y por otro mediante velocimetría láser para la columna plana [76] y la célula elemental en medio poroso [78]. El acuerdo entre los datos obtenidos mediante los diferentes métodos fue aceptable, habiéndose obtenido un error máximo de un 8,5 %.

La técnica TDFRS necesita de dos factores de contraste la variación del índice de refracción con la temperatura y la concentración $\frac{\partial n}{\partial T}$ y $\frac{\partial n}{\partial c}$, pero no funcionará correctamente en las inmediaciones del índice de refracción máximo, como, por ejemplo, lo que ocurre en el caso de agua-etanol al 90 % de fracción másica. En esta técnica la longitud característica, es definida por la separación entre las diferentes capas y suele ser del orden de micras, i.e $\approx 10 \mu\text{m}$, por lo tanto, el gradiente de temperatura suele ser del orden de 1 K/cm. Una ventaja clara de la técnica TDFRS es el corto tiempo de relajación, puesto que la longitud característica es $1 \mu\text{m}$ y el tiempo característico de difusión será del orden de 1 - 10 ms, en lugar de horas, como en el caso de una célula de 1 cm de ancho. Sin embargo, debido a la incertidumbre de las medidas realizadas, en esta técnica hay que repetir la experiencia muchas veces (por ejemplo: 5000) y luego se hace un promedio de los resultados. Las diferencias de concentración relativas detectables son del orden de $\frac{\delta c}{c} = 10^{-5}$. La posible influencia de la convección ha sido discutida en [79] mostrando que los resultados obtenidos en esta técnica son correctos.

3.3 Métodos convectivos

En todas las técnicas de acoplamiento convectivo, el objetivo es estudiar la modificación del campo de velocidades bajo el efecto de la termodifusión. Por lo tanto el parámetro importante es la contribución del solutal a la fuerza de flotabilidad, lo que conlleva definir una ecuación de estado para la densidad:

$$\rho = \rho_0 [1 - \alpha(T - T_0) + \beta(c - c_0)] \quad (3.16)$$

$$\alpha > 0; \quad \beta > 0$$

donde, α es el coeficiente de expansión térmica; β el coeficiente de expansión másica; T_0 el valor medio de temperatura de referencia y c_0 el valor medio de la fracción másica.

Los dos coeficientes α y β se definen como positivos, $\alpha = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$;

$\beta = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial c}$. El parámetro que relaciona la fuerza de flotabilidad y la contribución térmica se denomina “*ratio de separación*” S y se define mediante la siguiente ecuación,

$$S = \frac{\beta}{\alpha} S_T c_0 (1 - c_0) \quad (3.17)$$

3.3.1 Configuración Rayleigh-Bernard

3.3.1.1 Descripción del método

En configuración clásica Rayleigh-Bernard, una capa horizontal de líquido de un solo componente es calentada por debajo, induciendo un gradiente de densidad potencialmente inestable: la convección se dará siempre que el número de Rayleigh supere un valor crítico $Ra^{(0)}$, este valor depende de las condiciones de

contorno y de las propiedades del fluido. Para una capa de mezcla líquida binaria en presencia del efecto Soret hay que considerar dos casos, dependiendo del signo del “ratio de separación”. Si S es positivo, la contribución térmica y solutal a la flotabilidad son del mismo signo y puesto que la contribución térmica es desestabilizadora se produce un gradiente de concentración desestabilizador; lo que quiere decir que el componente más denso se mueve hacia la pared fría. Sin embargo, si S es negativo, en este caso la contribución térmica y solutal son de signo opuesto y puesto que la contribución térmica es desestabilizadora, el gradiente de concentración es estabilizador: el componente más denso se mueve hacia la pared caliente inferior. En la figura 3.5 tomada del trabajo *The Soret Effect: a Review of Recent Experimental Results* [80] se puede observar el comportamiento para los dos casos, tanto para el ratio de separación positivo como negativo, la diferencia de comportamiento responde a diferentes modos de inestabilidad.

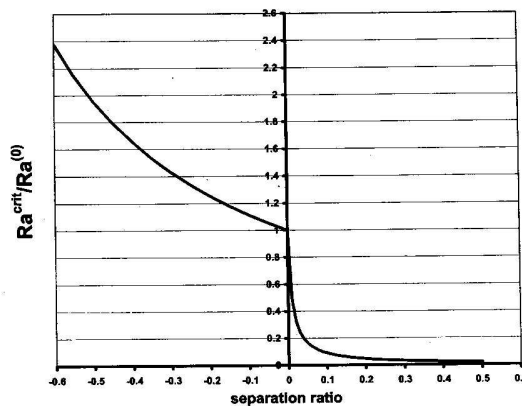


Figura 3.5.- Variación del número de Rayleigh crítico relativo en función del ratio de separación.

3.3.1.2 Teoría asociada al método

La teoría de la estabilidad hidrodinámica lineal expresa la variación del número de Rayleigh crítico en función del ratio de separación, se puede ver un breve resumen en el trabajo [44], donde se define,

$$\frac{Ra^{crit}}{Ra^0} - 1 = 1.15 \frac{-S}{1 + S + \frac{1}{Pr}} \quad (3.18)$$

y la frecuencia de Hopf se define como,

$$\omega = 1.43 \frac{3\pi^2}{2} \sqrt{\frac{-S}{1 + S + \frac{1}{Pr}}} \quad (3.19)$$

donde, Pr es el número de Prandtl definido por $Pr = \frac{\nu}{D_{th}}$ y ν es la viscosidad cinemática.

Por lo tanto, un modo indirecto para determinar el coeficiente Soret es medir el número crítico de Rayleigh y la frecuencia de Hopf asociada al mismo. Esto se consigue mediante la técnica de velocimetría Láser Doppler. Para ello es preciso disponer de un equipo capaz de medir velocidades extremadamente bajas, incluso por debajo de 5-10 $\mu\text{m/s}$.

En la tabla 3.1, tomada del trabajo del Prof. J. K. Platten [80], se presentan a modo comparativo los resultados experimentales de S_T obtenidos mediante la técnica Rayleigh-Bernard y otras técnicas para la mezcla (92 %) agua- (8%) etanol en fracción másica. El acuerdo entre los valores obtenidos mediante diferentes técnicas parece refrendar la técnica de Rayleigh-Benard.

Tabla 3.1.- Comparativa del coeficiente SORET para la mezcla agua/etanol (92%wt de agua) mediante diferentes métodos.

Rayleigh-Benard Platten <i>et al.</i> [44]	Kolodner <i>et al.</i> ref. [81]	Zhang <i>et al.</i> ref. [49]	Bou-Ali <i>et al</i> ref. [18]
$-7.08 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$-7.13 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$-7.30 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$-7.05 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

3.3.1.3 Discusión del método

El dispositivo Rayleigh-Bernard es un método adecuado para medir valores negativos del coeficiente Soret. Sin embargo, esto no funciona para valores positivos.

$$Ra^{crit} = Ra^0 \frac{1}{1 + S(Le + 1)} \quad (3.20)$$

donde, Le es el número de Lewis definido por $Le = \frac{D_{th}}{D}$

Dado que en líquidos la difusividad térmica D_{th} es dos órdenes de magnitud más grande que la difusividad másica D , resulta $Le \approx 100$ e incluso para valores modestos de $S = + 0.2$, hay una reducción típica de un factor de 20 en el número de Rayleigh, así como en la diferencia de temperatura necesaria para crear la convección. Todo esto nos lleva a la conclusión de que para coeficientes Soret positivos, el método Rayleigh-Bernard no es apropiado, a menos que la diferencia de temperatura entre las dos paredes se controle con una precisión de $0.001 \text{ } ^\circ\text{C}$.

3.3.2 **Método termogravitacional**

3.3.2.1 Descripción del método termogravitacional

El método termogravitacional para la medición experimental del coeficiente de difusión térmica se lleva a cabo en la columna termogravitacional que fue desarrollada por Clusius y Dickel [43]. Con este método se consigue incrementar la separación, y por lo tanto el gradiente de concentración vertical. La columna termogravitacional se puede presentar con dos geometrías, plana y cilíndrica. La columna de geometría plana (figura 3.6 a-b) consta de placas prismáticas rígidas metálicas en posición vertical, separadas en sus extremos por dos tapas separadoras, dejando encerrado entre ellas un hueco denominado *gap* que se cierra por los laterales con dos tapas, donde se aloja el líquido a analizar. Las dos placas metálicas son mantenidas a diferente temperatura, generando así un gradiente de

temperatura horizontal entre las dos paredes que encierran el *gap*. La configuración cilíndrica (figura 3.6 c-d) consta de dos cilindros coaxiales. Un cilindro exterior mantenido a una temperatura constante fría y otro interior que se mantiene a una temperatura caliente. Entre los dos cilindros concéntricos encierran un volumen que es donde se introduce la mezcla a estudiar bajo un gradiente de temperatura horizontal. La anchura de este volumen de trabajo o lo que es lo mismo la diferencia entre los radios, exterior e interior, de los cilindros la denominaremos *gap*.

Durante el proceso termogravitacional se pueden apreciar tres efectos: una asimetría de concentración horizontal provocada por la difusión térmica que genera a su vez la migración de los componentes en el sentido contrario debido a la contribución del efecto de difusión molecular y un movimiento convectivo debido al campo gravitatorio. Como resultado de combinar estos tres efectos, la termodifusión, la difusión y la convección, se crea un gradiente de concentración vertical estacionario.

Cuando el componente que se enriquece en la parte superior es el menos denso se dice que la separación es positiva y el coeficiente Soret será positivo; el caso contrario, cuando el componente más denso es el que se enriquece en la parte superior, se define como separación negativa y el coeficiente Soret será negativo (ver figura 3.7).

K. Clusius propuso la posibilidad de utilizar la columna termogravitacional como método de medición de D_T [82], pero aun hoy en día el problema está lejos de estar resuelto en su totalidad. Los valores publicados del coeficiente Soret en líquidos, en muchos casos, revelan desviaciones importantes entre ellos, esto puede ser debido en parte a que el comportamiento real de la columna termogravitacional difiere del comportamiento ideal, bien sea por, defectos de construcción de la

columna [15, 83, 84] o también a la existencia de espacios no activos, corrientes parásitas o pequeños volúmenes [14].

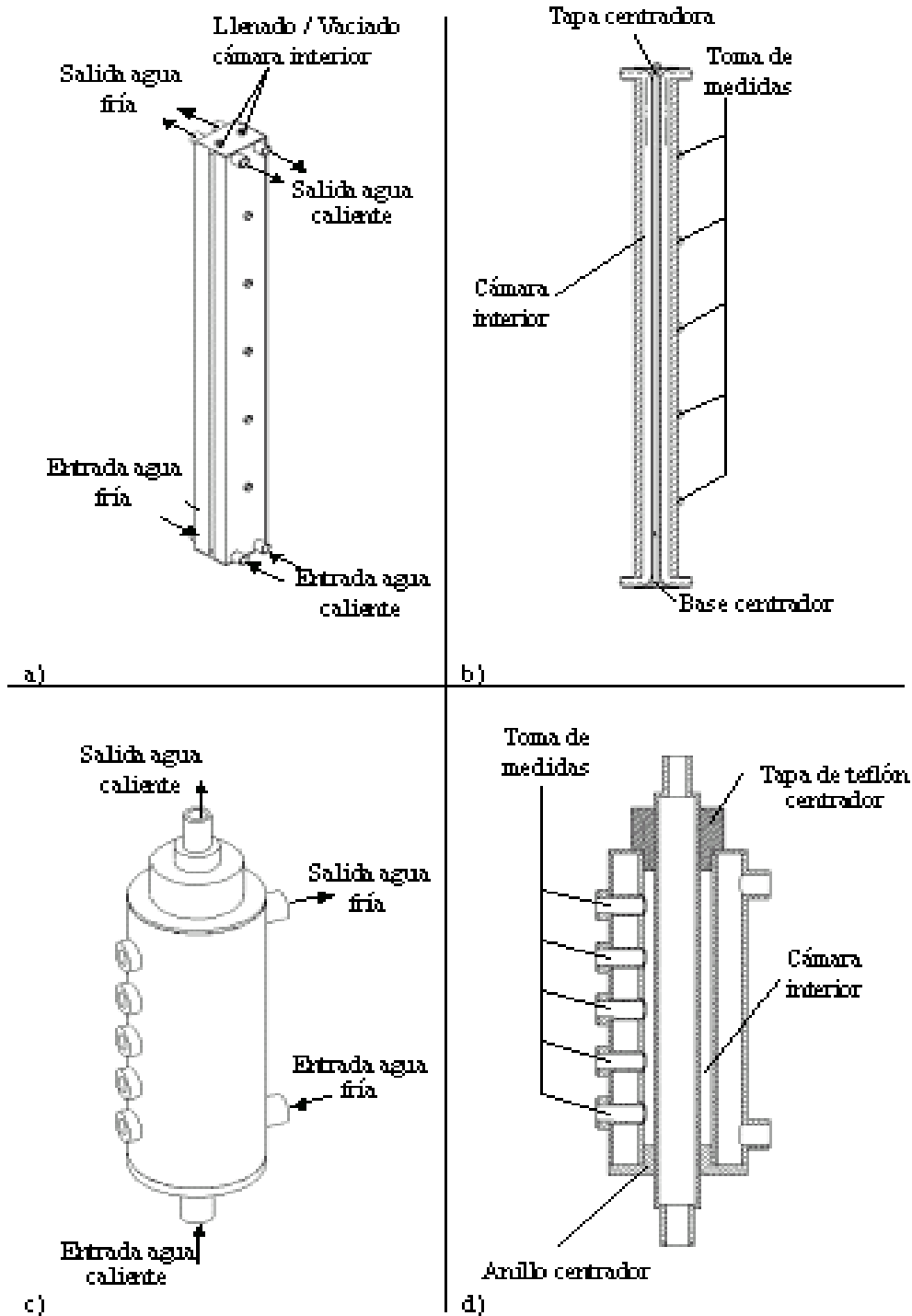


Figura 3.6.- Esquema de las dos configuraciones de la columna termogravitacional a y b) Plana; c y d) cilíndrica

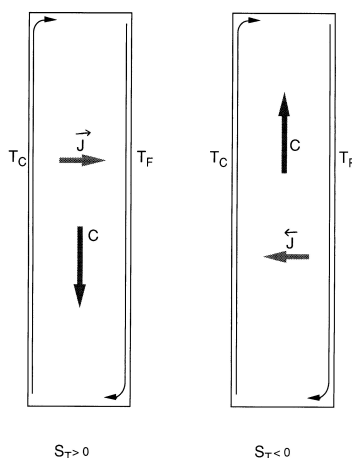


Figura 3.7.- Proceso de separación en la columna termogravitacional.

El problema para el caso de los gases ya está resuelto en parte, como se puede apreciar en la bibliografía [6, 7, 9, 10] y para mezclas líquidas binarias con $S_T > 0$ también se han realizado grandes esfuerzos [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 85, 86], quienes lograron relacionar el factor de difusión térmica con el enriquecimiento, a través de las características geométricas de la columna. El método propuesto tiene fundamentalmente dos ventajas, comparándolo con las técnicas convencionales: no requiere un control de temperatura de gran precisión y la sensibilidad del método se puede incrementar reduciendo la anchura del *gap*. Esto hace al método termogravitacional apto para la determinación del coeficiente de difusión térmica de mezclas líquidas. Utilizando columnas termogravitacionales se ha llegado a determinar el coeficiente Soret de mezclas líquidas con $S_T < 0$, es decir, cuando el componente más denso asciende por la pared caliente y se enriquece en la parte superior de la columna [17, 18, 19, 20].

El tratamiento teórico que describe el comportamiento de la columna termogravitacional fue complementado por [87, 88, 89, 90, 91, 92, 93], extendiendo el tratamiento a situaciones de no equilibrio. En particular, se determinó la influencia en la separación de la dependencia de la densidad con la concentración en el término de fuerza en la ecuación del movimiento. La influencia de la dependencia de la concentración en la ecuación de estado fue definido por De

Groot [94] como efecto *forgotten*. Diversos autores [12, 94, 95, 96], han sugerido la necesidad de incluir en este término, la dependencia de la densidad con la concentración dado que en algunas mezclas líquidas resulta dos ordenes superior a su dependencia con la temperatura. Incluir en el tratamiento del fenómeno la dependencia de la densidad con la concentración da lugar al acoplamiento del proceso termohidrodinámico con el proceso de separación no siendo posible una solución exacta del sistema de ecuaciones resultante. Esta dificultad ha sido obviada en [11, 12], proponiendo una dependencia lineal de la concentración transversal con la coordenada radial. No obstante tal dependencia resulta insuficiente [96] dada la compleja perturbación por el movimiento convectivo. El problema se resuelve en la tesis doctoral de J. L. Navarro, “Análisis de Comportamiento Estacionario de la Columna Termogravitacional para la Determinación del coeficiente Soret en Mezclas Líquidas” [97], concluyendo que este efecto puede desprejarse en el estudio estacionario en la mayoría de las mezclas líquidas debido al efecto remezclante en una sección de la columna originado por el movimiento convectivo. En la transición al equilibrio, el efecto *forgotten* hay que tenerlo en consideración, sobre todo, en mezclas de densidades muy diferentes, cuyo ratio de separación es muy grande.

Para poder determinar el coeficiente Soret mediante la técnica termogravitacional es necesario conocer previamente el coeficiente de difusión ordinaria (D). Este coeficiente se determina, bien mediante la medición de la separación no estacionaria con la columna termogravitacional [98], o bien, mediante el método “*open end tube*” [99] o mediante el método S.S.T [127].

3.3.2.2 Método experimental.

Tal y como ya se ha comentado en apartados anteriores, la separación alcanzada en el proceso de difusión térmica es pequeña. No obstante, en la columna termogravitacional el efecto Soret es amplificado considerablemente debido a la

corriente convectiva, consiguiendo así separaciones entre los extremos de la columna, más importantes.

De acuerdo con la teoría termogravitacional, propuesta inicialmente por Furry, Jones y Onsager (FJO) [100], [101], la separación estacionaria, Δc , entre los extremos de una columna viene dada por la ecuación;

$$\frac{\Delta c}{c_0(1-c_0)} = \frac{504L_z}{gL_x^4} \frac{\nu}{\alpha} D_T \quad (3.21)$$

donde, c_0 es la concentración inicial en fracción másica; L_x es la anchura del *gap*; L_z es la distancia entre tomas; α es el coeficiente de expansión térmica y ν es la viscosidad cinemática. Las propiedades termofísicas se toman a la temperatura media de la mezcla.

Mediante el uso de la eq. (3.21) podremos conocer el valor del coeficiente de difusión térmica, D_T a partir de medidas experimentales de la separación estacionaria en la columna, Δc , si las propiedades termofísicas α y ν son conocidas.

A la hora de diseñar la columna, además de la separación, hay que tomar en cuenta la variable *tiempo de relajación* del proceso. De acuerdo con la teoría, este tiempo viene dado por:

$$t_r = \frac{9L_z^2}{(\pi\Delta Tg)^2 L_x^4} \left(\frac{\mu}{\rho\alpha} \right)^2 D \quad (3.22)$$

donde, ΔT es la diferencia de temperatura entre las paredes de la columna; L la longitud total de la columna y μ es la viscosidad dinámica.

Las ecuaciones (3.21) y (3.22) muestran que tanto la separación como el tiempo de relajación crecen con la longitud de la columna y decrecen fuertemente con la anchura del *gap* L_x . Por tanto, no es posible obtener separaciones grandes en tiempos cortos. En el diseño de las columnas es conveniente encontrar un

compromiso entre estas dos variables, de forma que el tiempo de relajación no sea muy largo y la separación obtenida sea lo suficientemente grande como para poder ser medida con precisión. Otro factor importante para la construcción de columnas es el material, ya que este debe ser muy buen conductor del calor, ofrecer buena resistencia química a los diferentes fluidos, ser fácil de conformar y alta resistencia ante deformaciones y dilataciones. Normalmente el material utilizado para la construcción de las columnas, suele ser cobre, aluminio o acero inoxidable.

En la bibliografía se pueden encontrar columnas termogravitacionales (TGC) de dos geometrías diferentes: cilíndrica y plana. Para ambas geometrías la expresión teórica deducida de la teoría de F-J-O es igualmente válida, ya que el efecto de la cilíndricidad puede despreciarse en lo que afecta a la separación vertical en las columnas utilizadas en líquidos, siempre y cuando la curvatura sea lo suficientemente grande. Así, y como ejemplo, en la ref. [80] se detallan los valores obtenidos para D_T en una misma mezcla mediante los dos tipos de columna. El acuerdo es significativo.

Las muestras líquidas se extraen, mediante jeringuillas, a través de los orificios que hay a lo largo de la altura de la TGC. Desde este punto de vista también se diferencian dos tipos de configuraciones: columnas con dos tomas de extracción, en la parte superior e inferior de la columna, (figura 3.8), y columnas de más de dos tomas distribuidas equidistantemente a largo de la altura de la misma (figura 3.9). Las tomas deben de estar obturadas herméticamente, sin confinar ningún volumen muerto de líquido.

Las dimensiones más habituales con las que hoy en día se trabaja son: Espacio anular de trabajo (anchura de gap) entre 1 y 2 mm.; altura de la columna de unos 500 mm. Para el caso de columnas cilíndricas el diámetro exterior del tubo interior está entre 6 mm y 14 mm, y el diámetro interior del tubo exterior entre 10 y 17 mm.

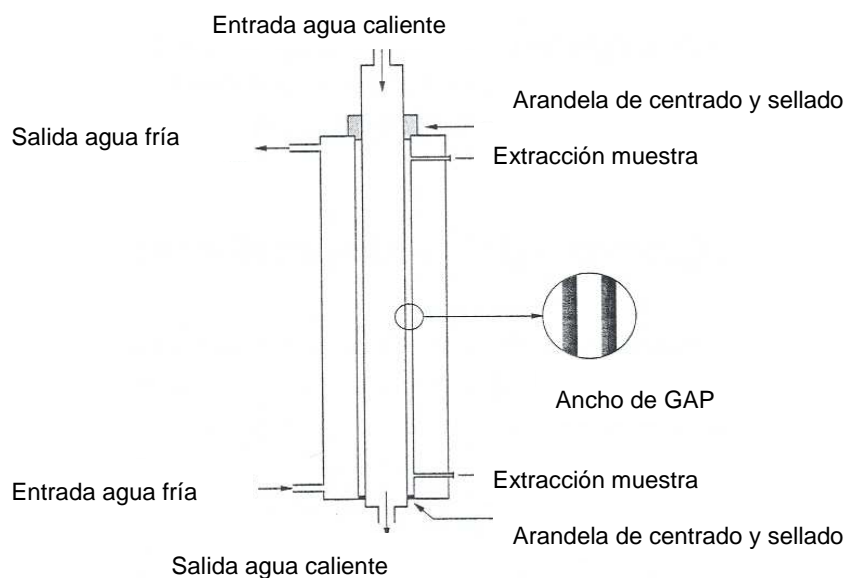


Figura 3.8.- Esquema de la columna cilíndrica de dos tomas para extracción de muestras.

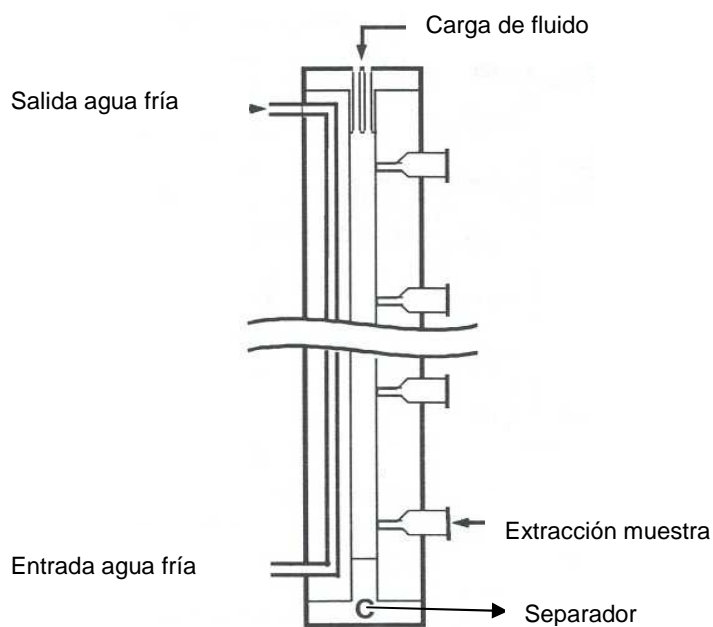


Figura 3.9.- Esquema de la columna plana con más de dos tomas para extracción de muestras.

4 Teoría termohidrodinámica de la columna termogravitacional.

En este apartado se presenta una breve descripción de la teoría de la columna termogravitacional para mezclas líquidas binarias en medio libre. La descripción teórica del fenómeno fue realizada por Furry, Jones y Onsager (FJO) [100, 101]. Las ecuaciones básicas que rigen el proceso de separación son las ecuaciones locales de conservación de la masa, cantidad de movimiento y energía. Estas ecuaciones, junto con la ecuación de estado y las condiciones iniciales y de contorno, determinan el problema termohidrodinámico en su totalidad. Este conjunto de ecuaciones conforman un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales y acopladas cuya resolución analítica no siempre es posible. Furry, Jones y Onsager (FJO) introdujeron hipótesis de trabajo que simplifican la formulación de las ecuaciones hidrodinámicas con el objeto de obtener una ecuación para el transporte de uno de los componentes a través de una sección de la columna termogravitacional. Debido a los valores de separación relativamente altos que se obtienen en las columnas termogravitacionales se han realizado numerosos trabajos para la determinación del coeficiente de difusión térmica a partir de las medidas de la separación en estado estacionario tanto para mezclas gaseosas como para mezclas líquidas profundizando y completando la teoría de FJO [6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 95]. La influencia de la dependencia de la densidad con la concentración en las fuerzas de flotación, *efecto forgotten*, fue descubierto por [93] y posteriormente ha sido analizada por diversos autores [10, 88, 102], concluyendo que en el estado estacionario puede ignorarse para la mayoría de las mezclas líquidas, siempre que el ratio de la separación es pequeño. Otra hipótesis de la teoría de FJO es la independencia del gradiente de composición vertical con la coordenada horizontal, esta hipótesis ha sido analizada por [103] llegando a establecer los límites de validez de la teoría de FJO.

Para formular el problema se considera una capa de fluido confinada entre dos paredes verticales y situadas en $x = \pm d$, como se puede observar en la figura 4.1.

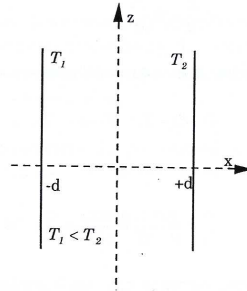


Figura 4.1.- Esquema de la columna termogravitacional.

T_1 y T_2 son las temperaturas de la pared fría y de la caliente respectivamente, estas paredes son isotermas, con $T_1 > T_2$. La dimensión correspondiente a la profundidad de la cavidad del *gap* ($y = b$), se considera mucho mayor que la anchura del *gap* ($L_x = 2d$).

4.1 Formulación del problema

Las ecuaciones que rigen el comportamiento de la columna en aproximación de Boussinesq son las que siguen:

Ecuación de la continuidad:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0 \quad (4.1)$$

Ecuación del movimiento:

$$\rho_0 \frac{D\vec{V}}{Dt} = -\vec{\nabla} P + \rho \vec{g} + \mu \nabla^2 \vec{V} \quad (4.2)$$

Ecuación de transporte de calor:

$$\frac{DT}{Dt} = D_{th} \nabla^2 T \quad (4.3)$$

Ecuación de la conservación de la masa de un componente:

$$\frac{Dc}{Dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad (4.4)$$

donde,
$$\vec{J} = \rho \left(D_T c (1-c) \vec{\nabla} T - D \vec{\nabla} c \right) \quad (4.5)$$

El primer término representa la contribución al flujo por efecto de la difusión térmica y el segundo por difusión molecular.

Sustituyendo el valor del flujo másico en la ecuación (4.4), la ecuación de la conservación de la masa queda de la forma:

$$\frac{Dc}{Dt} = D \nabla^2 c - D_T c (1-c) \nabla^2 T \quad (4.6)$$

siendo, \vec{V} la velocidad local; P la presión; T la temperatura absoluta; c la fracción másica del componente menos denso; ρ la densidad; μ es la viscosidad dinámica; D_{th} la difusividad térmica; D el coeficiente de difusión ordinaria; D_T el coeficiente de termodifusión y \vec{J} el flujo de masa del componente menos denso.

En todas las ecuaciones las derivadas temporales son derivadas sustanciales:

$$\frac{Dc}{Dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} c \quad (4.7)$$

Considerando regiones suficientemente alejadas de los extremos de la columna, se trata de buscar una solución estacionaria en régimen conductivo con un flujo paralelo a las paredes de la columna:

$$\begin{aligned} \vec{V} &= [0, 0, w(x)] \\ T &= T(x) \\ c &= c(x, z) \end{aligned} \tag{4.8}$$

donde, z es la coordenada vertical en la columna y w es la componente de la velocidad \vec{V} en el eje z .

Se consideran las siguientes condiciones: para sistemas cuya separación es pequeña, el producto $c(1-c)$ es constante a lo largo de la columna, y que en mezclas líquidas la difusión en la dirección z es despreciable. Así, las ecuaciones anteriores en el estado estacionario se reducen a:

$$\begin{aligned} -\frac{dP}{dz} - \rho g + \mu \nabla^2 w &= 0 \\ \frac{d^2 T}{dx^2} &= 0 \\ \frac{\partial c}{\partial z} w &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \end{aligned} \tag{4.9}$$

Las condiciones de contorno del sistema vienen dadas por:

$$\begin{aligned} T(+d) &= T_2; \quad T(-d) = T_1; \quad T_1 < T_2 \\ w(+d) &= w(-d) = 0 \\ \frac{\partial c}{\partial x} &= S_T c(1-c) \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{en } x = \pm d \end{aligned} \tag{4.10}$$

Esta condición expresa la anulación del flujo de masa en las paredes de la columna.

$$\int_{-d}^d w dx = 0 \quad y \quad \int_{-d}^d wc dx = 0 \quad (4.11)$$

esta condición corresponde a la corriente convectiva cerrada, y por tanto el transporte a través de la sección de la columna es nulo.

Se considera como ecuación de estado de fluido la relación lineal:

$$\rho = \rho_0 [1 - \alpha(T - T_0) - \beta(c - c_0)] \quad (4.12)$$

donde T_0 y c_0 son la temperatura y concentración de la mezcla respectivamente, en $x = 0$ y vienen definidos por:

$$T_0 = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \quad (4.13)$$

c_0 = concentración inicial o concentración media

Los coeficientes α y β son respectivamente el coeficiente de expansión térmica y el coeficiente de expansión másica, que están definidos por:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{c,p} \quad (4.14)$$

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{T,p} \quad (4.15)$$

Este conjunto de ecuaciones junto a sus condiciones de contorno son las que rigen el fenómeno físico del proceso termogravitacional.

Introduciendo las variables adimensionales siguientes:

$$\tau(x) = \frac{T - T_0}{\Delta T / 2} \quad \text{con} \quad \Delta T = T_2 - T_1$$

$$\sigma(x) = \frac{(c - c_0)\beta}{\frac{\alpha \Delta T}{2}} \quad (4.16)$$

$$x^* = \frac{x}{d}$$

$$w^* = \frac{w}{w_0} \quad \text{con} \quad w_0 = \frac{\alpha g \Delta T d^2}{2\nu}; \quad \nu = \frac{\mu}{\rho}$$

Finalmente en términos de las nuevas variables adimensionales se pueden escribir las ecuaciones que rigen el comportamiento del sistema:

Ecuación del movimiento:

$$w'''(x) + \tau'(x) + \sigma'(x) = 0 \quad (4.17)$$

Ecuación de transporte de calor:

$$\tau''(x) = 0 \quad (4.18)$$

Ecuación de conservación de la masa:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = cte. \quad \text{por tanto se puede escribir}$$

$$Ra w(x) = \sigma''(x) \quad (4.19)$$

donde, Ra es el número de Rayleigh basado en el gradiente vertical de concentración $\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)$:

$$Ra = \frac{\beta g d^4}{\nu D} \frac{\partial c}{\partial z} \quad (4.20)$$

Cuando el coeficiente Soret es positivo, el componente menos denso se enriquece en la parte superior de la columna y por tanto $Ra > 0$ $\left(\frac{\partial c}{\partial z} > 0 \right)$. Por el contrario, para valores de S_T negativos, es el componente más denso el que se enriquece en la parte superior y por tanto $Ra < 0$, puesto que $\left(\frac{\partial c}{\partial z} < 0 \right)$.

Teniendo en cuenta las nuevas variables, las condiciones de contorno (4.9) y las condiciones de corriente cerrada (4.10) quedan:

$$w(\pm 1) = 0; \quad \tau(\pm 1) = \pm 1 \quad \sigma'(\pm 1) = S \quad (4.21)$$

$$\int_{-1}^1 \sigma w dx = \int_{-1}^1 w dx = 0$$

donde, S es el parámetro de separación que representa la relación entre el gradiente horizontal de densidad inducido por la difusión térmica y el causado por la dilatación térmica y está definido por

$$S = \frac{c(1-c)\beta}{\alpha} S_T \quad (4.22)$$

La solución del sistema de ecuaciones (4.16), (4.17), (4.18) y (4.20) permite determinar el número de Rayleigh, y por tanto, el gradiente vertical de concentración, en función del parámetro de separación.

Para el caso de $|S| \ll 1$ resulta $Ra = \frac{63}{2} S$, teniendo en cuenta las ecuaciones (4.19) (4.21) se obtiene la expresión para la separación estacionaria,

$$\frac{\Delta c}{c(1-c)} = \frac{\nu D S_T}{\alpha} \frac{63L}{2gd^4} \quad (4.23)$$

sabiendo que el ancho de *gap* es $L_x = 2d$, quedara

$$\frac{\Delta c}{c_0(1-c_0)} = \frac{504L_z}{gL_x^4} \frac{\nu}{\alpha} D_T \quad (4.24)$$

en consecuencia, el coeficiente de difusión térmica toma la forma:

$$D_T = \frac{gL_x^4}{504L} \frac{\Delta c}{c(1-c)} \frac{\alpha}{\nu} \quad (4.25)$$

expresión que muestra la dependencia de la separación estacionaria con el coeficiente de difusión térmica. Esta ecuación es la que se utilizará en este trabajo y en consecuencia asumiremos todas las hipótesis que fueron necesarias para establecer la teoría FJO.

Capítulo 2

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES

5 Diseño y construcción de una columna termogravitacional para altas presiones (TG HP).

5.1 Introducción

En este capítulo se va a presentar el desarrollo del trabajo realizado en lo que se refiere al diseño y construcción de la instalación. Se comienza por describir el proceso seguido para el diseño, para a continuación describir la nueva instalación en detalle.

Se ha diseñado y construido una nueva columna termogravitacional de configuración cilíndrica. La nueva columna además de poder trabajar a presiones de hasta 5×10^7 Pa, permite realizar ensayos con todo tipo de fluidos, tanto en estado líquido como en licuado. En el diseño de la columna también se ha considerado la posibilidad de la variación de la anchura del *gap*.

5.2 Proceso de diseño de la nueva instalación termogravitacional.

La nueva instalación deberá satisfacer las funciones requeridas y se deberán evitar a la hora de la construcción los posibles problemas relacionados con un diseño inadecuado o a una mala calidad de fabricación y montaje. Se realiza un análisis de valor en la fase de diseño, que incluye las siguientes tareas:

- Identificar todas las funciones.
- Valorar adecuadamente la importancia de las funciones.
- Seleccionar el material adecuado.
- Evitar defectos de fabricación y montaje.

5.2.1 Identificar las funciones requeridas para la instalación

Mediante un análisis funcional se identifican las funciones de la tabla 5.1.

Capítulo 2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES

Tabla 5.1.- Funciones requeridas para la columna termogravitacional a altas presiones.

Nº	Descripción de la función
1	Ser resistente a los componentes químicos con los que se va a utilizar
2	Trabajar a presiones de hasta 500 bar
3	Asegurar un ancho de gap uniforme y conocido.
4	Ajuste de temperaturas de cada pared del gap, con una resolución de 0,01 °C
5	Temperatura constante en toda la superficie de cada una de las paredes
6	Ser manejable
7	Ser seguro
8	Gap hermético en todo el rango de presiones y temperaturas
9	Disponer de 5 puntos de extracción de muestras.
10	Impedir que haya volúmenes muertos de fluido en el seno del gap.
11	Cumplir normativa de seguridad y medioambiental.
12	Mantener la relación de aspecto igual a las columnas existentes en la actualidad para presión atmosférica.
13	Medir temperatura de las paredes de gap, parte inferior y superior de la columna
14	Ser mantenible
15	Ser asible
16	Ser desmontable
17	Poder extraer muestras a presión atmosféricas mediante jeringuillas.
18	Extracción de muestras a presión de forma continua hasta el modulo de análisis.
19	Ser limpiable
20	Ser adaptable al conjunto de la instalación
21	Ser rígido
22	No conductor de temperatura hacia el exterior.
23	Ser modular
24	Ser adaptable a mangueras y cables
25	Ser reciclable
26	Medir la presión de trabajo
27	Aislar térmicamente las paredes del gap con las tapas
28	Posibilitar carga automática desde la parte inferior.
29	Acumular volumen de líquido suficiente para poder extraer las cinco muestras.
30	Conocer la cantidad de líquido que se extrae en cada extracción.
31	Antivibración
32	Permitir el trabajo con gases licuados
33	No distorsionar el flujo libre en el interior del gap.

5.2.2 Jerarquización de funciones

Aunque todas las funciones señaladas en la tabla 5.1 deben cumplirse, no todas tienen el mismo efecto sobre los resultados obtenidos con la columna, luego, no serán valoradas de la misma forma por el usuario, por lo tanto es necesaria una jerarquización de las mismas (ver tabla 5.3).

Se utiliza el método de valorar las funciones en una escala del 1 (útil) al 5 (vital). Esta valoración se muestra en la tabla 5.2.

Tabla 5.2.- Clasificación de funciones

K	Importancia
1	Útil
2	Necesario
3	Importante
4	Muy importante
5	Vital

5.2.3 Análisis Modal de Fallos y sus Efectos (AMFE).

El análisis modal de fallos, de sus efectos y de sus causas (AMFE), es una técnica que aporta una guía, para que de una forma ordenada y a través de un equipo de trabajo multifuncional, se razonen, se detecten y se registren aquellos problemas o fallos que pueden darse en la fase de diseño y fabricación de la instalación a construir estableciendo un plan de acciones para tratar de evitar estos fallos.

En este caso la instalación es completamente nueva, sin embargo la dilatada experiencia del equipo en la realización de ensayos experimentales con columnas termogravitacionales a presión atmosférica ha resultado de gran ayuda para identificar las funciones importantes de la instalación y la posterior realización del AMFE de las funciones que se consideran vitales, identificando para cada una de ellas el modo de fallo, el efecto potencial del fallo, la causa potencial del fallo y las

Capítulo 2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES

Tabla 5.3.- Jerarquización de las funciones de la columna termogravitacional

Nº	VALOR	<i>FUNCIONES</i>
1	5	Ser resistente a los componentes químicos con los que se va a utilizar
2	5	Trabajar a presiones de hasta 500 bar
3	5	Asegurar un ancho de gap uniforme y conocido.
4	4	Ajuste de temperaturas de cada pared del gap, con una resolución de 0,01 °C
5	5	Temperatura constante en toda la superficie de cada una de las paredes
6	3	Ser manejable
7	5	Ser seguro
8	5	Gap hermético en todo el rango de presiones y temperaturas
9	2	Disponer de 5 puntos de extracción de muestras.
10	4	Impedir que haya volúmenes muertos de fluido en el seno del gap.
11	4	Cumplir normativa
12	1	Mantener la relación de aspecto igual a las columnas existentes en la actualidad para presión atmosférica.
13	4	Medir temperatura de las paredes de gap, parte inferior y superior de la columna
14	1	Ser mantenible
15	1	Ser asible
16	1	Ser desmontable
17	5	Poder extraer muestras a presión atmosféricas mediante jeringuillas.
18	5	Extracción de muestras a presión de forma continua hasta el modulo de análisis.
19	4	Ser limpiable
20	3	Ser adaptable al conjunto de la instalación
21	2	Ser rígido
22	1	No conductor de temperatura hacia el exterior.
23	1	Ser modular
24	1	Ser adaptable a mangueras y cables
25	1	Ser reciclable
26	4	Medir la presión real de trabajo
27	3	Aislar térmicamente las paredes del gap con las tapas
28	3	Posibilitar carga automática desde la parte inferior.
29	4	Acumular volumen de líquido suficiente para poder extraer las cinco muestras.
30	3	Conocer la cantidad de líquido que se extrae en cada extracción.
31	5	Antivibración
32	4	Permitir el trabajo con gases licuados
33	5	No distorsionar el flujo libre en el interior del gap.

acciones correctivas propuestas. De este modo se pretende conseguir detectar los posibles errores que se pudieran dar tanto en el proceso de diseño, como en la fabricación y montaje del mismo, para garantizar de que la instalación construida responde correctamente a las necesidades definidas. A continuación en la tabla 5.4 se resume el resultado del análisis.

Capítulo 2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES

Tabla 5.4.- Análisis modal de fallos y efectos para las funciones vitales de la columna termogravitacional

DESCRIPCION DE LA FUNCIÓN	MODO DE FALLO POTENCIAL	EFECTO POTENCIAL DE FALLO	CAUSA POTENCIAL DE FALLO	ACCION(ES) CORRECTIVA RECOMENDADA
<p>Ser resistente a los componentes químicos con los que se va a utilizar</p> <p>Trabajar a presiones de hasta 500 bar</p> <p>Asegurar un ancho de gap uniforme y conocido</p>	<p>i. Oxidación de las piezas metálicas que están en contacto con el gap.</p> <p>ii. Degradación de las juntas utilizadas para conseguir el cierre hermético del gap.</p>	<p>i. Contaminación del la mezcla.</p> <p>ii. Distorsiona el comportamiento del flujo del fluido en el seno del GAP, cambia la separación.</p> <p>iii. Reduce la vida útil de las piezas, incrementando la necesidad de mantenimiento.</p>	<p>Selección de material inadecuado para las piezas metálicas.</p> <p>Selección de material inadecuado para las juntas.</p>	<p>Analizar la resistencia química de los materiales para con los fluidos con los que se va a trabajar en la instalación, y seleccionar el material que mejor se adapte.</p> <p>i. Calcular el espesor de pared de los tubos utilizando las características del material seleccionado.</p> <p>ii. Diseñar un sistema de amarre que consiga repartir la fuerza en toda la superficie de apoyo de los tubos.</p> <p>iii. Apretar los tornillos de sujeción con el par de apriete definido</p> <p>i. Definir las tolerancias adecuadas para poder fabricar y montar el conjunto necesarias para la aplicación.</p> <p>ii. Fabricar las piezas a plano sin que sufran variaciones fuertes de temperatura.</p> <p>iii. Medir las cotas críticas de los dos tubos con precisión.</p> <p>iv. Manipular las piezas con cuidado y utilizando medios adecuados.</p> <p>v. No golpear las piezas.</p> <p>vi. Marcar piezas por manipular.</p>
	<p>i. Deformación elástica del espacio del gap demasiado grande.</p> <p>ii. Deformación plástica del gap.</p> <p>iii. Rotura de piezas.</p>	<p>i. No se conoce el ancho de gap real con el que trabaja la columna.</p> <p>ii. Aparición de fugas.</p>	<p>i. Selección de materiales.</p> <p>ii. Dimensionamiento del espesor de pared.</p> <p>iii. Sistema de amarre del conjunto</p>	
	<p>No se consigue el comportamiento esperado de la columna termogravitacional. La separación obtenida no tiene un comportamiento lineal de la densidad en función de la altura.</p>	<p>i. Se entorpece el flujo difusivo y convectivo.</p> <p>ii. No existen datos fiables para aplicar las ecuaciones para determinar el tiempo de relajación y DT</p>	<p>i. Tolerancias dimensionales, geométricas y superficiales mal definidas.</p> <p>ii. Fabricación fuera de tolerancias.</p> <p>iii. Montaje inadecuado.</p> <p>iv. Medición de las cotas críticas del diámetro exterior del tubo interior gap y diámetro interior del tubo interior gap defectuosa</p> <p>v. Deformaciones causadas por una mala manipulación.</p> <p>vi. Golpes en la manipulación</p>	

Capítulo 2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES

DESCRIPCION DE LA FUNCIÓN	MODO DE FALLO POTENCIAL	EFEECTO POTENCIAL DE FALLO	CAUSA POTENCIAL DE FALLO	ACCION(ES) CORRECTIVA RECOMENDADA
<p>Temperatura constante en toda la superficie de cada una de las paredes.</p> <p>Ser seguro</p>	<p>La separación obtenida en la columna no es correcta.</p> <p>Rotura de alguna pieza.</p>	<p>Existe un gradiente de temperatura vertical.</p> <p>i. Riesgo de accidente.</p> <p>ii. Contaminación del medio ambiente.</p> <p>iii. Inhalación de gases contaminados.</p>	<p>i. Los baños termostáticos de enfriamiento y calentamiento de las paredes, interior y exterior, no tienen suficiente potencia.</p> <p>ii. Diseño de entradas y salidas de agua inadecuadas.</p> <p>iii. Pérdidas de carga</p> <p>i. Por mal diseño.</p> <p>ii. Piezas mal dimensionadas.</p> <p>iii. Manipulación inadecuada.</p> <p>i. Deformación excesiva de piezas.</p> <p>ii. Manipulación inadecuada.</p> <p>iii. Fabricación defectuosa de la válvula de extracción de muestras.</p> <p>iv. Montaje mal realizado.</p> <p>v. Juntas de estanqueidad en mal estado.</p>	<p>i. Selección adecuada de baños recirculadores.</p> <p>ii. Diseñar las entradas y salidas del agua de forma adecuada para conseguir una distribución uniforme de la temperatura en toda la circunferencia.</p> <p>i. Diseñar y dimensionar las piezas en base a las condiciones de trabajo, presión y temperatura, establecidas.</p> <p>ii. Cumplir normativa de alta presión.</p> <p>iii. Manipular la instalación según el manual de usuario y siempre después de una sesión de formación.</p> <p>iv. No superar la presión de trabajo máxima.</p> <p>i. Revisar periódicamente las juntas de estanqueidad de la válvula de extracción de muestras.</p> <p>ii. Manipulación según el manual de usuario por personal bien instruido.</p> <p>iii. Montaje cuidadoso, por parte de personal experto, de las válvulas de extracción de muestras, cada vez que se desmonten.</p> <p>iv. Fabricación y ajuste de las válvulas de extracción de muestras según plano.</p> <p>v. No sobrepasar la presión máxima de trabajo establecida para el sistema.</p> <p>vi. No superar las temperaturas de trabajo máximas.</p>

Capítulo 2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES

DESCRIPCION DE LA FUNCIÓN	MODO DE FALLO POTENCIAL	EFECTO POTENCIAL DE FALLO	CAUSA POTENCIAL DE FALLO	ACCION(ES) CORRECTIVA RECOMENDADA
Impedir que haya volúmenes muertos de fluido en el seno del gap.	El volumen del gap encierra volúmenes muertos que no entran en juego en el flujo difusivo y convectivo.	No se consigue la separación esperada en la mezcla.	<ul style="list-style-type: none"> i. Mal diseñada ii. Fabricación defectuosa de la válvula de cierre. 	<ul style="list-style-type: none"> i. Al diseñar se debe de tener en cuenta la condición de no existencia de volúmenes muertos. En el seno del gap. ii. Fabricar las piezas a plano, teniendo en cuenta que esta función es vital.
Extracción de muestras a presión de forma continua hasta el modulo de medición de densidad.	Cambio de estado del fluido cuando la presión disminuye hasta la atmosférica.	<ul style="list-style-type: none"> i. Remezclado de la muestra obtenida para análisis. ii. La muestra se puede mezclar con el aire de las tuberías de conexión. iii. No se conoce la influencia que este fallo podría tener en los resultados del experimento. 	<ul style="list-style-type: none"> i. No se utiliza un método adecuado. ii. La presurización previa no se ha realizado correctamente. iii. El medio para presurizar las tuberías no es el adecuado. iv. No hay un dispositivo adecuado para recoger el fluido de presurización cuando se extraen las muestras. v. Manipulación incorrecta. vi. No existen dispositivos para conocer la presión de presurización con suficiente precisión. 	<ul style="list-style-type: none"> i. Diseñar una metodología para la extracción de muestras a presión. ii. Diseñar un dispositivo para poder aplicar correctamente la metodología diseñada. iii. Selección del fluido de presurización. iv. Manipular la instalación según el manual de usuario y siempre después de una sesión de formación.
No distorsionar el flujo libre en el interior del gap	Los posibles obstáculos en las paredes del gap entorpecen el flujo libre del fluido.	No se produce la separación esperada.	<ul style="list-style-type: none"> i. Acabado superficial de la pared interior del tubo exterior gap o de la pared exterior del tubo interior gap mal definido. ii. Mecanizado incorrecto del diámetro interior del tubo exterior gap. O del diámetro exterior del tubo interior gap iii. La oxidación de los tubos provoca irregularidades en estas superficies. iv. El diámetro interior del tubo exterior es demasiado grande. v. La válvula de extracción de muestras es demasiado larga. 	<ul style="list-style-type: none"> i. Definir la rugosidad de las superficies del gap, tanto del tubo exterior como del interior de forma correcta para la función que van a desempeñar. ii. Fabricación del tubo exterior e interior del gap según plano. iii. No trabajar con fluidos no previstos. iv. Antes del montaje del conjunto, verificar que el extremo de la válvula de extracción no sale fuera del diámetro interior del tubo exterior gap. v. No aplicar un par de apriete demasiado grande al cerrar las válvulas.

Capítulo 2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES

DESCRIPCION DE LA FUNCIÓN	MODO DE FALLO POTENCIAL	EFEECTO POTENCIAL DE FALLO	CAUSA POTENCIAL DE FALLO	ACCION(ES) CORRECTIVA RECOMENDADA
Gap hermético en todo el rango de presiones y temperaturas.	Falta de hermeticidad, fugas.	<ul style="list-style-type: none"> i. No se obtienen los valores de separación esperados. ii. Pérdida de fluido. iii. Mezcla de fluido con el líquido refrigerante. iv. Contaminación medioambiental. v. Contaminación del aire del laboratorio 	<ul style="list-style-type: none"> vi. Una manipulación incorrecta de la válvula de extracción de muestras ha provocado una rotura del apoyo. vii. Partículas de suciedad adheridas a las paredes, i. Mal diseño. ii. Montaje y/o fabricación defectuosa. iii. Juntas de estanqueidad mal montadas. iv. Material de juntas de estanqueidad mal seleccionado. v. Presión y temperatura de trabajo excesiva. vi. Manipulación incorrecta. vii. Selección de material 	<ul style="list-style-type: none"> vi. Limpieza cuidadosa de la cavidad del gap. vii. Cerrar el volumen del gap en periodos de no uso de la instalación. viii. Cuidar la calidad del aire de secado de la instalación. i. Diseño correcto. ii. Montaje cuidadoso iii. Selección de material adecuado. iv. Manipulación segura, no sobrepasar las presiones definidas para el sistema. v. Cerrar correctamente las válvulas antes de comenzar el ensayo

5.2.4 Selección de material

Tal y como ha quedado patente en el apartado anterior uno de los aspectos más importantes es la selección del material, ya que de ello depende en gran medida el correcto funcionamiento de la nueva instalación. Principalmente las siguientes funciones son las que pueden verse afectadas por una selección inadecuada del material utilizado:

- contaminar las mezclas líquidas,
- mantener la uniformidad del gap en todo el espectro de presiones y temperaturas a utilizar durante el proceso de termodifusión.
- buena maquinabilidad para conseguir las tolerancias dimensionales y superficiales requeridas para la aplicación,
- alargar la vida útil de la columna

Para la elección de material se deben consultar las propiedades mecánicas, térmicas y químicas, comparándolas con las características funcionales de la instalación que se desea diseñar y construir. En este caso se ha utilizado el software “CES Selector” para realizar un filtro de los materiales sobre una base de datos existente. Este filtro se realiza según las limitaciones impuestas al material para cumplir con las exigencias del sistema a diseñar. Para la columna termogravitacional las limitaciones impuestas son:

- i. Resistencia a la corrosión frente a los fluidos con los que se va a utilizar la instalación, por ejemplo, tolueno, acetona, tetracloruro de carbono, hidrocarburos en general, etc.
- ii. Buena conductividad térmica. Permite una buena transmisión del calor en las paredes del *gap*.

- iii. Buena maquinabilidad. Es necesario para conseguir buenos acabados en las paredes que confinan el gap, para así no perturbar el flujo convectivo y difusivo. También podrían producirse fugas por un más acabado superficial.
- iv. Baja dilatación térmica. Permite mantener un ancho de gap uniforme en el espectro del gradiente de temperatura aplicado.
- v. Alto límite elástico. Reduce las deformaciones al trabajar con presión.
- vi. Alta resistencia mecánica. Aumenta la capacidad de trabajar a presión sin necesidad de aumentar el espesor de los tubos concéntricos.
- vii. Gran dureza. Esto permite reducir el desgaste por rozamiento, por ejemplo en los cierres herméticos que se consiguen por contacto metal con metal.
- viii. Precio accesible. Discrimina los materiales excesivamente caros, como por ejemplo el oro, platino, titanio etc.

Asumiendo todos estos condicionantes el material seleccionado ha sido el acero inoxidable AISI 316 L. Este acero no tienen muy buena maquinabilidad y su resistencia mecánica y dureza también es inferior al de otros aceros inoxidables, pero la decisión de utilizar el mismo ha estado basada, principalmente, por una mejor resistencia química para los fluidos con los que puede ser utilizada la columna.

5.2.4.1 Acero inoxidable austenítico, AISI 316L

A continuación se muestran las características más importantes, obtenidas mediante el software de selección CES, del acero utilizado en la construcción de los tubos de la columna termogravitacional.

Capítulo 2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES

Tabla 5.5.- Características del acero AISI 316 L.

Composition

Fe/<.03C/16-18.5Cr/10-14Ni/2-3Mo/<2Mn/<1Si/<.045P/<.03S

Density	7.87	-	8.07	Mg/m ³
---------	------	---	------	-------------------

Mechanical

Bulk Modulus	134	-	152	GPa
Compressive Strength	170	-	310	Mpa
Elongation	30	-	51	%
Elastic Limit	170	-	310	Mpa
Endurance Limit	* 256	-	307	Mpa
Fracture Toughness	* 112	-	278	Mpa.m ^{1/2}
Hardness – Vickers	170	-	220	HV
Loss Coefficient	* 9.5e-004	-	1.48e-003	
Modulus of Rupture	170	-	310	Mpa
Poisson's Ratio	0.265	-	0.275	
Shear Modulus	74	-	82	Gpa
Tensile Strength	480	-	620	Mpa
Young's Modulus	190	-	205	Gpa

Thermal

Maximum Service Temperature		1023		-1198 K
Melting Point	1648	-	1673	K
Minimum Service Temperature		0		K
Specific Heat	490	-	530	J/kg.K
Thermal Conductivity	13	-	17	W/m.K
Thermal Expansion	15	-	18	µstrain/K

Environmental Resistance

Flammability	Very Good
Organic Solvents	Very Good
Oxidation at 500C	Very Good
Sea Water	Very Good
Strong Acid	Very Good
Strong Alkalis	Very Good
UV	Very Good
Wear	Good
Weak Acid	Very Good
Weak Alkalis	Very Good

5.3 Descripción de la instalación termogravitacional.

La instalación diseñada es de configuración cilíndrica y presenta una estructura modular, lo que permite ir construyendo y validando las diferentes secciones en pasos sucesivos. En la figura 5.1 se muestra la estructura de la instalación termogravitacional completa donde se han identificado los diferentes módulos que la constituyen.

- 1) Columna termogravitacional.
- 2) Sistema de carga.
- 3) Sistema de generación de alta presión.
- 4) Sistema de extracción de muestras.

En los siguientes apartados se describen el diseño y la función de los diferentes módulos de los que consta la instalación termogravitacional para altas presiones.

5.3.1 Columna termogravitacional

Este módulo está constituido por dos cilindros coaxiales que encierran el *gap*, espacio anular comprendido entre los dos cilindros verticales. Se puede variar el ancho del gap con sólo cambiar el tubo interior, para ello el diseño es desmontable. El tubo exterior será mantenido a una temperatura fría constante y el tubo interior a una temperatura caliente constante, produciéndose así el gradiente de temperatura horizontal necesario para que se genere el fenómeno de termodifusión. La concentricidad entre el tubo exterior e interior se asegura mediante las tolerancias geométricas y dimensionales establecidas en la fabricación de los cilindros interior y exterior de GAP y, también, mediante el sistema de montaje de los mismos en las tapas superior e inferior, con las que se consigue guiar y fijar los dos tubos. Las dimensiones de los tubos son:

Capítulo 2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES

Tabla 5.6.- Dimensiones de los tubos del GAP.

Tubo	Diámetro interior	Diámetro exterior	Longitud
INTERIOR	80 mm	143 mm	500 mm
EXTERIOR	145 mm	222 mm	

El montaje entre los tubos coaxiales y las tapas encierra un volumen anular sin posibilidad de fugas, asegurando así que no haya pérdidas de fluido durante el proceso de termodifusión a altas y bajas presiones. El volumen de líquido necesario para trabajar en la columna a presión atmosférica es de 230 cm³, cuando se va a utilizar el sistema de generación de alta presión hay que añadir 130 cm³ más. En definitiva, el volumen total necesario para trabajar en la instalación termogravitacional a altas presiones es de 360 cm³.

El conjunto de la columna termogravitacional permite la limpieza y secado del interior del *gap* sin necesidad de que éste sea desmontado cada vez que haya que cambiar de mezcla a analizar. El proceso de limpieza se realiza en varias etapas, primero se limpia mediante un líquido disolvente y luego se realiza el secado mediante aire seco a presión.

El proceso de fabricación es muy importante debido a que las exigencias de tolerancias dimensionales y de rugosidad definidas para las dos superficies que encierran el *gap* son muy estrechas y no pueden ser conseguidas con cualquier proceso de conformado.

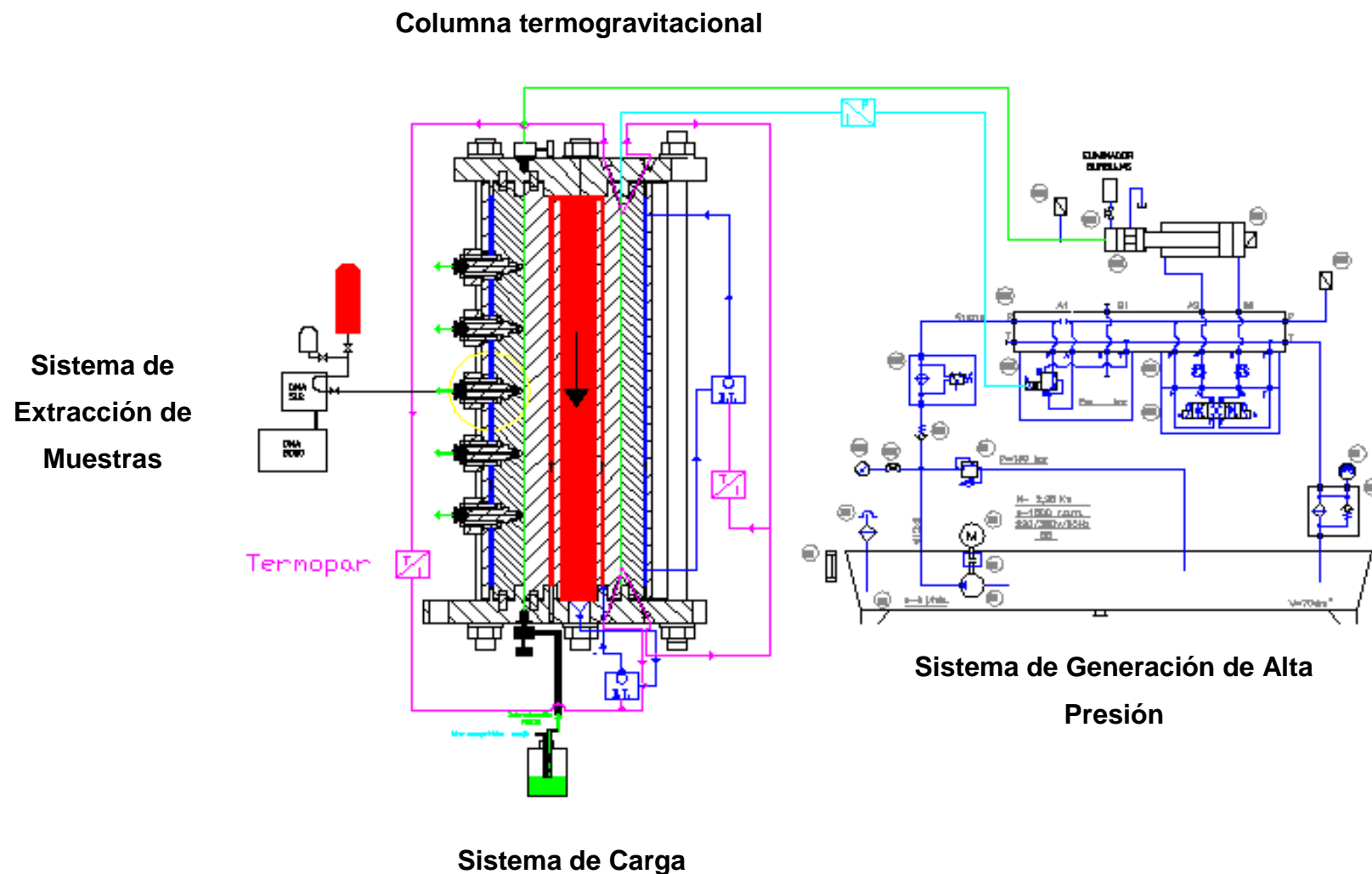


Figura 5.1.- Estructura modular de la instalación Termogravitacional para Altas Presiones.

Capítulo 2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES

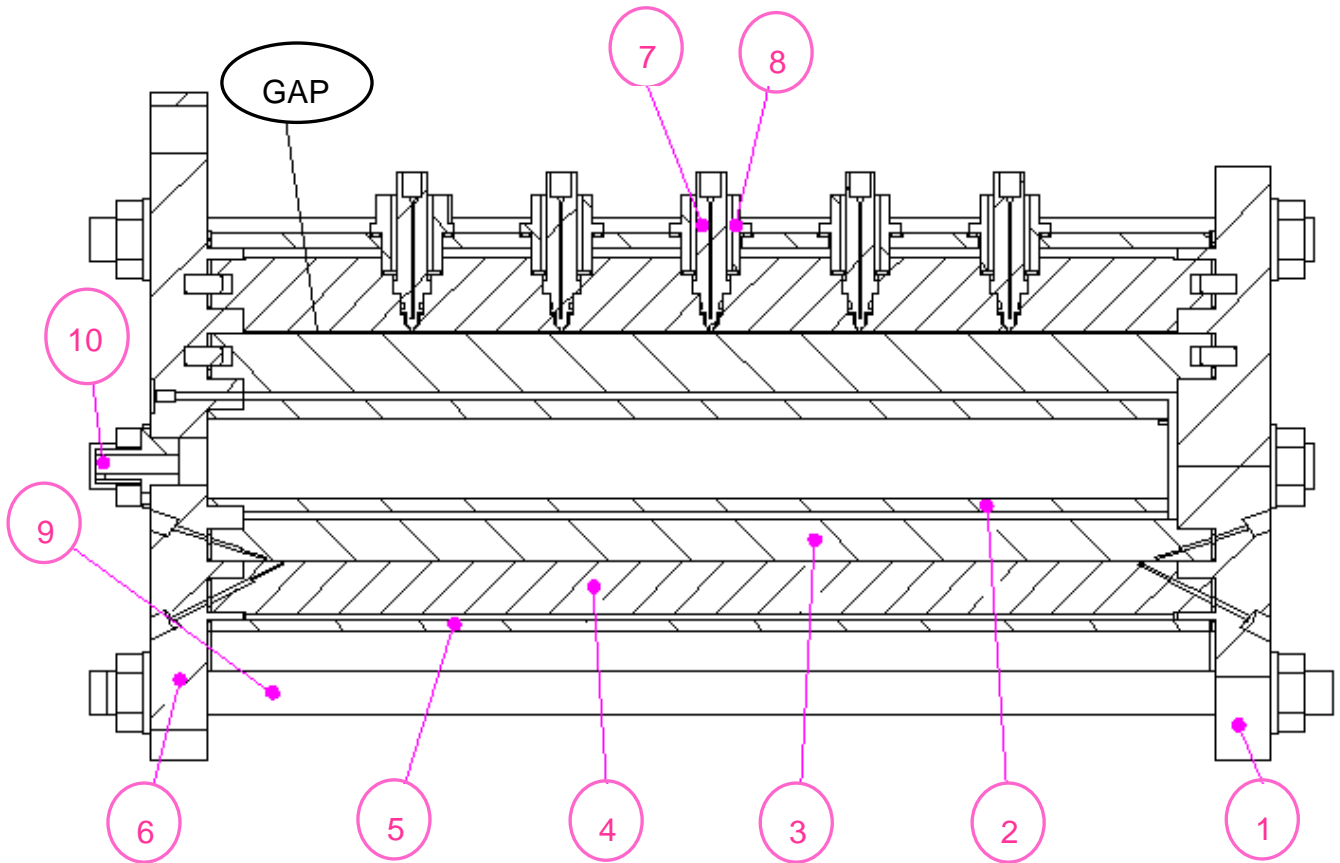
Para todo ello, se definen las siguientes dimensiones de referencia:

- Diámetro interior del *gap*: = 143 mm
- Rugosidad admisible: 0.3 μm .
- Tolerancias dimensionales: calidad IT5
- Tolerancias geométricas: concentricidad, cilíndricidad y perpendicularidad de 5 μm .
- Ancho de *gap*: 1 mm.

Una vez definidos estos parámetros se procede a realizar un diseño preliminar del conjunto para la columna termogravitacional dimensionando los componentes críticos del sistema, como pueden ser:

- El diámetro de los tirantes para amarrar y compactar el conjunto, cerrando herméticamente el volumen del *gap*.
- El espesor de los tubos interior y exterior. Los cálculos para definir el espesor de paredes del *gap* se han llevado a cabo mediante el software de simulación COSMOS GeoStar, el cual analiza el modelo mediante el método de elementos finitos.

En la figura 5.2 se puede observar una sección transversal del diseño realizado, donde se identifican las diferentes piezas y subconjuntos que la componen. En el Anexo I se detallan los planos de las piezas que conforman la columna termogravitacional de altas presiones.



- | | |
|-------------------|-------------------------------------|
| 1.- Tapa superior | 6.- Base |
| 2.- Tubo interno | 7.- Válvula de extracción |
| 3.- Tubo interior | 8.- Tubo sujeción válvula |
| 4.- Tubo exterior | 9.- Tirantes |
| 5.- Tubo externo | 10.- Pieza de recogida refrigerante |

Figura 5.2.- Croquis de sección transversal del conjunto Columna Termogravitacional.

5.3.2 Deformación del gap en función de la presión de trabajo

En este caso se ha realizado una modelización, considerando cada tubo de forma independiente y bajo la hipótesis de que los dos extremos, debido a la fijación en las tapas, no se deforman. En estas condiciones se ha aplicado una presión externa al tubo interior (ver figura 5.3) e interna para el tubo exterior (ver figura 5.4), el valor máximo es de 500 bar. Los resultados obtenidos muestran que la deformación máxima del *gap* a una presión de 500 bar es de 0.012 mm.

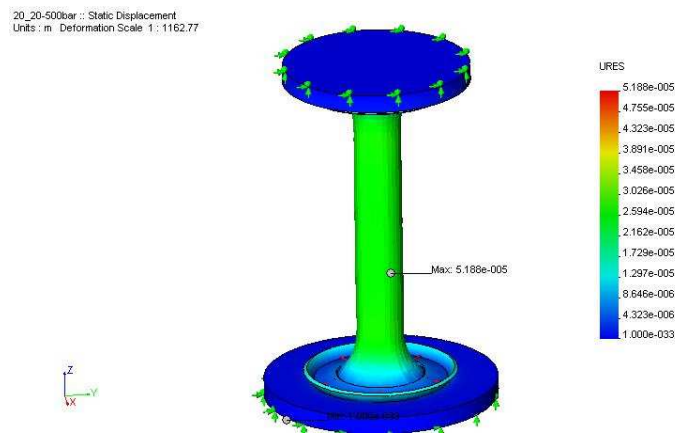


Figura 5.3.- Deformación del tubo interior del gap a 500 bar

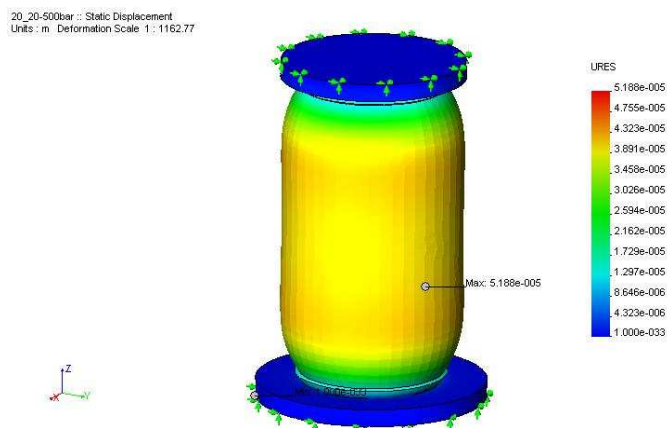


Figura 5.4.- Deformación del tubo exterior del gap a 500 bar.

5.3.3 Cálculo del diámetro de los tirantes

A continuación se calcula el diámetro mínimo de los tirantes para amarrar todo el conjunto. Las hipótesis son:

- tracción pura: la fuerza de tracción que deben ser capaz de soportar los tirantes es la generada por la presión interna del fluido en la superficie del *gap* y en las tapas. Considerando, en este caso, que la anchura del *gap* es de 1 mm y teniendo en cuenta que el diámetro exterior del *gap* es de 145 mm., y el diámetro interior de 143 mm. De aquí resulta una sección efectiva de $4.52 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ que con una presión de $5 \times 10^7 \text{ Pa}$ da una fuerza resultante de 22600 N
- el tirante tiene una sección circular.
- son 6 tirantes de acero inoxidable AISI 316 L cuya resistencia a la tracción, según Tabla 5.5, es de $\sigma = 480\div 620 \text{ Mpa}$.

El diámetro mínimo para el tirante debe ser de 3.1 mm. Para asegurar que no hay deformaciones longitudinales que pudieran dar lugar a fugas, se decide aplicar un coeficiente de seguridad de ≈ 8 y por tanto, el diámetro de los tirantes a utilizar será de 24 mm.

5.3.4 Sistema de medición de temperatura

Según la teoría termogravitacional la separación estacionaria es independiente del gradiente de temperatura aplicado. Sin embargo, en las medidas de aproximación al equilibrio el gradiente de temperatura afecta directamente al tiempo de relajación del proceso. Para disponer de datos fiables del valor de la temperatura en la pared exterior e interior de la columna, la instalación descrita en este apartado dispone de cuatro termopares, de tipo “J” de 1mm de diámetro, para poder medir tanto el gradiente de temperatura

vertical de cada tubo, así como el gradiente de temperatura horizontal real en el espacio de trabajo con una precisión de 0.01 °C.

En la figura 5.5 se puede observar la disposición de los termopares de la parte superior de la columna. La distancia del punto de contacto a la pared de la columna es de 1 mm. Además se han dispuesto otros dos termopares para medir la temperatura del fluido refrigerante utilizado para atemperar la pared externa del *gap*, uno a la salida del fluido y otro a la entrada.

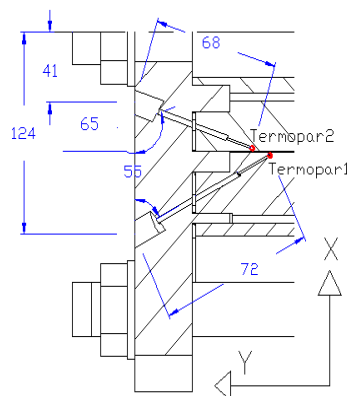


Figura 5.5.- Sistema de medición de temperatura.

La conversión del valor de lectura del termopar en temperatura se realiza mediante el controlador de temperatura E5CN de la casa OMRON.

5.3.5 Lectura de la presión de trabajo.

Para la lectura de la presión aplicada en el interior del *gap* se ha dispuesto un captador de presión con controlador integrado en la parte superior de la columna, tal y como se puede ver en la figura 5.6.



Figura 5.6.- Lector digital de Presión.

Este controlador es capaz de leer presiones de hasta 600 bar, está construido en acero inoxidable y puede funcionar entre -20 °C y + 85 °C, y sus características de salida se detallan en la tabla 5.7.

Tabla 5.7.- Datos Técnicos de salida del Lector de Presión.

Output dimensions	
Accuracy	± 0.5 % FS typ. ± 1 % FS max.
Temperature drift	± 0.02 % FS/°K typ. (at -20...85°C) ± 0.03 % FS/°K max.
Long-term stability	± 0.2 % FS/a
Repeatability	± 0.25% FS
Switching point accuracy	± 0.5 % FS typ.± 1 % FS max.
Display accuracy	± 0.5 % FS typ. ± 1 Digit ± 1 % FS max. ± 1 Digit
Response speed	
Switch output	≤ 10 ms
Analogue output	≤ 10 ms

5.3.6 Sistema de sellamiento del *gap*.

Para poder evitar las fugas en el interior del *gap* es necesario realizar un cierre hermético entre los tubos y las tapas, con este fin se han dispuesto juntas de estanqueidad entre estas piezas, que serán comprimidas mediante la fuerza de amarre realizada por los tirantes. En este caso hay que resaltar que el sellado es estático. Estas juntas deben ser compatibles con los fluidos que se vayan a analizar en la columna y también deben de poder soportar la carga generada por la presión de trabajo y la temperatura de ensayo. Además, estas juntas cumplen la misión de aislar térmicamente los tubos que confinan el *gap* con respecto a las tapas, con esto se consigue evitar perturbaciones térmicas en los extremos de la columna.

Siguiendo la norma NTP 634 “Prevención de fugas en instalaciones” se observa que los materiales más idóneos para este conjunto son el teflón y el vitón FFKM. El teflón tiene una resistencia química total, pero analizando el montaje y teniendo en cuenta que se debe conseguir el sellado simultáneo de

los dos tubos, interior y exterior, la fuerza de amarre debería de ser muy elevada. Además hay que tener en cuenta que durante el proceso de termodifusión uno de los tubos se va a calentar, y el otro, enfriar, por lo tanto, la deformación de la junta debería de ser capaz de absorber esta diferencia. Por ello, se decide fabricar las juntas en Vitón FFKM con una dureza de 90 shore.

Las características son: buena resistencia a la temperatura, entre $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $+310\text{ }^{\circ}\text{C}$, buena resistencia a todos los hidrocarburos y reactivos químicos, incluyendo disolventes, acetonas, esterés, ácidos, combustibles, etc.

5.3.7 Válvula de extracción de muestras

La extracción de muestras se debe poder efectuar con seguridad y garantizando un cierre hermético durante el proceso y una extracción segura de la muestra hacia el densímetro, tanto a presión atmosférica como a altas presiones. Para ello, se han diseñado unas válvulas integradas en el tubo exterior que consiguen el cierre por contacto metal-metal, eliminando los posibles volúmenes muertos que pudieran generarse en este punto. Esta válvula permite succionar el líquido necesario para muestras del interior del *gap* mediante jeringuillas cuando se trabaja a presión atmosférica y también permite conducir el líquido a presión hasta la célula de alta presión del densímetro (ver figura 5.7).

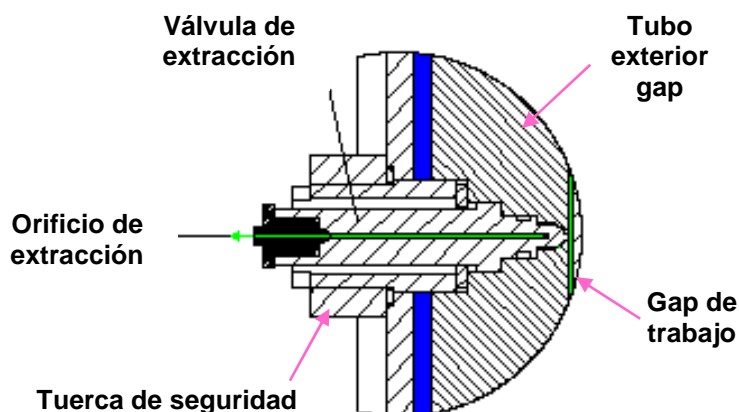


Figura 5.7.- Esquema de la válvula de extracción de muestras.

5.3.8 Sistema de carga.

Este módulo de la instalación es el que permite cargar la mezcla en el interior del *gap* de la columna termogravitacional. Esta carga debe de producirse de forma segura y a velocidad controlada, asegurando que se elimina completamente el aire existente en el *gap* cuando estaba vacío. En la instalación diseñada la carga se realiza desde la parte inferior con lo que será el líquido el que se encargue de evacuar el aire hacia el exterior durante el proceso de carga logrando así eliminar las burbujas que podrían quedar encerradas en el interior del *gap*. La velocidad de carga de líquidos se controla mediante la presión de empuje.

Se diferencian dos tipos de fluidos a la hora de cargar, por un lado están los fluidos que a presión atmosférica y temperatura ambiente están en estado líquido y, por otro, aquellos fluidos que en estas condiciones están en estado gaseoso.

Para la carga de líquidos en condiciones ambientales se ha dispuesto un sistema de aire comprimido, que después de filtrar y secar adecuadamente es quien se encarga de empujar a la mezcla depositada en un vaso con presión controlada.

El aire comprimido utilizado debe de estar exento de humedad y de partículas de impureza que pudieran contaminar el fluido. Para ello se utiliza un módulo compuesto por un filtro de aire de 5 μ m, un filtro micrónico de 0,01 μ m y un regulador de presión. (figura 5.8).



Figura 5.8.- Unidad de filtrado de aire comprimido.

Capítulo 2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES

El mismo sistema de carga, con sólo abrir la válvula de carga, permite la recogida del fluido sobrante una vez se haya finalizado el ensayo. De esta forma se posibilita la reutilización del fluido y/o retirar al recipiente de residuos sin riesgo para el usuario ni de contaminación ambiental.

Para la limpieza del *gap* se sigue el mismo proceso que para cargar, se dispone del fluido limpiador en el vaso de carga y se impulsa el líquido hacia el interior del *gap*, para que la limpieza sea más efectiva se pueden introducir burbujas de aire en el líquido de limpieza. Una vez se ha limpiado cuidadosamente se procede a secar todos los conductos y volúmenes que están en contacto con el fluido a analizar. Este secado se realiza mediante aire comprimido utilizando el mismo sistema que para la carga de fluido.

En la figura 5.9 se puede observar el esquema del sistema de carga para líquidos.

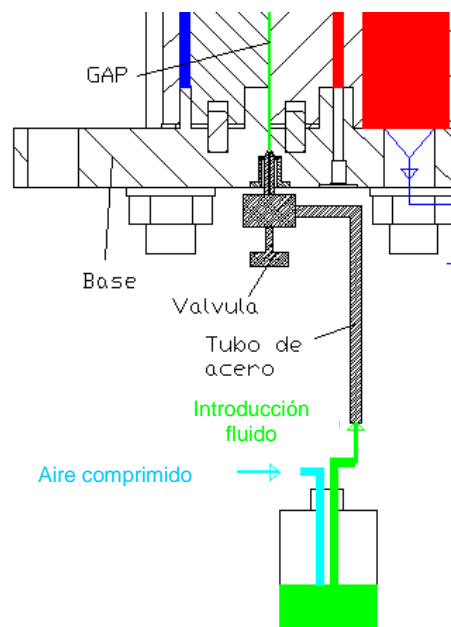


Figura 5.9.- Esquema del sistema de carga para líquidos.

Capítulo 2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES

Para la carga de fluidos en estado gaseoso (gases licuados), los fluidos estarán contenidos en unas bombonas. En el caso de que la presión interior de las bombonas sea superior a la presión de trabajo podrían cargarse directamente desde la bombona. Si la presión a la que se desea cargar es superior a la presión interior de la bombona se deberá utilizar una bomba de gas que será la encargada de comprimir el fluido hasta la presión de ensayo.

En la figura 5.10 se puede observar el esquema del sistema de carga para fluidos licuados.

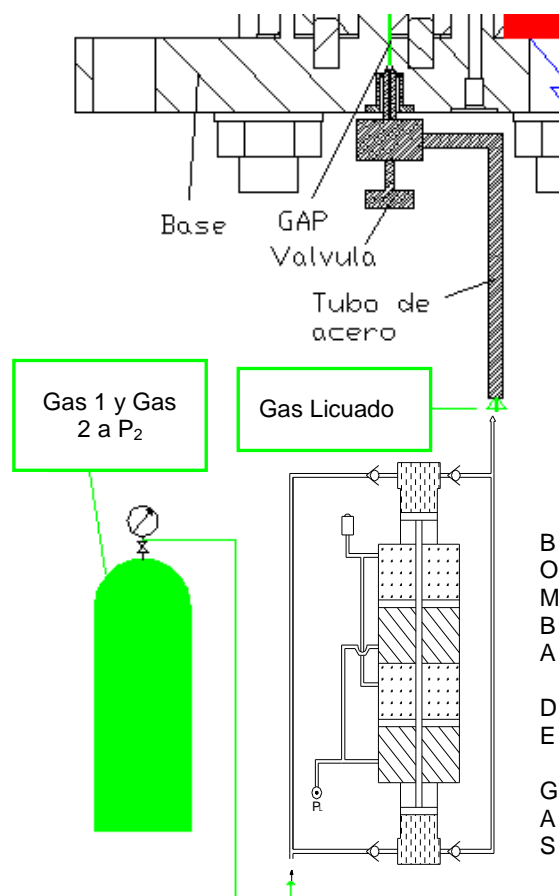


Figura 5.10.- Sistema de carga de fluidos licuados.

5.3.9 Sistema de generación de alta presión

Este módulo es el encargado de comprimir el fluido hasta la presión de proceso necesario en cada momento y que puede ser de hasta 5×10^7 Pa. Esta presión deberá mantenerse constante durante todo el proceso termogravitacional. Una vez haya transcurrido el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario, este sistema será también el encargado de empujar al fluido hacia la célula de alta presión del densímetro a través de los conductos instalados para tal fin. En este proceso de extracción de muestras, la presión deberá mantenerse constante y la velocidad de extracción será controlada. También es necesario controlar el volumen de líquido que se extrae en cada muestra.

Este módulo de alta presión está formado por un sistema hidráulico y un intensificador de presión con una relación de presiones de 1 a 5 y una capacidad de almacenar fluido de 120 cm^3 .

El sistema hidráulico es el encargado de proporcionar la energía hidráulica necesaria al intensificador y consta de un cilindro hidráulico que avanza o retrocede mediante una válvula distribuidora, siendo la presión y velocidad también regulables. Es necesario controlar la presión en el interior del *gap*, ya que se quiere estudiar la influencia que tiene la presión en el proceso de separación inducido por un gradiente térmico. La regulación de presión se realiza mediante una válvula proporcional reductora de presión controlada por una tarjeta electrónica digital (ver figura 5.11). Para variar y controlar la velocidad de desplazamiento del intensificador se dispone de dos reguladores de caudal, uno para cada sentido de desplazamiento.

Una vez se haya comprimido el fluido hasta la presión de proceso necesaria en cada ensayo, se cerrará la válvula de la parte superior de la columna termogravitacional, dejando así un volumen cerrado a presión en el

gap. Con esto se consigue que el líquido existente en el interior del *gap* no sea distorsionado por ninguna acción externa. El sistema permanecerá en esta situación hasta alcanzar el estado estacionario.

El control del volumen del fluido que se extrae en cada muestra, se hace mediante la lectura del desplazamiento del cilindro hidráulico. Para ello, el cilindro hidráulico está provisto de un captador de posición cuya salida será procesada en un lector donde se puede leer la distancia recorrida por el cilindro. El experimentador deberá de cerrar la válvula de salida una vez el cilindro haya recorrido la carrera correspondiente al volumen a extraer.

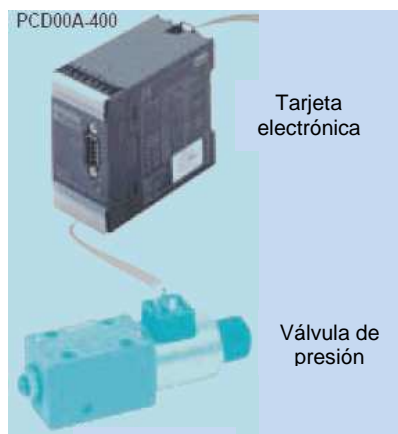


Figura 5.11.- Válvula Proporcional Hidráulica.

El diseño del intensificador se ha hecho de forma que una vez finalizado el proceso, permita la evacuación segura del fluido remanente. El proceso de limpieza y secado del intensificado se lleva a cabo siguiendo el mismo proceso utilizado en el caso del *gap* y simultáneamente con este. También es importante que el dispositivo garantice que todo el volumen del intensificador se llene de líquido sin que queden burbujas en el interior.

En la figura 5.12 se puede apreciar una vista general del esquema hidráulico para el sistema de generación de presión.

Capítulo 2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES

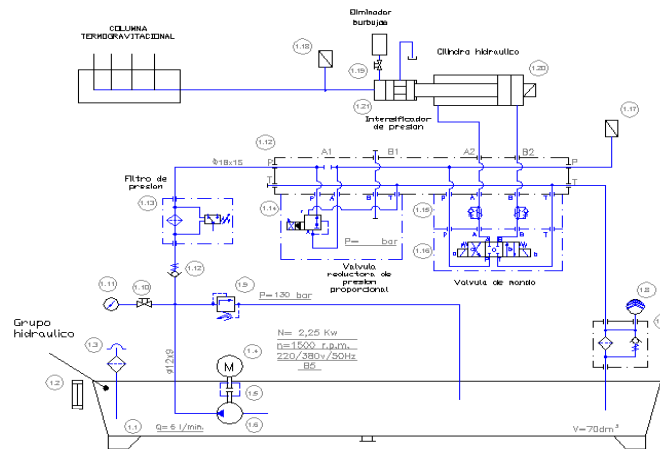


Figura 5.12.- Esquema Hidráulico del sistema de Generación de

5.3.10 Sistema de extracción de muestras.

La extracción de muestras se puede realizar a presión atmosférica o manteniendo la presión de trabajo constante.

Para la extracción de muestras a presión atmosférica, una vez se haya alcanzado el estado estacionario isobárico, se abrirá la válvula de la parte superior de la columna para descomprimir el fluido y se procede a la extracción mediante jeringuillas.

En cuanto al proceso de extracción de las muestras a presión constante se realizará en dos etapas: primero se extraen las cinco muestras, una a una, y después se realiza el análisis de las muestras mediante la célula de alta presión del densímetro. Es recomendable seguir estas dos etapas para que así las muestras no sufran ninguna alteración en lo que a presión de trabajo se refiere. A continuación se indican los pasos a seguir en cada una de las etapas: En la figura 5.13 y 5.14 se muestran los esquemas del montaje a realizar en cada una de las etapas.

Antes de comenzar a extraer las muestras hay que poner en funcionamiento el grupo hidráulico y dar la orden de avanzar al cilindro del intensificador. Con esto el sistema está preparado para empujar al fluido del

interior del *gap* hacia la tubería de recogida de muestra en cuanto se abra la válvula correspondiente.

Obtención de muestras:

- i. Conectar la bombona de gas con los tubos de recogida muestra de la columna, tal y como muestra la figura 5.13.
- ii. Precarga de las tuberías de recogida muestra con gas inerte a una presión próxima a la de proceso (*presión de gas = presión de proceso - 0.5*). Para ello se deben abrir primero la válvula salida tubo y después la válvula salida bombona, así, el gas entra en la tubería de recogida de muestra. Cuando el manómetro indique la presión necesaria se cierran las dos válvulas.
- iii. Desconectar la bombona de la tubería recogida muestra.
- iv. Avance del cilindro y abrir válvula salida muestra, a continuación abrir la salida tubo, sólo lo suficiente para generar la pérdida de carga para hacer fluir al líquido hacia el tubo recogida muestra. Debido al empuje del intensificador el fluido interno sale hacia la tubería de recogida muestra. Cuando el lector de recorrido del cilindro indique que la cantidad de volumen extraída es la necesaria, 3 cm^3 , se cierran la válvula salida tubo y la válvula salida.
- v. Repetir los pasos del i – iv para el resto de las tomas de muestra.

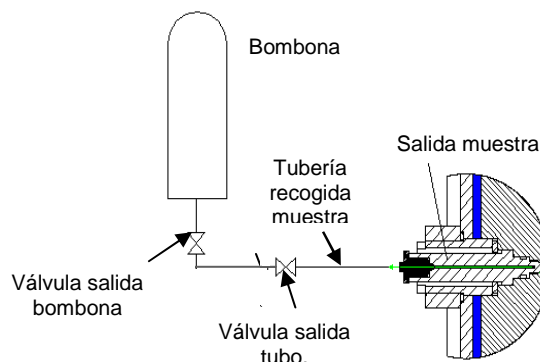


Figura 5.13.- Primera etapa de extracción de muestras a presión constante.

Se recomienda realizar las extracciones comenzando desde la parte superior y siguiendo de forma ordenada hacia abajo. De esta forma se garantiza que el fluido que se extrae como muestra corresponda, siempre, a la altura de la válvula de extracción correspondiente.

Análisis de muestras:

- i. Conectar la célula de alta presión del densímetro a la columna termogravitacional mediante la válvula salida densímetro y la bombona de gas a la célula de alta presión del densímetro, tal y como muestra la figura 5.14
- ii. Precarga de la célula de alta presión y la tubería con gas inerte. Para esto se deben abrir secuencialmente la válvula entrada densímetro, salida densímetro y salida bombona, hasta que el manómetro indique la presión necesaria y después cerrar todas.
- iii. Obtener la muestra y medir su densidad. Abrir las válvulas en el siguiente orden: salida muestra, entrada densímetro, salida densímetro, por último, abrir la válvula rebosadero. La válvula rebosadero se abrirá sólo lo suficiente para crear un pequeño flujo hacia la célula de alta presión del densímetro, manteniendo la presión aguas arriba constante. Cuando el captador de posición del cilindro indique que éste ha avanzado la distancia suficiente, cerrar rápidamente la válvula salida densímetro y proceder a medir la densidad.
- iv. Cerrar todas las demás válvulas correspondientes a la extracción.
- v. Desconectar el densímetro de la columna.
- vi. Limpiar los tubos y la célula de alta presión del densímetro.

vii. Repetir los pasos i a vi para las restantes muestras.

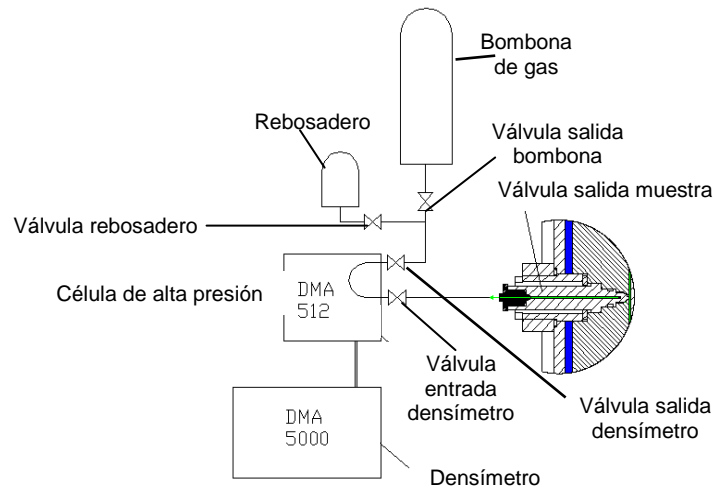


Figura 5.14.- Módulo de salida de muestra

5.3.11 Módulo de mando

Este módulo es la parte de control del automatismo de la instalación termogravitacional y está compuesto por todo el aparillaje eléctrico necesario para realizar la maniobra.

- Dos controladores de temperatura E5CN de Omron.
- Lector de recorrido del cilindro.
- Módulo de mando para la bomba hidráulica, contactores, relé térmico.
- Tarjeta proporcional para el comando de la válvula proporcional reductora de presión.

Capítulo 2. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL PARA ALTAS PRESIONES

- e) Elementos de protección contra sobre intensidades y derivaciones eléctricas.
- f) Pulsadores para control de movimiento del cilindro intensificador.
- g) Pulsador de emergencia
- h) Relé de seguridad de categoría 4.

Además del cuadro eléctrico para el control de la instalación se necesita de un PC con el que se programan los parámetros de la tarjeta de control para la válvula proporcional.

En la figura 5.15 se puede observar una fotografía del cuadro eléctrico de mando para la instalación termogravitacional.



Figura 5.15.- Cuadro de maniobra de la Instalacion Termogravitacional.

Capítulo 3.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6 Procedimiento experimental.

6.1 Introducción.

La teoría de la columna termogravitacional, propuesta por Furry-Jones-Onsager [100], [101] establece una relación entre la separación en el estado estacionario y el coeficiente de difusión térmica D_T dada por:

$$\Delta c_1 = -\frac{504L}{gL_x^4} c_1 c_2 \frac{\mu D_T}{\rho \alpha} \quad (6.1)$$

siendo L la longitud de la columna, L_x el *gap* anular, g la aceleración de la gravedad, c_1 y c_2 la concentración másica inicial de los componentes de la mezcla, Δc_1 la separación estacionaria entre los extremos de la columna,

$\alpha = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$ es el coeficiente de expansión térmica, μ la viscosidad dinámica y

ρ la densidad de la mezcla. Cuando $D_T > 0$ el componente más denso migra hacia la pared fría y advectado hacia el fondo de la columna dando lugar a una separación positiva $\Delta c > 0$.

Para todas las mezclas estudiadas en este trabajo, siempre se ha encontrado que el componente más denso se mueve hacia la pared más fría y en consecuencia $D_T > 0$.

Nuestra nueva columna, tal como se detalló en la Sección 5, tiene habilitadas cinco tomas para la extracción de las muestras, distribuidas de forma equidistante a lo largo de la columna. De esta forma podremos conocer experimentalmente el gradiente de concentración con la altura sin más que aplicar la siguiente relación:

$$\Delta c = \frac{L_z}{\beta \rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (6.2)$$

Combinando esta ecuación con la ecuación 6.1 obtenemos la siguiente expresión para D_T en función del gradiente de densidades:

$$D_T = -\frac{gL_x^4}{504} \frac{1}{c_1 c_2} \frac{\alpha}{\beta \mu} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (6.3)$$

Esta será la expresión que usaremos en la determinación del coeficiente de difusión térmica, para ello deberemos determinar la densidad de las cinco muestras extraídas a diferentes alturas.

El tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario en la columna termogravitacional es del orden de cinco veces el tiempo de relajación dado por la siguiente expresión:

$$t_r = \frac{9!(L \nu)D}{(g\pi\alpha\Delta TL_x^3)^2} \quad (6.4)$$

donde ΔT es la diferencia de temperatura aplicada, ν es la viscosidad cinemática ($\nu = \mu/\rho$). Como el coeficiente de difusión másica para la mayoría de las mezclas estudiadas es desconocido, tomaremos un valor límite superior ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) a fin de estimar el orden de magnitud del tiempo de relajación de cada mezcla. Además cada determinación experimental se repite al menos tres veces para cada sistema y al menos uno de ellos el tiempo de operación fue quince veces el tiempo de relajación. Esto nos asegura que el estado estacionario ha sido alcanzado porque la reproducibilidad en todas las medidas de la separación es excelente en los diferentes tiempos y siempre mejor que el 5%.

Los valores de los parámetros geométricos de la nueva columna, tal como se detalló en la Sección 5, son altura $L_z=0.5\pm 0.001\text{m}$ y un *gap* de $L_x=1\times 10^{-3}\pm 5\times 10^{-6}\text{m}$.

En conclusión, para determinar el coeficiente de difusión térmica, D_T mediante la expresión (6.2) es necesario conocer, además del gradiente vertical de densidad, las siguientes propiedades termofísicas: viscosidad (μ), coeficientes de expansión másica (β) y coeficiente de expansión térmica (α).

6.2 Determinación de la densidad.

Para determinar la densidad de la mezcla se utilizó un densímetro Anton Paar DMA 5000 de tubo en U de cuarzo vibrante (ver figura 6.1). Este densímetro tiene una precisión nominal de $5\times 10^{-6}\text{g/cm}^3$. Este dispositivo dispone de un control de temperatura Peltier, de alta resolución ($10^{-3}\text{ }^\circ\text{C}$). Se necesitan aproximadamente 2cc de mezcla líquida para realizar una medida de densidad



Figura 6.1.- Densímetro ANTON PAAR DMA 5000 Y Célula de Alta Presión DMA 512.

La mezcla se introduce en el interior del tubo de cuarzo en forma de “U” verificando visualmente que no queden burbujas en su interior que podrían inducir a una falsa medida de la densidad.

El densímetro se calibra regularmente mediante aire y agua bidestilada. El aire se hace pasar por un filtro que contiene gel de sílice (“silicagel”) para quitarle la humedad. Entonces el densímetro corrige sus constantes internas en función de la desviación que obtenga al analizar el aire y el agua bidestilada a 20 °C. Al final, el resultado que muestra el densímetro es la desviación en g/cm^3 que ha obtenido con respecto al ensayo anterior. Si el error es superior a $5 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ se recomienda realizar de nuevo la calibración. Para la realización de este trabajo se ha optado por un chequeo semanal y se ha observado que generalmente la desviación entre una calibración y otra es inferior a $1 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$.

El gradiente vertical de densidad $\frac{\partial \rho}{\partial z}$ a lo largo de la columna puede determinarse a partir de las medidas de la densidad de las muestras extraídas de las cinco tomas distribuidas de forma equidistante a lo largo de la altura de la columna. En todos los casos se obtiene una variación lineal de la densidad con la altura de la columna. El gradiente de densidad a lo largo de la columna es negativo porque el componente más denso se enriquece en la parte inferior de la columna.

Para conocer la concentración másica de una mezcla a partir de los datos de densidad, será preciso realizar una calibración previa. Esta calibración debe relacionar la fracción másica con alguna propiedad física de la mezcla. En nuestro caso la propiedad física elegida fue la densidad. La calibración se realiza midiendo la densidad de algunas mezclas cuya composición es conocida por pesada. Como la cantidad de líquido necesaria para este proceso de calibración es pequeña (2 cm^3) las mezclas fueron preparadas utilizando una balanza con capacidad de 310 g y con una precisión de 0.0001 g. Las fracciones másicas de estas mezclas fueron siempre próximas a la fracción

másica inicial ($c_0 \pm 0.02$). En todos los casos se encontró una relación lineal entre la densidad y la fracción másica.

6.3 Determinación de la viscosidad

Las diferentes técnicas que existen para medir la viscosidad de un fluido se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- i. las que miden la viscosidad cinemática, conocidos como viscosímetros de flujo del tipo Ubbelohde.
- ii. Las que miden la viscosidad dinámica, como por ejemplo, los de caída de bola (figura 6.2).



Figura 6.2.- Viscosímetro de caída de bola Höppler.

En este trabajo se ha utilizado el viscosímetro de caída de bola de la marca HAAKE cedido por el servicio de Química General del profesor Platten dentro del marco de colaboración existente entre MU-GEP y la Universidad de Mons (ver esquema en la figura 6.3). Este método sirve para medir la viscosidad dinámica de fluidos newtonianos a presión atmosférica.

Una muestra líquida, se introduce en un tubo de vidrio que puede ser atemperado con un termostato de circulación. Este tubo está inclinado 10° respecto a la vertical y posee dos marcas anulares con una distancia L entre ellas. Los 10° de inclinación del tubo de caída garantizan que la bola esté

siempre en contacto con un lado del tubo, así el tubo con la bola forman una ranura, por la que tiene que fluir el líquido a ensayar. Se deja deslizar una bola de dimensiones conocidas por el tubo. El tramo entre la posición inicial donde se deja caer la bola y la primera marca es necesaria para que la bola alcance las condiciones de flujo estacionarias. Se mide el tiempo que precisa la bola para recorrer la distancia L entre las dos marcas.

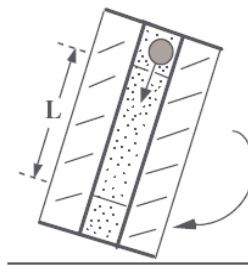


Figura 6.3.- Esquema del viscosímetro de caída de bola.

Este valor de tiempo se utiliza para calcular la viscosidad dinámica mediante la siguiente ecuación:

$$\eta = K(\rho_1 - \rho_2)\Delta t \quad (6.5)$$

donde K es la constante de la bola utilizada en (mPa·cm³/g), ρ_1 la densidad de la bola en (g/cm³), ρ_2 la densidad del líquido en (g/cm³) y Δt el tiempo de desplazamiento de la bola en (s).

Para realizar el ensayo se requieren 25 cc de líquido y se debe determinar la constante K de la bola que se utiliza en el ensayo. En el manual del viscosímetro se encuentran los valores de calibración para las diferentes bolas. En este trabajo se utiliza la bola de vidrio de diámetro más grande y se toma un valor de $K = 0.061 \cdot 10^{-3}$ mPa·cm³/g. Con el fin de comprobar los resultados experimentales se determinó la viscosidad del agua-etanol con una

concentración de 60.88 % de fracción másica de agua a 22.5 °C y se obtiene un valor de $\mu=2.591 \cdot 10^{-3}$ Pa·s. Se compara con el valor del trabajo de Dutrieux [104] y la desviación entre los dos valores es inferior al 2 %.

6.4 Determinación del coeficiente de expansión másica.

Para determinar el coeficiente de expansión másica de la mezcla se preparan varias mezclas cuyas concentraciones son cercanas a la concentración de la mezcla que se desea analizar y se miden sus densidades mediante el densímetro ANTON PAAR DMA 5000. Por ejemplo en la figura 6.4 se han representado las diferentes concentraciones de la mezcla tolueno-nhexano al 51.67% en tolueno, junto con sus correspondientes densidades a 25 °C.

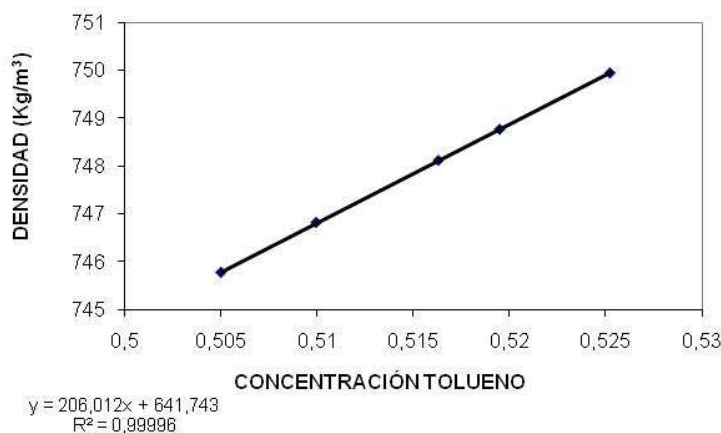


Figura 6.4.- Variación de la densidad en función de la concentración del sistema tolueno (51.67%)-nhexano (48.33 %).

Se observa que para el caso de la mezcla Tolueno-nHexano el ajuste lineal es excelente, siendo la pendiente de la recta 206,01. Así, aplicando la ecuación 4.15 puede determinarse el coeficiente de expansión másica (β). Para

un valor de la densidad de $\rho=749.044 \text{ kg/m}^3$ se obtiene el valor de $\beta = 0,275$ a 25°C .

Es muy importante determinar este coeficiente con precisión, lo que exige una preparación y manipulación de las mezclas muy meticulosa. Se debe repetir este proceso, al menos dos veces, para cada una de las mezclas a ensayar.

6.5 Determinación del coeficiente de expansión térmica.

Para determinar la expansión térmica de la mezcla a ensayar se toma una muestra de la mezcla preparada y se mide su densidad a diferentes temperaturas, cercanas a la temperatura que se vaya a realizar el ensayo. Como un ejemplo en la figura 6.5 se representan los valores de la densidad frente a las correspondientes concentraciones de la mezcla tolueno (51.67%)-nhexano (48.33%) a 25°C .

Se observa un buen ajuste lineal con una pendiente de 0.9192, con este valor se determina el coeficiente de expansión térmica mediante la ecuación 4.14, obteniendo en nuestro caso $\alpha=1.228 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ a 25°C .

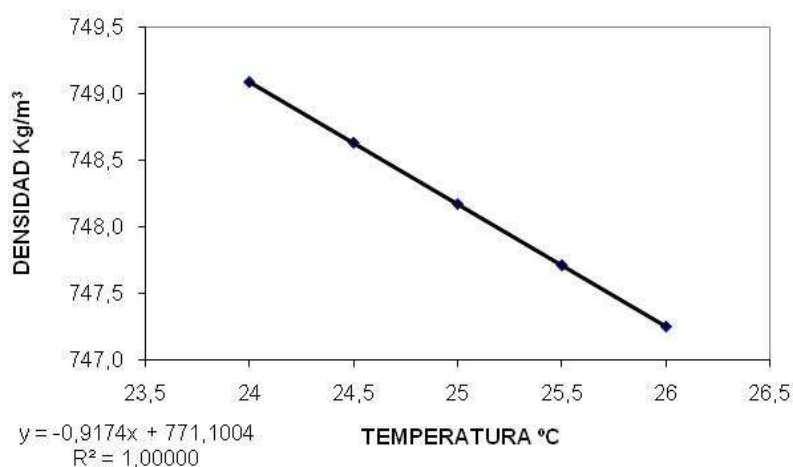


Figura 6.5.- Variación de la densidad en función de la temperatura del sistema tolueno (51.67%)-nhexano (48.33 %).

6.6 Preparación de muestras.

Para determinar el coeficiente Soret, mediante las medidas de separación en la columna termogravitacional, de forma fiable y reproducible es necesario preparar y manipular cuidadosamente las muestras. En particular, al manipular las mezclas hay que cuidar mucho la posible contaminación de la mezcla por una limpieza inadecuada de los instrumentos utilizados y, también, hay que tener cuidado con las evaporaciones.

Todos los componentes usados en este trabajo son productos Merck y Aldrich con pureza mejor que el 99%.

Las mezclas han sido preparadas introduciendo primero el componente menos volátil y después se añade el segundo componente; a continuación la mezcla es firmemente agitada para asegurar la homogeneidad. Aproximadamente 300 cm³ son necesarios para hacer un test experimental en nuestra columna termogravitacional. A diferencia de lo que necesitábamos en el proceso de calibración, las mezclas fueron preparadas usando otra balanza (VSI4500) con una capacidad de hasta 4500 g y una precisión de 0.01 g. Después de la preparación de la muestra, se determinó la densidad de la mezcla con objeto de confirmar que la composición deducida a partir de la curva de calibración coincide con la preparada.

6.7 Proceso de calentamiento-enfriamiento de la columna termogravitacional.

Para conseguir la diferencia de temperaturas entre las dos paredes del *gap* se utilizan dos baños termostáticos de la marca Lauda modelo T-1200 (ver figura 6.6).

Las características de ésta unidad de recirculación son:

Rango de temperaturas de trabajo:	-25 °C ÷ 120 °C
Temperatura ambiente:	5 °C ÷ 40 °C
Control de temperatura:	± 0,2 °C
Potencia calorífica:	2,25 kW
Potencia de enfriamiento a 20 °C:	1,2 kW
Bomba:	
Presión máxima:	3,2 x 10 ⁵ Pa
Caudal máximo:	40 dm ³ /min
Capacidad del depósito:	7 dm ³

Con estos datos de caudal y teniendo en cuenta la geometría de la columna termogravitacional podemos garantizar un gradiente de temperatura horizontal uniforme en toda la altura.



Figura 6.6.- Baño termostático LAUDA T1200.

Capítulo 4.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

7 Validación de la TG HP.

7.1 Introducción.

Una vez construida la columna termogravitacional (TG HP) y antes de realizar medidas en altas presiones debemos proceder a validar el correcto funcionamiento de la nueva columna. Para llevar a cabo este proceso se han realizado medidas experimentales a presión atmosférica de las siguientes mezclas:

agua-etanol

tolueno-n hexano

isobutilbenceno-n dodecano (IBB-nC₁₂)

1,2,3,4-tetrahidronaftaleno–n dodecano (THN-nC₁₂)

1,2,3,4-tetrahidronaftaleno- isobutilbenceno (THN- IBB)

Se han elegido estas mezclas debido a que sus propiedades de transporte son bien conocidas y están suficientemente contrastadas en la bibliografía [49, 76, 104]. En consecuencia los valores de D_T de estos sistemas pueden servir como valores de referencia.

Por otro lado, la teoría FJO predice que el valor del coeficiente de difusión térmica es independiente del valor del gradiente térmico establecido entre las paredes de la columna. A fin de validar nuestra columna y comprobar su correcta geometría debemos comprobar experimentalmente esta predicción teórica.

7.2 Tolueno-nHexano .

En este primer ensayo además de medir la separación en estado estacionario a lo largo de la columna se ha identificado la caída de temperatura debida al espesor de pared de los tubos. Para ello, mediante termopares, se miden directamente las temperaturas del agua a la entrada, a la salida y la temperatura a una distancia de 1 mm de las paredes del *gap*.

A continuación se determinó el coeficiente de difusión térmica del sistema tolueno-nhexano a una fracción másica de 51.67% en tolueno. La temperatura media de operación fue de 25 °C.

El coeficiente de difusión térmica de esta mezcla, tolueno-nhexano a 25 °C de temperatura media y 51.67% en fracción másica de tolueno, ha sido medido con precisión por diferentes grupos de trabajo empleando diferentes técnicas de medida. Por un lado Zhang *et al.* [49] emplean un método óptico de desviación de un haz de luz láser, por otra parte Köhler y Müller [69] utilizaron el método TDFRS (*Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering*), por último M.M. Bou-Ali *et al.* [17] y Ecenarro *et al.* [102] [15] emplearon el método termogravitacional para extraer el valor de D_T . Los resultados obtenidos por estos grupos son coincidentes y podrán ser utilizados como de excelente referencia para validar los datos de la nueva columna. En consecuencia se procedió a determinar el coeficiente D_T para esta mezcla en nuestra nueva columna. Como se puso de manifiesto en la sección anterior, la separación estacionaria está directamente relacionada con el coeficiente de difusión térmica a través de los coeficientes de expansión térmica y másica, con la viscosidad y con el gradiente de densidad a lo largo de la columna (ec. 6.3). En consecuencia, es preciso conocer estas propiedades termofísicas que se determinaron de acuerdo con el procedimiento descrito en la Sección 6. En las Figuras 6.4 y Figura 6.5 se representan la dependencia de la densidad de la

mezcla con la concentración de tolueno en la mezcla y con la temperatura, respectivamente. Esta dependencia es lineal y la pendiente de las correspondientes rectas permite determinar los valores de α y β de acuerdo con las expresiones $\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{c,p}$ y $\beta = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{c,p}$. La viscosidad de las mezclas

se determinó de acuerdo con el método detallado en la Sección 6.3

En la tabla 7.1 se muestran los valores de los coeficientes de expansión másica, térmica y viscosidad medidos en este trabajo junto con los aportados por la literatura. Por lo general existe un buen acuerdo entre los diferentes conjuntos de valores y en especial nuestros resultados experimentales son prácticamente coincidentes con los obtenidos por Leahy- Dios et al. [114].

Para conocer el gradiente de densidad se realizó una extracción de un determinado volumen de muestra en cada una de las cinco tomas distribuidas a lo largo de la columna y se determinó su densidad mediante el densitómetro. A modo de ejemplo en la tabla 7.2 se muestran los valores de la densidad de cada una de las 5 tomas. La extracción se realizó siempre en el estado de equilibrio. Debemos tener presente que la altura real a la que se realiza la toma se ve ligeramente modificada por la extracción previa. En dicha tabla se muestra la altura corregida a la que se realiza la extracción junto con la altura nominal y la cantidad de muestra extraída. En la figura 7.1 se muestran los datos de densidad (ρ) a lo largo de la altura de la columna termogravitacional.

Tabla 7.1.- Coeficiente de expansión másica (β), Coeficiente de expansión térmica (α) y viscosidad dinámica (μ) para las mezclas usadas en la validación de la nueva columna.

Sistema	Autor	ρ (kg/m ³)	β	α (10 ⁻³ K ⁻¹)	μ (10 ⁻³ Pa·s)
THN-IBB 50 wt %	Leahy-Dios et al. (ref. 114)	-----	0.1287	0.8853	1.38
	Benchmark (ref. 41)	904.6	0.1312	0.8881	1.45
	J. Valencia et al. (ref. 126)	904.5	-----	0.888	1.36
	Este trabajo	903.6	0.1284	0.8876	1.37
IBB-nC ₁₂ 50 wt %	Leahy-Dios et al. (ref. 114)	-----	0.1280	0.9623	1.08
	Benchmark (ref. 41)	792.5	0.1306	0.9893	1.10
	J. Valencia et al. (ref. 126)	792.3	-----	0.963	1.08
	Este trabajo	791.7	0.1304	0.9612	1.13
THN-nC ₁₂ 50 wt %	Leahy-Dios et al. (ref. 114)	-----	0.2565	0.8949	1.51
	Benchmark (ref. 41)	841.6	0.2362	0.9227	1.59
	J. Valencia et al. (ref. 126)	841.4	-----	0.896	1.49
	Este trabajo	841.2	0.2568	0.8950	1.46
Agua/Etanol 60.88 wt % H ₂ O	Leahy-Dios et al. (ref. 114)	-----	0.219	0.7978	2.36
	Dutrieux et al. (ref. 104)	-----	0.212	0.786	2.48
	J. Valencia et al. (ref. 126)	933.3	-----	0.795	2.27
	Este trabajo	935.8	0.2203	0.7892	2.38
Toluene/n Hexane 51.67 wt % toluene	J. Valencia et al. (ref. 126)	741.4	-----	1.30	0.372
	Este trabajo	748.4	0.2753	1.228	0.386

Se observa que la dependencia de la densidad con la altura se ajusta perfectamente a una recta cuya pendiente es el gradiente vertical de densidad:

$$\frac{\partial \rho}{\partial z} = -15.2 \text{ kg/m}^4.$$

Se realizaron 10 operaciones distintas, utilizando una franja

de gradiente térmico entre las paredes de 6 a 9 °C (ver tabla 7.5). Los tiempos de operación fueron tales que se aseguró que la columna operase en régimen estacionario. La reproducibilidad encontrada está dentro del error experimental.

Con los valores medidos para las propiedades termofísicas y el valor medio del gradiente vertical de densidad se obtiene un valor de $D_T = 13.7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{K}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En la tabla 7.4 se muestra los valores de D_T referenciados en la bibliografía. Estos valores son los datos obtenidos por: Zhang *et al.* [49] ($D_T = 13.64 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{K}^{-1} \text{ s}^{-1}$); Köhler y Müller [69] ($D_T = 13.64 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{K}^{-1} \text{ s}^{-1}$); Bou-Ali *et al.* [17] ($D_T = 13.23 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{K}^{-1} \text{ s}^{-1}$), Ecenarro *et al.* [102], [15] ($D_T = 13.53$, $D_T = 13.35$). El resultado encontrado en nuestra columna para D_T coincide con estos valores dentro del error experimental.

Tabla 7.2.- Datos de extracción de muestras y densidad para la mezcla tolueno-hexano a 25 °C de temperatura media.

Toma	Altura toma (m)	Volumen Extraído (cm ³)	Altura calculada (m)	Densidad (kg/m ³)
1ª	0.41	2.5	0,4106	745,718
2ª	0.33	2.6	0,3307	746,919
3ª	0.25	2.6	0,2507	748,170
4ª	0.17	2.7	0,1707	749,354
5ª	0.09	2.4	0,0906	750,587

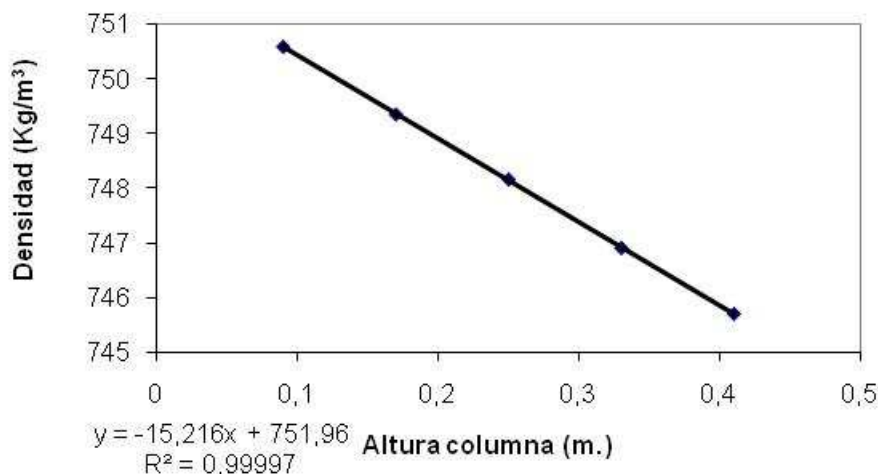


Figura 7.1.- Dependencia de la densidad con la altura de la columna para la mezcla tolueno-hexano (c1=51.67% en tolueno y 25°C).

7.3 Agua–Etanol.

Otra mezcla que ha sido estudiada por diferentes grupos y analizada mediante diferentes técnicas es el agua-etanol al 60.88% de fracción másica en agua. Para esta mezcla Kolodner et al. [81] y Zhang et al. [49] utilizando la técnica de la deflexión de un haz láser obtuvieron unos valores para el coeficiente Soret de S_T de $3.16 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ y $3.21 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ respectivamente; Köhler y Müller [69] utilizando la técnica de TDFRS obtiene $S_T=3.25 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; Dutrieux et al. [104] mediante medidas de velocimetría láser obtiene, $S_T=3.28 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, Bou-Ali *et al.* [18] mediante la técnica termogravitacional obtiene un valor de $S_T=3.22 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Si utilizamos el valor determinado por Kolodner [81] para el coeficiente de difusión ordinaria de $D=4.19 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ encontramos unos valores para D_T que se detallan en la Tabla 7.4. Por último, y Leahy-Dios et al. [114] mediante la misma técnica termogravitacional obtienen $D_T=1.34 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \text{K}$. Como puede comprobarse el acuerdo entre todos los

valores experimentales es excelente y en cualquier caso dentro de los errores experimentales de las diferentes técnicas. En consecuencia, este valor de D_T para esta mezcla puede ser útil en la validación de nuestra columna e indirectamente del método termogravitacional.

Se preparó una mezcla de agua-etanol a una concentración másica de 60.88% en agua. Como ya es conocido, para extraer el valor de D_T a partir de la separación estacionaria es necesario conocer el valor de las propiedades termofísicas: densidad, viscosidad dinámica y los coeficientes de expansión másica y térmica a la temperatura media de trabajo, que en nuestro caso fue de 25 °C. Esto se lleva a cabo tal y como ha sido descrito en procedimiento experimental. La medida de cada propiedad ha sido repetida al menos dos veces. En la tabla 7.1 se muestran el valor medio de la viscosidad, μ , de la densidad, ρ , del coeficiente de expansión másica, β , y del coeficiente de expansión térmica, α , obtenidos para esta mezcla en una temperatura de 25 °C.

A continuación se procedió a determinar el coeficiente de difusión térmica de esta mezcla a partir de la nueva columna termogravitacional. La temperatura media de operación fue de 25 °C. De acuerdo con la ecuación (6.3) para determinar D_T en una columna de difusión térmica es preciso conocer, además de las propiedades termofísicas de la mezcla, el gradiente de la densidad a lo largo de la columna en el estado estacionario. Para ello, se realizó una extracción de muestra en cada una de las cinco tomas distribuidas a lo largo de la columna y se determinó su densidad mediante el densitómetro. Debido a la cantidad de muestra extraída en una toma la altura a la que se realiza la extracción en la siguiente toma se ha modificado ligeramente. En la tabla 7.3 se muestra la altura corregida a la que se realiza la extracción junto con la altura nominal y la cantidad de muestra extraída. En esta tabla, en la última columna, se detalla la densidad de la muestra extraída.

En la figura 7.2 se muestra la representación gráfica de los datos de la densidad (ρ) frente a la altura (z) a la que se realiza la extracción. Se observa que el comportamiento se ajusta excelentemente a una recta cuya pendiente es el gradiente vertical de densidad: $\frac{\partial \rho}{\partial z} = -11.6 \text{ kg/m}^4$.

Tabla 7.3.- Datos de extracción de muestras y densidad para la mezcla agua-etanol a 22.5 °C de temperatura media.

Toma	Altura nominal (m)	Volumen Extraído (cm ³)	Altura corregida (m)	Densidad (kg/m ³)
1 ^a	0.41	2,6	0.4133	933.520
2 ^a	0.33	2,8	0.3333	934.423
3 ^a	0.25	3	0.2533	935.250
4 ^a	0.17	3	0.1733	936.122
5 ^a	0.09	3	0.0933	936.979

Sustituyendo estos valores del gradiente de concentración con la altura y los valores de las propiedades termofísicas de la mezcla junto con los valores de los parámetros geométricos en la ecuación 6.3 puede calcularse el correspondiente valor de D_T .

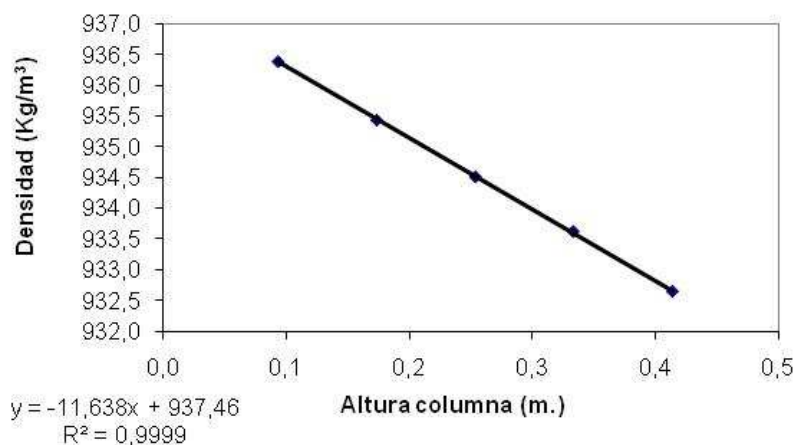


Figura 7.2.- Dependencia de la densidad en función de la altura de la columna para la mezcla agua-etanol al 60.88 % en fracción másica de agua y a temperatura de 25 °C.

En la tabla 7.4 se muestra el valor medio calculado en este trabajo para D_T ($D_T=1.35 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}\cdot\text{K}$) en la mezcla agua-etanol al 60.88% de fracción másica de agua a 25 °C. Este valor es la media de 9 medidas diferentes realizadas a diferentes gradientes térmicos (ver tabla 7.5). Los tiempos de operación fueron tales que siempre fueron superiores al tiempo de relajación de la separación. En dicha tabla también figuran los valores del coeficiente de difusión térmica de la bibliografía. La desviación entre el valor obtenido a partir de la nueva columna y el valor para D_T dado en la bibliografía es inferior al 1%. El acuerdo puede considerarse como excelente.

7.4 Isobutilbenceno-1,2,3,4-Tetrahidronaftaleno

En el año 2003 el Prof. Platten, ante la diversidad y falta de consistencia de los valores encontrados experimentalmente para el coeficiente D_T sugirió la posibilidad de realizar un *benchmark* con los sistemas Isobutilbenceno-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene (IBB-THN), Isobutilbenceno-dodecano (IBB-nC12) y Tetrahydronaphthalene –Dodecano (THN-nC12). Los valores del coeficiente D_T encontrados en este *benchmark* [41] pueden servirnos para testear o validar nuestra columna.

Comenzamos con la mezcla THN-IBB al 50% de fracción másica y 25 °C de temperatura media con una diferencia de temperaturas entre las paredes de la columna de 6 °C.

En primer lugar se determinaron las propiedades termofísicas para esta mezcla, siendo los valores medios los que se muestran en la tabla 7.1.

A continuación, se determinó la separación en la nueva columna operando con un gradiente de 6 °C. El gradiente vertical medio obtenido fue de

$\frac{\partial \rho}{\partial z} = -7.40 \text{ kg/m}^4$ (ver figura 7.3). En la tabla 7.5 se muestra el valor de D_T obtenido mediante la ecuación 6.3. Este valor es el valor medio de tres operaciones diferentes a presión atmosférica, la reproductibilidad está dentro del error experimental. En dicha tabla 7.5 también figura el valor del coeficiente de difusión térmica del *benchmark* de Fontainebleau. El acuerdo entre ambos valores es aceptable y en cualquier caso las diferencias están dentro del error experimental.

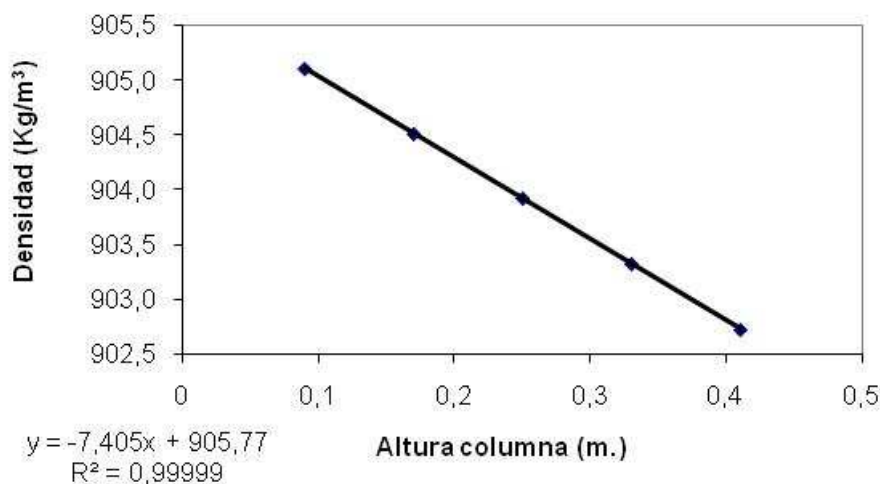


Figura 7.3.- Dependencia de la densidad en función de la altura de la columna para la mezcla THN-IBB al 50 % en fracción másica y a temperatura de 25 °C.

7.5 1,2,3,4 –Tetrahidronaftaleno-nDodecano .

A continuación, y para la validación a presión atmosférica de la nueva columna de difusión térmica se utilizó una mezcla al 50% en fracción másica de THN-C₁₂ a una temperatura media de 25 °C y un gradiente de temperatura entre las paredes de 6 °C.

En primer lugar se determinan las propiedades termofísicas de la mezcla a 25 °C, siendo los resultados los que se muestran en la tabla 7.1. Posteriormente se determinó el gradiente vertical de densidades obteniéndose un valor medio de $\frac{\partial \rho}{\partial z} = -33.93 \text{ kg/m}^4$ (ver figura 7.4). Con este valor, las propiedades termofísicas de la mezcla y los parámetros geométricos de nuestra columna puede calcularse el valor de D_T para esta mezcla.

En la tabla 7.4 se presentan los datos de D_T determinados con la separación estacionaria. Este resultado es el valor medio de tres operaciones diferentes. En esta tabla también se muestra el valor del *benchmark* de Fontainebleau. El acuerdo entre ambos valores es aceptable y dentro del error experimental.

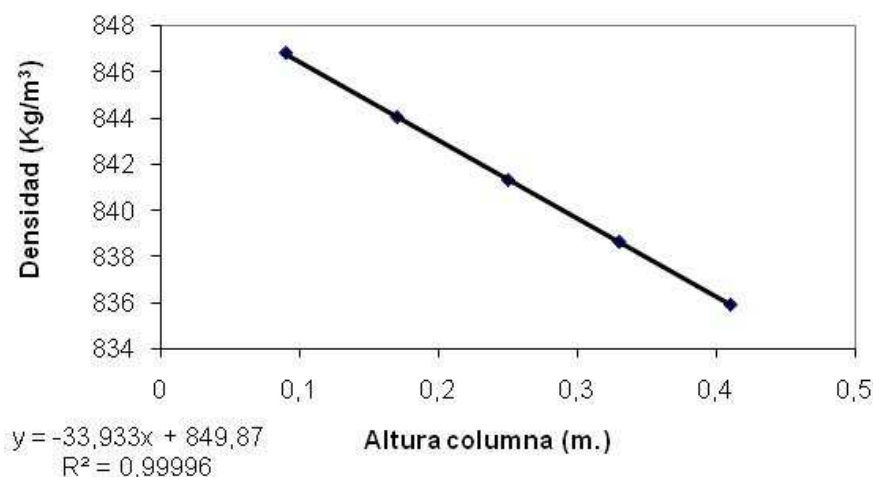


Figura 7.4.- Dependencia de la densidad en función de la altura de la columna para la mezcla THN-nC12 al 50 % en fracción másica y a temperatura de 25 °C.

7.6 Isobutilbenceno-nDodecano

Por último, se determinó la separación en nuestra columna de una mezcla de (IBB-nC12) al 50% de fracción másica y a una temperatura media de 25 °C.

Inicialmente se determinaron las propiedades termofísicas de esta mezcla a presión atmosférica. Los valores encontrados para la densidad, el coeficiente de expansión másica, coeficiente de expansión térmica y viscosidad se muestran en la tabla 7.1.

A continuación se determinó el gradiente de densidad con la altura a partir de medidas de la densidad de las muestras extraídas de las cinco tomas que posee nuestra columna y que están distribuidas de forma uniforme a lo largo de la columna. El valor obtenido para el gradiente vertical de densidades es de -7.58 kg/m^4 (ver figura 7.5).

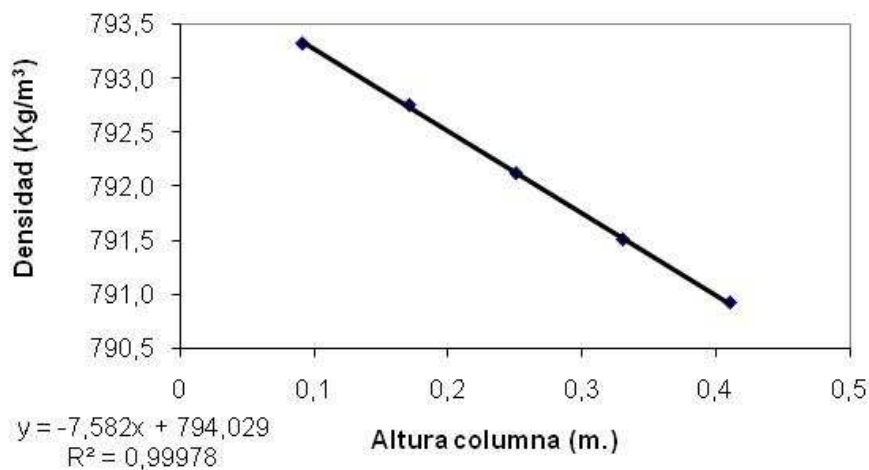


Figura 7.5.- Dependencia de la densidad en función de la altura de la columna para la mezcla IBB-nC12 al 50 % en fracción másica y a temperatura de 25 °C.

Con estos valores y la ecuación 6.3 puede conocerse el valor del coeficiente de difusión térmica. Los valores calculados de D_T se muestran en la tabla 7.4. El valor encontrado, dentro del error experimental, coincide con el valor de D_T propuesto en el *benchmark* de Fontainebleau.

Como resumen en la tabla 7.4 se muestran los valores medios obtenidos para D_T en este trabajo junto con los valores de la bibliografía

7.7 Dependencia de la separación estacionaria con el gradiente de temperatura

Tal como se dedujo en la Sección 4 la teoría FJO prevé una expresión para el valor de la separación estacionaria que no depende del gradiente térmico establecido entre las paredes de la columna. Esta previsión puede utilizarse como un test de la validez de dicha teoría para las situaciones experimentales estudiadas en este trabajo. Además esta expresión puede ser una comprobación indirecta de la correcta simetría cilíndrica de nuestra columna.

Se realizaron determinaciones experimentales del valor de la separación estacionaria, Δ_c , entre los extremos de la columna para los sistemas Tolueno/nHexano (fracción másica de tolueno del 51.67% y temperatura media de 25 °C) y Agua/Etanol (fracción másica de agua de 60.9% y temperatura media de 25 °C) para diferentes valores del gradiente térmico. En la tabla 7.5 se muestran los resultados obtenidos para $\Delta_c/\Delta z$ en diferentes gradientes de temperatura. El gradiente de temperaturas entre las paredes de la columna nunca superó los 10 °C a fin de poder aceptar la hipótesis de que la propiedades termofísicas de la mezcla fuesen prácticamente las mismas en la zona de temperatura caliente y en la región de temperatura fría. Como puede

observarse el valor de $\Delta c/\Delta z$ no depende del valor de ΔT tal como predice la teoría. De acuerdo con este resultado se utilizó en el resto de medidas de la separación estacionaria un valor para el gradiente de temperatura de $\Delta T=6$ °C.

Tabla 7.4.- Valores del coeficiente de difusión térmica, D_T a 25°C.

Sistema	$-\frac{\partial \rho}{\partial z}$ (kg/m ⁴)	D_T (Este trabajo) 10 ⁻¹² (m ² /s·K)	D_T (Bibliografía) 10 ⁻¹² (m ² /s·K)
Tolueno-nHexano C ₁ =51.67	15.1	13.6	13.6 (ref. 49)
		13.6	13.2 (ref. 17)
		13.6	13.6 (ref. 69)
		13.6	13.3 (ref. 102)
		13.6	13.3 (ref. 15)
Agua-Etanol	11.0	1.35	1.37±0.08 (ref.
		1.35	1.34±0.01 (ref.
		1.335	1.32 (ref. 81)
		1.35	1.36 (ref. 69)
		1.35	1.35 (ref. 18)
		1.35	1.34 (ref. 49)
THN-IBB	7.40	2.9	2.8±0.1 (ref. 41)
THN- nC ₁₂	33.93	6.0	5.9±0.3 (ref. 41)
IBB-nC ₁₂	7.58	3.8	3.7±0.2 (ref. 41)

En consecuencia podemos concluir que la nueva columna (TG HP) ha sido validada mediante la comparación de nuestros datos experimentales para D_T con los datos de la bibliografía. Las diferencias entre los valores de D_T obtenidos en la nueva instalación y los datos de la literatura no superan el 4%. Además se puso de manifiesto que las características de construcción de la columna son correctas puesto que el perfil de fracciones másicas a lo largo de la columna cumple una relación lineal con la altura a la que se realiza la extracción de la muestra. También se observó que la separación estacionaria es independiente del gradiente de temperaturas establecido entre las paredes de la columna, lo cual confirma las predicciones teóricas. En vista de estos resultados podremos hacer uso de nuestra columna con entera confianza.

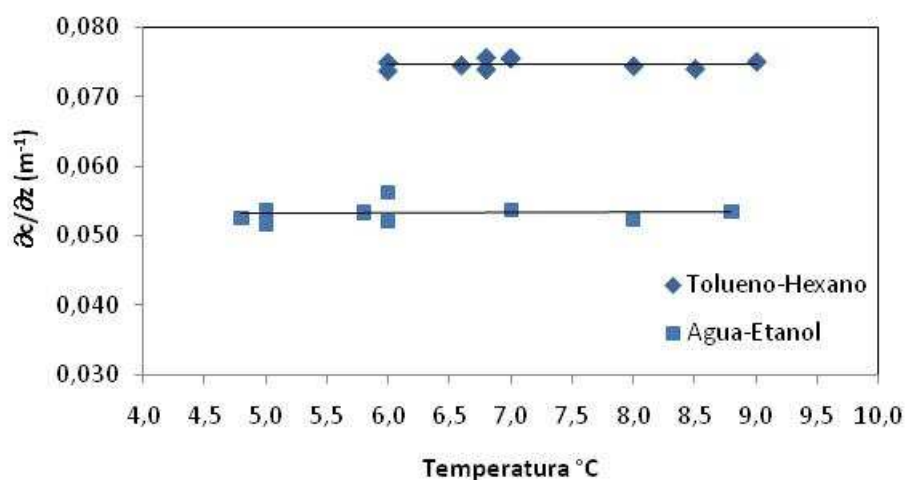


Figura 7.6.- Dependencia del gradiente vertical de concentración con la diferencia de temperaturas entre paredes. ■: agua-etanol; ◆: tolueno-nhexano.

Tabla 7.5.- Dependencia del coeficiente de difusión térmica D_T con el gradiente de temperatura aplicado, ΔT para la mezcla tolueno-nhexano y agua-etanol.

Mezcla	ΔT (°C)	$\frac{\partial \rho}{\partial z}$ kg/m ⁴	$\frac{\partial c}{\partial z}$ m ⁻¹	$D_T 10^{-12}$ (m ² /s K)
Tolueno-nHexano c ₁ =51.67%	6.0	15.2	0.0737	13.7
	6.0	15.4	0.0749	13.6
	6.6	15.3	0.0745	13.8
	6.8	15.2	0.0739	13.7
	6.8	15.6	0.0756	14.0
	7.0	15.6	0.0755	14.0
	7.0	15.6	0.0755	14.0
	8.0	15.3	0.0744	13.7
	8.5	15.0	0.0728	13.5
	9.0	15.3	0.0744	13.6
Agua-Etanol c ₁ =60.88%	4.8	10.7	0.0521	1.32
	5.0	10.6	0.0517	1.35
	5.0	11.1	0.0537	1.36
	5.8	11.0	0.0533	1.35
	6.0	11.6	0.0562	1.42
	6.0	10.7	0.0521	1.36
	7.0	11.1	0.0537	1.39
	8.0	10.7	0.0522	1.36
	8.8	11.1	0.0537	1.32

8 Determinación del coeficiente de difusión térmica en mezclas binarias de n-alkanos.

8.1 Introducción

Una vez que se ha comprobado que la nueva columna opera dentro de los límites de validez de la teoría de FJO y que es capaz de reproducir los valores de D_T para las mezclas del “*benchmark* de Fontainebleau”, pasaremos a determinar el coeficiente de difusión térmica de las mezclas binarias de n-alkanos a presión atmosférica y a diferentes concentraciones haciendo uso de la nueva columna termogravitacional. En concreto estudiaremos el sistema n-dodecano-nheptano en función de la composición de la mezcla y otros sistemas binarios cubriendo un amplio rango de diferencia de masas y concentraciones a 25 °C y 1 atm.

Tal y como se expuso en la Introducción, en una mezcla isoterma existe un transporte de masa originado por un gradiente térmico. Este fenómeno de transporte se conoce con el nombre de termodifusión y en particular en sistemas condensados recibe el nombre de efecto Soret. De acuerdo con la Termodinámica del no-equilibrio, el flujo de masa de un componente viene dado por:

$$\vec{J} = -\rho D \vec{\nabla} c - \rho c(1-c) D_T \vec{\nabla} T \quad (8.1)$$

donde, como es habitual, ρ es la densidad; c es la fracción másica del componente de referencia; T es la temperatura; D es el coeficiente de difusión Fickiano y D_T es el coeficiente de difusión térmica.

Como se comentó en la Sección 6, la teoría de FJO establece una relación entre la separación estacionaria y el coeficiente de difusión térmica. Esta relación es:

$$\Delta c_1 = -\varphi c_1 c_2 \frac{\mu D_T}{\rho \alpha} \quad (8.2)$$

donde φ es un factor geométrico: $\varphi = (504 L_z) / (g L_x^4)$ siendo L_z la longitud entre tomas, L_x es el ancho del gap anular, g la aceleración de la gravedad, c_1 y c_2 las fracciones másicas iniciales del componente pesado y ligero respectivamente, Δc_1 la separación estacionaria entre los extremos de la columna, α es el coeficiente de expansión térmica, μ la viscosidad dinámica y ρ la densidad.

Recientemente se observa en la literatura un interés creciente en el estudio y en la medida de D_T . Ahora bien, hoy en día, aún no existe una teoría microscópica que interprete la difusión térmica en líquidos. De acuerdo con Wiegand [32] la masa, el momento de inercia, el tamaño de la molécula y las interacciones moleculares son los factores principales que determinan el coeficiente de difusión térmica en fluidos no polares. Debuschewiz y Köhler [107] estudiaron en mezclas isotópicas de benceno y ciclohexano la contribución de la diferencia de masas y el momento de inercia en el coeficiente de difusión térmica. La influencia de la estructura molecular fue analizada por Polyakov *et al.* [108] en mezclas de benceno con n-alkanos normales y Artola *et al.* [109] determinaron mediante simulaciones de dinámica molecular la contribución química a la termodifusión. Finalmente Stadelmaier y Köhler [110] estudiaron la influencia en D_T de la longitud de la cadena en soluciones diluidas de polímeros mediante una racionalización de la teoría desarrollada por Würger [111].

Las mezclas de alkanos no polares tienen un comportamiento termodifusivo normal, es decir el componente más denso de la mezcla binaria migra a la región fría y por tanto se concentra en la parte inferior de la columna. De acuerdo con la expresión anterior para el flujo de masa $D_T > 0$ para

este componente. Además, consideraremos al componente pesado como el componente de referencia y lo denotaremos con el subíndice 1. El componente ligero lo señalaremos con el subíndice 2.

Hasta la fecha, se han realizado determinaciones del coeficiente de difusión térmica en mezclas de alkanos utilizando diferentes técnicas experimentales. Blanco *et al.* [113], [114] estudiaron las series nC_i/nC_6 , nC_i/nC_{10} , nC_i/nC_{12} y nC_i/nC_{18} en fracciones molares de $x = 0.5$ y la serie nC_i/nC_{18} a una fracción másica de $c = 0.5$. Leahy-Dios *et al.* [114], [115] estudiaron las series nC_i/nC_{10} en fracciones másicas de decano de $c = 0.25$, 0.50 y 0.75 . Yu Yan *et al.* [116] analizaron las series nC_i/nC_{12} en $c = 0.5$. Todos estos autores emplearon la técnica termogravitacional. Por último, Blanco *et al.* [117] estudiaron el sistema nC_5/nC_{10} en diferentes fracciones molares y la serie nC_i/nC_{10} en una fracción másica de $c = 0.5$. Estos autores usaron la técnica termogravitacional y la técnica del “*Forced Rayleigh Scattering*” obteniendo un buen acuerdo entre los dos métodos.

Recientemente [112] se ha puesto de manifiesto que para mezclas equimolares de las series citadas el único parámetro que controla el coeficiente de difusión térmica es la diferencia de masas de los componentes. En este mismo trabajo se encontró una correlación cuantitativa entre el coeficiente de difusión térmica y la relación entre el coeficiente de expansión térmica y la viscosidad de la mezcla.

En lo que sigue, trataremos de extender la validez de esta correlación a mezclas binarias de alkanos con composiciones no-equimolares y analizaremos la dependencia de D_T con la composición de la mezcla. Además, compararemos los resultados obtenidos con los deducidos a partir de la teoría de Brenner [118] para la difusión térmica y con los resultados experimentales obtenidos por Stadelmaier y Köhler [110] en soluciones diluidas de polímeros.

8.2 Mezclas estudiadas.

Se han preparado las mezclas que se especifican en la Tabla 8.1 a unas fracciones molares del componente más denso de $x_1 = 0.2$; $x_1 = 0.3$; $x_1 = 0.4$ y $x_1 = 0.8$. Para cada concentración, las mezclas seleccionadas cubren un rango amplio de diferencias de masa con objeto de analizar su influencia en el coeficiente de difusión térmica. En esta tabla también se detallan los valores de las propiedades termofísicas α , ρ , μ y los valores calculados a partir de la ecuación 6.3 para D_T en cada mezcla. También se estudió el sistema n-dodecano-n-heptane en diferentes fracciones molares a fin de estudiar la dependencia de D_T con la composición. Los valores de las propiedades termofísicas y el valor de D_T para cada concentración se detallan en la Tabla 8.2.

8.3 Correlación de D_T con otras propiedades físicas.

En un trabajo reciente [112] se puso de manifiesto que, en mezclas líquidas binarias de n-alkanos en una composición equimolar, la separación encontrada en la columna era proporcional a la diferencia de masa, $\Delta M = M_1 - M_2$, entre los componentes de la mezcla. De acuerdo con la ecuación (6.3) esta proporcionalidad se mantiene para la cantidad $\mathcal{D}_T \mu / \alpha$, donde \mathcal{D}_T es el coeficiente del gradiente térmico en la ecuación (8.1) ($\mathcal{D}_T = D_T c_1 c_2$). En lo que sigue y basándonos en los datos de la separación en la columna mostraremos que esta proporcionalidad puede ser extendida a mezclas no-equimolares.

Tabla 8.1.- Las mezclas consideradas, la diferencia de masas moleculares y sus propiedades termofísicas: densidad (ρ), expansión térmica (α) la viscosidad dinámica (μ) a 25°C; x_1 es la fracción molar del componente pesado. D_T es el coeficiente de difusión térmica medido y D_T (calc.) el calculado con la ecuación 8.5.

Mezcla	ΔM 10^{-3} kg/mol	ρ kg/m ³	α 10^{-3} K ⁻¹	μ 10^{-3} Pa s	D_T 10^{-12} m ² /sK	D_T (calc.) 10^{-12} m ² /sK	δ (%) %
$x_1=0.80$							
nC ₁₀ - nC ₇	42.08	719.021	1.071	0.772	3.02	2.92	3.
nC ₁₂ - nC ₇	70.13	736.409	1.005	1.118	3.69	3.59	2.6
nC ₁₅ - nC ₈	98.19	757.129	0.937	2.022	2.70	2.77	-2.7
nC ₁₆ - nC ₇	126.24	760.652	0.928	2.334	3.55	3.56	-0.4
$x_1=0.40$							
nC ₁₀ - nC ₇	42.08	702.601	1.151	0.580	4.00	3.75	6.3
nC ₁₂ - nC ₈	56.11	721.000	1.060	0.807	3.39	3.31	2.4
nC ₁₇ - nC ₁₂	70.12	759.557	0.938	2.213	1.35	1.33	1.2
nC ₁₆ - nC ₁₀	84.17	747.768	0.960	1.520	2.37	2.39	-0.7
nC ₁₈ - nC ₁₁	98.20	757.000	0.933	2.220	1.89	1.85	1.9
nC ₁₈ - nC ₇	154.30	740.200	0.994	1.385	5.52	5.32	3.6
$x_1=0.30$							
nC ₁₂ - nC ₇	70.13	706.600	1.125	0.611	5.30	5.38	-1.6
nC ₁₃ - nC ₆	98.18	700.261	1.142	0.610	7.71	7.49	2.8
nC ₁₄ - nC ₆	112.21	705.405	1.132	0.656	7.97	7.91	0.8
nC ₁₈ - nC ₁₀	112.22	748.413	0.964	1.584	2.83	2.83	0.0
nC ₁₅ - nC ₆	126.24	705.000	1.115	0.707	8.16	8.10	0.7
nC ₁₆ - nC ₆	140.27	708.000	1.110	0.745	8.37	8.15	2.6
nC ₁₈ - nC ₈	140.27	738.000	1.011	1.250	4.70	4.68	0.4
nC ₁₈ - nC ₇	154.30	727.000	1.030	1.044	6.34	6.20	2.2
$x_1=0.20$							
nC ₁₂ - nC ₇	70.13	698.661	1.159	0.530	5.82	5.87	-0.9
nC ₁₈ - nC ₁₂	84.16	754.246	0.946	1.808	1.65	1.76	-6.5
nC ₁₈ - nC ₁₀	112.22	741.925	0.985	1.311	3.07	3.16	-3.1
nC ₁₈ - nC ₇	154.30	716.475	1.083	0.796	7.28	7.08	2.7

En la Figura 8.1 se han representado los valores de la magnitud $\mathcal{D}_T\mu/\alpha$ en función de ΔM para las mezclas de n-alkanos que se detallan en la Tabla 8.1 para las fracciones molares de $x_1=0.2, 0.3, 0.4$ y 0.8 . Como puede observarse

en dicha figura estos valores, para cada composición, se ajustan a líneas rectas que pasan por el origen. En consecuencia uno puede tentativamente proponer la siguiente correlación:

$$\mathcal{D}_T \mu / \alpha = k(x_1) \Delta M \quad (8.3)$$

donde $k(x_1)$ dependerá exclusivamente de la fracción molar. Como $k(x_1)$ es independiente de ΔM , podrá determinarse su valor a partir de los datos experimentales de $\mathcal{D}_T \mu / \alpha$ en diferentes fracciones molares de un sistema de referencia dado.

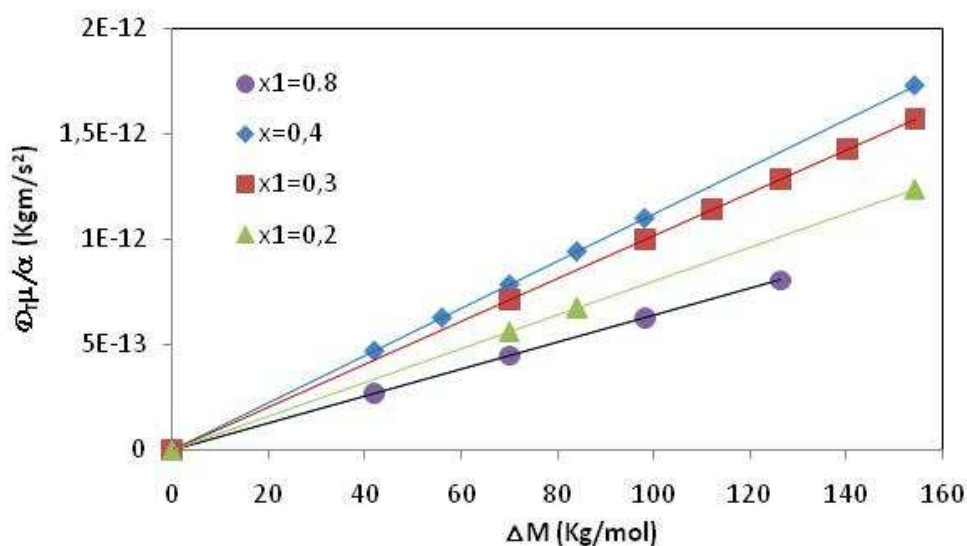


Figura 8.1.- Valores de $\mathcal{D}_T = D_T c_1 c_2$ para los sistemas de la tabla 8.1 como función de la diferencia del peso molecular, $\Delta M = M_1 - M_2$ para las fracciones molares: \blacktriangle : $x_1=0.20$; \blacksquare : $x_1=0.30$, \blacklozenge $x_1=0.40$; \bullet : $x_1=0.80$. Las líneas rectas representan el ajuste lineal de los datos experimentales.

Se eligió como sistema de referencia la mezcla binaria de n-dodecano/n-heptano en la cual la diferencia de masas entre sus componentes es $\Delta M = 0.070$ kg/mol. Las propiedades termofísicas en las diferentes concentraciones consideradas se detallan en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2.- Densidad (ρ), coeficiente de expansión térmica (α) y viscosidad dinámica (μ) para el sistema nC12/nC7 ($\Delta M = 70$) a 25°C a diferentes fracciones molares (x_1) de n-dodecano. D_T es el coeficiente de difusión térmica experimental y D_T (calc) es el calculado a partir de la ec. 8. 3

x_1	ρ (Kg/m ³)	α (10 ⁻³ K ⁻¹)	μ (10 ⁻³ Pa.s)	D_T (10 ⁻¹² m ² /sK)	D_T (calc.) (10 ⁻¹² m ² /sK)	δ %
0.10	689.767	1.202	0.475	6.34	6.20	2.2
0.20	698.661	1.158	0.530	5.82	5.87	-0.9
0.30	706.600	1.124	0.611	5.30	5.39	-1.7
0.37	711.000	1.102	0.682	5.08	5.00	1.6
0.50	720.378	1.066	0.807	4.50	4.49	0.2
0.70	731.471	1.023	1.004	3.86	3.89	-0.7
0.80	736.409	1.004	1.118	3.69	3.59	2.7
0.90	740.949	0.990	1.234	3.35	3.31	1.1

En la figura 8.2 se han representado los valores de $\mathcal{D}_T\mu/\alpha$ frente a la concentración para este sistema, y tal y como puede observarse los datos se ajustan a una curva polinomial. Es decir, $k(x_1)$ viene dado por la ecuación que ajusta al perfil polinomial dividida por la diferencia de masas. Procediendo de esta forma obtenemos para $k(x_1)$ la siguiente ecuación:

$$k(x_1) = (5.34x_1 - 7.00x_1^2 + 1.65x_1^3)10^{-11} \quad (8.4)$$

Para $x_1 = 0.5$ se obtiene $k(x_1) = 1.15 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-2}$, en perfecto acuerdo con el valor obtenido para mezclas equimolares en el trabajo previo [112].

En la figura 8.2 también se muestran los datos de $\mathcal{D}_T\mu/\alpha$ para el sistema n-decano/n-pentano en diferentes concentraciones (los valores

necesarios fueron tomados de la ref. [117]). La diferencia de masas entre los componentes es $\Delta M = 0.070$ kg/mol, que es la misma que para el sistema n-heptano/n-dodecano. Por tanto y de acuerdo con la ecuación (8.3) el valor de $\mathcal{D}_T\mu/\alpha$ debe ser el mismo para cada concentración en ambos sistemas. Como se muestra en la figura 8.2 los puntos experimentales del sistema n-decano/n-pentano se superponen a la curva del ajuste correspondiente a los valores de $\mathcal{D}_T\mu/\alpha$ del sistema n-dodecano/n-heptano, lo cual está en perfecta coincidencia con la ecuación (8.3)

De acuerdo con estos resultados, podremos usar para D_T la correlación siguiente:

$$\mathcal{D}_T = k(x_1) (M_1 - M_2) \frac{\alpha}{\mu} \quad (8.5)$$

donde $k(x_1)$ viene dada por la ecuación (8.4).

Para confirmar la validez de esta correlación, hemos determinado los valores de $\mathcal{D}_T = D_T c_1 c_2$ a partir de la ecuación (8.5) para las mezclas dadas en las Tabla 8.1 y Tabla 8.2. Como se desprende de la observación de estas tablas, el acuerdo entre el valor obtenido a partir de la correlación (8.5) y el valor experimental es excelente y sus diferencias relativas están dentro del error experimental.

Como un test adicional de la ecuación (8.5) hemos usado los valores experimentales de D_T para las mezclas nC_{10}/nC_i ($i = 5, 6, 7, 15, 16, 17, 18$ y 20) en una fracción másica de $c_1 = 0.5$ tal como se detallan en la ref. [117]. También hemos utilizado los valores de D_T para las mezclas nC_{18}/nC_i ($i = 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12$ y 13) y nC_{12}/nC_i ($i = 5, 6, 7, 8, 9, 17$ y 18) en $c_1 = 0.5$ tomados de las referencias [113] y [116], respectivamente.

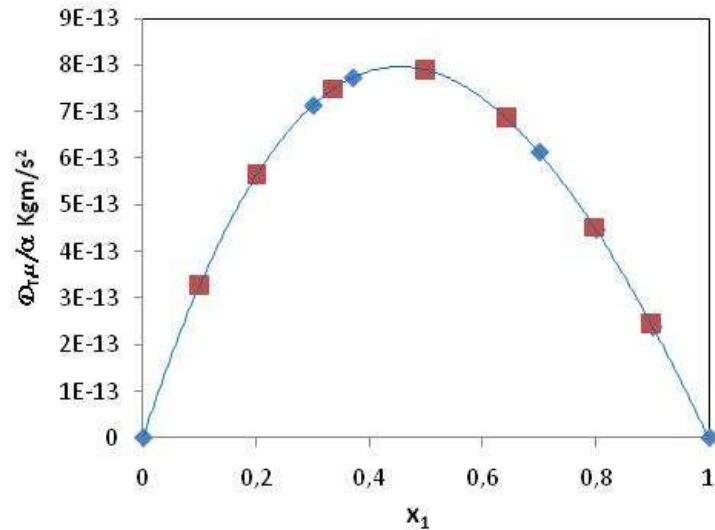


Figura 8.2.- Valores de $D_T \mu / \alpha$ como función de la fracción molar del componente más denso x_1 . ◆: n-dodecano/n-heptano de este trabajo. La línea es el ajuste de los datos experimentales. A efectos de comparación se muestran los valores para el n-decano/n-pentano de la ref [117] ■.

En la figura 8.3 se representan los valores de D_T obtenidos usando la ecuación (8.5) frente a los valores experimentales para cada mezcla. Como puede observarse todos los datos se disponen sobre una línea recta que pasa por el origen y tiene la unidad como pendiente. En consecuencia, puede concluirse que la correlación dada por la ecuación (8.5) permite determinar valores precisos del coeficiente de difusión térmica para cualquier mezcla de n-alkanos a partir de los datos de la viscosidad y del coeficiente de expansión térmica.

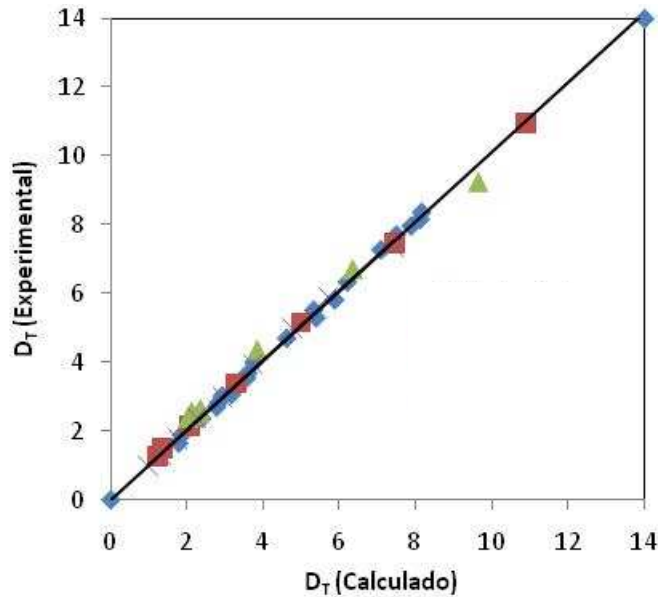


Figura 8.3.- Comparación entre el coeficiente de difusión térmica experimental y el calculado a partir de la eq. (8.5): \blacklozenge : este trabajo; \blacktriangle : de ref [117]; \times : de ref. [113]; \blacksquare : de ref. [116]. La línea recta es el ajuste de los datos experimentales.

8.4 Soluciones diluidas.

Con objeto de poder comparar las teorías más recientes [118], [120] y los resultados experimentales [110], es conveniente determinar D_T en la región diluida. Teniendo presente que para una disolución diluida del componente pesado como soluto ($x_1 \rightarrow 0$) es:

$$c_1 c_2 \approx c_1 \text{ y } c_1 \approx \frac{M_1}{M_2} x_1 \quad (8.6)$$

y además, $k(x_1)$ se reduce a:

$$k(x_1) = 5.34 \cdot 10^{-11} x_1$$

obtenemos a partir de ecuación (8.5) un valor de D_T para dilución infinita,

$$D_T(x_1 \rightarrow 0) = 5.34 \cdot 10^{-11} \left(\frac{\alpha_2}{\mu_2} \right) M_2 \left(1 - \frac{M_2}{M_1} \right) \quad (8.7)$$

donde M_2 , α_2 y μ_2 son la masa molecular, el coeficiente de expansión térmica y la viscosidad del componente ligero (el solvente), M_1 es la masa molecular del componente pesado (el soluto) y D_T es el coeficiente de difusión térmica de este componente. Es decir si $M_1 > M_2$ y $D_T > 0$.

Como se desprende de la ecuación (8.7) el valor de D_T depende de la relación α_2/μ_2 . Las recientes teorías de la termodifusión de Semenov y Shimpf [120] y la de Brenner [118] predicen esta dependencia. La dependencia de D_T con el inverso de la viscosidad del solvente también ha sido experimentalmente confirmada por Hartung *et al.* [121] en soluciones diluidas de polímeros.

La ecuación (8.7) puede escribirse de la forma siguiente:

$$D_T(x_1 \rightarrow 0) = \bar{D}_T \left(1 - \frac{M_2}{M_1} \right) \quad \text{donde} \quad \bar{D}_T = 5.34 \cdot 10^{-11} \left(\frac{\alpha_2}{\mu_2} \right) M_2 \quad (8.8)$$

que nos dice que D_T crece con la masa molecular del soluto y extrapolando a grandes M_1 , alcanza para $M_1 \gg M_2$ un *plateau*, \bar{D}_T independiente de la masa molar del soluto. La desviación de D_T del *plateau* o valor asintótico, muestra una dependencia con M_1^{-1} y el valor del *plateau* es inversamente proporcional a la viscosidad del solvente. Un comportamiento similar ha sido observado en un trabajo reciente de Stadelmaier y Köhler [110] para disoluciones de polímeros diluidos y soluciones de n-alkanos en diferentes solventes. La teoría desarrollada por Würger [111] explica esta dependencia de D_T con la masa molecular del soluto. Además, si consideramos, como ejemplo, las mezclas diluidas de n-alkanos en n-pentano como solvente el valor del *plateau* de acuerdo con la ecuación (8.8) es $\bar{D}_T = 0.6210^{-14}/\mu_2$ resultado en perfecto

acuerdo con la expresión propuesta por Stadelmaier and Köhler [110] para soluciones diluidas de polímeros.

La teoría propuesta por Semenov y Shimpf [120] incluye parámetros que son de difícil asignación a las mezclas de n-alkanos, por tanto, en lo que sigue compararemos nuestros resultados con los de la teoría de la difusión térmica desarrollada por Brenner [118]. De acuerdo con esta teoría, el coeficiente de difusión térmica en la región diluida para moléculas de soluto grandes comparadas con las del solvente, viene dada por,

$$D_T = \lambda \alpha_2 D_s \quad (8.9)$$

donde D_s es el coeficiente de auto-difusión del solvente y λ es un parámetro adimensional desconocido del $O(1)$, independiente de la naturaleza del soluto y que toma un valor unidad para mezclas ideales.

Para probar la validez de la ecuación (8.8) consideraremos soluciones diluidas de n-decano y n-octodecano en n-pentano como solvente. Las propiedades termofísicas del n-pentano necesarias son $D_s=5.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (ref [118]) y $\mu_2=0.22410^{-3} \text{ Pa s}$. En consecuencia, $\mu_2 D_s=1.23 \cdot 10^{-12} \text{ kg m/s}^2$ y comparando las ecuaciones (8.7) y (8.9), obtenemos un valor para λ :

$$\lambda = 43,4 M_2 \left(1 - \frac{M_2}{M_1}\right) \quad (8.10)$$

el cual depende de la masa molecular del soluto M_1 en desacuerdo con el modelo de Brenner. Para el soluto n-decano es $\lambda = 1,54$ y para el n-octodecano es $\lambda = 2.24$. Vemos que el valor de λ es del $O(1)$ aunque difiere de la unidad a pesar de tratarse de mezclas casi ideales. En consecuencia la formulación de Brenner con $\lambda=1$ puede ser usada para una estimación de D_T . Resultados en todo similares han sido recientemente encontrados por Hartung *et al.* [121] para mezclas diluidas de poliestireno en diferentes solventes.

Finalmente, determinaremos el valor límite de D_T para $x_1 \rightarrow 1$ ($x_2 \rightarrow 0$), es decir cuando el componente pesado es el solvente. De las ecuaciones (8.4) y (8.5) obtenemos para D_T ($x_2 \rightarrow 0$)

$$D_T(x_2 \rightarrow 0) = 3.71 \cdot 10^{-11} \left(\frac{\alpha_1}{\mu_1} \right) M_1 \left(\frac{M_1}{M_2} - 1 \right) \quad (8.11)$$

donde α_1 y μ_1 son la expansión térmica y la viscosidad del solvente, respectivamente.

8.5 Dependencia de D_T con la concentración.

En la figura 8.4 se representan los valores de D_T frente a la fracción másica del componente ligero c_2 , para los sistemas n-dodecano/n-heptano (tabla 8.1) y n-decano/n-pentano tomados de la referencia [115]. Como puede observarse en dicha figura los datos de D_T para cada sistema se ajustan a una línea recta de pendiente positiva que indica que D_T incrementa linealmente con la fracción másica del componente ligero. En consecuencia, podremos escribir para D_T la siguiente ecuación lineal:

$$D_T = c_1 D_T(c_2 \rightarrow 0) + c_2 D_T(c_1 \rightarrow 0) \quad (8.12)$$

Donde $D_T(c_1 \rightarrow 0)$ y $D_T(c_2 \rightarrow 0)$ son los valores límite de D_T para $c_1 \rightarrow 0$ y $c_2 \rightarrow 0$, respectivamente. De acuerdo con esta ecuación los valores límites de D_T determinan D_T en todo el rango de concentraciones.

Mediante el uso de la ecuación (8.7) y la ecuación (8.11) podremos calcular los valores límite de D_T a partir de la viscosidad y el coeficiente de expansión térmica de los componentes puros. Estos datos, medidos por nosotros, para todos los n-alkanos puros se muestran en la tabla 8.3. Entonces la ecuación (8.12) nos permite predecir el valor de D_T en todo el rango de concentraciones.

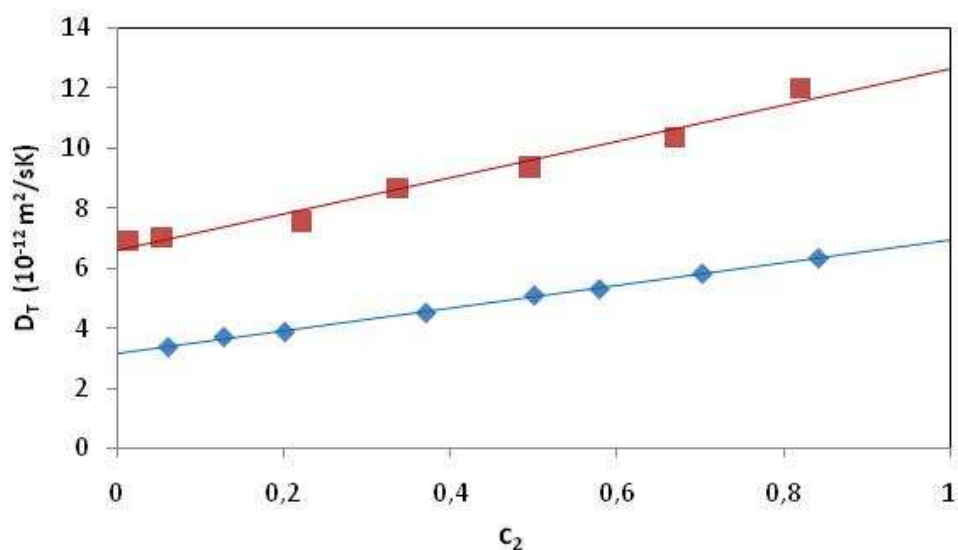


Figura 8.4.- El coeficiente de difusión térmica como una función de la fracción másica del componente ligero c_2 . \blacklozenge : n-dodecano/n-heptano; \blacksquare : n-decano/n-pentano.

A continuación, comprobaremos la validez de las ecuaciones (8.7), (8.11) y (8.12) para todas las mezclas de n-alkanos referenciadas anteriormente. Los resultados encontrados ponen de manifiesto que estas ecuaciones permiten predecir el valor de D_T con la misma precisión que la ecuación (8.5). Como ejemplo, esta ecuación es capaz de predecir los valores de D_T para todas las mezclas citadas en la ref. [112] y en la tabla 8.1 con desviaciones inferiores al 5%. Como otro ejemplo, en la figura 8.5 se representan los datos de D_T para las mezclas de n-octadecano con n-heptano, n-decano y n-pentano frente a la fracción másica del componente ligero. Las soluciones de n-octadecano/n-pentano presentan la mayor diferencia en masa de todas las mezclas de n-alkanos estudiadas. Los datos para las mezclas equimolares y para las mezclas de igual fracción másica fueron extraídos de la ref. [113], y para otras concentraciones de la tabla 8.1. También hemos representado los valores límite para $c_1 \rightarrow 0$. El otro valor límite cuando $c_2 \rightarrow 0$ no puede ser calculado porque el n-octadecano es sólido a 25 °C. Como puede

observarse los valores experimentales y los calculados $D_T(c_1 \rightarrow 0)$ están sobre una línea recta. También puede ser observado que el incremento de D_T con la concentración del componente ligero es reforzada con el incremento en la diferencia de masas entre los dos alkanos. Este comportamiento ha sido observado para mezclas Lennard-Jones mediante simulaciones de dinámica molecular [123].

En definitiva, podemos concluir que el coeficiente de termodifusión en mezclas de n-alkanos depende linealmente con la fracción másica. Este resultado nos permite determinar cuantitativamente valores precisos de D_T a partir del conocimiento de la viscosidad y el coeficiente de expansión térmica de los componentes puros.

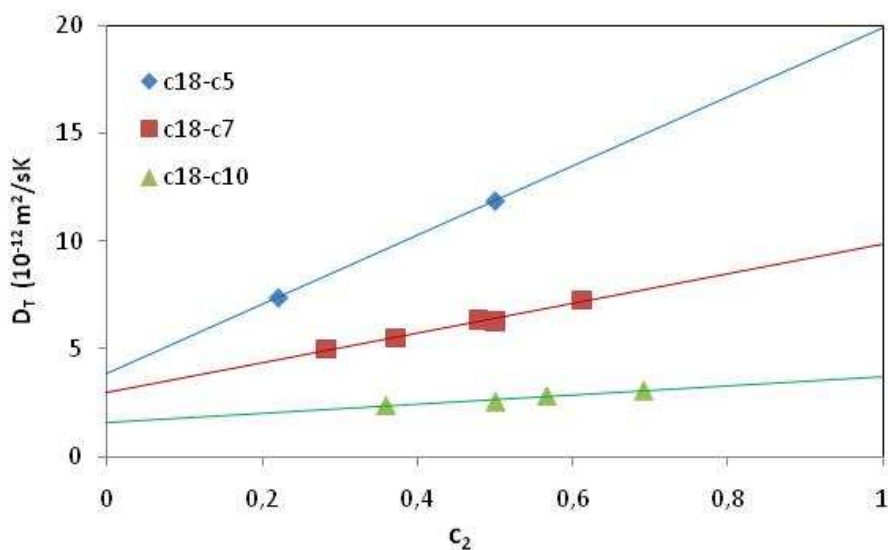


Figura 8.5.- El coeficiente de difusión térmica como una función de la fracción másica del componente ligero c_2 . \blacklozenge : n-octodecane/n-pentane; \blacksquare : n-octodecane/n-heptane; \blacktriangle : n-octodecane/n-decane.

Tabla 8.3.- Masa molar (M), densidad (ρ), coeficiente de expansión térmica (α) y viscosidad dinámica (μ) a 25°C para los n-alkanos estudiados en este trabajo.

Solvente	M (10^{-3} kg/mol)	ρ (Kg/m ³)	α (10^{-3} K ⁻¹)	μ (10^{-3} Pa s)
Pentano	72.15	621.77	1.61	0.224
Hexano	86.18	655.12	1.38	0.300
Heptano	100.20	679.78	1.24	0.387
Octano	114.23	698.76	1.16	0.508
Nonano	128.25	713.96	1.09	0.665
Decano	142.28	726.09	1.04	0.838
Undecano	156.30	736.74	1.00	1.098
Dodecano	170.34	745.15	0.971	1.383
Tridecano	184.36	752.89	0.951	1.724
Tetradecano	198.39	759.34	0.930	2.128
Pentadecano	212.42	765.36	0.920	2.570
Hexadecano	226.45	770.21	0.910	3.032
Heptadecano	240.26	774.52	0.905	3.690

9 Resultados experimentales a bajas y altas presiones.

9.1 Introducción.

Hasta el momento, las columnas termogravitacionales han sido usadas sólo a presión atmosférica. Sin embargo, las condiciones en las que se encuentran los hidrocarburos en los pozos petrolíferos, dependiendo de los sistemas, implican altas presiones. A profundidades de 4000 m los líquidos están a menudo en condiciones próximas al estado crítico y consecuentemente son muy sensibles a las fuerzas aplicadas de tipo gravitatorio, a las temperaturas y a los gradientes de presiones. Los resultados experimentales obtenidos para las propiedades de transporte bajo presión serán de gran utilidad en los modelos numéricos cuando estos se aplican para predecir y optimizar la explotación de pozos petrolíferos.

En lo que sigue, utilizaremos nuestra nueva columna para determinar el coeficiente de difusión térmica en función de la presión y hasta 200 atm.

9.2 Intervalo de presiones entre 1 -7 atm.

Una vez comprobado que nuestra nueva columna termogravitacional es capaz de reproducir valores del coeficiente de difusión térmica en mezclas binarias para las que existen en la bibliografía datos suficientemente contrastados, pasaremos a utilizar este dispositivo en presiones superiores a la atmosférica. Comenzaremos con presiones de trabajo bajas de hasta 10 bar, para poner a punto y comprobar todo el sistema de altas presiones en nuestra columna. En especial la conexión entre la toma de muestras y el densímetro, tal como se describió en la Sección 5. Las presiones de hasta 10 atm fueron

conseguidas con el sistema de aire comprimido. Posteriormente, trabajaremos con presiones de hasta 200 atm.

Las presiones utilizadas en la primera fase fueron: $1 \cdot 10^5$ Pa, $3 \cdot 10^5$ Pa y $7 \cdot 10^5$ Pa de presión absoluta. Estas medidas se han llevado a cabo en las mezclas Tolueno-nHexano al 51.67 % de fracción másica de tolueno, THN-IBB al 50 % de fracción másica, IBB-nC₁₂ al 50 % de fracción másica y nC₁₂-THN al 50 % de fracción másica y todos ellos con una temperatura media de 25 °C y un gradiente de temperatura de 6 °C.

En la figura 9.1, a modo de ejemplo, se representa la densidad de la mezcla en función de la altura a la que se realiza la extracción para la mezcla THN-nC₁₂ al 50 % de fracción másica y una temperatura media de 25°C para las presiones de trabajo: $P = 0.1$ MPa, $P = 0.3$ MPa y $P = 0.7$ MPa. Se observa que el valor de la separación estacionaria frente a la altura a la que se ha realizado la extracción sigue teniendo un comportamiento lineal.

En todos estos casos se observa que para presiones inferiores a 10 atm, las medidas de la separación estacionaria no cambian con respecto a las medidas realizadas a presión atmosférica. En la tabla 9.1 se muestran los valores de la separación estacionaria entre los extremos de la columna obtenidos a presiones de 1, 3 y 7 atm para las mezclas (Tolueno-nHexano, THN-IBB, THN-nC₁₂, IBB.nC₁₂). En esta tabla también se muestra los correspondientes valores del gradiente vertical de densidad y el valor de D_T . Para la determinación del coeficiente de termodifusión, como aproximación, se han tomado las propiedades termofísicas de la Tabla 7.1, correspondientes a presión atmosférica.

Debemos resaltar, en primer lugar, que los valores de estas magnitudes obtenidos a presión atmosférica, reproducen, dentro del error experimental, los valores obtenidos previamente (Sección 7). En segundo lugar, de la

observación de la tabla 9.1 podemos concluir que los valores obtenidos para la separación estacionaria y para el coeficiente D_T , en el intervalo de presiones de 1-10 atm, no dependen de la presión. Por el contrario, es de esperar, que para más altas presiones la separación y las propiedades termofísicas se verán modificadas por la presión, también los fluidos que se encuentran en la zona crítica podrán presentar dependencia del coeficiente de termodifusión con la presión.

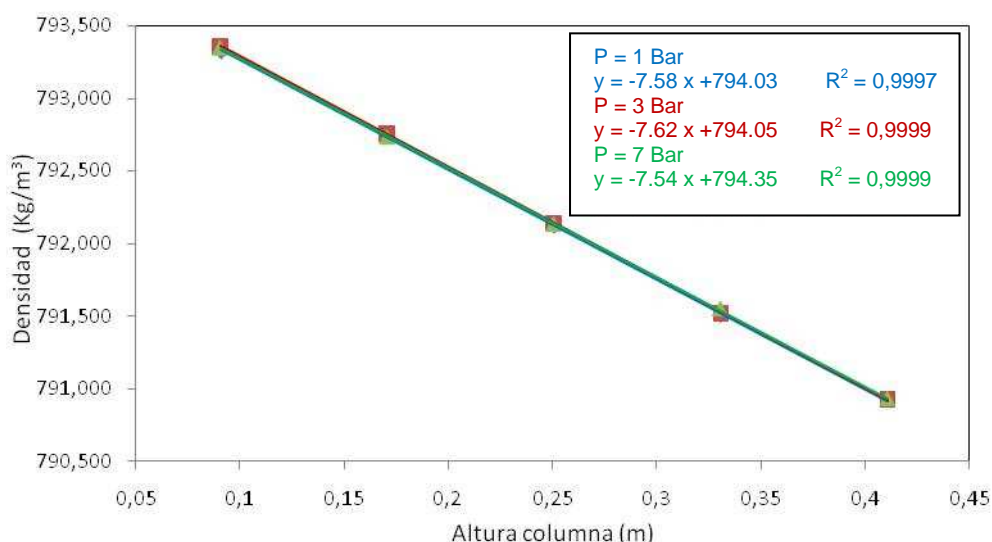


Figura 9.1.- Dependencias del gradiente de densidad para la mezcla IBB-nC12 (50 % de fracción másica y a 25°C de temperatura media) en estado estacionario a diferentes presiones.

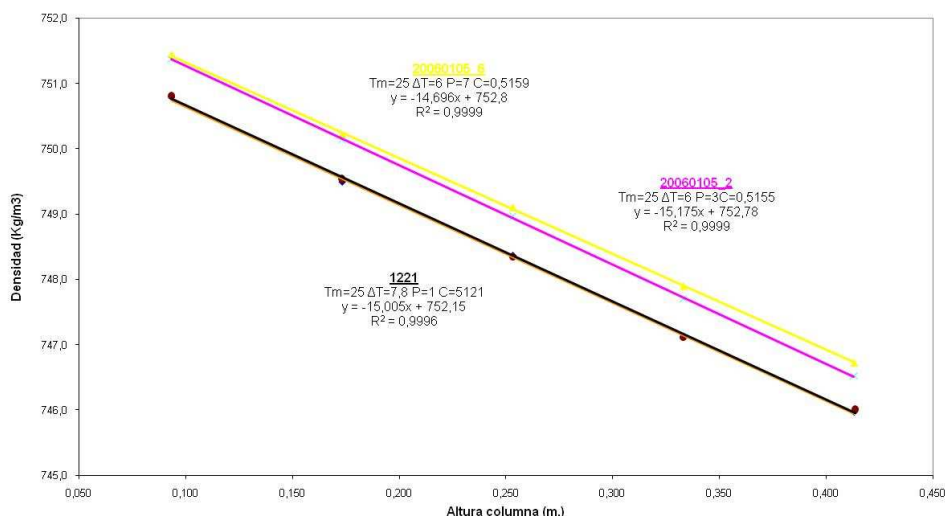


Figura 9.2.- Variación del gradiente de densidad en el estado estacionario de la mezcla Tolueno-nHexano (51,67 % de tolueno y a 25 °C) a diferentes presiones (1, 3 y 7 bar).

Tabla 9.1.- Datos de separación estacionaria, Δc , gradiente vertical de densidad, $\frac{\partial \rho}{\partial z}$ y coeficiente de difusión térmica, D_T a 1, 3 y 7 bar de presión absoluta para tolueno-nhexano ($c_{\text{tolueno}}=51.67\%$), THN-IBB ($c_1=50\%$), THN-nC₁₂ ($c_1=50\%$) y IBB-nC₁₂ ($c_1=50\%$). La temperatura media 25 °C.

Mezcla	P (bar)	$\frac{\partial \rho}{\partial z}$	Δc	D_T ($10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
Tolueno-nHexano	1.0	-15.0	0.0357	13.2
	3.0	-15.2	0.0368	13.7
	7.0	-14.7	0.0357	13.2
IBB-THN	1.0	-7.40	0.0319	2.90
	3.0	-7.50	0.0324	2.93
	7.0	-7.30	0.0316	2.86
THN-nC ₁₂	1.0	-33.9	0.0791	6.0
	3.0	-34.8	0.0800	6.2
	7.0	-34.2	0.0791	6.0
IBB-nC ₁₂	1.0	7.60	0.0367	3.8
	3.0	7.62	0.0369	3.9
	7.0	7.54	0.0365	3.8

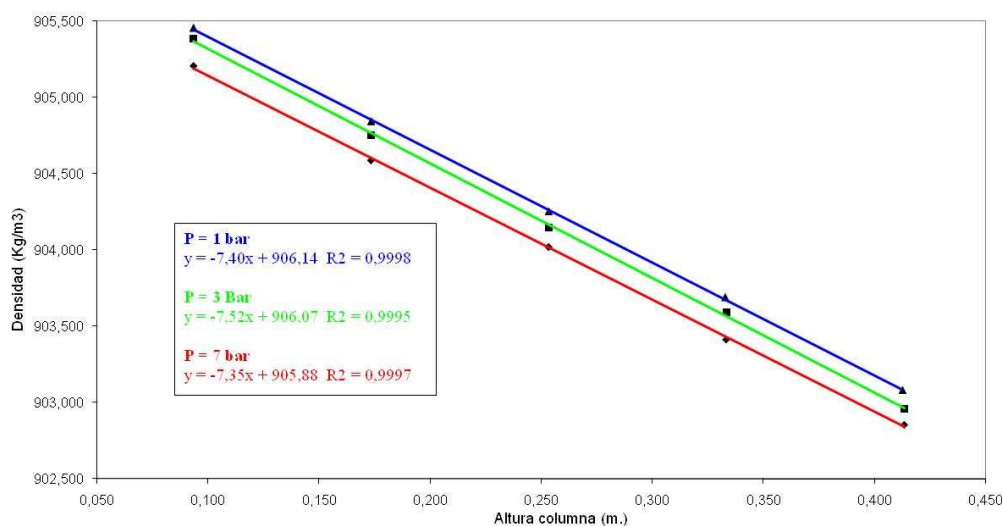


Figura 9.3.- Variación del gradiente de densidad en el estado estacionario de la mezcla THN-IBB (al 50 % y 25 °C) a diferentes presiones (1, 3 y 7 bar).

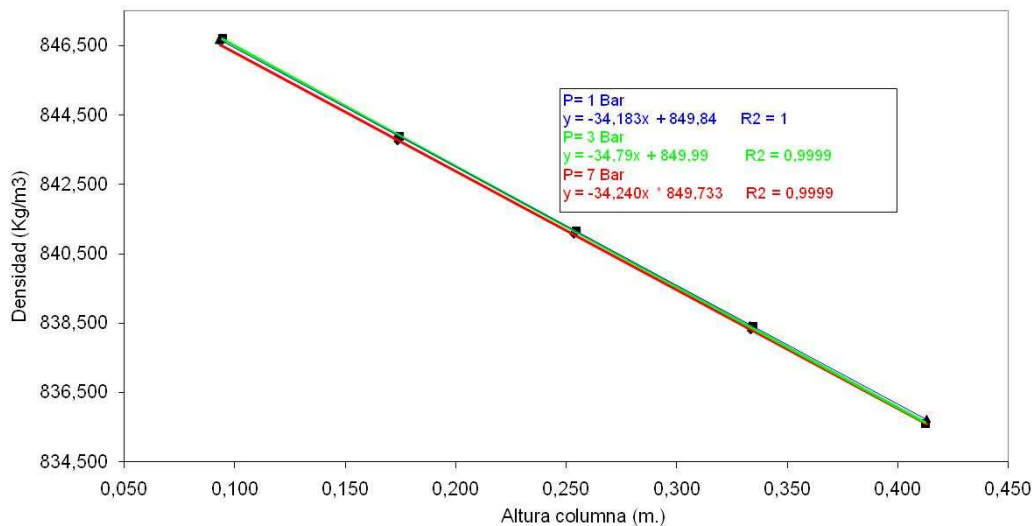


Figura 9.4.- Variación del gradiente de densidad en el estado estacionario de la mezcla THN-nC₁₂ (al 50 % y 25 °C) a diferentes presiones (1, 3 y 7 bar).

9.3 Intervalo de presiones entre 20 y 200 atm.

Una vez comprobado que el sistema de medida de la densidad a presiones superiores a la atmosférica funcionaba correctamente, se realizaron determinaciones experimentales del coeficiente de difusión térmica para las mezclas IBB-nC₁₂, THN-nC₁₂ y THN-IBB a 25 °C de temperatura media y a presiones de trabajo en el rango de 20-200 bar. Las presiones fueron conseguidas mediante el dispositivo hidráulico de generación de altas presiones descrito en el apartado 5.3.9.

Se considera la teoría de F-J-O válida para determinar el coeficiente de difusión térmica a una presión dada a partir de la expresión (6.2). Para ello, será preciso conocer las propiedades termofísicas, coeficiente de expansión térmica, coeficiente de expansión másica, densidad y viscosidad a las presiones de trabajo.

Las medidas experimentales de la densidad y viscosidad a altas presiones fueron realizadas en colaboración con la Universidad de Pau en el laboratorio de Fluidos complejos.

La densidad de la mezcla binaria fue determinada mediante un densímetro DMA HPM Antón-Paar equipado con una unidad mPDS-200V3. El modo operativo está descrito en la ref. [125] pudiéndose estimar la incertidumbre en $\pm 0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (es decir alrededor del 0.05% para densidades cercanas a la densidad del agua).

El método para determinar el coeficiente de expansión térmica (α) ya está descrito previamente, en esencia consiste en determinar la densidad de una mezcla líquida dada en un pequeño intervalo de temperatura en torno a la temperatura a la que deseamos conocer α y a una cierta presión. En las Tablas 9.2, 9.3 y 9.4 se muestran los valores del coeficiente de expansión térmica calculados por medio de la expresión $\alpha = -\rho_0^{-1}(\partial\rho/\partial T)$ para las mezclas líquidas estudiadas en este trabajo a diferentes presiones de trabajo. Similarmente el método experimental para calcular el coeficiente de expansión másica (β) consiste en determinar la densidad de una mezcla dada en un pequeño intervalo de concentraciones en torno a la concentración de la mezcla estudiada a una temperatura fija y a diferentes presiones. La tablas 9.2, 9.3 y 9.4 se muestran los valores para este coeficiente β obtenidos a partir de $\beta = \rho_0^{-1}(\partial\rho/\partial c)$ para las mezclas analizadas en este trabajo.

Para determinar la viscosidad del líquido a altas presiones se utilizó un viscosímetro Stony Brook Scientific HPHTV-100 semi-automático. En este aparato, un cilindro de acero inoxidable cae a través del fluido de viscosidad desconocida en unas condiciones determinadas de temperatura y presión. La viscosidad es una función del tiempo de caída, de la diferencia de densidades entre el cilindro y el fluido y de una constante que se obtiene mediante la

calibración del viscosímetro con una sustancia de densidad y viscosidad conocida. Se utilizó el tolueno como fluido de calibración y el decano se empleó como líquido para verificar la calibración. Cada medida del tiempo de caída fue repetida tres veces en equilibrio térmico y mecánico, siendo su reproductibilidad mejor que el 1%. El valor final es la media de estas medidas. El error total del valor de la viscosidad obtenida puede estimarse en un 2%. Los valores de la viscosidad a 16, 18 y 20 MPa no fueron determinadas experimentalmente a causa de la limitación del viscosímetro, máxima presión de trabajo 14 MPa. En las tablas 9.2, 9.3 y 9.4 se detallan los valores de la viscosidad medidos para las tres mezclas estudiadas a diferentes presiones de trabajo. Los valores mostrados para las presiones de 16,18 y 20 Mpa fueron valores extrapolados.

Tabla 9.2.- Propiedades termofísicas α , ρ , β , μ para el IBB- nC12 con fracción másica $c_0=0.5$ a diferentes presiones y a 25 °C.

Presión (atm)	ρ (kg/m ³)	α (10 ⁻⁴ K ⁻¹)	β	μ (mPa.s)
1.0	791.7	9.6	0.13	1.09
20.0	792.9	9.0	0.14	1.11
40.0	794.2	8.9	0.13	1.14
60.0	795.7	8.8	0.13	1.16
80.0	796.9	9.0	0.13	1.19
100.0	798.2	9.0	0.13	1.22
120.0	799.6	8.9	0.13	1.24
140.0	800.7	8.8	0.13	1.26
160.0	801.9	8.7	0.13	1.28 [*]
180.0	803.4	8.5	0.13	1.31 [*]
200.0	805.0	8.6	0.13	1.33 [*]

^{*}:Valores extrapolados

Tabla 9.3.- Propiedades termofísicas ρ , α , β , μ para el THN-nC12 con $c_0=0.5$ (fracción másica) a temperatura de 25 °C y diferentes presiones.

Presión (atm)	ρ (kg/m ³)	α (10 ⁻⁴ K ⁻¹)	β	μ (mPa.s)
1.0	840.7	8.9	0.257	1.46
20.0	842.700	8.4	0.257	1.50
40.0	843.800	8.3	0.257	1.53
60.0	845.000	8.2	0.257	1.57
80.0	846.500	8.2	0.257	1.60
100.0	847.100	8.2	0.257	1.64
120.0	848.800	8.2	0.257	1.66
140.0	850.000	8.1	0.257	1.71
160.0	851.100	7.9	0.257	1.74 [*]
180.0	852.300	7.9	0.257	1.77 [*]
200.0	853.000	7.9	0.257	1.81 [*]

^{*}: Valores extrapolados

Tabla 9.4.- Propiedades termofísicas, densidad ρ , coeficiente de expansión térmica α , coeficiente de expansión másica β y viscosidad dinámica μ para el IBB-THN con fracción másica $c_0=0.5$ a diferentes presiones y a 25 °C.

Presión (atm)	ρ (kg/m ³)	$10^{-4} \alpha$ (K ⁻¹)	β	μ (mPa.s)
1.0	903.6	8.8	0.13	1.33
20.0	904.8	8.6	0.13	1.35
40.0	906.5	8.5	0.13	1.37
60.0	907.5	8.4	0.13	1.39
80.0	908.6	8.5	0.13	1.42
100.0	910.2	8.5	0.13	1.43
120.0	911.3	8.4	0.13	1.46
140.0	912.5	8.4	0.13	1.48
160.0	913.9	8.2	0.13	1.50 [*]
180.0	914.9	8.1	0.13	1.52 [*]
200.0	916.2	8.1	0.13	1.54 [*]

^{*}:Valores extrapolados

Los valores determinados para α , β y μ a presión atmosférica coinciden, dentro del error experimental, con los medidos en nuestro laboratorio y serán estos últimos los que utilizemos en los cálculos necesarios para obtener el valor del coeficiente de difusión térmica a presión atmosférica a esta presión.

Para las tres mezclas puede concluirse que el coeficiente de expansión másica no depende de la presión. El coeficiente de expansión térmica muestra una pequeña dependencia con la presión, disminuyendo su valor tal como la presión asciende. Por el contrario la viscosidad dinámica presenta una fuerte dependencia con la presión a la que está sometida la mezcla (crece del orden del 20% en el rango de presiones de 0 a 200 atm). Este comportamiento es similar para las tres mezclas.

A continuación se determinó la variación de la densidad a lo largo de la columna después de una operación de separación por difusión térmica para las mezclas IBB-nC₁₂, THN-nC₁₂ y THN-IBB a 25 °C de temperatura media y a presiones de trabajo en el rango de 20-200 bar. El método experimental utilizado para determinar $\partial\rho/\partial z$ está descrito en la Sección 6. En las figuras 9.4, 9.5 y 9.6 pueden observarse, como ejemplo, los valores de la densidad en función de la altura de la extracción para las tres mezclas líquidas THN-nC₁₂, THN-IBB y IBB-nC₁₂ a una presión de 10 MPa.

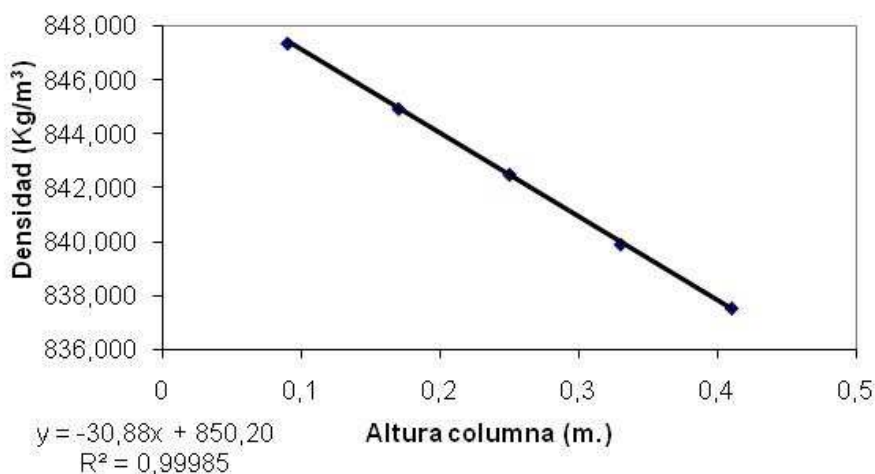


Figura 9.5.- Gradiente de la densidad en el estado estacionario de la mezcla THN-nC₁₂ (c₀=0.5) y 25°C a 10 Mpa.

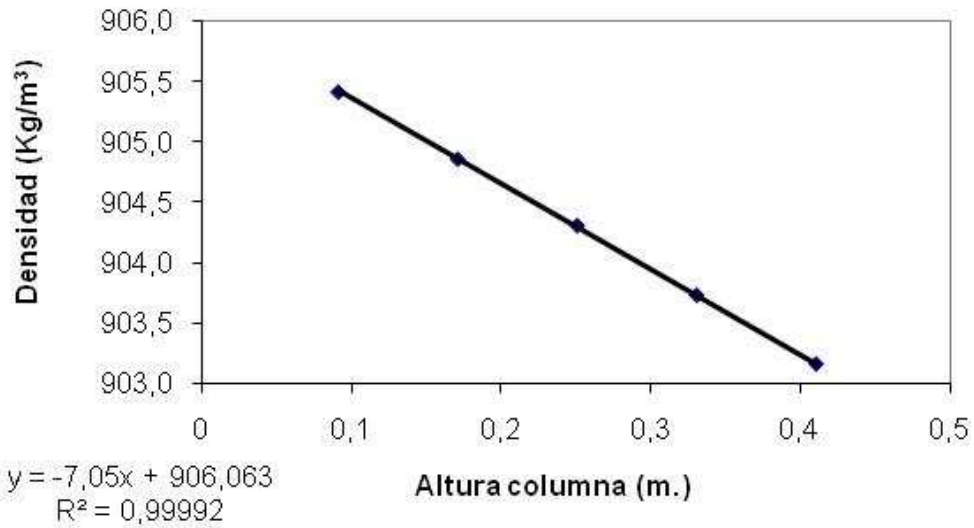


Figura 9.6.- Gradiente de la densidad en el estado estacionario de la mezcla IBB-THN ($c_0=0.5$) y 25°C a 10 Mpa.

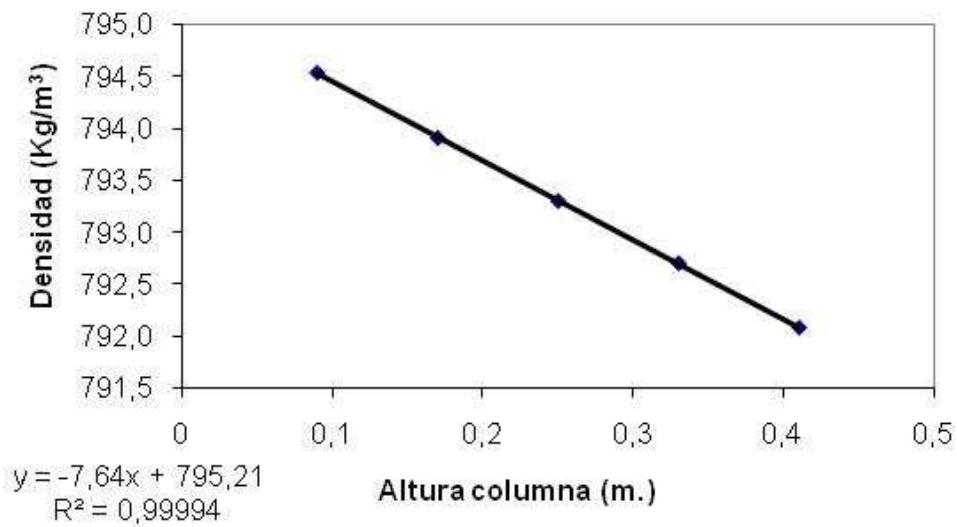


Figura 9.7.- Gradiente de la densidad en el estado estacionario de la mezcla IBB-nC12 ($c_0=0.5$) y 25°C a 10 Mpa.

En la tabla 9.5 se muestran los valores medios encontrados para el gradiente de separación a lo largo de la columna junto con el valor de la separación entre los extremos de la columna calculada a partir de la ecuación 6.2 a la correspondiente presión (en el apartado de Anexos 12.3 se detallan los valores encontrados para la separación y el gradiente en las diferentes operaciones realizadas para cada mezcla y para las diferentes presiones. La reproductibilidad en los valores de la separación medidos puede estimarse entorno al 5%). De la observación de esta tabla se desprende que para las mezclas IBB-THN, IBB-nC₁₂ la dependencia de la separación estacionaria con la presión es más bien pequeña, dentro del error experimental, en el intervalo de 1 a 200 atm. Para la mezcla THN-nC₁₂ la diferencia entre las separaciones alcanzadas cuando la presión de trabajo varía de 1 atm a 200 atm es del 10 %. En la figura 9. 8 se muestra una representación gráfica de estos datos frente a la presión de trabajo.

Con estos valores del gradiente de densidades y los valores de las propiedades termofísicas medidas a altas presiones se determinan los valores del coeficiente de difusión térmica en estas presiones para las tres mezclas estudiadas. En la tabla 9.6 se muestran los valores de D_T para las tres mezclas en diferentes presiones de trabajo. En la figura 9.5 se representan estos mismos valores en función de la presión. Puede observarse que el coeficiente D_T disminuye con la presión y se ajusta a una recta de pendiente negativa para los tres casos estudiados. Los puntos de corte de estas rectas con el eje de ordenadas ($2,79 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sK}$ para la mezcla IBB-THN, $3,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sK}$ para IBB-C₁₂ y $5,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sK}$ para la mezcla THN-C₁₂) reproducen perfectamente los valores del coeficiente de difusión térmica del benchmark de Fontainebleau. Esta dependencia del coeficiente de difusión térmica con la presión es debida fundamentalmente a que la viscosidad aumenta su valor con la presión.

Un comportamiento similar fue encontrado por W. Rutherford y J. G. Roof [105], para el sistema metano-n butano para presiones entre 96.5 y 206.9 bar y a diferentes temperaturas. En [105] concluyeron que el factor de termodifusión para mezclas líquidas en zona crítica depende de la presión y decrece al aumentar la presión.

Una vez conocidos los coeficientes de difusión térmica de estas mezclas binarias pasaremos a estudiar el comportamiento del grupo $\mathcal{D}_T\mu/\alpha$ en estas mezclas. En la sección 8 del Capítulo 4 se puso de manifiesto que a presión atmosférica y en mezclas binarias de n-alkanos este grupo sólo dependía de la concentración de la mezcla y de la diferencia de masa de sus componentes. En lo que sigue intentaremos extrapolar esta correlación a presiones superiores a la atmosférica.

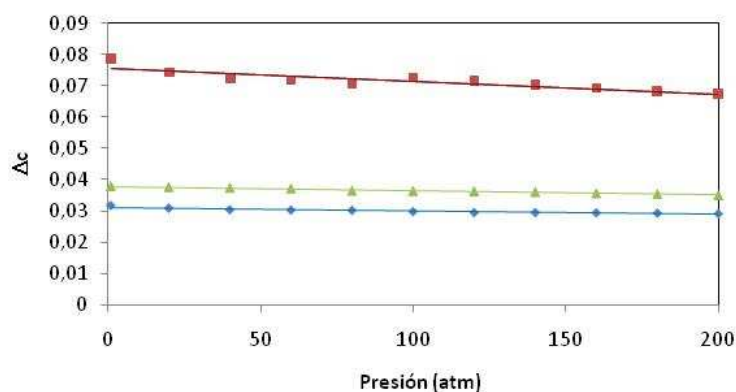


Figura 9.8.- Dependencia de la separación estacionaria con la presión para las mezclas: ◆ THN-IBB; ■ THN-C12; ▲ IBB-C12 a 25 °C.

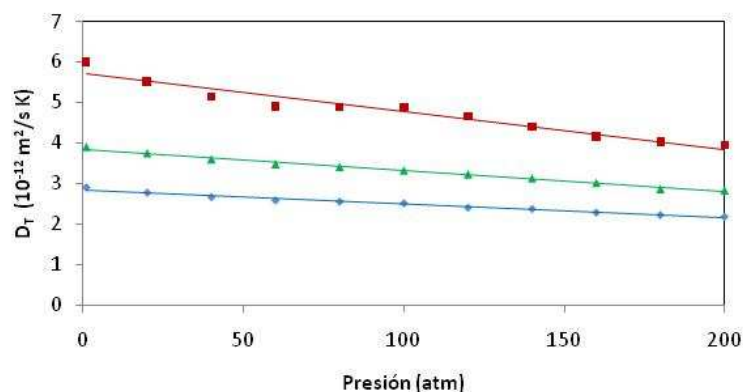


Figura 9.9. Dependencia del coeficiente de difusión térmica con la presión para las mezclas: ◆ THN-IBB; ■ THN-C12; ▲ IBB-C12 a 25 °C.

Tabla 9.5.- Variación del gradiente vertical de densidad $\partial\rho/\partial z$ y de la separación estacionaria Δc en función de la presión de trabajo para los sistemas IBB-nC₁₂, THN-nC₁₂ y THN-IBB al 50% de fracción másica y 25 °C

Presión (atm)	IBB-nC ₁₂		THN-nC ₁₂		THN-IBB	
	$\partial\rho/\partial z$ (kg/m ⁴)	Δc	$\partial\rho/\partial z$ (kg/m ⁴)	Δc	$\partial\rho/\partial z$ (kg/m ⁴)	Δc
20.0	7.76	0.0375	33.76	0.0781	6.87	0.0310
40.0	7.77	0.0376	33.00	0.0763	7.09	0.0305
60.0	7.70	0.0372	32.70	0.0756	7.05	0.0300
80.0	7.54	0.0365	32.38	0.0749	7.06	0.0299
100.0	7.62	0.0369	31.85	0.0739	6.86	0.0295
120.0	7.51	0.0363	31.54	0.0730	6.94	0.0299
140.0	7.46	0.0361	31.11	0.0720	6.94	0.0298
180.0	-----	-----	-----	-----	6.74	0.0289
200.0	7.12	0.0345	30.73	0.0711	6.64	0.0285
220.0	-----	-----	-----	-----	6.50	0.0279

Tabla 9.6.- Variación del coeficiente de difusión térmica experimental D_T (exp.) y del coeficiente extraído de la correlación $D_T\mu/\alpha=cte.$, D_T (corr.), con la presión para los sistemas IBB-nC₁₂, THN-nC₁₂ y THN-IBB al 50% de fracción másica y 25 °C.

Presión (atm)	IBB-nC ₁₂			THN-nC ₁₂			THN-IBB		
	D_T (exp.) 10 ⁻¹² m ² /sK	D_T (corr.) 10 ⁻¹² m ² /sK	δ (%)	D_T (exp.) 10 ⁻¹² m ² /sK	D_T (corr.) 10 ⁻¹² m ² /sK	δ (%)	D_T (exp.) 10 ⁻¹² m ² /sK	D_T (corr.) 10 ⁻¹² m ² /sK	δ (%)
20.0	3.76	3.62	-3.8	5.72	5.48	-4.3	2.66	2.85	6.7
40.0	3.61	3.49	-3.5	5.42	5.31	-2.1	2.67	2.77	3.8
60.0	3.48	3.39	-2.7	5.17	5.11	-1.1	2.59	2.70	4.2
80.0	3.42	3.38	-1.2	5.02	5.02	0	2.57	2.68	4.1
100.0	3.35	3.30	-1.6	4.84	4.89	-1.1	2.46	2.66	7.5
120.0	3.22	3.21	-0.4	4.72	4.83	2.3	2.42	2.58	6.0
140.0	3.11	3.12	0.3	4.47	4.64	3.5	2.39	2.54	5.9
180.0	-----	-----	-----	-----	-----	-----	2.17	2.38	9
200.0	2.97	2.89	-2.8	4.00	4.27	6.3	2.10	2.35	10
220.0	-----	-----	-----	-----	-----	-----	2.03	2.13	6.9

Haciendo uso de los valores experimentales del coeficiente de expansión térmica y el valor de la viscosidad dinámica junto con los valores de

D_T obtenidos en este trabajo, podremos conocer el valor de este grupo a presión atmosférica. Los valores calculados para estas mezclas a presión atmosférica son los que siguen: $\mathcal{D}_T\mu/\alpha=4.5$ para el IBB-THN, $\mathcal{D}_T\mu/\alpha=4.4$ para el IBB-nC12 y $\mathcal{D}_T\mu/\alpha=9.8$ para el sistema THN-nC12. Como puede observarse para estas mezclas binarias no-ideales la dependencia de $\mathcal{D}_T\mu/\alpha$ con el tipo de mezcla no es a través de la sencilla relación de la diferencia de masas. Ahora bien, si estos valores de $\mathcal{D}_T\mu/\alpha$ fueran constantes para cada sistema y por tanto independientes de la presión, podríamos predecir el valor de D_T a una determinada presión sin más que conocer los valores del coeficiente de expansión térmica y la viscosidad dinámica a esa presión. En consecuencia, haciendo uso de los valores medidos de α y μ a diferentes presiones (Tablas 9.2 9.3 y 9.4) y los valores calculados anteriormente para el grupo $D_T\mu/\alpha$ a presión atmosférica en cada mezcla, podremos encontrar los valores de D_T a diferentes presiones (hasta 200 atm). En la Tabla 9.6 se muestran estos valores de D_T (corr) junto con los valores determinados mediante la técnica termogravitacional en estas presiones superiores a la atmosférica. De la observación de esta Tabla 9.6 se comprueba que las desviaciones entre ambos conjuntos de valores siempre son inferiores al error experimental estimado. En particular, para los tres sistemas analizados la relación lineal entre D_T y el valor de α/μ se cumple hasta 200 atm, con unas desviaciones que se encuentran dentro del error experimental.

En conclusión, para las mezclas estudiadas se puede predecir el valor del coeficiente de difusión térmica a presiones superiores a la atmosférica, al menos hasta 200 atm, siempre que conozcamos los valores de α y μ a la correspondiente presión y el valor de D_T a presión atmosférica.

Capítulo 5.

CONCLUSIONES

10 Conclusiones

De acuerdo con el objetivo principal de esta Tesis se ha diseñado y construido una columna termogravitacional capaz de operar a presiones de hasta 50 Mpa y con fluidos en estado líquido, licuado y gaseoso. Para ello,

- Se han identificado los parámetros clave, tanto para el diseño y construcción de la columna como para el uso de la misma, mediante la herramienta AMFE (Análisis Modal de Fallos y Efectos).
- Analizando las limitaciones del problema se concluyó que el material adecuado para su construcción es el acero inoxidable austenítico AISI 316L.
- Mediante el software de simulación COSMOS GeoStar se calcularon los espesores de las paredes del *gap* y su deformación en función de la presión de trabajo.
- Se ha diseñado un dispositivo para la medida de la presión real en el interior del *gap*.
- Se ha discutido el sistema de sellamiento del *gap*, optándose por emplear juntas de Vitón FFKM con una dureza de 90 shore.
- Se ha diseñado y construido una válvula para la extracción de las muestras. Esta válvula permite conducir el líquido a presión hasta la célula de alta presión del densímetro. El cierre se realiza por contacto metal-metal, eliminando los posibles volúmenes muertos.

- Se ha diseñado y construido un sistema de carga de la columna con el fluido problema. La velocidad de carga se controla con la presión de empuje. Los fluidos de carga pueden ser tanto líquidos como gaseosos.
- Se ha construido un sistema hidráulico para lograr presiones de hasta 500 bar.

Una vez construida la columna de difusión térmica, se procedió a su validación con sistemas para los que la bibliografía presenta valores fiables y bien contrastados de las propiedades de transporte. Para ello:

- Se procedió a determinar a presión atmosférica las propiedades termofísicas: densidad, coeficiente de expansión térmica, coeficiente de expansión másica y viscosidad de las siguientes mezclas, Tolueno-n hexano al 51.67 % de fracción másica de tolueno, agua-etanol al 60.88 % de fracción másica de agua, isobutilbenceno-tetralina, tetralina-dodecano e isobutilbenceno-dodecano al 50 %wt. Los valores encontrados se encuentran en buen acuerdo con los resultados presentes en la bibliografía.
- Se procedió a determinar el gradiente de densidad a lo largo de la columna a presión atmosférica para estas mismas mezclas en situación estacionaria.
- Los valores encontrados para el coeficiente de difusión térmica haciendo uso de nuestra columna coinciden, dentro del error experimental, con los aportados por el benchmark de Fontainebleau para las mezclas isobutilbenceno-tetralina, tetralina-dodecano, isobutilbenceno-dodecano al 50 %wt y por

la bibliografía para las mezclas tolueno-n hexano al 51.67% %wt de tolueno y agua-etanol al 60.88 %wt de agua.

- Se puso de manifiesto la independencia del valor de la separación estacionaria obtenida en este trabajo con el gradiente de temperaturas entre las paredes de la nueva columna termogravitacional, de acuerdo con la predicción de la teoría de Furry, Jones y Onsager (FJO).

Una vez validada nuestra columna de difusión térmica se procedió a determinar el coeficiente de difusión térmica en mezclas binarias de n-alkanos.

- Se midió el coeficiente de difusión térmica, haciendo uso de la técnica termogravitacional, para diferentes mezclas binarias de n-alkanos. En concreto, se estudió el sistema n-dodecano/n-heptano como una función de la concentración y otros sistemas que cubren un amplio rango de diferencias de masa y concentraciones a 25°C y 1 atm.
- Se encontró una correlación lineal universal entre el coeficiente de difusión térmica y la diferencia de masas y la relación del coeficiente de expansión térmica y la viscosidad. Esta correlación es útil para determinar cuantitativamente el coeficiente de difusión térmica de cualquier sistema binario de n-alkanos. En particular, pueden calcularse los valores de D_T en dilución infinita.
- Hemos concluido que en soluciones diluidas de n-alkanos el coeficiente de termodifusión crece con la masa molar del soluto alcanzando un *plateau* independiente de la masa molar, de acuerdo con recientes resultados obtenidos para soluciones

diluidas de polímeros. Igualmente, se ha comprobado la teoría de Brenner de la termodifusión.

- Se ha encontrado que el coeficiente de difusión térmica en mezclas de n-alkanos depende linealmente de la fracción másica. Este resultado nos permite determinar con precisión los valores de D_T a partir sólo de la viscosidad y el coeficiente de expansión térmica de los componentes puros.

Después de haber comprobado el correcto funcionamiento de nuestra columna a presión atmosférica se pasó a determinar el coeficiente de difusión térmica en presiones superiores a la atmosférica.

- Se determinaron los valores de las propiedades termofísicas, densidad, y coeficientes de expansión térmica y másica de las mezclas. Isobutilbenceno-tetralina, isobutilbenceno-dodecano y tetralina- dodecano al 50 %wt y 25°C hasta los 20Mpa y la viscosidad de estas mezclas hasta 14 Mpa en el Laboratorio de Fluidos Complejos de la Universidad de Pau.
- Se determinaron los perfiles de densidad a lo largo de la columna en el estado estacionario, comprobándose el correcto funcionamiento de nuestra columna en presiones de hasta 200 atm.
- Con estos valores se determinó, por primera vez en la bibliografía, el coeficiente de difusión térmica para el isobutilbenceno-tetralina, isobutilbenceno-dodecano y tetralina- dodecano al 50 %wt y 25°C en altas presiones. Se encontró que la dependencia de D_T con la presión es lineal y decreciente.

- Se puede predecir, al menos hasta 200 atm, el valor del coeficiente de difusión térmica a presiones superiores a la atmosférica siempre que conozcamos los valores de α y μ a la correspondiente presión y el valor de D_T a presión atmosférica.

La columna diseñada y construida en este trabajo se encuentra ahora en situación idónea para ser utilizada en mezclas críticas, gaseosas o mezclas que sufran transición de fase para las que, previsiblemente, la presión sea una variable decisiva en su comportamiento termogravitacional.

Además de estas conclusiones, esta tesis doctoral ha dado lugar a los siguientes trabajos que han sido publicados en:

Artículos en revistas científicas:

- Measurement of thermadiffusion coefficient in n-alkane binary mixtures: composition dependence. *J. Phys. Chem B.* 2010.
- Thermodiffusion coefficient for binary liquid hydrocarbon mixtures. *J. of Non-Equilibrium Thermodynamics* 32, 309-317 (2007).
- Determination of the thermal diffusion coefficient in equimolar N-Alkane mixtures: empirical correlations. *J. Chem. Phys.* 129,174504.1-174504.6

Capítulos de libro:

- Thermogravitational column for high pressure. *Thermodiffusion Thermodiffusion: Basics & Applications* (I.S.B.N. 84-689-8814-6), p.449. 2006.

- The Thermodiffusion Coefficient for organic Mixtures of n-Alkanes n-C_i - n-C₁₈ (i=5,...,13): Influence Of The Chain Length. Basics & Applications (I.S.B.N. 84-689-8814-6), p.449. 2006.
- Thermogravitational technique at high pressure for liquid mixtures. Thermal Nonequilibrium (I.S.B.N. 978-3-89336-523-4), volumen:3, p.71-76. 2008.
- Thermodiffusion coefficient (DT) for binary hydrocarbon mixtures at high pressures. Thermal Nonequilibrium (I.S.B.N. 978-3-89336-523-4), volumen:3, p.77-82. 2008.
- Determination of the thermal diffusion coefficient in n-alkane mixtures: empirical correlations. Thermal Nonequilibrium (I.S.B.N. 978-3-89336-523-4), volumen: 3, p.23-29.

Ponencias en congresos:

- 7th International Meeting on Thermodiffusion (I.M.T. 7), Donostia, España. Thermogravitational column for high pressure. Comunicación escrita.
- International Meeting on Thermodiffusion (I.M.T. 7), Donostia, España. The thermodiffusion coefficient for organic mixtures of n-alkanes n-C_i - n-C₁₈ (i=5,...,13): influence of the chain length. Comunicación Oral.
- Joint European Thermodynamics Conference IX (JETC IX). A Predictive Phenomenological Law of The Thermodiffusion Coefficient For Organic Mixtures of n-Alkanes n-C_i-n-C_j (i,j=5,...,18) at 25°C and 50wt%. Comunicación escrita.

- International Meeting on Thermodiffusion IMT8, Bonn, Germany. Thermogravitational technique at high pressure for liquid mixtures. Comunicación Oral.
- International Meeting on Thermodiffusion IMT8, Bonn, Germany. Thermodiffusion coefficient (DT) for binary hydrocarbon mixtures at high pressures. Comunicación escrita.
- International Meeting on Thermodiffusion IMT8, Bonn, Germany. Determination of the thermal diffusion coefficient in n-alkane mixtures: empirical correlations. Comunicación oral.
- 18th European Conference on Thermophysical Properties-ECTP08, Pau (France). Determination of thermodiffusion coefficient of binary liquid mixtures at high and low pressure. Comunicación oral.
- American Physical Soc.-61 st Annual DFD, San Antonio-Texas (USA). The thermogravitational technique at high pressures. Comunicación escrita.
- 4th International Conference On Thermal Engineering Theory and Applications, Abu Dhabi, United Arab Emirates. Thermodiffusion coefficient of binary liquid mixtures at high and low pressure. Comunicación oral.
- 9ème Congrès de Mécanique, Marrakech- Morocco. New experimental method for thermodiffusion coefficient at high pressure. Comunicación oral.

Patentes:

- Instalación termogravitacional adaptada para trabajar a altas y bajas presiones. N° ES 2 330 905 B1.

Conclusions

In accordance with the primary objective of this thesis a thermogravitational column able to operate at pressures up to 50 MPa and with fluids in liquid, liquified or gaseous state has been designed and built. In order to do so:

- The key parameters for the design and construction as well as for the use of the column were identified by means of FMEA methodology, (Failure Mode Modal Analysis and Effects).
- Once analyzed the constraints of the problem we have concluded that the suitable construction material is the AISI 316L austenitic stainless steel.
- The wall thickness and the deformation of the gap as a function of working pressure has been calculated by means of finit element simulation software COSMOS.
- A device for measuring the working pressure inside the gap has been designed.
- The system of sealing the gap has been discussed, and we have decided to use FFKM Viton seals with a hardness of 90 shore.
- A valve for the samples extraction has been designed and built. This valve allows carrying the fluid under pressure towards the high pressure cell of the densimeter. The closure is made by metal-metal contact, avoiding any dead volume.
- It has been designed and built the column's loading system with the fluid to analyze. The loading speed is controlled by push pressure. The fluid can be in both states: liquid or gas.

- A hydraulic system to obtain working pressures up to 500 bar has been designed and built.

Once constructed the thermal diffusion column, we proceeded with its validation with systems for which the literature presents reliable and well contrasted values of their transport properties. For this:

- We proceeded to determine the thermophysical properties at atmospheric pressure: density, thermal expansion coefficient, mass expansion coefficient and viscosity of the following mixtures, toluene-n hexane at 51.67% of mass fraction of toluene, water-ethanol 60.88% of mass fraction of water, isobutilbencene-THN, THN-dodecane and isobutilbencene-dodecane at 50 wt%. The values are in good agreement with the results presented in the literature.
- We proceeded to determine, the density gradient along the column at steady state and at atmospheric pressure for the same mixtures.
- Thermal diffusion coefficient values measured by our column, match within experimental error with those provided by the Fontainebleau benchmark for THN-IBB, THN-nC12 and IBB-nC12 at 50 wt%, and by the literature for toluene-n hexane mixture at 51.67 wt% of toluene and water-ethanol at 60.88 wt% of water.
- The independence of the values of separation at stationary state obtained in this work with the temperature gradient between the walls of the new column termogravitational was highlighted, according to the prediction of the Furry, Jones and Onsager theory(FJO)

Once validated our thermogravitational column we proceeded to determine the thermal diffusion coefficient in binary mixtures of n-alkanes

- We measured the thermal diffusion coefficient in different binary mixtures of n-alkanes by the thermogravitational technique. In particular, we studied the n-dodecane/n-heptane system as a function of the concentration, and other systems that cover a wide range of mass and concentration difference at 25 °C and 1 atm.
- We found a universal linear correlation between the thermal diffusion coefficient and the mass difference and the ratio of thermal expansion coefficient and viscosity. This correlation is useful to quantitatively determine the thermal diffusion coefficient in any binary system of n-alkanes. In particular, the values of D_T at infinite dilution can be determined.
- We concluded that in dilute solutions of n-alkanes the thermodiffusion coefficient increases with the molar mass of solute, reaching a plateau independent to the molar mass, according to recent results obtained for dilute solutions of polymers. In the same way, it has been tested the Brenner's thermodiffusion theory
- It was found that the thermal diffusion coefficient in n-alkanes mixtures depends linearly on the mass fraction. This result allows us to accurately determine the values of D_T based only on the viscosity and thermal expansion coefficient of the pure components.

Once testing that our column works correctly at atmospheric pressure, we passed to determine the thermal diffusion coefficient at higher pressures than atmospheric pressure

- We determined the values of the thermophysical properties, density, and thermal expansion and mass expansion coefficients of the mixtures. IBB-THN, IBB-nC12 and THN-nC12 at 50 wt% and 25 °C at pressures up to 20 Mpa, and the viscosity of these mixtures at pressures up to 14 Mpa in collaboration with the Complex Fluids Laboratory of the University of Pau
- We determined the density profiles along the column at steady state, verifying that our column works properly at pressures up to 200 atm.
- With these values, for the first time in the literature, the thermal diffusion coefficient for IBB-THN, IBB-nC12 and THN-nC12 at 50 wt% and 25 °C at high pressures was determined. It was found that the dependence of D_T with the pressure is linear and decreasing.
- It can be predicted, at least for pressures up to 200 atm, the value of the thermal diffusion coefficient at pressures above the atmospheric pressure, provided that we know the values of α and μ at the corresponding pressure and the value of D_T at atmospheric pressure

The designed and built column in this project is now in a suitable condition for being used in critical mixtures, gaseous, or mixtures in

which a phase transition will happen and, predictably, the pressure will be a critical variable in their thermogravitational behavior.

In addition to these conclusions, this thesis has led to the following papers or Conference contributions:

Papers in Scientific Journals:

- Measurement of thermadiffusion coefficient in n-alkane binary mixtures: composition dependence. J. Phys. Chem B. 2010.
- Thermodiffusion coefficient for binary liquid hydrocarbon mixtures. J. of Non-Equilibrium Thermodynamics 32, 309-317 (2007).
- Determination of the thermal diffusion coefficient in equimolar N-Alkane mixtures: empirical correlations. J. Chem. Phys. 129,174504.1-174504.6

Book chapters:

- Thermogravitational column for high pressure. Thermodiffusion Thermodiffusion: Basics & Applications (I.S.B.N. 84-689-8814-6), p.449. 2006.
- The Thermodiffusion Coefficient for organic Mixtures of n-Alkanes n-C_i - n-C₁₈ (i=5,...,13): Influence Of The Chain Length. Basics & Applications (I.S.B.N. 84-689-8814-6), p.449. 2006.
- Thermogravitational technique at high pressure for liquid mixtures. Thermal Nonequilibrium (I.S.B.N. 978-3-89336-523-4), volumen:3, p.71-76. 2008.

- Thermodiffusion coefficient (DT) for binary hydrocarbon mixtures at high pressures. Thermal Nonequilibrium (I.S.B.N. 978-3-89336-523-4), volumen:3, p.77-82. 2008.
- Determination of the thermal diffusion coefficient in n-alkane mixtures: empirical correlations. Thermal Nonequilibrium (I.S.B.N. 978-3-89336-523-4), volumen: 3, p.23-29.

Conference contributions:

- 7th International Meeting on Thermodiffusion (I.M.T. 7), Donostia, España. Thermogravitational column for high pressure. Poster contribution.
- International Meeting on Thermodiffusion (I.M.T. 7), Donostia, España. The thermodiffusion coefficient for organic mixtures of n-alkanes $n-C_i - n-C_{18}$ ($i=5, \dots, 13$): influence of the chain length. Oral communication.
- Joint European Thermodynamics Conference IX (JETC IX). A Predictive Phenomenological Law of The Thermodiffusion Coefficient For Organic Mixtures of n-Alkanes $n-C_i - n-C_j$ ($i, j=5, \dots, 18$) at 25°C and 50wt%. Poster contribution.
- International Meeting on Thermodiffusion IMT8, Bonn, Germany. Thermogravitational technique at high pressure for liquid mixtures. Oral communication.
- International Meeting on Thermodiffusion IMT8, Bonn, Germany. Thermodiffusion coefficient (DT) for binary hydrocarbon mixtures at high pressures. Poster contribution.

- International Meeting on Thermodiffusion IMT8, Bonn, Germany. Determination of the thermal diffusion coefficient in n-alkane mixtures: empirical correlations. Oral communication.
- 18th European Conference on Thermophysical Properties-ECTP08, Pau (France). Determination of thermodiffusion coefficient of binary liquid mixtures at high and low pressure. Oral communication.
- American Physical Soc.-61 st Annual DFD, San Antonio-Texas (USA). The thermogravitational technique at high pressures. Poster contribution.
- 4th International Conference On Thermal Engineering Theory and Applications, Abu Dhabi, United Arab Emirates. Thermodiffusion coefficient of binary liquid mixtures at high and low pressure. Oral communication.
- 9ème Congrès de Mécanique, Marrakech- Morocco. New experimental method for thermodiffusion coefficient at high pressure. Oral communication.

Patents:

- Instalación termogravitacional adaptada para trabajar a altas y bajas presiones. N° ES 2 330 905 B1.

Capítulo 6.

REFERENCIAS

11 REFERENCIAS

- [1] C. Ludwig, *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien Math.-Naturw. Kl.*, **20**, p. 539 (1856)
- [2] Ch. Soret, Au point de vue de sa concentration. Une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes, *Archives des Sciences Physiques et Naturelles de Genève*. **2**, 48-61 (1879)
- [3] Ch. Soret, Influence de la température sur la distribution des sels dans leurs solutions, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **91(5)**, 289-291 (1880)
- [4] Ch. Soret, Sur l'état d'équilibre que prend, au point de vue de sa concentration, une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes, *Ann. Chim. Phys.*, **22**, 293-297 (1881)
- [5] J.K. Platten and P. Costesèque. Short biography of Charles Soret. *IMT6 Proceeding, Varenna*. (2004).
- [6] W.M Rutherford. Isotopic thermal diffusion factors of Ne, Ar, Kr, and Xe From column measurements. *J. Chem. Phys.* **58**,1613-8, (1973).
- [7] W.M Rutherford. Separation of isotopically substituted liquids in the thermal diffusion column. *J. Chem. Phys.*, **58**,6061-9, (1973).
- [8] J.M. Savirón, M.A. Hidalgo, J.C. Yarza and D. González. The FJO thermal diffusion column theory and the thermal diffusion factor. *J. Phys. A: Gen. Phys.*, **4**, 101-4, (1971)
- [9] J.M. Savirón, C. M Santamaría J.A. Carrion and J.C.Yarza. Isotopic and non-isotopic thermal diffusion factors from column measurements. *J. Chem Phys.*, **63**, 5318-21, (1975)

- [10] C.M. Santamaría, J.M Savirón, J.C. Yarza, and J.A. Carrión. Thermal diffusion factors for binary noble gas mixtures from column measurements (II). *J. Chem. Phys.*, **64** (3), 1095-98, (1976).
- [11] Tyrrell H J V. Diffusion and Heat Flow in Liquids (*London: Butterworth*), (1961).
- [12] F.H. Horne and R.J. Bearman. Thermogravitational Diffusion in Liquids. III. Velocities, Gradients and Fluxes in a Narrow Cylindrical Annulus. *J. Chem Phys.*, **46**, 4128 (1967).
- [13] F.H. Horne and R.J. Bearman. Thermogravitational Diffusion in Liquids. IV. Revised Formula for the Forgotten Effect and Recalculated Thermal Diffusion Factors. *J. Chem. Phys.*, **49**, 2457-59, (1968).
- [14] D. J. Standford and A.L. Beyerlein. End effects in thermogravitational thermal diffusion. Thermal diffusion factors for the Carbon Tetrachloride-Cyclohexane System. *J. Chem. Phys.*, **58**, 4338-43, (1973)
- [15] O. Ecenarro, J. A. Madariaga, J. Navarro, C. Santamaría, J.A. Carrión, and J.M. Savirón. Fickian and Thermal Diffusion Coefficients from Liquid Thermal Diffusion Columns. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2**, 2289-, (1990)
- [16] O. Ecenarro, J. A. Madariaga, J. Navarro, C. Santamaría, J.A. Carrión, and J.M. Savirón. Themogravitational Thermal Diffusion in Liquid Polymer Solutions. *Macromolecules*, **27**, 4968-71, (1994).
- [17] M.M. Bou- Ali, O. Ecenarro, J. A. Madariaga, C. Santamaría, J.Valencia. Themogravitational Measurement of the Coefficient of Liquid Mixtures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **10**, 3321-31, (1998).
- [18] M.M. Bou- Ali, O. Ecenarro, J. A. Madariaga, C. Santamaría, J.Valencia. Influence of ther Grashof Number on the Stability

- of the Thermogravitational Effect in Mixtures with Negative Thermal Diffusion Factor. *Entropie*, **218**, 5-7, (1999).
- [19] M.M. Bou- Ali, O. Ecenarro, J. A. Madariaga, C. Santamaría, J.Valencia. Stability of convection in a Vertical Binary Fluid Layer with an Adverse Density Gradient. *Phys Rev. E*, **59** 1250-52, (1999).
- [20] M.M. Bou- Ali, O. Ecenarro, J. A. Madariaga, C. Santamaría, J.Valencia. Measurement of Negative Soret Coefficients in a Vertical Fluids Layer with an Adverse Density Gradient. *Phys. Rev. E*, **62**, 1420-23, (2000).
- [21] Platten J K and Legros J C. Convection in Liquids (*Berlin: Springer*). Heidelberg. New York, (1984)
- [22] Bonner FJ and Sundelöf LO., Thermal diffusion as a mechanism for biological transport, *Z. Naturforsch.* **39**, P. 656 (1984)
- [23] Braun Dieter and Albert Libchaber. Thermal force approach to molecular evolution, *Physical Biology*, **1**, P.1 (2004).
- [24] Janca J, Kaspárková V, Simek L, ruzicka j, Barosova E. Micro thermal field-flow fractionation of bacteria. *J. Chromat. B.* **852**, 512-518 (2007)
- [25] Kita R., Wiegand S. and LuettmnerJ., Sign change of the Soret coefficient of poly(ethylene oxide) in water/ethanol mixtures observed rmal diffusion forced Rayleigh scattering. *J. Chem. Phy.* **121**, P.3874 (2004)
- [26] E. Blumns., New transport properties of ferrocolloids: Magnetic Soret effect and thermomagnetoosmosis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **289**, P. 246–249 (2005)
- [27] Williams M M R. Thermophoretic forces acting on a spheroid, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **19**, P. 1631 (1986)

- [28] Rusconi R., Isa L. and Piazza R. “Thermal-lensing measurement of particle thermophoresis in aqueous dispersions” *JOSA B* **21**, P.605 (2004)
- [29] Firoozabadi A. Thermodynamics of hydrocarbon Reservoirs *McGraw-Hill Professional* (1999)
- [30] Montel F., La Place de la Thermodynamique dans une Modelisation de Répartitions des Espèces d'Hydrocarbures dans les Réservoirs Pétroliers Incidence sur les Problèmes de Production, *Entropie*, **214**, P. 7 (1998)
- [31] Wilbois B., Galliero G., Caltagirone J-P. and Montel F., *Philosophical Magazine*, **83**, P. 17 (2003)
- [32] Simone Wiegand. Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions , J. Phys.: *Condens. Matter*, **16**, R. 357. (2004)
- [33] Montel F., State of the Art of gravitational thermodiffusion in petroleum reservoirs, *Report, Elf Aquitaine, Pau, CSTJF*, France, Septiembre (1994)
- [34] Galliéro G., Duguay B., Caltagirone J-P., *DSC mid-term report, ESA internal report*, (2001)
- [35] Van Vaerenbergh and Legros JC., Soret coefficients of organic solutions measured in the microgravity SCM experiment and flow and Benard cells, *J. Phys. Chem.* **102**, P. 4426 (1998)
- [36] Legros JC., Van Vaerenbergh S., Decroly P., Colinet P., Montel F., Expériences en microgravité étudiant léffect Soret: SCM, SCCo et MBIS, *Entropie* **184/185**, P. 30 (1994)
- [37] Montel F., Importance de la thermodiffusion en exploration et production pétrolières *Entropie* **184/185**, P. 86-93 (1994)
- [38] Gerhard Wittko and Werner Köhler. Precise determination of the Soret, thermal diffusion and mass diffusion coefficients of

- binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene a holographic grating technique, *Phil. Mag.* **83**, 1973-87 (2003)
- [39] Faruque D., Saghir M.Z., Chacha M., Ghorayeb K., Compositional variation considering diffusion and convection for binary mixture in porous media, *Journal of Porous Media* v7.2.10 (2004)
- [40] Perronace A., Leppla C., Leroy F., Rousseau B., Wiegand S., Soret and mass diffusion measurements and molecular dynamics simulations of n-pentane- n-decane mixtures, *J. Chem. Phys.* **116** (9), P. 3718 (2002)
- [41] Platten JK., Bou-Ali MM., Costesèque P., Dutrieux JF., Köhler W., Leppla C., Wiegand S. and Wittko G., Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures. *Philosophical Magazine* Vol. **83** (17-18), P. 1965-1971 (2003)
- [42] Turner J C R. Butler B D and Story M J., Flow-Cell Studies of Thermal Diffusion in Liquids Parte 4. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions* **63**. (1969)
- [43] Clusius K and Dickel G. Kurze Originalmitteilungen (Zur Trennung der Chlorisotope). *Naturwissenschaften.* **27**. 148-149 (1939).
- [44] Platten, J.K.; Dutrieux, J.F. and Chavepeyer, G. Lecture Notes in Physics: “Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures”, Köhler and Wiegand Eds, *Springer* **584**,313 (2002)
- [45] Tyrrel H J V., Diffusion and Heat Flow in Liquids, Experimental Aspects of Thermal Diffusion, book chapter, *Butterworth & Co. Ltd.*. London. (1961)
- [46] Bukhtilova M. Dorogush V. Zamskii B. Ivaknik V. Ravinovich., Methods of determining the thermal-diffusion constant in liquid mixtures. *G. Inzh.-Fiz. Zh.* **38**. P. 663-671 (1980).

- [47] M. M. Bou-Ali, J. J. Valencia, J. A. Madariaga, C. Santamaría, O. Ecenarro and J. F. Dutrieux. Determination of the thermodiffusion coefficient in three binary organic liquid mixtures thermogravitational method (contribution of the Universidad del País Vasco, Bilbao, to the benchmark test) *Phil. Mag.* **83**, 2011-2015 (2003)
- [48] Costesèque, P.; Pollak, T.; Platten, J.K. and Marcoux, M., Transient-state method for coupled evaluation of Soret and Pick coefficients, and related tortuosity factors, using free and porous packed thermodiffusion cells: Application to CuSO₄ aqueous solution (0.25 M). *European Physical Journal*, **15**, 249-253 (2004)
- [49] K.J. Zhang, M. E. Briggs, R.W. Gammon and J.V. Sengers. Optical measurements of the Soret coefficient and the diffusion coefficient of liquid mixtures. *J. Chem. Phys.* **104** (17) 6881-92 (1996).
- [50] Franco M. and Tran C.D.. Temperature effect on photothermal lens phenomena in water: photothermal focusing and defocusing, *Chem. Phys. Lett.* **158**, 31-36 (1989).
- [51] Thyagarajan K. and Lallemand P., Determination of the thermal diffusion ratio in a binary mixture by forced Rayleigh scattering, *Optics Communications.* **26**, 54-57 (1978)
- [52] Piazza, R. & Parola, A., "Thermophoresis in colloidal suspensions", *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. **20**, no. 15, pp. 153102 (18 p), (2008).
- [53] J.A. Bierlein, A Phenomenological Theory of the Soret Diffusion, *J. Chem. Phys.* **23**, 10 (1955).
- [54] Giglio M and Vendramini A., Thermal-Diffusion Measurements near a Consolute Critical Point , *Phys. Rev. Lett.* **34** 561-564, (1975).

- [55] Putnam S A and Cahill D G., Micron-scale apparatus for measurements of thermodiffusion in liquids, *Rev. Sci. Instrum.* **75 (7)** 2368-2372, (2004)
- [57] Giglio M and Vendramini A, Thermal lens effect in a binary liquid mixture: A new effect, *Appl. Phys. Lett.* **25** 555 (1974).
- [58] Hardcastle F D and Harris J M, Thermal Lens Absorption Measurements in Binary Liquid Mixtures near the Consolute Critical Point, *Appl. Spectrosc.* **40** 606-611 (1986).
- [59] Arnaud N and Georges J; On the analytical use of the Soret-enhanced thermal lens signal in aqueous solutions, *Anal. Chim. Acta* **445 (2)** 239-244, (2001)
- [60] Arnaud N and Georges J, Thermal lens spectrometry in aqueous solutions of Brij 35: Investigation of micelle effects on the time-resolved and steady-state signals, *Spectrochim. Acta A* **57 (5)** 1085-1092 (2001)
- [61] Arnaud N and Georges J; Investigation of the thermal lens effect in water-ethanol mixtures: composition dependence of the refractive index gradient, the enhancement factor and the Soret effect, *Spectrochim. Acta A* **57 (6)** 1295-1301, (2001)
- [62] Alves S, Demouchy G, Bee A, Talbot D, Bourdon A and Figueiredo Neto A M., Investigation of the sign of the Soret coefficient in different ionic and surfacted magnetic colloids using forced Rayleigh scattering and single-beam Z -scan techniques, *Phil. Mag.* **83** 2059-2066 (2003)
- [63] Voit A 2003 Untersuchung von Transportprozessen in binären Flüssigkeiten mit Hilfe thermischer Linsen. *Thesis* University Bayreuth
- [64] Wiegand S and Köhler W. Measurements of Transport Coefficients by an Optical Grating Technique. *Springer-Verlag*, Berlin. p 189-210 (2002).

- [65] Röck H and Köhler W. Ausgewählte Moderne Trennverfahren Mit Anwendungen Auf Organische Stoffe. Darmstadt: Steinkopff Verlag. (1965).
- [66] F. Bloisi et al., Soret effect in forced Rayleigh scattering, *Appl. Phys.* **B44 (2)**, 103-106 (1987).
- [67] Allain C and Lallemand P.; *C. R. Acad. Sci. B* **285** 187 (1977).
- [68] KöhlerWand Schäfer R. New Developments in Polymer Analytics II., edMSchmidt (Berlin: Springer) p 1 (2000).
- [69] Köhler W and Müller B. Soret and mass diffusion coefficients of toluene/ n-hexane mixtures, *J. Chem. Phys.* **103** 4367-4370, (1995)
- [70] Wiegand S. *Entropie* **218** 69. (1999)
- [71] Rossmannith P and Köhler W., Polymer Polydispersity Analysis by Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering, *Macromolecules* **29 (9)** 3203-3211, (1996)
- [72] Renth F, Bartsch E, Kasper A, Kirsch S, Stölken S, Sillescu H, Köhler W and Schäfer R. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **100** 127, (1996)
- [73] Spill R, Köhler W, Lindenblatt G and Schaertl W., Thermal diffusion and Soret feedback of gold-doped polyorganosiloxane nanospheres in toluene, *Phys. Rev. E* **62** 8361-8368, (2000)
- [74] Bacri J C, Cebers A, Bourdon A, Demouchy G, Heegaard B M, Kashevsky B and Perzynski R., Transient grating in a ferrofluid under magnetic field: Effect of magnetic interactions on the diffusion coefficient of translation, *Phys. Rev.E* **52** 3936-3942, (1995)
- [75] Bacri J C, Cebers A, Bourdon A, Demouchy G, Heegaard B Mand Perzynski, Forced Rayleigh Experiment in a Magnetic Fluid, *R. Phys. Rev. Lett.* **74** 5032-5035, (1995).

- [76] Platten J K, Bou-Ali M M and Dutrieux J F., Platten J K, Bou-Ali M M and Dutrieux J F. *Phil. Mag.* **83** 2001-10, (2003), *Phil. Mag.* **83** 2001-2010, (2003)
- [77] Leppla C. and Wiegand S. Investigation of the Soret effect in binary liquid mixtures by thermal-diffusion-forced Rayleigh scattering (contribution to the benchmark test). *Phil. Mag.* **83**,1973-99, (2003).
- [78] Pierre Costesèque and Jean-Christophe Loubet, Measuring the Soret coefficient of binary hydrocarbon mixtures in packed thermogravitational columns (contribution of Toulouse University to the benchmark test), *Phil. Mag.* **83**, 2017–2022, (2003).
- [79] Wiegand, S. and Köhler, W. Lecture Notes in Physics: “Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures”, Köhler and Wiegand Eds, *Springer* **584**, 189 (2002).
- [80] J.K. Platten. The Soret Effect: a Review of Recent Experimental Results. *The Soret Effect paper for JAM congress of Beirut.* (2004).
- [81] Kolodner, P.; Williams, H.; Moe, C., Optical measurement of the Soret coefficient of ethanol/water solutions, *J. Chem. Phys.*, **88(10)**, 6512-6524, (1988)
- [82] Clusius. Huber M. *Z. Naturforsch.* **10 a.** 230, (1955).
- [83] J.P. Sorensen, M. S. Willis y W.E. Stewart. Effects of column asymmetry on thermal diffusion separations. *J. Chem, Phys.*, **59**, 2676, 1973.
- [84] F. Akoum y C. Klapisz. Thermodiffusion and convection in a vertical cell. *Rev. Phys.Appl.*, **12**, 1263-71, 1977.
- [85] Horne F H and Bearman R J., Thermogravitational Thermal Diffusion in Liquids I The Formal Theory, *J. Chem Phys.* **37.** 2842, (1962-a)

- [86] Horne F H and Bearman R J., Thermogravitational Thermal Diffusion in Liquids II Experimental Thermal Diffusion Factors for Carbon Tetrachloride-Cyclohexane at 25 °C, *J. Chem Phys.* **37**. 2857 (1962-b)
- [87] Madariaga J M. Savirón J M. Brun J L. Mendía M D. *J* Relaxation time of thermal diffusion columns nonactive volumes, *Chem. Phys.* **63**, 154. (1975)
- [88] Navarro J L, Madariaga J A and Savirón J M., The forgotten effect in liquid thermal diffusion columns, *J. Phys. A: Math Gen.* **15**. 1683, (1982)
- [89] Carrión J., Gómez J L., Savirón J M., Ecenarro O., Madariaga J A., and Santamaría C M., A theoretical study of laser-heated thermal diffusion columns, *J. Phys Condes. Matter.* **2**. 6673, (1990).
- [90] Ecenarro O. Madariaga J A. Navarro J. Santamaría C M Carrión J A and Savirón J M. *Sep. Sci. Tech.* **20**. 335, (1985-a).
- [91] Ecenarro O. Madariaga J A., Navarro J., and Savirón J M., *J. Non-Equilib. Thermod.* **10**. 185, (1985-b).
- [92] Ecenarro O., Madariaga J A. Navarro J. Santamaría C M Carrión J A and Savirón J M. Non-steady-state density effects in liquid thermal diffusion columns, *J. Phys.: Condes. Matter.* **1**. 9741, (1989).
- [93] Ecenarro O., Madariaga J A., Navarro J.L., Santamaría C M., Carrión J A., and Savirón J M., Thermogravitational separation and the thermal diffusion factor near critical points in binary liquid mixtures, *J. Phys.: Condes. Matter.* **5**. 2289, (1993).
- [94] S.R. De Groot, W. Hoogenstraaten, y C.J. Gorter. An effect neglected in the theory of the Clusius-Dickel method. *Physica*, **9**, 923-24, 1942.

- [95] J.D. Baldeschwieler. A quantitative treatment of the forgotten effect in liquid thermal diffusion, *Chem. E. Journal*, **7**, 34-37, 1961.
- [96] W.J. Korchinsky y A.H. Emery Jr. Forgotten effect in thermal diffusion. *A.I. Chem. E.J.*, **13**, 224, 1967.
- [97] Navarro J.L.. Análisis de Comportamiento Estacionario de la Columna Termogravitacional para la Determinación del coeficiente Soret en Mezclas Líquidas. *Tesis Doctoral, UPV/EHU*, (1980).
- [98] J. Valencia, M.M. Bou-Ali, J.K. Platten, O. Ecenarro, J.M. Madariaga and C.M. Santamaría. The thermogravitational method to determine the mass diffusion coefficient of liquid mixtures. *Contribution to IMT7*. (2006)
- [99] Wakeham, W.A., Nagashima, A. and Sengers, J.V. Measurements of transport properties of fluids; *Blackwell Scientific Publications, Experimental thermodynamics, Volumen III*, chapter 9, (1991).
- [100] W.H Furry, R.C. Jones, y L. Onsanger. On the theory of isotope separation by thermal diffusion. *Phys. Rev.*, **55**, 1083, 1939.
- [101] R.C. Jones y W.H. Furry. The separation of isotopes by thermal diffusion. *Rev. Mod.Phys.*, **18**, 151, 1946
- [102] O.Ecenarro, J.A.Madariaga, C.Santamaría, M.M.Bou-Ali y J. Valencia. Diffusion Thermogravitationnelle dans de Mélanges Liquides à Effect Soret Négatif. *Entropie*, **198/199**, 71-76, (1996).
- [103] Valencia J., Límites de Validez de la teoría FJO: Determinación de coeficientes de difusión de mezclas líquidas binarias en columnas termogravitacionales, *Tesis Doctoral. Univ. País Vasco*. (2004)

- [104] J Dutrieux JF., Platten JK., Chavepeyer G. and Bou-Ali MM., “On the Measurement of Positive Soret Coefficients”, *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, P. 6104 (2002)
- [105] W.M Rutherford and J.G. Roof. Thermal diffusion in methane n.butane mixtures in the critical region. *J. Phys. Chem.*, **63**, 1506-11, (1959).
- [106] P. Blanco, M.M. Bou-Ali, J.K.Platten, J.A.Madariaga, P. Urteaga and C. Santamaría. The thermodiffusion coefficient for organic mixtures of n-alkanes nC_i-nC₁₈ (i=5,...,13): influence of the chain length. *Thermodiffusion: Basics & Applications*, M.M. Bou-Ali, J.K. Platten, ed. Mondragon Unibertsitatea. P. 427-38. (2006).
- [107] Debuschewitz, C. and Köhler, W., Molecular Origin of Thermal Diffusion in Benzene+Cyclohexane Mixtures, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055901, (2001)
- [108] Polyakov, P.; Luettmmer-Strathmann J. and Wiegand S., Study of the thermal diffusion behavior of alkane/benzene mixtures by thermal diffusion forced rayleigh scattering experiments and lattice model calculations, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 26215-26244, (2006)
- [109] Artola, P.-A. and Rousseau B., Microscopic interpretation of a pure chemical contribution to the soret effect, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 125901 (2007)
- [110] Stadelmaier, D. and Köhler, W., Thermal Diffusion of Dilute Polymer Solutions: The Role of Chain Flexibility and the Effective Segment Size, *Macromolecules*, **42**9147-9152 (2009)
- [111] Würger, A., Molecular-Weight Dependent Thermal Diffusion in Dilute Polymer Solutions, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 078302 (2009)
- [112] Blanco, P.; Bou-Ali, MM.; Platten, J.K.; Urteaga, P.; Madariaga, J.A. and Santamaría, C., Determination of the thermal diffusion

- coefficient in equimolar n-alkane mixtures: empirical correlations, *J. Chem. Phys.* **129**, 174504 (2008)
- [113] Blanco, P.; Bou-Ali, MM; Platten, J.K.; Madariaga J.A.; Urteaga, P. and Santamaría, C., Thermodiffusion Coefficient for Binary Liquid Hydrocarbon Mixtures, *J. Non-Equilib. Thermodyn* **32**, 309-317 (2007)
- [114] Leahy-Dios, A. and Firoozabadi A., Molecular and thermal diffusion coefficients of alkane-alkane and alkane-aromatic binary mixtures: effect of shape and size of molecules, *J. Phys. Chem. B* **111**, 191 (2007)
- [115] Leahy-Dios, A.; Zhou, L. and Firoozabadi A., New Thermal Diffusion Coefficient Measurements for Binary Hydrocarbon Mixtures: Viscosity and Composition Dependency, *J. Phys. Chem. B* **112**, 6442-6447 (2008)
- [116] Yan, Y.; Blanco, P.; Saghir, M.Z. and Bou-Ali. MM., An improved theoretical model for thermal diffusion coefficient in liquid hydrocarbon mixtures: Comparison between experimental and numerical results, *J. Chem. Phys.* **129**, 194507 (2008)
- [117] Blanco, P.; Polyakov, P.; Bou-Ali, MM. and Wiegand S., Thermal diffusion and molecular diffusion values for some alkane mixtures: a comparison between thermogravitational column and thermal diffusion forced Rayleigh scattering, *J. Phys.Chem. B* **112**, 8340 (2008)
- [118] Brenner, H., Thermal diffusion and molecular diffusion values for some alkane mixtures: a comparison between thermogravitational column and thermal diffusion forced Rayleigh scattering, *Phys. Rev. E* **74**, 036306 (2006)
- [119] Valencia, J.; Bou-Ali, M.M.; Ecenarro, O.; Madariaga, J.A. and Santamaría, C.M. In *Thermal Nonequilibrium Phenomena in*

- Fluid Mixtures*, edited by W. Köhler and S. Wiegand (*Springer, Berlin*, 2002), pp.233-249
- [120] Semenov, S. and Schimpf, M., Thermophoresis of dissolved molecules and polymers: Consideration of the temperature induced macroscopic pressure gradient, *Phys. Rev. E* **69**, 011201 (2004)
- [121] Hartung, M.; Rauch, J. and Köhler, W., Thermal diffusion of dilute polymer solutions: The role of solvent viscosity, *J. Chem. Phys.* **125**, 214904 (2006)
- [122] Fishman, E. *J.Chem. Phys.* **592**, 469 (1955)
- [123] Galliero, G.; Duguay, B.; Caltagirone, J.-P. and Montel, F., On thermal diffusion in binary and ternary Lennard-Jones mixtures by non-equilibrium molecular dynamics, *Philosophical Magazine* **83**, 2097-2108 (2003)
- [124] A. Leahy-Dios, A. Firoozabadi; Molecular and thermal diffusion coefficients of binary hydrocarbon mixtures, *M.M. Bou-Ali, J.K. Platten (Ed.), Thermodiffusion: Basics and Applications, Mondragon Unibertsitateko Zerbitzu Editoriala: Mondragon (Spain)*, 419-425 (2006)
- [125] Bataller, H.[Henri], Miqueu, C.[Christelle], Plantier, F.[Frederic], Daridon, J. L.[Jean-Luc], Jaber, T. J.[Tawfiq J.], Abbasi, A.[Alireza], Saghir, M. Z., Bou-Ali, M. M., Comparison between Experimental and Theoretical Estimations of the Thermal Expansion, Concentration Expansion Coefficients, and Viscosity for Binary Mixtures under Pressures up to 20 MPa, *J. Chem. Eng. Data* **54 (6)** , pp. 1710-1715 (2009)
- [126] Valencia J., Bou-Ali M. M., Platen J.K., Ecenarro O., Madariaga J.M. and Santamaría C.M., Fickian Diffusion Coefficient of Binary Liquid Mixtures in a Thermogravitational Column, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **32**, pp. 299-307 (2007).

- [127] P. Blanco, M.M. Bou-Ali, P. Urteaga, D. Alonso de Mezquia, J.K. Platten; Sliding Symmetric Tubes: New Technique for the molecular diffusion coefficients determination of liquid mixtures, *18th European Conference on Thermophysical Properties*, Pau (Francia) (2008). Poster communication.

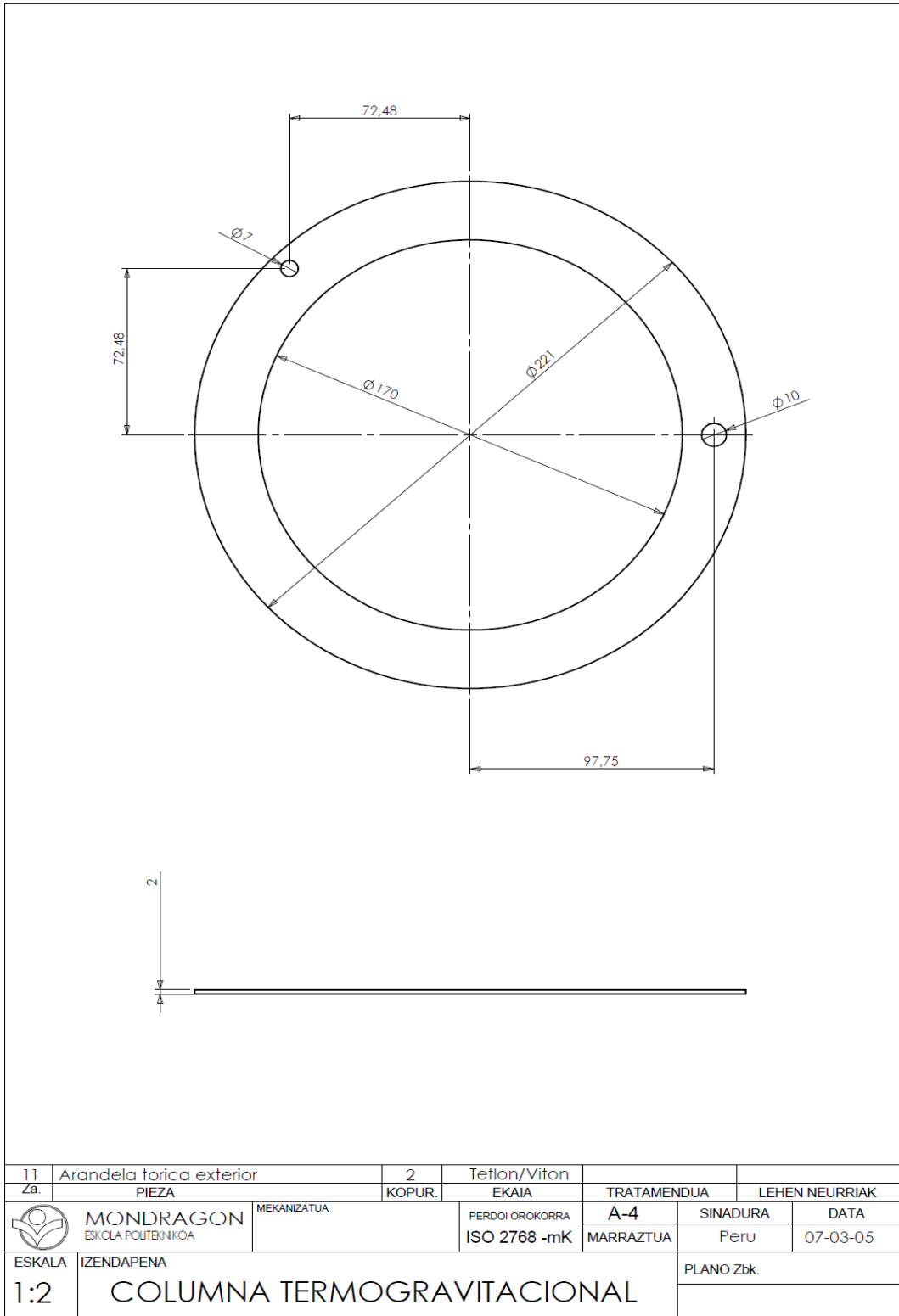
Capítulo 7.

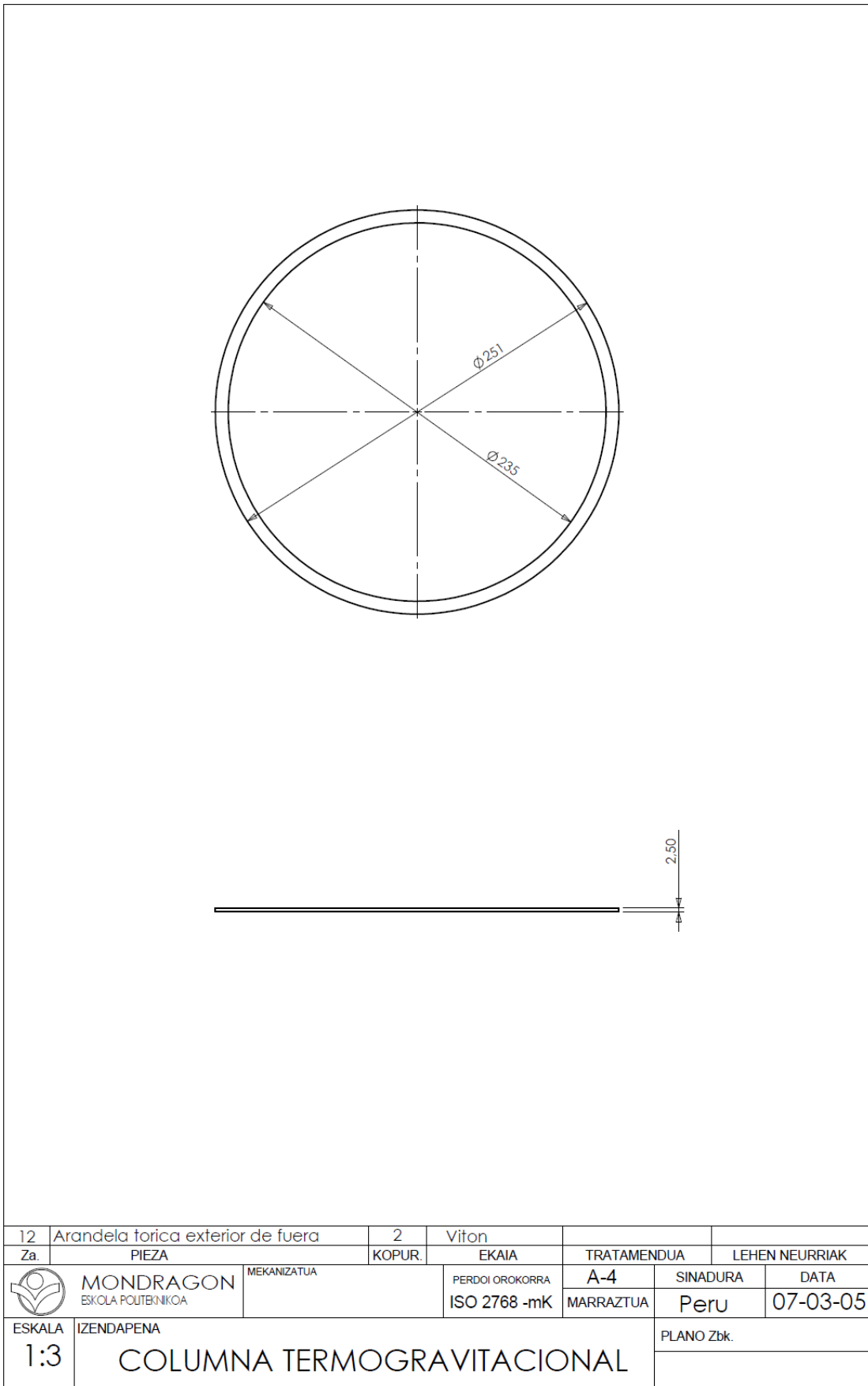
ANEXOS

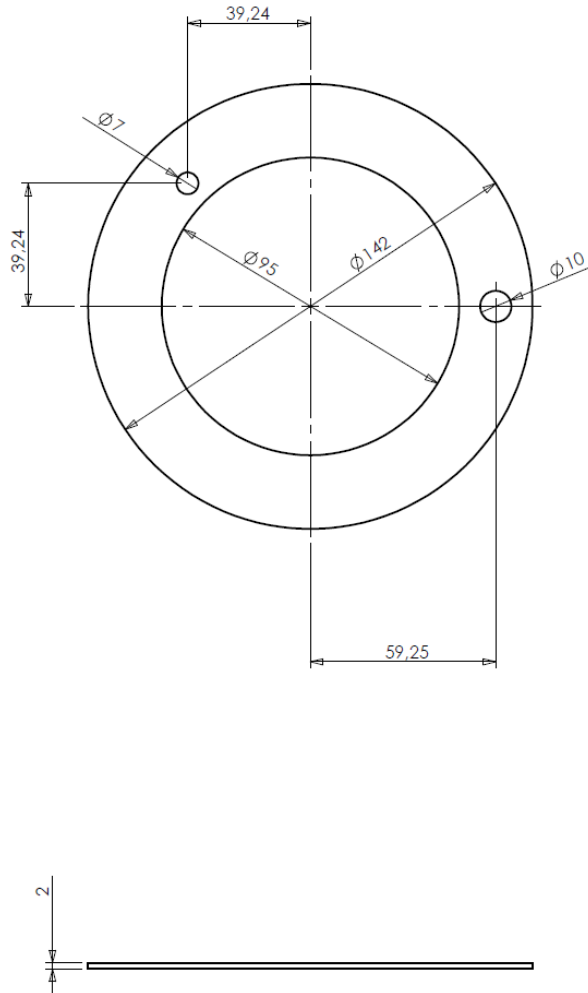
12 ANEXOS


En este capítulo se presentan como anexos los planos de la columna termogravitacional (anexo 1), los artículos y ponencias en congresos derivados de la construcción de la instalación termogravitacional diseñada y construida en esta tesis (anexo 2) y los datos experimentales de los ensayos a altas presiones hasta 200 atm para las mezclas IBB-nC12, IBB-THN y THN-nC12 (anexo 3).

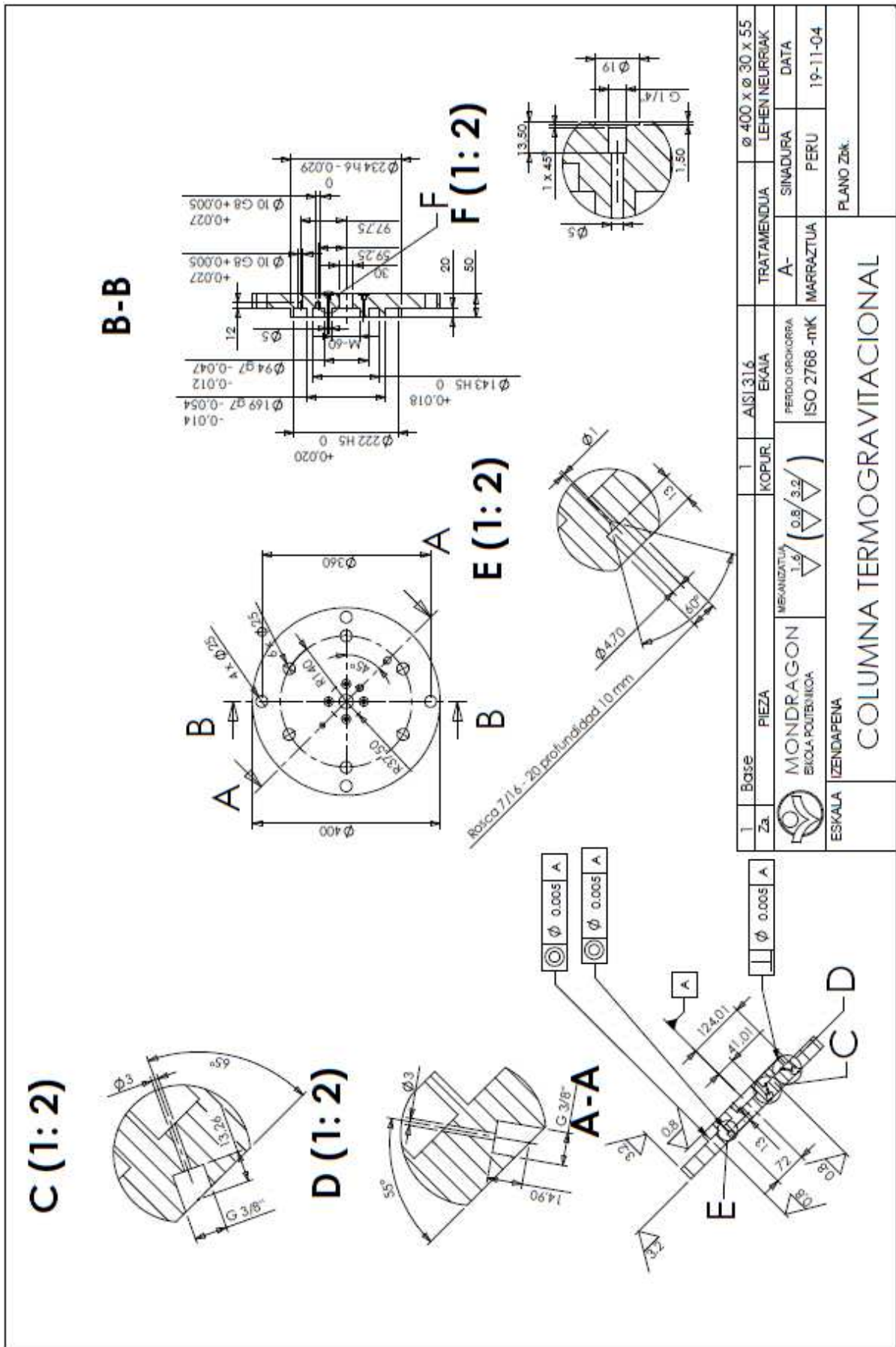
12.1 Anexo 1.- Planos de la Columna Termogravitacional para Altas Presiones

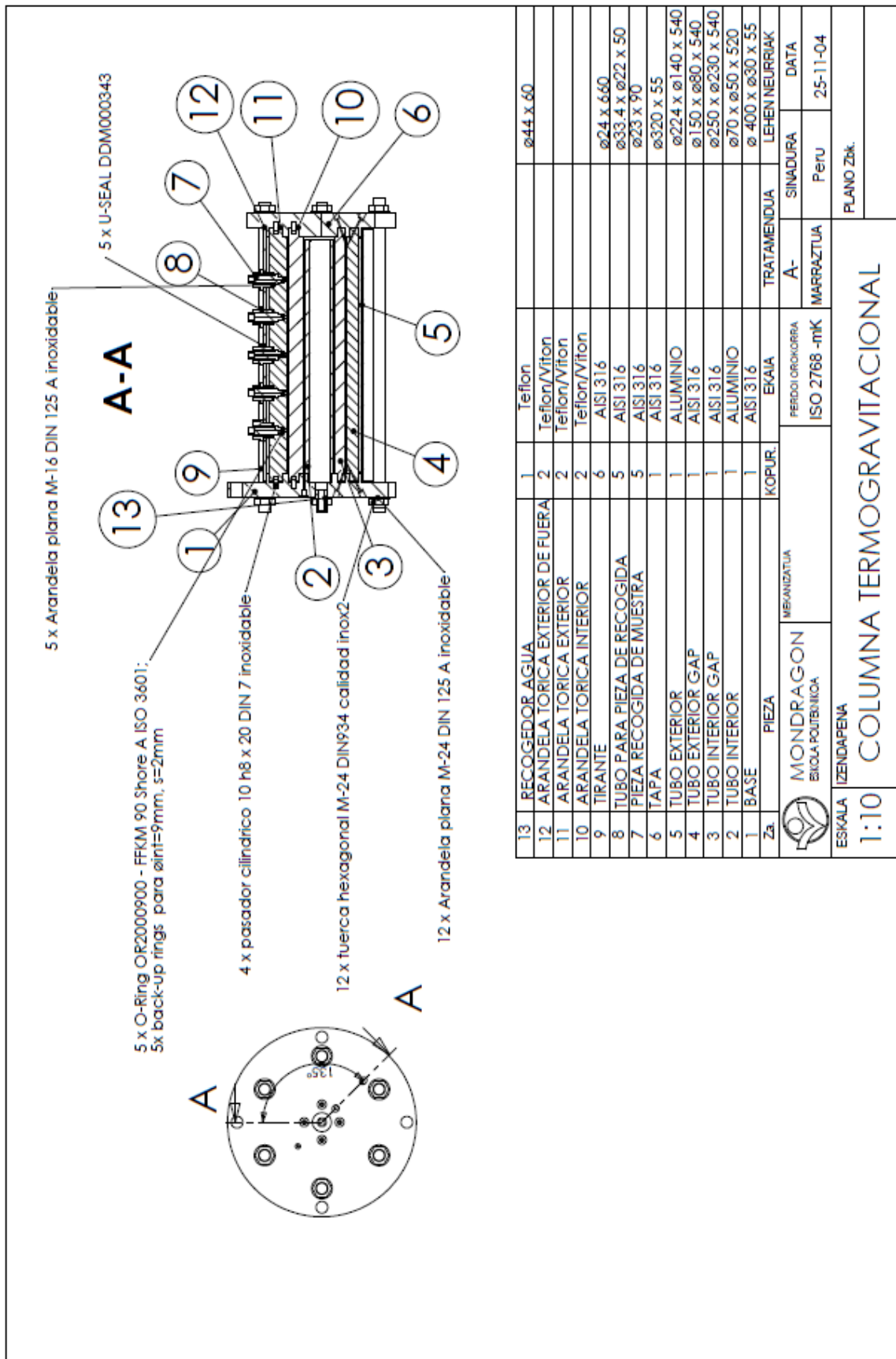


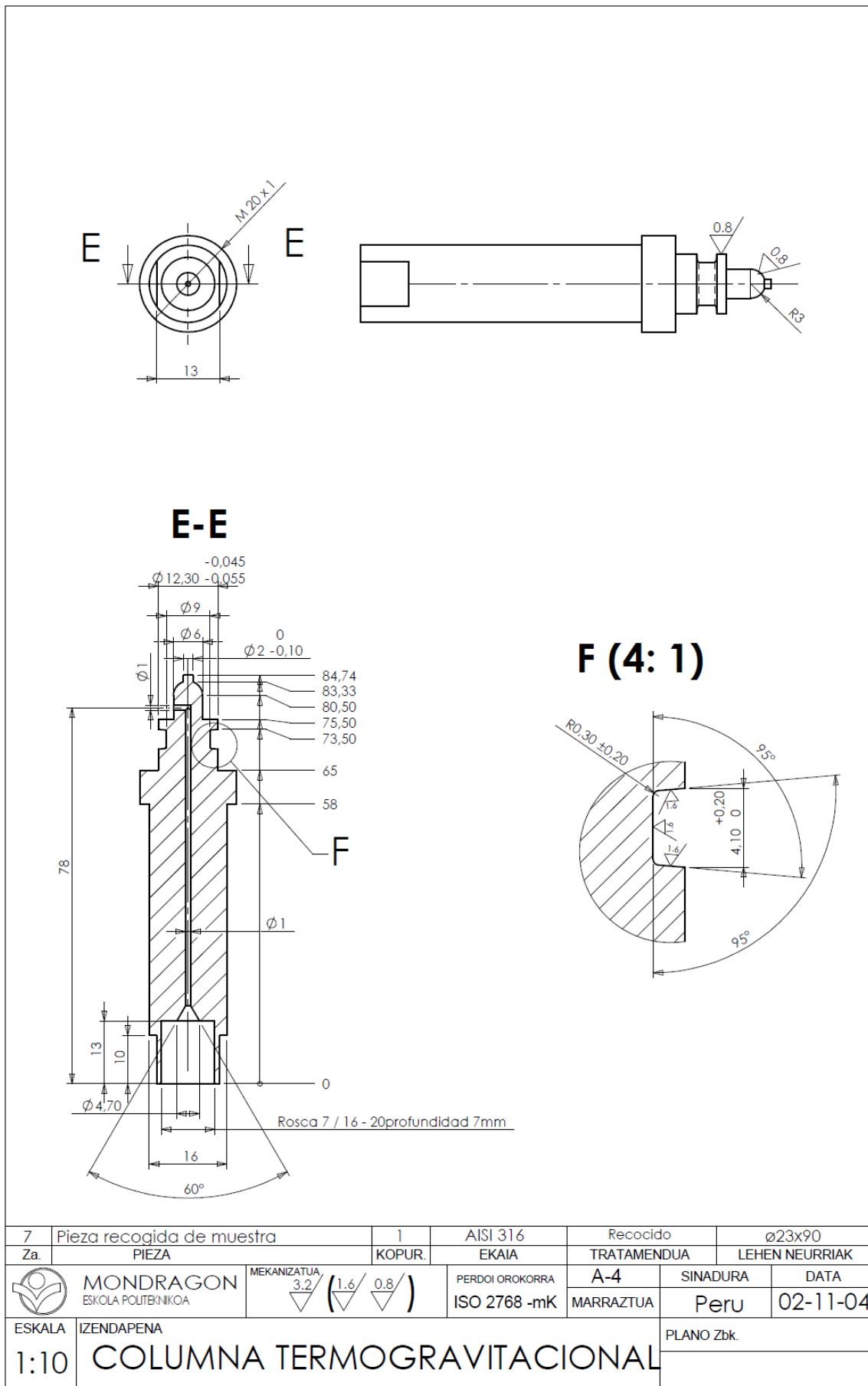




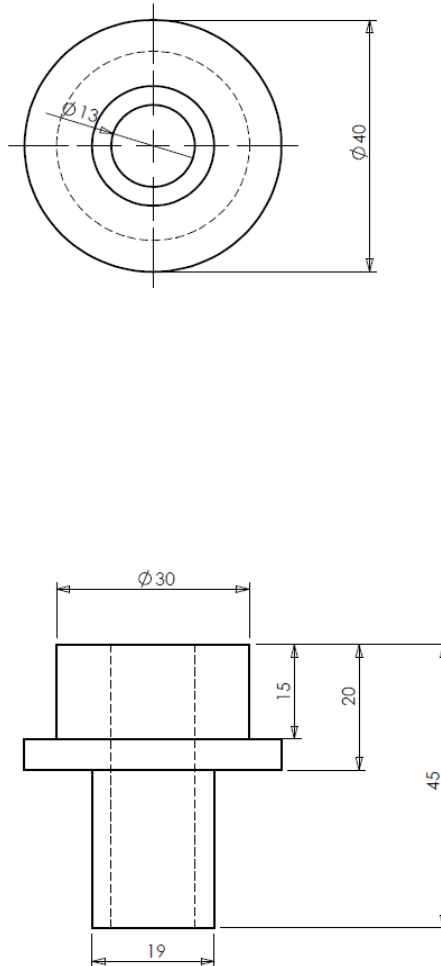
10	Arandela torica interior		2	Teflon/Viton			
Za.	PIEZA		KOPUR.	EKAIA		TRATAMENDUA	LEHEN NEURRIAK
 MONDRAGON ESKOLA POLITEKNIKOA	MEKANIZATUA		PERDOI OROKORRA ISO 2768 -mK		A-4	SINADURA	DATA
					MARRAZTUA	Peru	07-03-05
ESKALA	IZENDAPENA					PLANO Zbk.	
1:2	COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL						




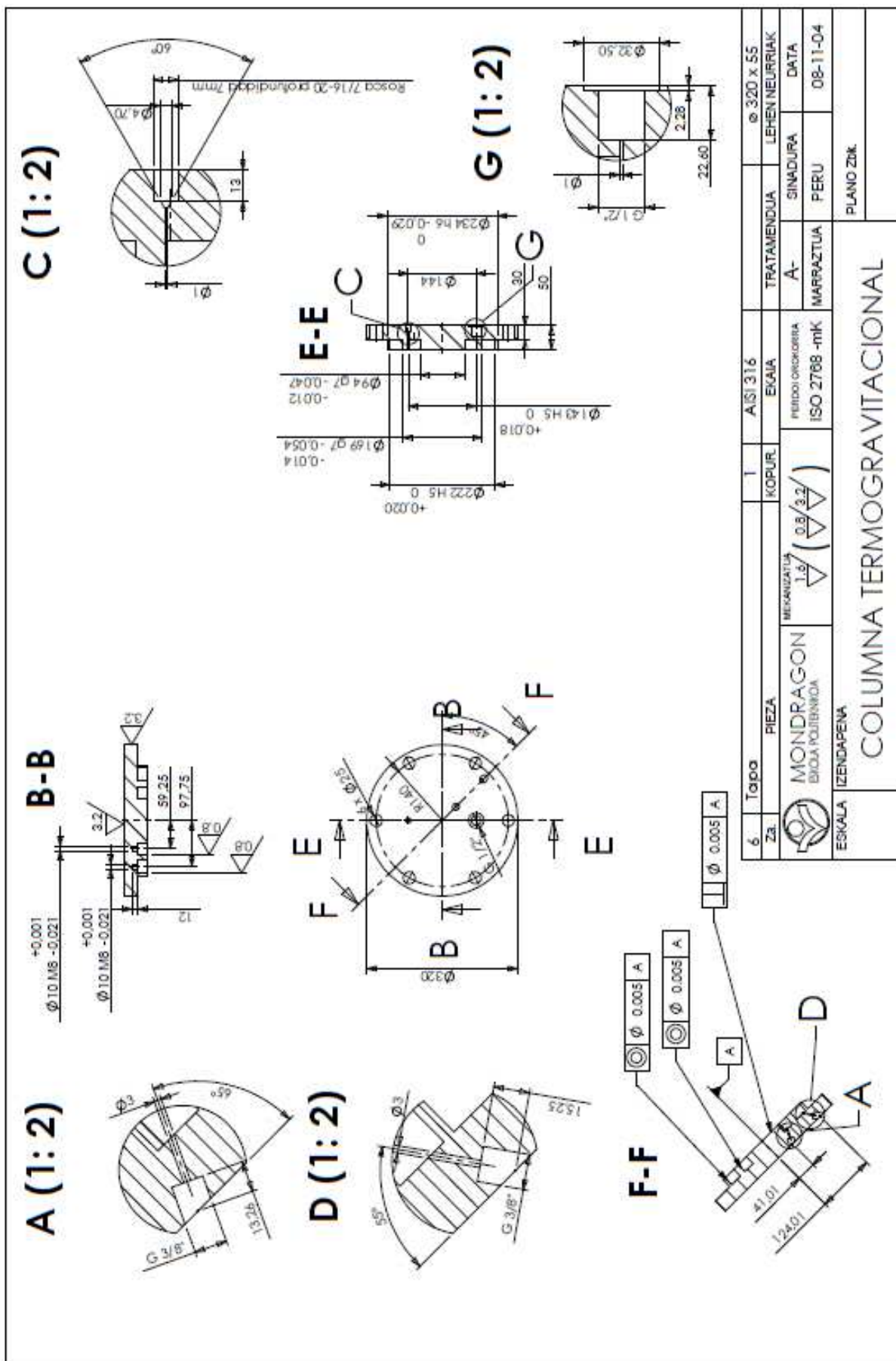


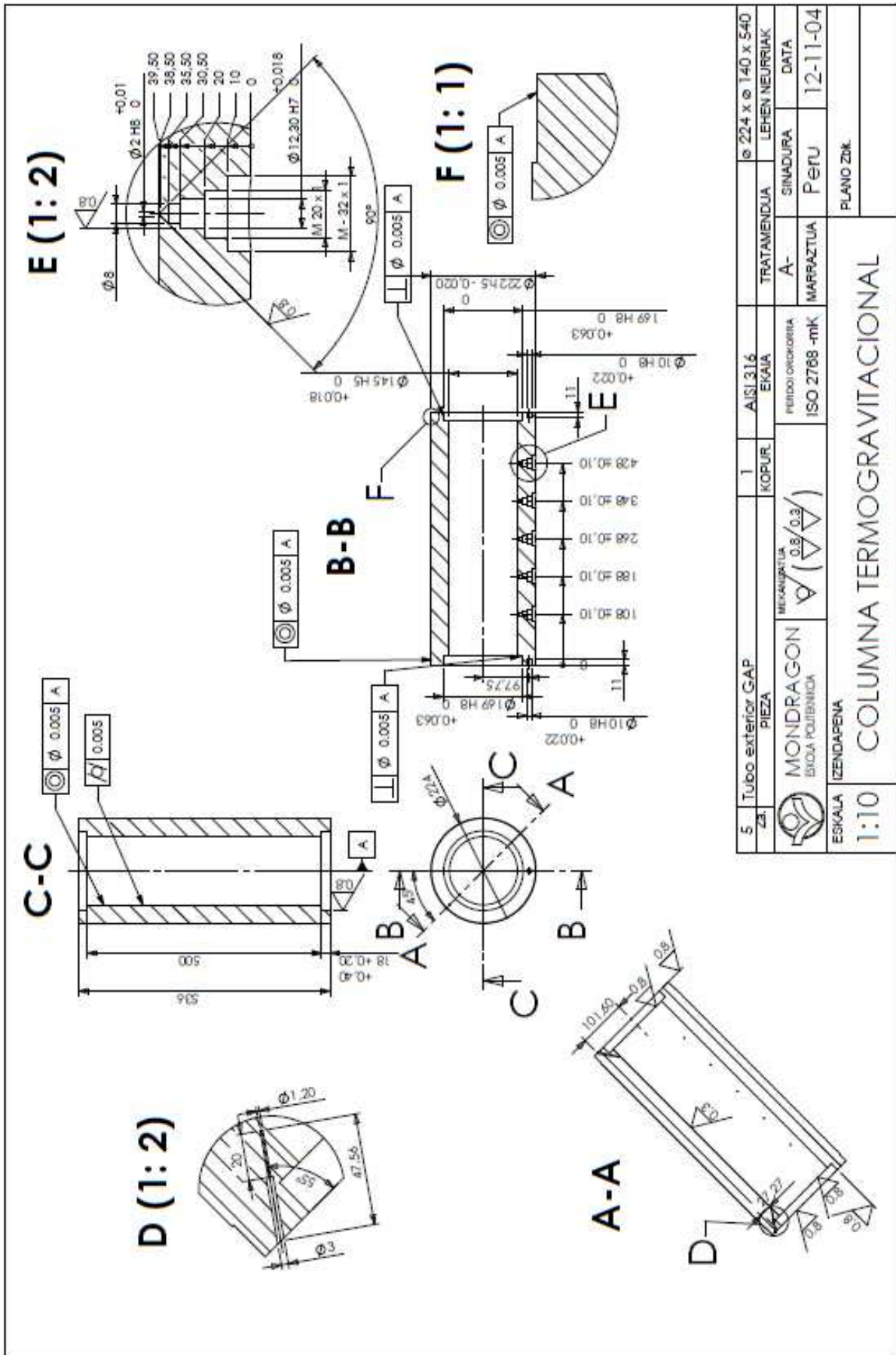


7	Pieza recogida de muestra	1	AISI 316	Recocido	Ø23x90		
Za.	PIEZA	KOPUR.	EKAIA	TRATAMENDUA	LEHEN NEURRIAK		
MONDRAGON ESKOLA POLITÈKNIKOA		MEKANIZATUA $\sqrt{3.2} / (\sqrt{1.6} / \sqrt{0.8})$		PERDOI OROKORRA ISO 2768 -mK	A-4	SINADURA	DATA
ESKALA	IZENDAPENA	COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL			MARRAZTUA	Peru	02-11-04
1:10					PLANO Zbk.		

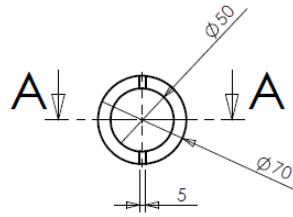


1	Recogedor agua	1	Teflon		Ø 45 x 60
Za.	PIEZA	KOPUR.	EKAIA	TRATAMENDUA	LEHEN NEURRIAK
 MONDRAGON ESKOLA POLITEKNIKOA	MEKANIZATUA	PERDOI OROKORRA ISO 2768 -mK	A-4	SINADURA	DATA
			MARRAZTUA	PERU	16-11-04
ESKALA	IZENDAPENA				PLANO Zbk.
1:10	COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL				

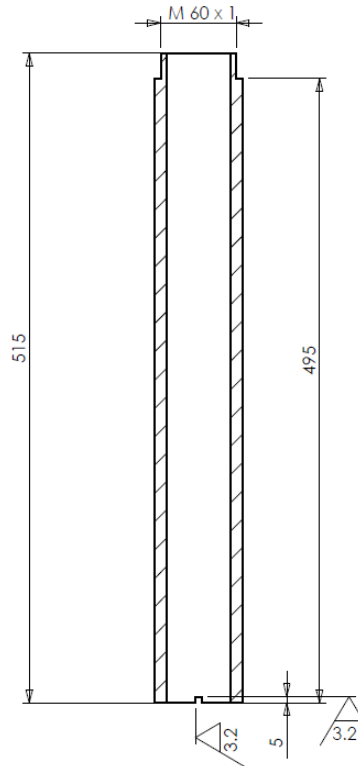



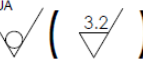


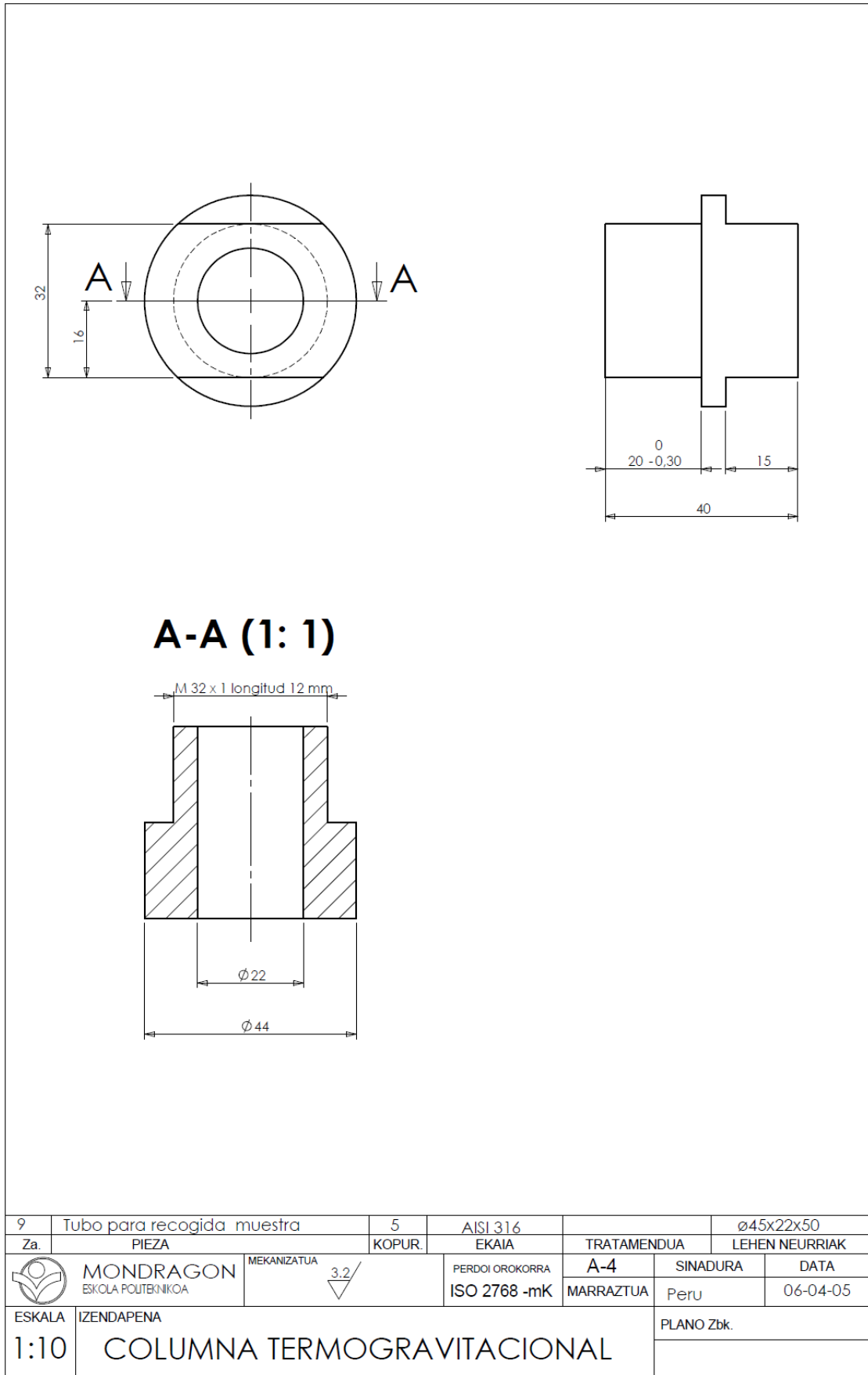
5	Tubo exterior GAP	PIEZA	1	AISI 316 EKAIA	TRATAMENDUA	Ø 224 x Ø 140 x 540
					A-	LEHEN NEURRIAK
24	MONDRAGON EKOIA POLIENICA	MEKANIKATUA 0,8/0,3	KOPUR.	PERIODO OKIDORRIA ISO 2768 -mK	SINADURA	DATA
					MARRAZTUA	Peru
ESKALA	IZENDAPENA	COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL				PLANO ZMK.
1:10						

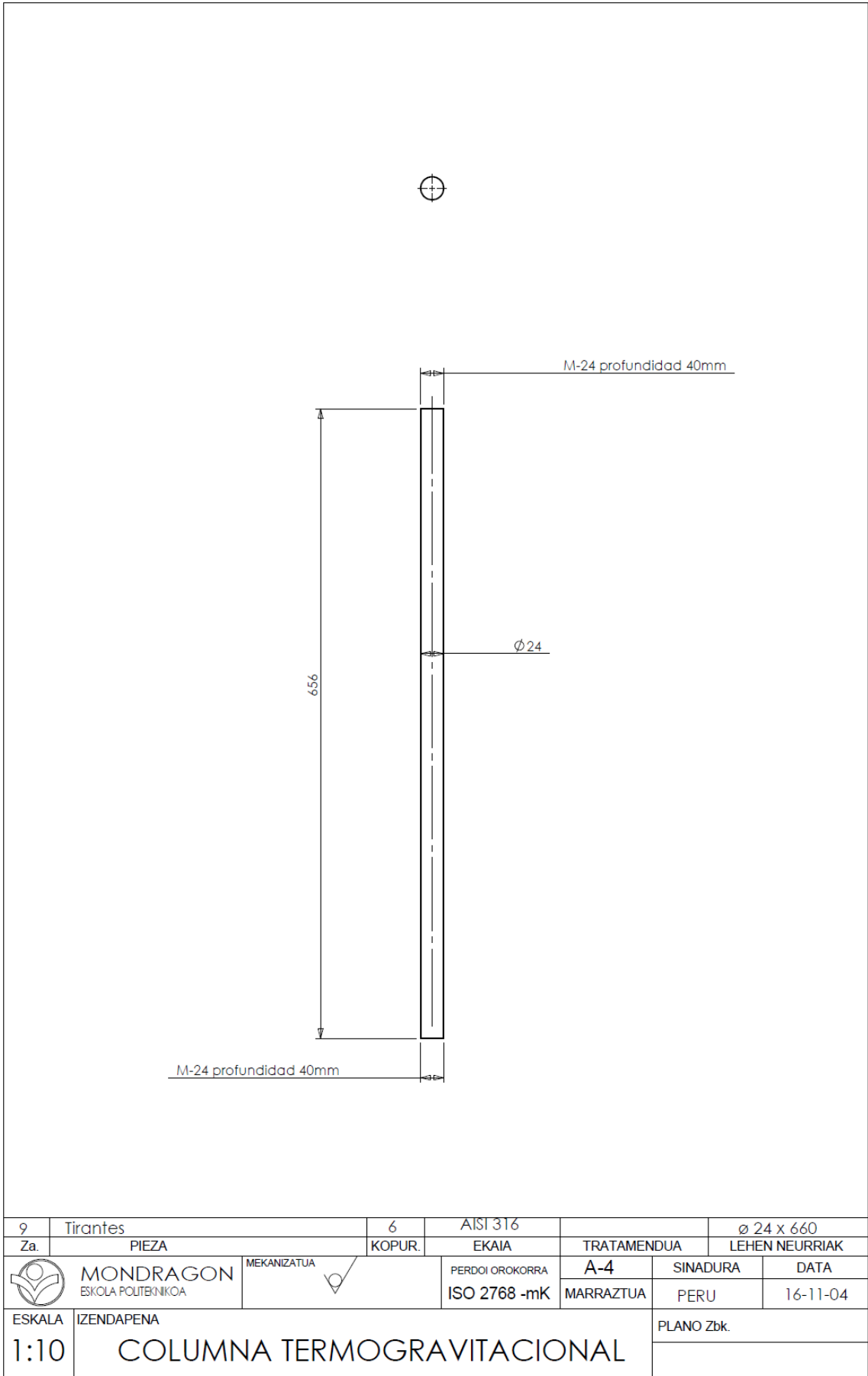


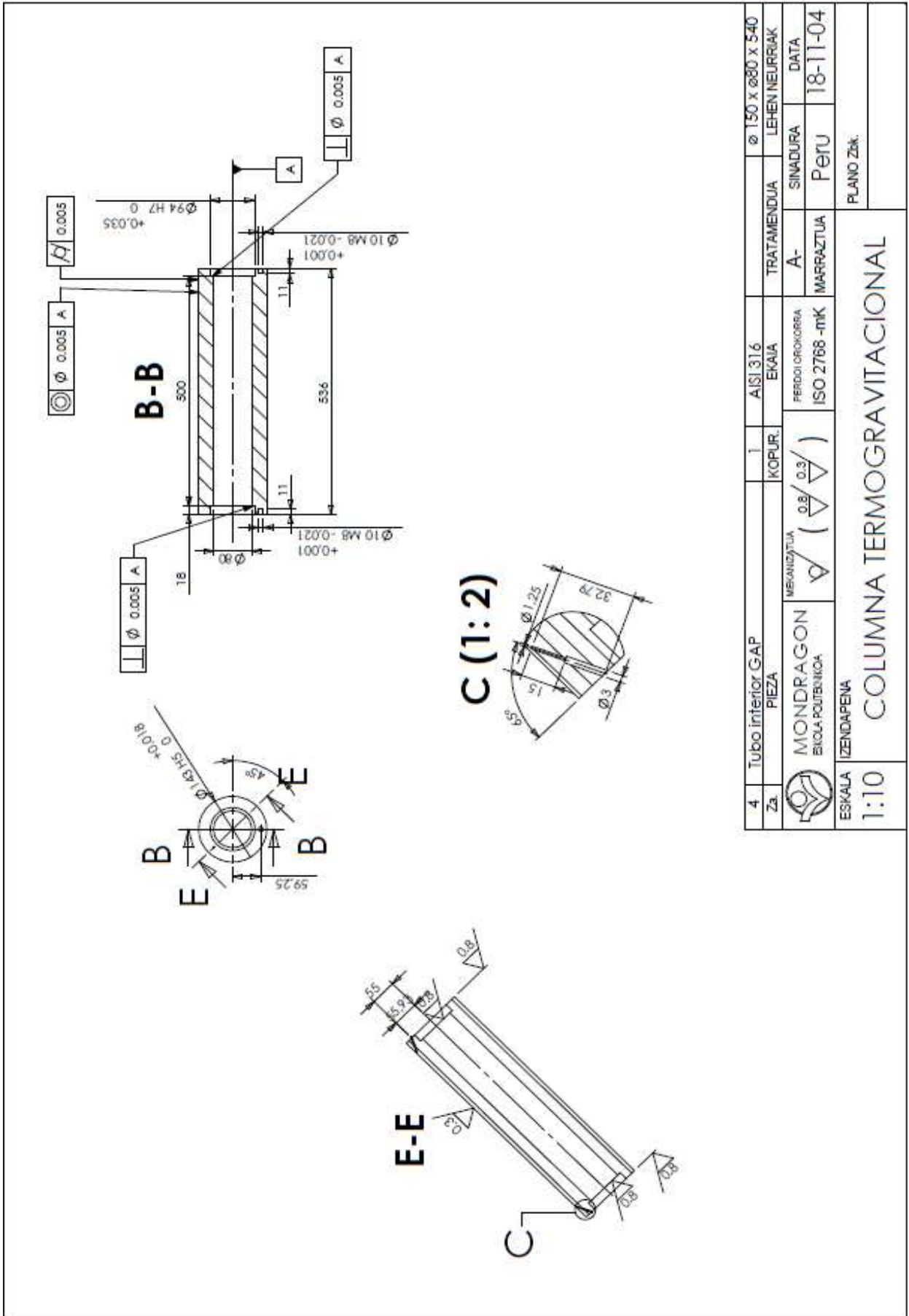
A-A



2	Tubo interior	1	Aluminio		Ø 70 x Ø50 x 520	
Za.	PIEZA	KOPUR.	EKAIA	TRATAMENDUA	LEHEN NEURRIAK	
 MONDRAGON ESKOLA POLITEKNIKOA	MEKANIZATUA  (3.2)	PERDOI OROKORRA ISO 2768 -mK	A-4	SINADURA	DATA	
			MARRAZTUA	Peru	18-11-04	
ESKALA	IZENDAPENA			PLANO Zbk.		
1:5	COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL					







12.2 Anexo 2.- Publicaciones de los resultados realizados mediante el uso de la Instalación Termogravitacional construida en esta Tesis doctoral.

12.2.1 Measurement of Thermodiffusion Coefficient in *n*-Alkane Binary Mixtures: Composition Dependence

Measurement of Thermodiffusion Coefficient in *n*-Alkane Binary Mixtures: Composition Dependence

J. A. Madariaga,[†] C. Santamarfa,[†] M. Mounir Bou-Ali,^{*,‡} P. Urteaga,[‡] and D. Alonso De Mezquia[‡]

Department of Applied Physics II, University of Basque Country, Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain, and Mechanical and Manufacturing Department, Engineering Faculty of Mondragon Unibertsitatea, Loramendi 4 Apdo. 23, 20500 Mondragon, Spain

Received: November 13, 2009; Revised Manuscript Received: March 20, 2010

In this work, we have measured the thermodiffusion coefficient of different *n*-alkane binary mixtures at several concentrations using the thermogravitational technique. In particular, we have studied the *n*-dodecane/*n*-heptane system as a function of composition and other systems covering a large range of mass differences and concentration at 25 °C and 1 atm. The results show that for any concentration the thermodiffusion coefficient of *n*-alkane mixtures is proportional to the mass difference between the components and to the ratio of the thermal expansion coefficient and viscosity of the mixture. The obtained equation allows us to determine the infinite dilution values of the thermodiffusion coefficient. We compare these values with recent experimental results in dilute polymer solutions and analyze the Brenner theory of thermodiffusion. Finally, it is shown that the thermodiffusion coefficient depends linearly with the mass fraction, and it can be calculated from the viscosity and thermal expansion of the pure components.

I. Introduction

In an isothermal mixture, there is a transport of matter created by temperature gradients. This transport phenomenon is known as thermodiffusion or in particular for condensed systems as the Soret effect. According to nonequilibrium thermodynamics the mass flux of one component is given by

$$\vec{J} = -\rho D \nabla c - \rho D_T c(1-c) \nabla T \quad (1)$$

where ρ is the density; c is the mass fraction of the reference component; T is the temperature; D is the Fickian diffusion coefficient; and D_T is the thermodiffusion coefficient.

A survey of the literature over the past decade shows an increasing interest in thermodiffusion. However, there is still no microscopic theory to explain the thermodiffusion in liquids. According to Wiegand,¹ the main features that determine the thermodiffusion in nonpolar fluids are the mass, moment of inertia, and size of the molecules as well as their interactions. Debuschewitz and Köhler² investigated the contribution of mass and moment of inertia differences by measurements in isotopic mixtures of benzene and cyclohexane. The influence of the molecular structure was analyzed by Polyakov et al.³ in mixtures of benzene with normal and branched *n*-alkanes, and Artola et al.⁴ determined by molecular dynamic simulations the chemical contribution to thermodiffusion. Finally, the influence of chain length in dilute polymer solution has been investigated by Stadelmaier and Köhler⁵ and rationalized by the theory developed by Würger.⁶

A number of studies have focused on the nonpolar *n*-alkane mixtures. These ideal mixtures have normal thermodiffusion behavior: the heavier component migrates always to the cold

side. Measurements of the thermodiffusion coefficient for different *n*-alkane mixtures have been recently performed using different techniques. Blanco et al.^{7,8} investigated the series nC_6/nC_6 , nC_7/nC_{10} , nC_7/nC_{12} , and nC_7/nC_{18} at a molar fraction $x = 0.5$ and nC_7/nC_{18} a mass fraction $c = 0.5$. Leahy-Dios et al.^{9,10} studied the series nC_7/nC_{10} at decane mass fractions of $c = 0.25$, 0.50, and 0.75. Yu Yan et al.¹¹ analyzed the series nC_7/nC_{12} at $c = 0.5$. All these authors employed the thermogravitational method. Finally, Blanco et al.¹² analyzed the system nC_7/nC_{10} at different molar fractions and the series nC_7/nC_{10} at a mass fraction of $c = 0.5$. They used both the thermogravitational and the thermodiffusion forced Rayleigh scattering techniques and obtained a good agreement between these two methods.

For equimolar mixtures it has been recently reported⁷ that for each of the above-mentioned series mass difference is the only parameter that determines the thermodiffusion coefficient. On the other hand, a quantitative correlation was found between the thermodiffusion coefficient, the mass difference, and the ratio of the thermal expansion coefficient and viscosity of the mixture.

In the present work, we shall extend this correlation to nonequimolar binary mixtures of *n*-alkanes and analyze the dependence of D_T with composition. Finally, we compare the obtained results with the Brenner¹³ theory of thermodiffusion and with the recent experimental results of Stadelmaier and Köhler⁵ for dilute polymer solutions.

II. Experimental Method

A. Equipment. The thermogravitational column used in this study is a conventional stainless steel concentric tube column, closed at both ends. It has been described in detail in earlier publications; for example, see ref 8 and references therein. The total length of the column is 0.49 m; the distance between the two sampling ports near the ends is 0.40 m; and the annular gap dimension is 1.2 mm. The temperature difference across the column is 10 °C with an average temperature of 25 °C.

* Corresponding author. E-mail: mbouali@eps.mondragon.edu.

[†] University of Basque Country.

[‡] Engineering Faculty of Mondragon Unibertsitatea.

TABLE 1: Mixtures Considered, the Difference of Molecular Masses, and His Thermophysical Properties: Density (ρ), Thermal Expansivity (α), and Dynamic Viscosity (μ) at 25°C^a

mixture	ΔM 10 ⁻³ kg/mol	ρ kg/m ³	α 10 ⁻³ K ⁻¹	μ 10 ⁻³ Pa s	D_T 10 ⁻¹² m ² /sK	$D_T(\text{calcd})$ 10 ⁻¹² m ² /sK	δ %
$x_1 = 0.80$							
<i>n</i> C ₁₀ - <i>n</i> C ₇	42.08	719.021	1.071	0.772	3.02	2.92	3.3
<i>n</i> C ₁₂ - <i>n</i> C ₇	70.13	736.409	1.005	1.118	3.69	3.59	2.6
<i>n</i> C ₁₅ - <i>n</i> C ₈	98.19	757.129	0.937	2.022	2.70	2.77	-2.7
<i>n</i> C ₁₆ - <i>n</i> C ₇	126.24	760.652	0.928	2.334	3.55	3.56	-0.4
$x_1 = 0.40$							
<i>n</i> C ₁₀ - <i>n</i> C ₇	42.08	702.601	1.151	0.580	4.00	3.75	6.3
<i>n</i> C ₁₂ - <i>n</i> C ₈	56.11	721.000	1.060	0.807	3.39	3.31	2.4
<i>n</i> C ₁₇ - <i>n</i> C ₁₂	70.12	759.557	0.938	2.213	1.35	1.33	1.2
<i>n</i> C ₁₆ - <i>n</i> C ₁₀	84.17	747.768	0.960	1.520	2.37	2.39	-0.7
<i>n</i> C ₁₈ - <i>n</i> C ₁₁	98.20	757.000	0.933	2.220	1.89	1.85	1.9
<i>n</i> C ₁₈ - <i>n</i> C ₇	154.30	740.200	0.994	1.385	5.52	5.32	3.6
$x_1 = 0.30$							
<i>n</i> C ₁₂ - <i>n</i> C ₇	70.13	706.600	1.125	0.611	5.30	5.38	-1.6
<i>n</i> C ₁₃ - <i>n</i> C ₆	98.18	700.261	1.142	0.610	7.71	7.49	2.8
<i>n</i> C ₁₄ - <i>n</i> C ₆	112.21	705.405	1.132	0.656	7.97	7.91	0.8
<i>n</i> C ₁₈ - <i>n</i> C ₁₀	112.22	748.413	0.964	1.584	2.83	2.83	0.0
<i>n</i> C ₁₅ - <i>n</i> C ₆	126.24	705.000	1.115	0.707	8.16	8.10	0.7
<i>n</i> C ₁₆ - <i>n</i> C ₆	140.27	708.000	1.110	0.745	8.37	8.15	2.6
<i>n</i> C ₁₈ - <i>n</i> C ₈	140.27	738.000	1.011	1.250	4.70	4.68	0.4
<i>n</i> C ₁₈ - <i>n</i> C ₇	154.30	727.000	1.030	1.044	6.34	6.20	2.2
$x_1 = 0.20$							
<i>n</i> C ₁₂ - <i>n</i> C ₇	70.13	698.661	1.159	0.530	5.82	5.87	-0.9
<i>n</i> C ₁₈ - <i>n</i> C ₁₂	84.16	754.246	0.946	1.808	1.65	1.76	-6.5
<i>n</i> C ₁₈ - <i>n</i> C ₁₀	112.22	741.925	0.985	1.311	3.07	3.16	-3.1
<i>n</i> C ₁₈ - <i>n</i> C ₇	154.30	716.475	1.083	0.796	7.28	7.08	2.7

^a x_1 is the molar fraction of the heavier component; D_T is the measured thermodiffusion coefficient; and $D_T(\text{calcd})$ that calculated with eq 5.

In *n*-alkane mixtures, the heavier component always goes to the cold wall and thus concentrates at the bottom of the column. Thus, according to eq 1 $D_T > 0$ for this component. Further, in this article, we take the heavier component as the reference component, and it is denoted by subscript 1. The lighter component is denoted by subscript 2.

The theory of the thermogravitational columns, which was proposed by Furry–Jones–Onsager,^{14–16} establishes a relation between the steady separation and the thermodiffusion coefficient D_T as follows

$$\Delta c_1 = \varphi c_1 c_2 \frac{\mu D_T}{\rho \alpha} \quad (2)$$

where φ is a geometrical factor: $\varphi = (504L_x)/(gL_x^2)$, L_x being the column length, L_x the annular gap dimension, g the gravity acceleration, c_1 and c_2 the initial mass fractions of the heavier and lighter components, respectively, Δc_1 the steady separation between the column ends, α the thermal expansion coefficient, μ the dynamic viscosity; and ρ the density of the mixture.

To determine the separation Δc_1 , we measure the index of refraction of the two samples extracted from the sampling ports using a Pulfrich-type refractometer with a nominal accuracy of 5×10^{-6} . The composition of each sample is then determined from a calibration curve of refractive index as a function of concentration. Each experimental test is repeated three times for each mixture under consideration. To ensure that the stationary state is reached, we work at operation times that are considerably longer than the estimated relaxation time of the separation process.¹⁶ The other required thermophysical properties, ρ , α , and μ , at 25 °C were also measured by us. A vibrating-quartz U-tube densimeter manufactured by Anton Paar (DMA

5000) was used with an accuracy of 5×10^{-6} g/cm³ to measure the density ρ of the different mixtures at the mean temperature of 25 °C. By repeating the density measurements at different temperatures (24, 24.5, 25, 25.5, and 26 °C), the thermal expansion coefficient was determined. Dynamic viscosity μ was measured using the falling ball viscosimeter of Haake with an estimated error of $\pm 1\%$.

B. Studied Mixtures. All the products used in this study were purchased from Merck and Aldrich with purity higher than 99%. The mixtures have been prepared by introducing the less volatile component first, i.e., the alkane with higher molecular weight. Then the corresponding amount of second alkane is added. The concentrations of the binary mixtures are adjusted by weighing both components separately using a balance with an accuracy of 0.001 g. The sample volume needed to run an experiment is approximately 30 cm³.

We have prepared the mixtures that appear in Table 1 at the molar fractions of the heavier component $x_1 = 0.2$, $x_1 = 0.3$, $x_1 = 0.4$, and $x_1 = 0.8$. For each concentration, the mixtures cover a large range of mass difference to analyze the influence of this difference on the thermodiffusion coefficient. In this table, the values of the thermophysical properties α , ρ , and μ and the obtained values of D_T for each of the mixtures are displayed.

We have also studied the *n*-dodecane/*n*-heptane mixture at different molar fractions to determine the dependence of D_T with composition for a given mass difference. The measured values of the relevant thermophysical properties and D_T for each molar fraction appear in Table 2.

III. Discussion

A. Correlation of D_T with Other Physical Properties. In a previous work⁷ we found that for equimolar binary mixtures of *n*-alkanes the column separation is proportional to the mass

TABLE 2: Density (ρ), Thermal Expansion Coefficient (α), and Dynamic Viscosity (μ) for the System nC_{12}/nC_7 ($\Delta M = 70$) at 25 °C and Different Molar Fractions (x_1) of *n*-Dodecane^a

x_1	ρ (kg/m ³)	α (10 ⁻³ K ⁻¹)	μ (10 ⁻³ Pa s)	D_T (10 ⁻¹² m ² /sK)	$D_T(\text{calcd})$ (10 ⁻¹² m ² /sK)	δ %
0.10	689.767	1.202	0.475	6.34	6.20	2.2
0.20	698.661	1.158	0.530	5.82	5.87	-0.9
0.30	706.600	1.124	0.611	5.30	5.39	-1.7
0.37	711.000	1.102	0.682	5.08	5.00	1.6
0.50	720.378	1.066	0.807	4.50	4.49	0.2
0.70	731.471	1.023	1.004	3.86	3.89	-0.7
0.80	736.409	1.004	1.118	3.69	3.59	2.7
0.90	740.949	0.990	1.234	3.35	3.31	1.1

^a D_T is the measured thermodiffusion coefficient, and $D_T(\text{calcd})$ is that calculated from eq 5.

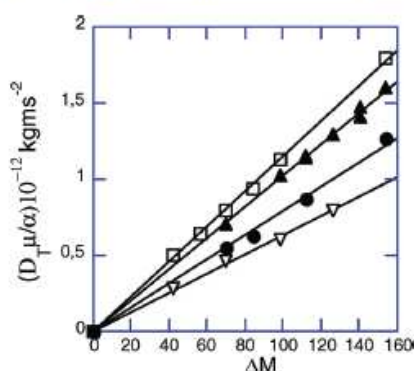


Figure 1. $\mathcal{D}_T \mu / \alpha \mathcal{D}_T = \mathcal{D}_T c_1 c_2$ ($\mathcal{D}_T = \mathcal{D}_T c_1 c_2$) values of the systems in Table 1 as a function of the molecular weight difference, $\Delta M = M_1 - M_2$, for the molar fractions: ●, $x_1 = 0.20$; ▲, $x_1 = 0.30$; □, $x_1 = 0.40$; ▽, $x_1 = 0.80$. Solid straight lines are a fit of experimental data.

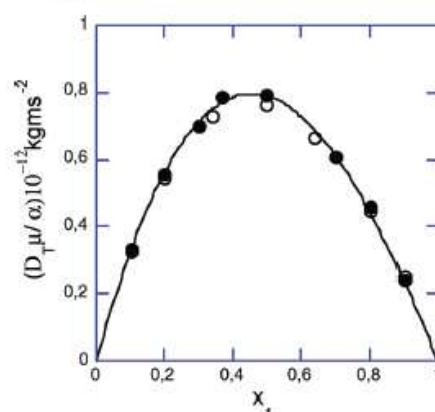


Figure 2. $\mathcal{D}_T \mu / \alpha$ values as a function of the molar fraction of the heavier component x_1 . ●, *n*-dodecane/*n*-heptane. Solid line is a fit of experimental data. For comparison, we have shown the values for *n*-decane/*n*-pentane from ref 12 (○).

difference, $\Delta M = M_1 - M_2$, between the components of the mixture. According to eq 2, that means that this proportionality holds for the quantity $(\mathcal{D}_T \mu) / (\alpha)$, where \mathcal{D}_T is the coefficient of the thermal gradient in eq 1 ($\mathcal{D}_T = D_T c_1 c_2$). In what follows and based on column separation data, we shall show that this proportionality can be extended to nonequimolar mixtures.

In Figure 1, the values of $(\mathcal{D}_T \mu) / (\alpha)$ are plotted as a function of ΔM for the *n*-alkane mixtures in Table 1 for molar fractions $x_1 = 0.2, 0.3, 0.4$, and 0.8 . As shown in the figure, these values for each composition lie on a straight line through the origin. Therefore, one can tentatively write the following correlation

$$\frac{\mathcal{D}_T \mu}{\alpha} = k(x_1) \Delta M \quad (3)$$

where $k(x_1)$ only depends on the molar fraction. Being independent of ΔM , it can be conveniently determined from experimental data of $(\mathcal{D}_T \mu) / (\alpha)$ at different molar fraction for a reference *n*-alkane binary system. With regard to this, we have taken the *n*-dodecane/*n*-heptane system, where the mass difference between the components is $\Delta M = 0.070$ kg/mol. The thermophysical properties at the different concentrations considered are shown in Table 2.

In Figure 2, $(\mathcal{D}_T \mu) / (\alpha)$ for this system versus the concentration is shown. As can be seen, the data fit to a parabolic line. Then, $k(x_1)$ is given by the equation of the fitted line divided by the mass difference. In this way, the following is obtained

$$k(x_1) = (5.34x_1 - 7.00x_1^2 + 1.65x_1^3)10^{-11} \quad (4)$$

For $x_1 = 0.5$, $k(x_1) = 1.15 \times 10^{-11} \text{ m s}^{-2}$, and this is in agreement with the value obtained for equimolar mixtures in a previous work.⁷

In Figure 2, the data of $(\mathcal{D}_T \mu) / (\alpha)$ for the *n*-decane/*n*-pentane system at several concentrations, taken from ref 12, are also shown. The mass difference between the components is $\Delta M = 0.070$ kg/mol, which is the same as that for the *n*-heptane/*n*-dodecane system. Thus, according to eq 3, $(\mathcal{D}_T \mu) / (\alpha)$ is the same for each concentration in both systems. As shown in Figure 2, the experimental points for *n*-decane/*n*-pentane lie on the curve corresponding to *n*-dodecane/*n*-heptane, which is in agreement with eq 3.

According to the results obtained above, we can use for \mathcal{D}_T the following correlation

$$\mathcal{D}_T = k(x_1)(M_1 - M_2) \frac{\alpha}{\mu} \quad (5)$$

where $k(x_1)$ is given by eq 4. To confirm the validity of this correlation, we have determined the values of $D_T = \mathcal{D}_T / c_1 c_2$ from eq 5 for the mixtures given in Tables 1 and 2. As shown in these tables, the agreement between the obtained values and the experimental ones is within the error of the measurements.

As an additional test of eq 5 we have used the experimental D_T values for the mixtures nC_{10}/nC_i ($i = 5, 6, 7, 15, 16, 17, 18$, and 20) at the mass fraction $c_1 = 0.5$ as reported in ref 12. We have also used D_T values for the mixtures nC_{18}/nC_i ($i = 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12$, and 13) and nC_{12}/nC_i ($i = 5, 6, 7, 8, 9, 17$, and 18) at $c_1 = 0.5$ from ref 8 and 11, respectively. In Figure 3 the values of D_T determined using eq 5 are plotted against the

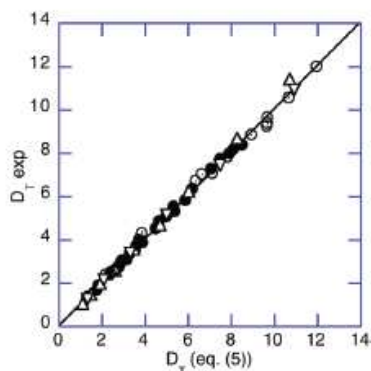


Figure 3. Comparison of experimental and calculated thermodiffusion coefficients of the mixtures from eq 5: ●, in this work; Δ, in ref 12; ○, in ref 7; ▽, in ref 11. Solid straight line is a fit of data.

experimental ones for each mixture. As seen here, all the data lie on a straight line through the origin with slope unity. Therefore, we can conclude that eq 5 helps in determining the accurate values of the thermodiffusion coefficient for any *n*-alkane binary mixture from viscosity and thermal expansion data of the mixture.

B. Dilute Solutions. For the purpose of comparison with recent theories^{13–17} and experimental results,⁵ it is convenient to determine D_T in the dilute region. Taking into account that for a dilute solution of the heavier component as solute ($x_1 \rightarrow 0$) is

$$c_1 c_2 = c_1 \text{ and } c_1 = \frac{M_1}{M_2} x_1$$

and further $k(x_1)$ reduces to

$$k(x_1) = 5.34 \times 10^{-11} x_1$$

we obtain from eq 5 for the infinite dilution value of D_T

$$D_T(x_1 \rightarrow 0) = 5.34 \times 10^{-11} \left(\frac{\alpha_2}{\mu_2} \right) M_2 \left(1 - \frac{M_2}{M_1} \right) \quad (6)$$

where M_2 , α_2 , and μ_2 are the molar mass, the thermal expansion coefficient, and the viscosity of the lighter component (the solvent). M_1 is the molar mass of the heavier component (the solute), and D_T is the thermodiffusion coefficient of this component. Thus, $M_1 > M_2$ and $D_T > 0$.

As can be seen, D_T depends on the ratio α_2/μ_2 . This dependence is predicted by the two theories of thermodiffusion of Semenov and Shimpf¹⁷ and Brenner.¹³ The dependence of D_T with inverse viscosity of the solvent has also been experimentally confirmed by Hartung et al.¹⁸ for dilute polymer solutions.

Equation 6 can be written in the form

$$D_T(x_1 \rightarrow 0) = \bar{D}_T \left(1 - \frac{M_2}{M_1} \right) \text{ where } \bar{D}_T = 5.34 \times 10^{-11} \left(\frac{\alpha_2}{\mu_2} \right) M_2 \quad (7)$$

which shows that D_T increases with the molecular mass of solute

and extrapolating to large M_1 reaches for $M_1 \gg M_2$ a solute molar mass independent plateau \bar{D}_T . The deviation of D_T from the asymptotic plateau shows an M_1^{-1} dependence, and the plateau value is inversely proportional to the solvent viscosity. A similar behavior has been observed in a recent paper of Stadelmaier and Köhler⁵ for dilute polymer and *n*-alkane solutions in different solvents. The theory developed by Würger⁶ explains this dependence of D_T with the molecular mass of solute. Moreover, if we consider for instance the dilute mixtures of *n*-alkanes in *n*-pentane as solvent, the plateau value according to eq 7, $\bar{D}_T = 0.62 \times 10^{-14}/\mu_2$, in agreement with the expression proposed by Stadelmaier and Köhler⁵ for dilute polymer solutions.

As the Semenov and Shimpf theory¹⁷ includes parameters that are difficult to assign to *n*-alkane mixtures, in what follows we will compare our results to the theory of thermal diffusion developed by Brenner.¹³ According to this theory, the thermodiffusion coefficient in the dilute region for solute large molecules compared with those of the solvent is given by

$$D_T = \lambda \alpha_2 D_s \quad (8)$$

where D_s is the self-diffusion coefficient of the solvent and λ is an unknown nondimensional parameter of $O(1)$ independent of the nature of solute that becomes unity for ideal mixtures.

To test the validity of eq 7, we consider the dilute solutions of *n*-decane and *n*-octadecane in the solvent *n*-pentane. The needed thermophysical properties of *n*-pentane are $D_s = 5.5 \times 10^{-9}$ m²/s (ref 19) and $\mu_2 = 0.224 \times 10^{-3}$ Pa s. Thus, $\mu_2 D_s = 1.23 \times 10^{-12}$ kg m/s², and comparing eqs 6 and 8, we obtain for λ

$$\lambda = 43.4 M_2 \left(1 - \frac{M_2}{M_1} \right) \quad (9)$$

which depends on the molecular mass of solute M_1 in disagreement with Brenner's model. For the solute, *n*-decane is $\lambda = 1.54$ and *n*-octadecane is $\lambda = 2.24$, and thus λ is of $O(1)$ although it differs from unity despite the ideality of the mixtures. Therefore, the Brenner formulation with $\lambda = 1$ can be used for a rough estimation of D_T . Similar results have been recently obtained by Hartung et al.¹⁸ for dilute mixtures of polystyrene in different solvents.

Finally, we shall determine the limiting value of D_T for $x_1 \rightarrow 1$ ($x_2 \rightarrow 0$), i.e., when the heavier component is the solvent. We have for $D_T(x_2 \rightarrow 0)$ from eqs 4 and 5

$$D_T(x_2 \rightarrow 0) = 3.71 \times 10^{-11} \left(\frac{\alpha_1}{\mu_1} \right) M_1 \left(\frac{M_1}{M_2} - 1 \right) \quad (10)$$

where α_1 and μ_1 are the thermal expansion and viscosity of the solvent.

C. Dependence of D_T with Concentration. In Figure 4 the values of D_T plotted against the mass fraction of the lighter component, c_2 , for the *n*-dodecane/*n*-heptane (Table 1) and *n*-decane/*n*-pentane (ref 10) systems are shown. As can be seen, D_T data for each system fit to a straight line of positive slope which shows that D_T increases linearly with the mass fraction of the lighter component. Therefore, we can write for D_T the following linear equation

Thermodiffusion Coefficient in Alkane Binary Mixture

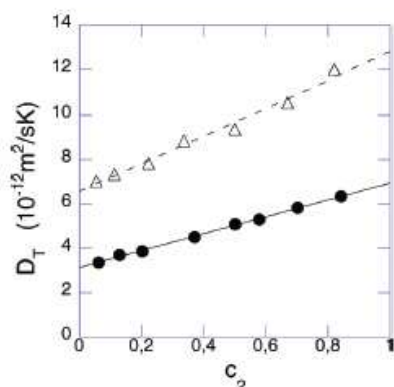


Figure 4. Thermodiffusion coefficient as a function of the mass fraction, c_2 , of the lighter component. ●, *n*-dodecane/*n*-heptane; △, *n*-decane/*n*-pentane.

$$D_T = c_1 D_T(c_2 \rightarrow 0) + c_2 D_T(c_1 \rightarrow 0) \quad (11)$$

where $D_T(c_1 \rightarrow 0)$ and $D_T(c_2 \rightarrow 0)$ are the limiting values of D_T for $c_1 \rightarrow 0$ and $c_2 \rightarrow 0$, respectively. According to this equation, the limiting values of D_T determine D_T in all the concentration ranges.

By using eq 6 and eq 10, one can calculate the limiting D_T values from viscosity and thermal expansion coefficient data of the pure components. These data measured by us for all liquid *n*-alkanes appear in Table 3. Then, eq 11 allows us to predict D_T for the full range of concentrations.

We have checked the validity of eqs 6, 10, and 11 for all the mixtures of *n*-alkanes in the references quoted above. The results show that these equations allow us to predict D_T with the same accuracy as eq 5. For instance, these equations reproduce the D_T data for all the mixtures in ref 7 and Table 1 with deviations smaller than 5%. As another example, in Figure 5, D_T data for the mixtures of *n*-octadecane with *n*-heptane, *n*-decane, and *n*-pentane versus the mass fraction of the lighter component are plotted. The solutions of *n*-octadecane/*n*-pentane present the higher mass difference of *n*-alkanes studied. The data for equimolar and equimass mixtures are taken from ref 8 and for other concentrations from Table 1. We have also represented the limiting values for $c_1 \rightarrow 0$. The other limiting value when $c_2 \rightarrow 0$ cannot be calculated because the *n*-octadecane is solid at 25 °C. As can be seen, the experimental points and the calculated ones for $D_T(c_1 \rightarrow 0)$ are in a straight line. It can also be observed that the increase of D_T with the concentration of the lighter

TABLE 3: Molar Masses (M), Density (ρ), Thermal Expansion Coefficient (α), and Dynamic Viscosity (μ) at 25°C for the *n*-Alkanes Used in This Work

solvent	M (10^{-3} kg/mol)	ρ (kg/m ³)	α (10^{-3} K ⁻¹)	μ (10^{-3} Pa s)
pentane	72.15	621.77	1.61	0.224
hexane	86.18	655.12	1.38	0.300
heptane	100.20	679.78	1.24	0.387
octane	114.23	698.76	1.16	0.508
nonane	128.25	713.96	1.09	0.665
decane	142.28	726.09	1.04	0.838
undecane	156.30	736.74	1.00	1.098
dodecane	170.34	745.15	0.971	1.383
tridecane	184.36	752.89	0.951	1.724
tetradecane	198.39	759.34	0.930	2.128
pentadecane	212.42	765.36	0.920	2.570
hexadecane	226.45	770.21	0.910	3.032
heptadecane	240.26	774.52	0.905	3.690

J. Phys. Chem. B, Vol. 114, No. 20, 2010 6941

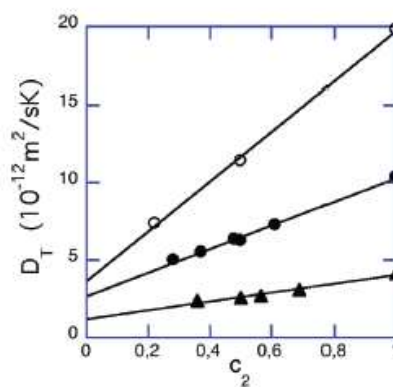


Figure 5. Thermodiffusion coefficient as a function of the mass fraction, c_2 , of the lighter component. ○, *n*-octadecane/*n*-pentane; ●, *n*-octadecane/*n*-heptane; ▲, *n*-octadecane/*n*-decane.

component is enhanced with increasing mass difference between the two alkanes. This behavior has also been observed for Lennard-Jones mixtures by molecular dynamics simulation.²⁰

IV. Conclusions

In this study, we have measured the thermodiffusion coefficient of several *n*-alkane mixtures at different concentrations by the thermogravimetric method. We have found a linear universal correlation between the thermodiffusion coefficient, the mass difference, and the ratio of the thermal expansion coefficient and viscosity. This correlation helps to determine quantitatively the thermodiffusion coefficient of any binary mixture of *n*-alkanes. In particular, the infinite dilution values of D_T can be calculated.

We have shown that in dilute solutions of *n*-alkanes D_T increases with the molar mass of solute reaching a molar mass independent plateau, in accordance with recent studies for dilute polymer solutions. Moreover, we have checked the Brenner theory of thermodiffusion.

Finally, we have found that the thermodiffusion coefficient in *n*-alkane mixtures depends linearly on the mass fraction. This result allows us to determine accurate D_T values from viscosity and thermal expansion coefficient of the pure components.

Acknowledgment. This paper presents results that were partly obtained in the framework of the following projects: GOVSORET (PI2008-14) of Basque Government and TESBLUR (CTQ2005/09389/C02/01/PPQ) of Spanish Government.

References and Notes

- (1) Wiegand, S. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, R357.
- (2) Debuschewitz, C.; Köhler, W. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 055901.
- (3) Polyakov, P.; Luettmer-Strathmann, J.; Wiegand, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 26215.
- (4) Artola, P.-A.; Rousseau, B. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 125901.
- (5) Stadelmaier, D.; Köhler, W. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9147–9152.
- (6) Würger, A. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 078302.
- (7) Blanco, P.; Bou-Ali, M. M.; Platten, J. K.; Urteaga, P.; Madariaga, J. A.; Santamaría, C. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 174504.
- (8) Blanco, P.; Bou-Ali, M. M.; Platten, J. K.; Madariaga, J. A.; Urteaga, P.; Santamaría, C. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2007**, *32*, 309–317.
- (9) Leahy-Dios, A.; Zhou, L.; Firoozabadi, A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 191.
- (10) Leahy-Dios, A.; Zhou, L.; Firoozabadi, A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 6442.
- (11) Yan, Y.; Blanco, P.; Saghir, M. Z.; Bou-Ali, M. M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 194507.
- (12) Blanco, P.; Polyakov, P.; Bou-Ali, M. M.; Wiegand, S. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8340.

6942 *J. Phys. Chem. B*, Vol. 114, No. 20, 2010

Madariaga et al.

- (13) Brenner, H. *Phys. Rev. E* **2006**, 74, 036306.
- (14) Furry, W. H.; Jones, R. C.; Onsager, L. *Phys. Rev.* **1939**, 55, 1083.
- (15) Jones, R. C.; Furry, W. H. *Rev. Mod. Phys.* **1946**, 18, 151.
- (16) Valencia, J.; Bou-Ali, M. M.; Ecenarro, O.; Madariaga, J. A.; Santamaría, C. M. *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*; Köhler, W., Wiegand, S., Eds.; Springer: Berlin, 2002; pp 233–249.
- (17) Semenov, S.; Schimpf, M. *Phys. Rev. E* **2004**, 69, 011201.
- (18) Hartung, M.; Rauch, J.; Köhler, W. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 214904.
- (19) Fishman, E. *J. Chem. Phys.* **1955**, 592, 469.
- (20) Galliero, G.; Duguay, B.; Caltagirone, J.-P.; Montel, F. *Philos. Mag.* **2003**, 83, 2097.

JP910823C

12.2.2 Coeficiente de difusión térmica de mezclas líquidas binarias de hidrocarburos

J. Non-Equilib. Thermodyn.
2007 · Vol. 32 · pp. 309–317

Thermodiffusion Coefficient for Binary Liquid Hydrocarbon Mixtures

P. Blanco^{1,*}, M.M. Bou-Ali¹, J.K. Platten², J.A. Madariaga³,
P. Urteaga¹ and C. Santamaría³

¹ Manufacturing Department, MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa,
Loramendi 4, Apartado 23, E-20500 Mondragon, Spain

² University of Mons-Hainaut, Avenue du Champs de Mars 24, B-7000 Mons,
Belgium

³ Departamento de Fisica Aplicada II, Universidad del Pais Vasco, Apdo 644,
E-48080 Bilbao, Spain

*Corresponding author (pblanco@eps.mondragon.edu)

Abstract

In this work, the thermogravitational technique has been used to determine the thermodiffusion coefficient of 18 binary mixtures of normal alkanes formed with the *n*-octadecane as the densest component and mixed with normal alkanes from *n*-pentane to *n*-tridecane in two series of experimental tests (nine binary mixtures with mass fraction $c = 0.5$ and nine binary mixtures with molar fraction $x = 0.5$ in each component for each mixture). The measurement of the steady separation of these mixtures in the thermogravitational column, as well as their corresponding thermophysical properties, has been determined at the average temperature of 25°C.

The main result shows a linear dependency of the thermodiffusion coefficient on the relative density difference, and this in both series of experimental tests (mass and molar fraction equal to 0.5).

1. Introduction

There are various methods described in the literature to determine the thermodiffusion coefficient D_T of a binary mixture, see e.g. [1, 2], in particular the thermogravitational technique where the separation in the stationary state can be considerably amplified (compared to the separation in an elementary

Soret cell) due to the vertical convective currents [3]. Experimental tests with this technique (parallelepipedic and cylindrical configurations) agree with results of several laboratories in the so-called “Fontainebleau benchmark” concerning three binary mixtures composed of dodecane and/or isobutylbenzene and/or tetrahydronaphtalene [4]. The validity and capacity of the thermogravitational technique to determine the thermodiffusive properties of liquid mixtures is therefore recognized even with new experimental procedures of analysis like laser Doppler velocimetry [5].

In thermogravitational columns three effects are combined: first, the horizontal thermodiffusion flow generated by the horizontally applied temperature gradient; next, the molecular diffusion flow due to the concentration difference; and finally, the convection flow due to the horizontal density gradient in the gravitational field. The thermodiffusion coefficient of a given component is positive when this component goes toward the cold wall, giving rise to enrichment in this component at the bottom of the column, whereas the other component goes to the hot wall giving rise to enrichment in this second component at the top of the column. In the remainder of this paper, we always take *n*-octadecane (the densest component) as the reference component, and we speak about the thermodiffusion coefficient of *n*-octadecane in the mixture, even if not always explicitly indicated. Sometimes the denser component is concentrated at the top of the column, giving rise to a potentially unstable separation [6].

In recent years, a few attempts have been made to compare experimental tests with the results of numerical simulations based on molecular dynamics, with the purpose of predicting the Soret coefficient in molecular mixtures. One example is the work described in [7] where the authors evaluated the ability of molecular dynamic simulations to quantitatively reproduce the Soret coefficient for mixtures of *n*-pentane/*n*-decane at three different concentrations. But clearly a reliable database for mixtures of alkanes is missing. In this work, the thermogravitational technique has been used to determine the thermodiffusion coefficient of *n*-octadecane in nine binary mixtures with normal alkanes, from *n*-pentane to *n*-tridecane (*n*-C₅ . . . *n*-C₁₃). Two experimental tests have been made at the average temperature of 25°C with an initial mass fraction of *n*-C₁₈ equal to 0.5 and with an initial molar fraction of *n*-C₁₈ also equal to 0.5. We have used two types of columns geometries (parallelepipedic and cylindrical configurations):

1. The parallelepipedic column described in previous works [5] and used by the laboratory of Mons (column MONS) in the Benchmark of Fontainebleau [8].

Table 1 The thermogravitational columns.

Column name	Height (cm)	Gap (mm)	N^b of sampling positions
MONS	52.6	1.53	5
UPV	49.00	1.02	2
MGEP	50.00	1.00	5

2. Two cylindrical columns:

- a. The cylindrical column used by the laboratory of Applied Physics II of the University of Basque Country (column UPV) in the benchmark of Fontainebleau [4].
- b. The cylindrical column developed in Mondragon Goi Eskola Politeknikoa (column MGEP) to work at high pressure [9], although it has been used at atmospheric pressure in the present work.

The dimensions and number of sampling positions in each column are shown in Table 1.

2. Experiments

2.1. Sample preparation

Throughout the present work, Merck products have been used with purity up to 99%. Let us emphasize that the reference component *n*-octadecane is solid at room temperature (melting point: 28°C). Therefore, this component is gently heated in a water bath until it is liquid. All mixtures are prepared using a precision balance of ± 0.0001 g. In every preparation of mixtures, we first introduced the *n*-octadecane (the less volatile) and then the second component. The mixture is then vigorously shaken to guarantee homogeneity in the liquid phase.

2.2. Experimental procedure and properties analysis

For more details concerning the experimental procedure of the thermogravitational technique, we invite the reader to consult what is amply documented in [10]. The thermodiffusion coefficient can be determined from the measurement in the stationary state of the variation of the density with elevation in the column, as indicated by the following expression:

$$D_T = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z} \tag{1}$$

where g is the value of the gravity acceleration, $\alpha = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial T}$ is the thermal expansion coefficient, $\beta = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial c}$ is the mass expansion coefficient, ρ_0 is the initial density of the mixture, T is the temperature, μ is the dynamic viscosity, L_x is the gap, c_0 is the initial mass fraction and $\frac{\partial \rho}{\partial z}$ is the variation of the density with elevation in the column.

The thermophysical properties α and β , as well as the density variation as a function of the column height, are obtained thanks to the Anton Paar DMA 5000 vibrating quartz U-tube densimeter, which has an accuracy of $5 \cdot 10^{-6}$ g/cm³. Dynamic viscosity μ has been determined with the falling ball viscosimeter of Haake with an error estimated to be $\pm 1\%$. In order to be able to find the thermodiffusion coefficient using the thermogravitational technique, the experiment has been repeated at least three times for each of the nine binary mixtures of alkanes in both series of experimental tests. The temperature difference that has been applied in all the tests was around 6–7°C. This difference has no influence on the separation; it is only important to estimate the relaxation time. A rough estimation of the relaxation time for the different systems was between 15 min and 9 h depending on the properties of the mixture, on the temperature difference, and on the dimensions of the column. To assure that one is always operating in the stationary state, one of the three tests was made waiting a very long time (around fifteen times the relaxation time, while for the two other tests we waited five times the relaxation time).

3. Results and discussion

In Figure 1, the density is shown for two experimental tests made with the MGEP column. As a matter of fact, the difference in density between the top and the bottom of the column is drastically reduced when going from the nC_5 – nC_{18} to the nC_{12} – nC_{18} system (see the slopes of the two straight lines in Figure 1), owing to the fact that the two types of molecules of the last mixture become “more similar” (closer length and mass) and their separation by the Soret effect is smaller. For the nC_{14} – nC_{18} system, we failed up to now to produce precise results due to the separation being too small and badly resolved by densitometry.

In Figures 2 and 3, the thermophysical properties α and β are shown for each mixture of each test (mass and molar fraction equal to 0.5) as a function of the relative density difference (δ) defined as:

$$\delta = \frac{\rho_{nC_{18}} - \rho_{nC_i}}{(\rho_{nC_{18}} + \rho_{nC_i})/2}. \quad (2)$$

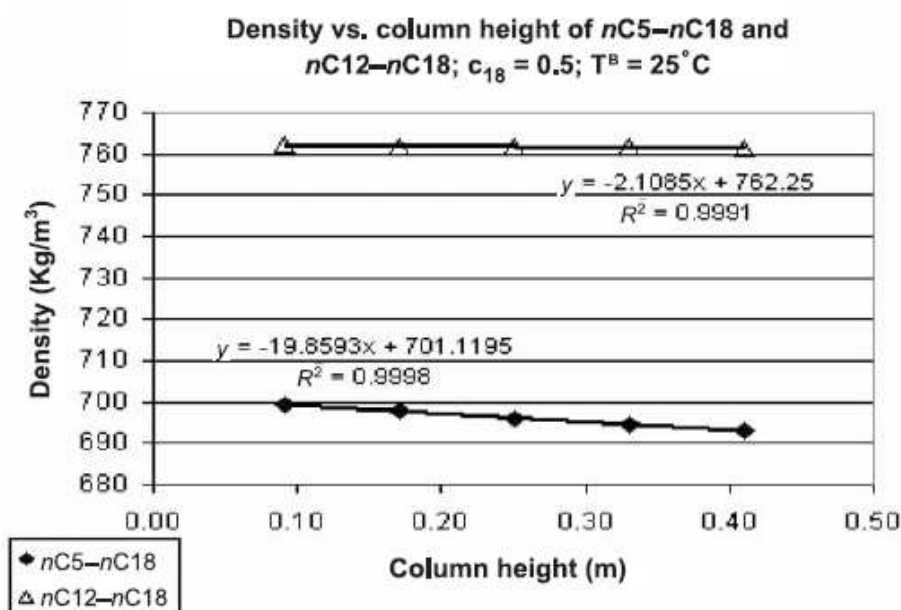


Figure 1 Variation of the density as a function of the column height; nC_5-nC_{18} and $n_{12}-nC_{18}$ at $25^\circ C$; $c_{18} = 0.5$; column MGEP.

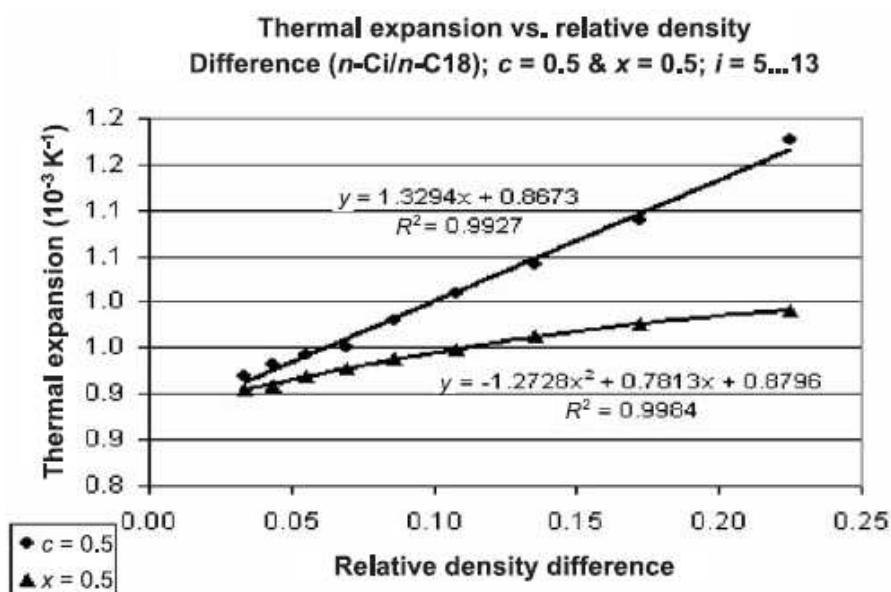


Figure 2 Thermal expansion versus relative density difference; $c_{18} = 0.5$ and $x_{18} = 0.5$ at $25^\circ C$.

Here $\rho_{nC_{18}}$ is the density of the pure n -octadecane and ρ_{nC_i} is that of the pure second component of the mixture (they are all taken at $25^\circ C$). It can be observed that the thermal expansion coefficient is linear with relative density difference (δ) in the case of mixtures with a mass fraction equal to 0.5, but

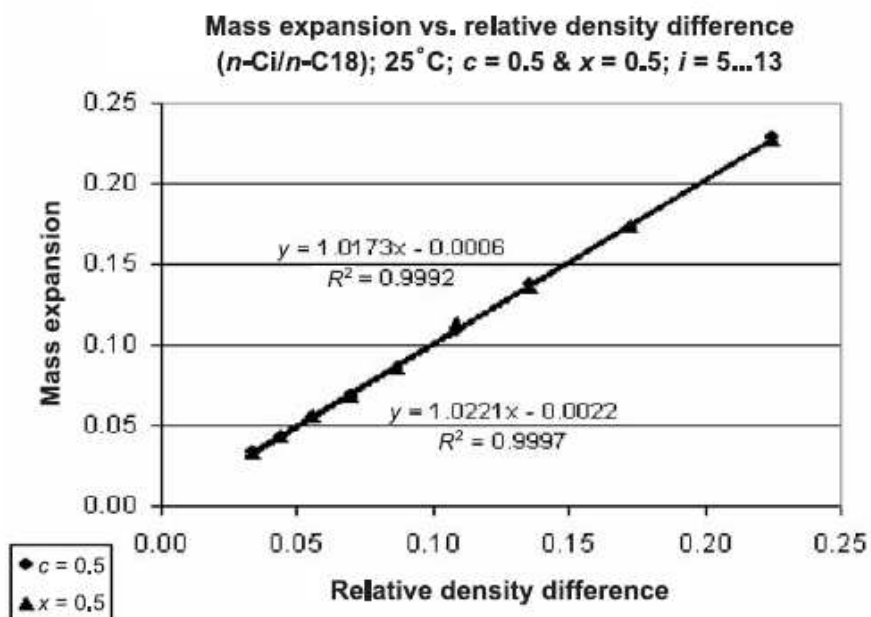


Figure 3 Mass expansion versus relative density difference; $c_{18} = 0.5$ and $x_{18} = 0.5$ at 25°C.

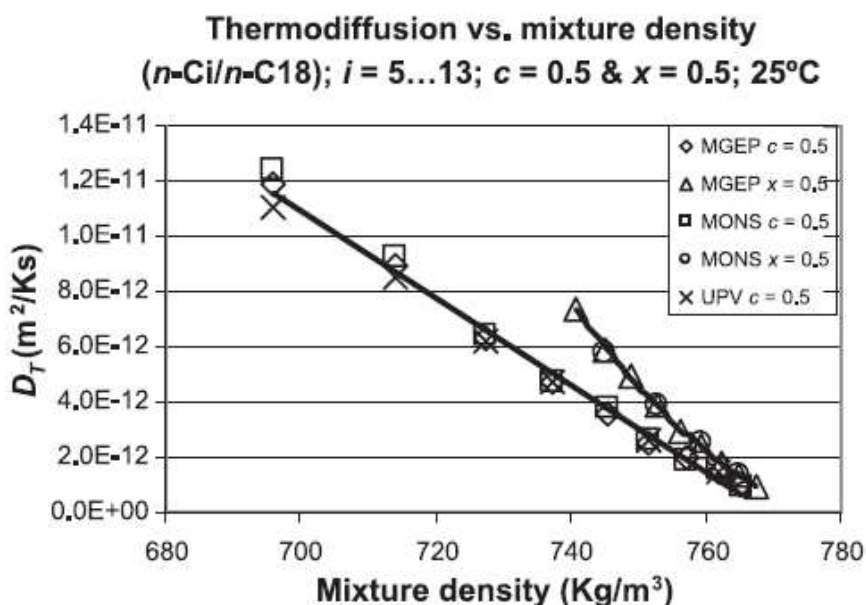


Figure 4 Thermodiffusion coefficient versus mixture density; $c_{18} = 0.5$ and $x_{18} = 0.5$ at 25°C.

not in the case of mixtures with a molar fraction equal to 0.5 (Figure 2). In Figure 3, we observe the same linear behavior for the mass expansion coefficient as a function of the relative density difference (δ) in both tests. In fact, the difference between the two sets for the β values was ~ 0.001 and cannot be seen at the scale of Figure 3.

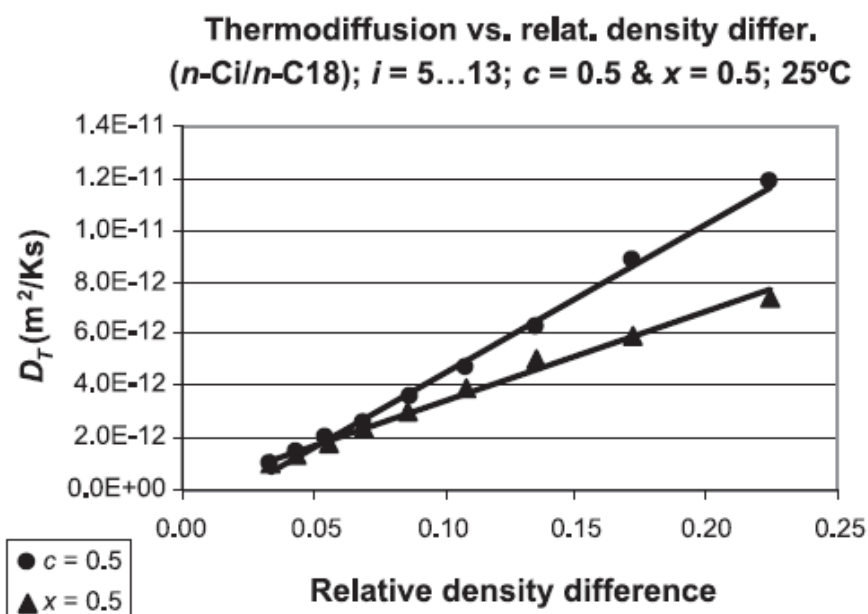


Figure 5 Thermodiffusion coefficient versus relative density difference; $c_{18} = 0.5$ and $x_{18} = 0.5$ at 25°C; column: MGEP.

With the aim to show the reproducibility of the experimental results obtained with the three columns employed in this work, we give in Figure 4 the thermodiffusion coefficient versus the mixture density for both series (mass and molar fraction equal to 0.5). We observe a linearity of the thermodiffusion coefficient as a function of the mixture density for the test with mass fraction equal to 0.5, which is not the case with molar fraction equal to 0.5. However, if we plot the thermodiffusion coefficient as a function of the relative density difference (δ), both series (mass and molar fractions equal to 0.5) exhibit linearity (Figure 5).

In Table 2, the thermodiffusion coefficient of the 18 mixtures (mass and molar fraction equal to 0.5) obtained with the three columns employed in this work is given. The obtained results show quite a good agreement between them.

4. Conclusions

We have produced a database for the thermodiffusive properties of several mixtures of normal alkanes, using three thermogravitational columns, both parallelepipedic and cylindrical, showing the reproducibility of the results. For each mixture, two compositions were investigated (mass and molar fraction equal to 0.5). The plot of the thermodiffusion coefficient shows a linear variation with the relative density difference for both initial compositions (mass or molar fraction equal to 0.5).

Table 2 Thermodiffusion coefficient obtained with the three columns (MONS, MGEP, UPV) $c_{18} = 0.5$ and $x_{18} = 0.5$ at 25°C.

n -Ci/ n -C18 $i =$	Mass fraction $c = 0.5$			Molar fraction $x = 0.5$	
	MONS	MGEP	UPV	MONS	MGEP
	D_T 10 ⁻¹² m ² /sK	D_T 10 ⁻¹² m ² /sK	D_T 10 ⁻¹² m ² /sK	D_T 10 ⁻¹² m ² /sK	D_T 10 ⁻¹² m ² /sK
5	12.40	11.86	11.00		7.38
6	9.28	8.90	8.50	5.79	5.90
7	6.43	6.28	6.20		5.00
8	4.78	4.69	4.70	3.88	3.94
9	3.81	3.57			3.00
10	2.67	2.56	2.60	2.50	2.38
11	1.86	1.98			1.78
12	1.54	1.49	1.45	1.39	1.33
13	1.00	1.04			0.98

This database could serve for a comparison with theoretical determinations of the thermodiffusion coefficient from molecular dynamics. However, the exact reasons to have a linear dependency of the thermodiffusion coefficient on the relative density difference remains to be clearly understood.

Acknowledgements

This research has been supported by the following projects: GOVSORET (PI2003-15): Basic and applied research program 2004–2006 of the Department of Education, Universities and Investigation of the Basque Government; SORETAQUI; Euskadi-Aquitania 2004: Cooperation program of the Department of Presidency; TERMOFLU: Program of Guipuzcoan Science Network, Technology and Innovation 2005 of the Diputación Foral de Guipúzcoa; TESBLUR: National Plan of I+D+I (2004–2007) Education Ministry and Science program of the Spanish Government CTQ2005/09389/C02/01/PPQ. The authors are grateful for the grant of the Department of Education, Universities and Investigation of the Basque Government (BFI05.449). Our most sincere thanks go to Mr. Terjuman Bulind and Mr. Daoudi Salah Eddine.

References

- [1] Platten, J.K., The Soret effect: a review of recent experimental results, *J. Appl. Mech.*, 73 (2006), 5–15.
- [2] Wiegand, S., Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions, *J. Phys. Condens. Matter*, 16 (2004), R357–R379.

- [3] Ecenarro, O., Madariaga, J.A., Navarro, J.L., Santamaría, C.M., Bou-Ali, M.M., Carrión, J.A., Savirón, J.M., Séparation par diffusion thermogravitationnelle en milieu libre, *Entropie*, 184/185 (1994), 68.
- [4] Platten, J.K., Bou-Ali, M.M., Costesèque, P., Dutrieux, J.F., Köhler, W., Leppla, C., Wiegand, S., Wittko, G., Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures, *Philos. Mag.*, 83 (2003), 1965–1971.
- [5] Dutrieux, J.F., Platten, J.K., Chavepeyer, G., Bou-Ali, M.M., On the measurement of positive Soret coefficients, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 6104–6114.
- [6] Bou-Ali, M.M., Ecenarro, O., Madariaga, J.A., Santamaría, C.M., Valencia, J.J., Measurements of negative Soret coefficients in a vertical fluid layer with an adverse density gradient, *Phys. Rev. E.*, 62 (2000), 1420–1423.
- [7] Perronace, A., Leppla, C., Leroy, F., Rousseau, B., Wiegand, S., Soret and mass diffusion measurements and molecular dynamics simulations of *n*-pentane/*n*-decane mixtures, *J. Chem. Phys.*, 116 (2002), 3718–3729.
- [8] Platten, J.K., Bou-Ali, M.M., Dutrieux, J.F., Precise determination of the Soret, thermodiffusion and isothermal diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (contribution of the University of Mons to the benchmark test), *Philos. Mag.*, 83 (2003), 2001–2010.
- [9] Urteaga, P., Bou-Ali, M.M., Madariaga, J.A., Santamaría, C., Blanco, P., Platten, J.K., Thermogravitational column for high pressure, in: *Thermodiffusion: Basics and Applications*, Eds. M.M. Bou-Ali, J.K. Platten, pp. 449–458, Mondragon Unibertsitateko Zerbitzu Editoriala, Mondragon, Spain, 2006.
- [10] Bou-Ali, M.M., Determinación termogravitacional del coeficiente Soret en mezclas líquidas binarias. Influencia del número de Grashof sobre la estabilidad convectiva en columnas de difusión térmica, Ph.D. Thesis, University of Bilbao, Bilbao, 1999.

Paper received: 2006-09-15

Paper accepted: 2006-10-26

12.2.3 Determinación del coeficiente de difusión térmica en mezclas equimolares de n-alcános: correlaciones empíricas

Determination of thermal diffusion coefficient in equimolar *n*-alkane mixtures: Empirical correlations

Pablo Blanco,^{1,a)} M. Mounir Bou-Ali,^{1,b)} J. Karl Platten,^{1,2} Pedro Urteaga,¹
Jose A. Madariaga,³ and Carlos Santamaria³

¹Manufacturing Department, MGEPI Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Loramendi 4 Apdo. 23,
20500 Mondragon, Spain

²University of Mons-Hainaut, 7000 Mons, Belgium

³Department of Applied Physics II, University of Basque Country, Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain

(Received 19 March 2008; accepted 23 May 2008; published online 3 November 2008)

In this article we determined the thermal diffusion coefficient (D_T) in equimolar mixtures of *n*-alkanes nC_i-nC_{12} ($i=5,6,7,8,9,17,18$), nC_i-nC_{10} ($i=5,6,7,15,16,17,18$), and nC_i-nC_6 ($i=10,12,14,16,18$) at 25 °C and at atmospheric pressure using the thermogravitational technique. The results obtained from this study together with the previously published ones in the series of nC_i-nC_{18} ($i=5,6,7,8,9,10,11,12,13$) show that the main parameter that determines D_T in each series is in association with the molecular weights of the mixture's components. However, an empirical quantitative correlation has been obtained between D_T , the molecular weights of the components, the viscosity, and the thermal expansion coefficient of the mixtures. This is the first report of a closely accurate correlation for D_T in liquid mixtures. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2945901]

I. INTRODUCTION

Since the discovery of the thermal diffusion phenomenon by Ludwig¹ and after its extensive study by Soret,² numerous researchers have studied this particular transport property in liquid, solid, or gaseous phase. In 1939, Furry *et al.*³ emphasized that the study of thermal diffusion in liquid mixtures might help in a better understanding of the intermolecular forces, although nowadays we still ignore the parameters that are the most important in the thermal diffusion phenomenon and to what extent.⁴ Apparently, these properties could be chemical interactions and physical properties such as mass, moment of inertia, and size of the molecules or particles.⁵⁻⁷ In relation to this, one recent work⁸ has been proposed for studying the influence of molecular architecture on the Soret effect in binary mixtures of benzene in *n*-alkanes and branched alkanes. Another example is the study focused on the isotopic effect of benzene-cyclohexane mixtures,⁹ where they split the Soret coefficient into three additive contributions: mass, moment of inertia, and a "chemical" effect. More recently, Artola and Rousseau¹⁰ have studied the contribution of only chemical effect by molecular dynamics because of the difficulty of doing it experimentally. Furthermore, Galliero *et al.*¹¹ also studied the effect of different molecular parameters such as mass, moment of inertia, atomic diameter, and interaction strength on the thermal diffusion factor α^T by molecular dynamics.

Similarly, in the past years, the oil industry (one of the engines of the world economy) has been one of the industrial fields that have shown interest in the thermal diffusion phenomenon due to the important role it plays in the distribution

of the species in hydrocarbon reservoirs.¹² Clear examples of the interest of this thermal diffusion phenomenon in the oil industry are the experiments realized both in microgravity and on earth to determine the Soret coefficients in crude oils,^{12,13} showing at the same time an increasing demand of experimental results of this transport property for hydrocarbon mixtures^{12,14} in order to be able to use the numerical codes¹⁵ in nonequilibrium thermodynamics^{16,17} or in the field of molecular dynamics.¹⁸

For these reasons, the thermal diffusion coefficient has been determined for different equimolar mixtures of *n*-alkanes at 25 °C in this study. These mixtures correspond to the following three series.

- $nC_{12}-nC_i$, $i=5,6,7,8,9,17,18$.
- $nC_{10}-nC_i$, $i=5,6,7,15,16,17,18$.
- nC_6-nC_i , $i=10,12,14,16,18$.

The obtained results together with the previously published ones¹⁹ for the series $nC_{18}-nC_i$ make the study on the influence of the molecular weight (or length of the chain) of the *n*-alkanes in the thermal diffusion coefficient possible. To determine the thermal diffusion coefficient, the thermogravitational²⁰ technique has been used; its thermohydrodynamical behavior is well documented in the literature²¹⁻²³ both experimentally and analytically.

II. EXPERIMENTAL METHOD

A. Equipment

The cylindrical thermogravitational column used in this study was developed in Mondragon Goi Eskola Politeknikoa to work at high pressures (up to 500 bars), although in the present study all the experimental tests were realized at at-

^{a)}Electronic mail: pblanco@eps.mondragon.edu.

^{b)}Electronic mail: mbouali@eps.mondragon.edu.

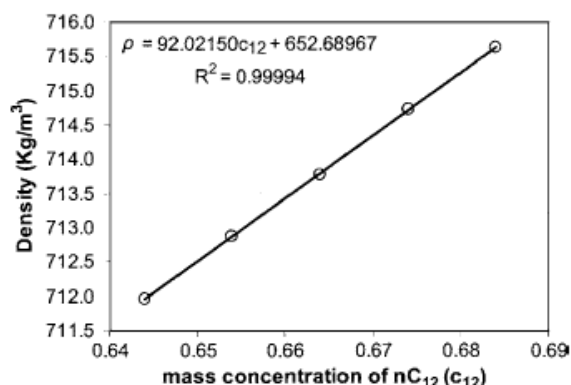


FIG. 1. Mass expansion of nC_6-nC_{12} at 25 °C and $x=0.5$. Calibration around the initial mass fraction $\pm 2\%$.

mospheric pressure. The behavior of this thermogravitational column was validated by several experimental tests realized for binary mixtures widely used in the literature.²⁴ Similarly, the results obtained from other thermogravitational columns, both in cylindrical and in parallelepipedic configurations, were confirmed for alkane mixtures¹⁹ and also for water-alcohol mixtures.²⁵ The geometrical parameters of the column are the height $L_z=0.5 \pm 0.001$ m and a gap $L_x=1 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-6}$ m.

The diffusion mass flux of a component in a binary mixture in the presence of a temperature gradient is given by

$$J = -\rho D \nabla c - \rho D_T c(1-c) \nabla T, \quad (1)$$

where ρ is the density of the mixture, c is the mass fraction of the reference component, D is the molecular diffusion coefficient, and D_T is the thermal diffusion coefficient. Further in this article, the fixed component in each series will be considered as the reference component. Therefore, in agreement with Eq. (1), $D_T > 0$ when the reference component migrates toward cold regions. In the mixtures considered in this study, the denser component (having greater molecular weight) always moves toward the cold regions. Consequently, $D_T > 0$ for $M_j > M_i$ and $D_T < 0$ for $M_j < M_i$, where M_j and M_i are the molecular weights of the reference com-

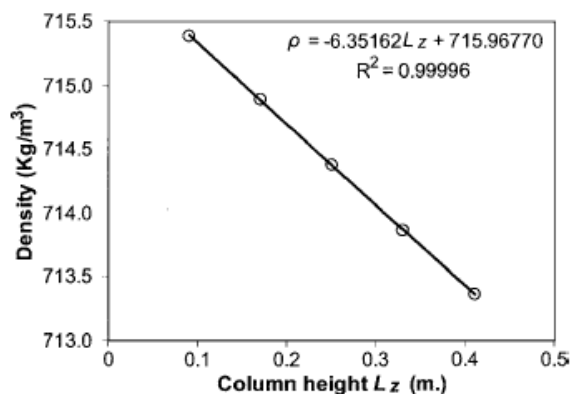


FIG. 2. Density extractions in function of the height in the column. Mixture nC_6-nC_{12} at 25 °C and $x=0.5$.

TABLE I. Thermophysical properties: density (ρ), thermal expansion coefficient (α), mass expansion coefficient (β), and dynamic viscosity (μ) for all mixtures at 25 °C and $x=0.5$.

Mixture	ρ (kg/m ³)	α (10 ⁻³ K ⁻¹)	β	μ (10 ⁻³ Pa s)
Set 1: $nC_{12}-nC_i$				
$nC_{12}-nC_5$	706.503	1.126	0.180	0.671
$nC_{12}-nC_6$	713.792	1.095	0.129	0.730
$nC_{12}-nC_7$	720.338	1.066	0.092	0.807
$nC_{12}-nC_8$	726.279	1.043	0.064	0.892
$nC_{12}-nC_9$	731.708	1.021	0.043	0.992
$nC_{12}-nC_{17}$	759.557	0.922	-0.039	2.389
$nC_{12}-nC_{18}$	761.665	0.909	-0.044	2.665
Set 2: $nC_{10}-nC_i$				
$nC_{10}-nC_5$	689.961	1.203	0.155	0.486
$nC_{10}-nC_6$	698.508	1.159	0.103	0.538
$nC_{10}-nC_7$	706.677	1.122	0.066	0.608
$nC_{10}-nC_{15}$	749.433	0.960	-0.052	1.582
$nC_{10}-nC_{16}$	752.850	0.952	-0.059	1.762
$nC_{10}-nC_{17}$	749.433	0.939	-0.064	2.009
$nC_{10}-nC_{18}$	759.213	0.928	-0.069	2.255
Set 3: nC_6-nC_i				
nC_6-nC_{10}	698.508	1.159	-0.103	0.538
nC_6-nC_{12}	713.792	1.095	-0.129	0.730
nC_6-nC_{14}	726.124	1.047	-0.148	0.945
nC_6-nC_{16}	736.556	1.009	-0.162	1.260
nC_6-nC_{18}	745.086	0.976	-0.174	1.715
Set 4: $nC_{18}-nC_i$				
$nC_{18}-nC_5$	740.784	0.991	0.228	1.592
$nC_{18}-nC_6$	745.086	0.976	0.174	1.715
$nC_{18}-nC_7$	749.065	0.963	0.136	1.735
$nC_{18}-nC_8$	752.698	0.948	0.110	1.875
$nC_{18}-nC_9$	756.092	0.939	0.086	2.045
$nC_{18}-nC_{10}$	759.213	0.928	0.069	2.255
$nC_{18}-nC_{11}$	762.256	0.920	0.056	2.445
$nC_{18}-nC_{12}$	764.910	0.909	0.044	2.665
$nC_{18}-nC_{13}$	767.535	0.906	0.034	2.945

ponent and the other component, respectively.

The developed theory for thermogravitational columns²⁶ establishes a relationship between the stationary separation and the thermal diffusion coefficient D_T . Considering the adopted reference component, this relationship takes the form

$$\Delta c = -\frac{504L_z D_T \nu}{g L_x^4 \alpha} c_0 (1 - c_0), \quad (2)$$

where Δc is the mass fraction difference between the top and the bottom of the thermogravitational column, c_0 is the mass fraction of the reference component in the initial homogeneous mixture, $\alpha = -(1/\rho)(\partial\rho/\partial T)$ is the thermal expansion coefficient, ν is the kinematic viscosity, and g is the gravity acceleration. For $D_T > 0$, the reference component migrates to the cold and is next advected to the bottom of the column, increasing its concentration; therefore, $\Delta c < 0$.

To experimentally determine the mass separation between the ends of the column, a preliminary calibration is achieved that relates the mass fraction with a physical property of the mixture: density in the present case. An Anton

TABLE II. Comparison of experimental data of mass separation Δc [Eq. (3)] and thermal diffusion coefficient D_T [Eq. (4)] of the reference component nC_j with results derived from Eqs. (7) and (8) for each series nC_j-nC_i ($j=6, 10, 12, 18, i=5, \dots, 18$) with molar fraction $x=0.5$ at 25 °C.

Mixture	Δc (10^{-2}) [Eq. (3)]	Δc (10^{-2}) [Eq. (7)]	Difference (%)	D_T (10^{-12} m ² /s K) [Eq. (4)]	D_T (10^{-12} m ² /s K) [Eq. (8)]	Difference (%)
Set 1: $nC_{12}-nC_i$						
$nC_{12}-nC_5$	-3.99	-3.92	-1.7	8.81	9.12	3.4
$nC_{12}-nC_6$	-3.46	-3.36	-2.8	6.45	6.54	1.3
$nC_{12}-nC_7$	-2.98	-2.80	-6.4	4.74	4.59	-3.2
$nC_{12}-nC_8$	-2.35	-2.24	-4.6	3.23	3.15	-2.3
$nC_{12}-nC_9$	-1.80	-1.68	-7.1	2.15	2.04	-5.3
$nC_{12}-nC_{17}$	2.74	2.80	2.4	-1.29	-1.29	-0.2
$nC_{12}-nC_{18}$	3.15	3.36	6.4	-1.33 ^a	-1.38	3.6
Set 2: $nC_{10}-nC_i$						
$nC_{10}-nC_5$	-2.95	-2.80	-5.2	8.78	8.98	2.3
$nC_{10}-nC_6$	-2.44	-2.24	-8.8	6.08	5.94	-2.3
$nC_{10}-nC_7$	-1.86	-1.68	-10.6	3.90	3.70	-5.4
$nC_{10}-nC_{15}$	2.92	2.80	-4.2	-2.15	-2.05	-5.1
$nC_{10}-nC_{16}$	3.33	3.36	0.8	-2.23	-2.22	-0.6
$nC_{10}-nC_{17}$	3.92	3.92	0.1	-2.29	-2.27	-0.8
$nC_{10}-nC_{18}$	4.50	4.48	-0.4	-2.38 ^a	-2.32	-2.7
Set 3: nC_6-nC_i						
nC_6-nC_{10}	2.44	2.24	-8.8	-6.08	-5.94	-2.3
nC_6-nC_{12}	3.46	3.36	-2.8	-6.45	-6.54	1.3
nC_6-nC_{14}	4.50	4.48	-0.4	-6.68	-6.80	1.8
nC_6-nC_{16}	5.55	5.60	0.9	-6.38	-6.49	1.8
nC_6-nC_{18}	6.76	6.72	-0.6	-5.90 ^a	-5.85	-0.8
Set 4: $nC_{18}-nC_i$						
$nC_{18}-nC_5$	-7.14	-7.28	2.0	7.38 ^a	7.62	3.1
$nC_{18}-nC_6$	-6.76	-6.72	-0.6	5.90 ^a	5.85	-0.8
$nC_{18}-nC_7$	-6.28	-6.16	-1.9	5.00 ^a	4.88	-2.4
$nC_{18}-nC_8$	-5.47	-5.60	2.4	3.94 ^a	3.83	-2.8
$nC_{18}-nC_9$	-4.94	-5.04	2.0	3.00 ^a	3.00	0.1
$nC_{18}-nC_{10}$	-4.50	-4.48	-0.4	2.38 ^a	2.32	-2.7
$nC_{18}-nC_{11}$	-3.75	-3.92	4.3	1.78 ^a	1.81	1.8
$nC_{18}-nC_{12}$	-3.15	-3.36	6.4	1.33 ^a	1.38	3.6
$nC_{18}-nC_{13}$	-2.56	-2.80	8.5	0.98 ^a	1.02	4.0

^aThe thermal diffusion values of the mixtures $nC_{18}-nC_i$ are taken from Ref. 16.

Paar DMA 5000 vibrating quartz U-tube densimeter having an accuracy of 5×10^{-6} g/cm³ is used to determine the density of a mixture. The calibration is made, measuring the density of several mixtures of known composition by weighing. Because the required amounts of liquid mixture are small for this calibration process, they are prepared using a 310 g capacity balance with an accuracy of 0.0001 g. The mass fractions of these mixtures are always close to the initial mass fraction ($c_0 \pm 0.02$). A linear relation between the density and the mass fraction is obtained in all cases. In Fig. 1, an example for the nC_6-nC_{12} mixture is shown. From the calibration straight line, we obtain the mass expansion coefficient $\beta = (1/\rho)(\partial\rho/\partial c)$.

We then determine the vertical density gradient $\partial\rho/\partial z$ along the column, measuring the density of samples taken from five sampling outlets equidistantly distributed throughout the column height in the stationary state. A linear variation of the density with the height of the column is obtained. In Fig. 2, an example for the nC_6-nC_{12} mixture is shown.

The density gradient along the column is negative because the denser component is enriched at the bottom of the column.

Finally, the stationary separation between the two ends of the column is

$$\Delta c = \frac{L_z}{\beta\rho} \frac{\partial\rho}{\partial z}, \quad (3)$$

Combining Eqs. (2) and (3), we obtain the working equation for D_T ,

$$D_T = -\frac{gL_x^4}{504 c_i c_j \beta \mu} \frac{\alpha}{\rho} \frac{\partial\rho}{\partial z}, \quad (4)$$

where μ is the dynamic viscosity, c_i, c_j having the same meaning as $c_0(1-c_0)$. Equation (4) allows us to determine D_T based on the measurements of density of samples at different heights in the column.

Dynamic viscosity has been determined by a falling-ball viscosimeter Haake with a $\pm 1\%$ precision. The time neces-

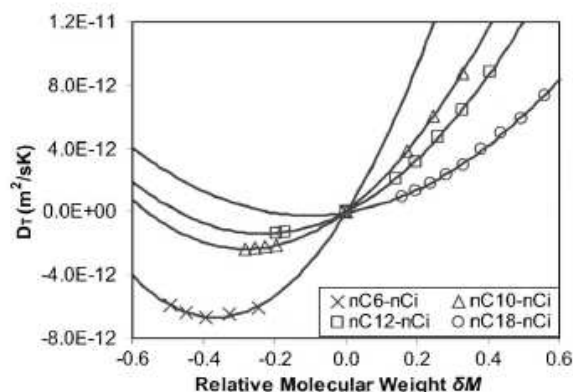


FIG. 3. Thermal diffusion coefficient D_T of the reference component nC_i in function of the relative molecular weight $\delta M = (M_j - M_i) / (M_j + M_i)$ for the mixtures $nC_j - nC_i$ ($j = 6, 10, 12, 18, i = 5, \dots, 18$) with $x = 0.5$ and 25°C .

sary to reach the stationary state in a thermogravitational column is typically five times the relaxation time t_r given by the following expression:²²

$$t_r = \frac{9!(L_z v)^2 D}{(g \pi \alpha \Delta T L_x^3)^2} \quad (5)$$

where ΔT is the applied temperature difference. The applied temperature difference is 6°C , although in the stationary state the separation is independent of the applied temperature gradient.²¹ Because the molecular diffusion coefficient D of the studied mixtures in this article is unknown, an upper bound value ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) is taken to estimate the order of magnitude of the relaxation time corresponding to each mixture. Moreover, each experimental test is repeated 3 times for each mixture, and at least in one of the experimental test, the test time is 15 times of the relaxation time. This assures that the stationary state has been reached because the reproducibility in all the tests has been excellent for the different test times.

B. The studied mixtures

All the components used in this study are Merck products with purity better than 99%. The mixtures have been prepared introducing first the less volatile component and then the corresponding amount of the second component; the mixture is finally shaken to ensure homogeneity. Approximately 300 cm^3 are used in this study to make an experimental test in the thermogravitational column. Therefore, in contradiction with the calibration, the mixtures were prepared using another balance with a capacity up to 4500 g and an accuracy of 0.01 g. After the preparation, the density of the mixture was measured to confirm that the composition deduced from the calibration curve coincides with the prepared one. This was always the case.

In this study, 19 equimolar mixtures have been prepared corresponding to the series.

- $nC_{12} - nC_i, i = 5, 6, 7, 8, 9, 17, 18.$
- $nC_{10} - nC_i, i = 5, 6, 7, 15, 16, 17, 18.$

TABLE III. Constant parameters of quadratic curves for each series $nC_j - nC_i$ ($j = 6, 10, 12, 18, i = 5, \dots, 18$) with $x = 0.5$ and 25°C .

Series	D_{T0} ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s K}$)	λ
$nC_{18} - nC_i$	3.61	4.82
$nC_{12} - nC_i$	11.68	2.12
$nC_{10} - nC_i$	16.96	1.78
$nC_6 - nC_i$	36.38	1.36

- $nC_6 - nC_i, i = 10, 12, 14, 16, 18.$

In Table I, the experimental values that we have obtained for the density (ρ), dynamic viscosity (μ), thermal expansion coefficient (α), and mass expansion coefficient (β) are shown. In Table II, the separation Δc obtained in the thermogravitational column is given by using Eq. (3) and the D_T values are deduced from Eq. (4).

III. DISCUSSION

A. Effect of relative molecular weight difference in D_T

In Fig. 3, the D_T values of the reference component of molecular mass M_j as a function of the relative molecular weight difference $\delta M = (M_j - M_i) / (M_j + M_i)$ for the four considered series are presented. This figure clearly shows that even if the thermal diffusion coefficient fits very well to a quadratic curve for each series, there is no “universal” correlation, which passes through $\delta M = 0$,

$$D_T = D_{T0} \delta M (1 + \lambda \delta M), \quad (6)$$

where D_{T0} and λ are constants, which are dependent of the reference component (Table III). In principle, interpolation (or extrapolation) for another reference alkane could be made from Table III, and Eq. (6) would then allow the prediction of the thermal diffusion coefficient of any equimolar mixture of two n -alkanes if only their molecular weights are known. According to Eq. (6), the thermal diffusion coefficient for each series of normal alkanes depends only on the relative mass difference. A similar dependency has been obtained by several authors in isotopic liquid mixtures for the Soret coefficient⁹ (S_T) and for the thermal diffusion factor ($\alpha_T = S_T/T$).^{11,27,28}

B. D_T correlation with other physical properties

The analysis of the separation data in the column shows an unexpected linear correlation of the separation with the difference of molecular weight; as it is clear, this gives rise to an important correlation of D_T with other physical properties of a mixture. Indeed, in Fig. 4 are represented the values of the separation in the column as a function of the molecular weight difference of the components of each mixture presented in Table III. As we can see, the separation fits well to a straight line that passes through the origin concluding that the separation in the thermogravitational column for any mixture of two n -alkanes of masses M_i and M_j is given by

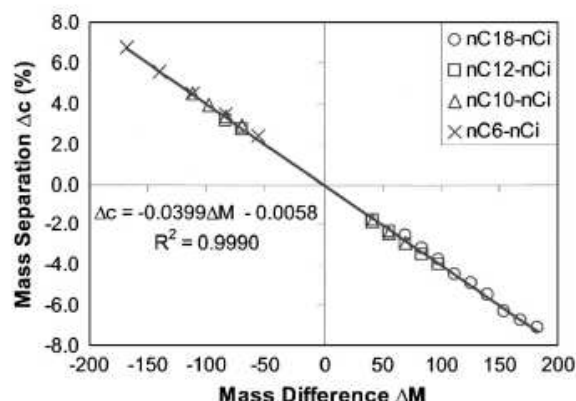


FIG. 4. Mass separation of the reference component nC_j in function of the molecular weight difference $\Delta M=(M_j-M_i)$ for the four series of binary mixtures nC_j-nC_i ($j=6, 10, 12, 18, i=5, \dots, 18$) with $x=0.5$ and 25°C .

$$\Delta c_j = k(M_j - M_i), \quad (7)$$

where k is the slope and is given by $k=-3.990 \times 10^{-4} \text{ g}^{-1}$. Equation (7) reproduces the separation data of Table II with a maximum deviation of 10%. From Eq. (2), an interesting result is obtained. Indeed, the group $c_i c_j (D_T \nu / \alpha)$ (where c_i and c_j are the initial mass fractions of the two components in the mixture) must also be a linear function of the difference of the molecular weights with the same accuracy as for Eq. (7). It should be stressed that although this correlation has been obtained from the separation in a thermogravimetric column, the group $c_i c_j (D_T \nu / \alpha)$ contains only physical properties of the mixture and, therefore, should be independent of the method used to measure D_T .

A better correlation is even obtained when, instead of kinematic viscosity, we take the dynamic viscosity in this group. In Fig. 5 the group $\Omega=c_i c_j (D_T \mu / \alpha)$ is represented in terms of $\Delta M=(M_j-M_i)$. The data fit very well to a straight line of slope $K=1.155 \times 10^{-14} \text{ m/s}^2$. Therefore we have the next correlation for the thermal diffusion of component j ,

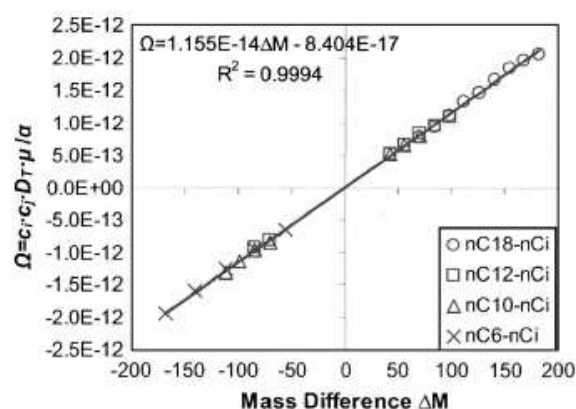


FIG. 5. $\Omega=c_i c_j (D_T \mu / \alpha)$ in function of the molecular weight difference $\Delta M=M_j-M_i$ for the four series of binary mixtures nC_j-nC_i ($j=6, 10, 12, 18, i=5, \dots, 18$) with $x=0.5$ at 25°C .

$$D_T = K(M_j - M_i) \frac{\alpha}{\mu c_i c_j}, \quad (8)$$

that reproduces the values of D_T shown in Table III with a maximum deviation of 5%, therefore, within an acceptable error from the experimental point of view.

Considering that the product of mass fractions $c_i c_j$ for an equimolar mixture is

$$c_i c_j = \frac{M_i M_j}{(M_i + M_j)^2}, \quad (9)$$

Eq. (8) allows a quantitative prediction of the thermal diffusion coefficient of an equimolar mixture of two *n*-alkanes once the molecular weights, the thermal expansion coefficient, and the dynamic viscosity are known.

From the theoretical point of view, the hydrodynamic model of Schimpf and Semenov^{29,30} predicts for diluted polymer-mixtures a dependency of D_T with α and μ similar to the one given by Eq. (8). On the other hand the kinematic model of Brenner⁵¹ predicts a linear dependency of D_T with the thermal expansion coefficient for diluted polymeric or colloidal systems. Kazanovich's model³² also shows a dependency of thermal diffusion coefficient with solvent viscosity in diluted polymer solutions. Nevertheless, these models give only qualitative results for D_T . Recently, Hartung *et al.*⁵³ compared the experimental data of thermal diffusion of diluted polymer solutions of polystyrene in several solvents with the three thermal diffusion models mentioned above. They pointed out that there is a hard dependency of the thermal diffusion coefficient with the inverse solvent viscosity. Similarly, Galliero and Volz³⁴ found that the thermal diffusion is proportional to the inverse of the solvent viscosity in the modeling of nanofluids by molecular dynamics simulations. According to Eq. (8), the dependence of D_T with the inverse of the mixture viscosity also extends to normal alkane mixtures.

In Eq. (8), two opposing factors explicitly appear that affect the D_T coefficient, and in agreement with Leahy-Dios *et al.*,⁵⁵ these are the mobility of each component and the similarity between the components. Mobility is represented in Eq. (8) by the inverse of the viscosity and the similarity by the difference of the molecular weights. The similarity tends to decrease D_T and mobility tends to increase D_T . As shown in Fig. 3, when $\delta M > 0$, both factors lead to a growth of D_T with δM . Indeed the reference component being the denser, an increase of δM corresponds to the use of a lighter component and the mixture becomes less viscous. On the contrary, for $\delta M < 0$, both factors compete (increasing absolute value of δM means more viscous fluid) and, therefore, D_T changes more slowly in magnitude with δM . Simultaneously, this competition between the two effects could explain the observed minimum in the nC_i-nC_6 series. We were not able to experimentally observe a similar minimum in the other series because we should used alkanes nC_i with $i > 18$, and this caused a lot of trouble for equimolar mixtures due to the temperature of fusion of such alkanes.

IV. CONCLUSION

In this article, the thermal diffusion coefficients of different equimolar mixtures of n -alkanes have been determined by the thermogravitational method. We have studied the series $nC_{18}-nC_i$, $nC_{12}-nC_i$, $nC_{10}-nC_i$, and nC_6-nC_i .

An interesting quantitative correlation has been discovered for the variation of the thermal diffusion coefficient with the molecular weights of the components, the viscosity, and the thermal expansion coefficient. This should allow the estimation of the thermal diffusion coefficient of any equimolar binary mixture of n -alkanes measuring only the dynamical viscosity and the thermal expansion coefficient.

It would be interesting to undertake another series of measurements of D_T in nonequimolar mixtures to study the dependency of D_T with the composition of the mixtures of n -alkanes. Preliminary results show that this dependency is given by an additional term $(x_j - x_i)\delta M$ in Eq. (6), x_j and x_i being the molar fractions of the components.

ACKNOWLEDGMENTS

This article presents results partly obtained in the framework of the following projects: GOVSORET (PI2008-14) and the grant (BFI05.449) of the Basque Government, and TESBLUR (CTQ2005/09389/C02/01/PPQ) of the Spanish Government.

- ¹C. Ludwig, *Sitzungsber Akad. Wiss. Wien Math.-Naturwiss. Kl.* **20**, 539 (1856).
- ²C. Soret, *Arch. Sci. Phys. Nat.* **t.II**, 48 (1879); *Acad. Sci., Paris, C. R.* **91**, 289 (1880); *Ann. Chim. Phys.* **22**, 293 (1881).
- ³W. Furry, R. Jones, and L. Onsager, *Phys. Rev.* **55**, 1083 (1939).
- ⁴G. Wittko and W. Köhler, *J. Chem. Phys.* **123**, 014506 (2005).
- ⁵P. Polyakov and S. Wiegand, *J. Chem. Phys.* **128**, 034505 (2008).
- ⁶P. Polyakov, M. Zhang, F. Muller-Plathe, and S. Wiegand, *J. Chem. Phys.* **127**, 014502 (2007).
- ⁷S. Wiegand, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R357 (2004).
- ⁸P. Polyakov, J. Luettmer-Strathmann, and S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B* **110**, 26215 (2006).
- ⁹C. Debuschewitz and W. Köhler, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055901 (2001).
- ¹⁰P. Artola and B. Rousseau, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 125901 (2007).
- ¹¹G. Galliero, B. Duguay, J. Caltagirone, and F. Montel, *Fluid Phase*

- Equilib.* **208**, 171 (2003).
- ¹²P. Georis, F. Montel, S. Van Vaerenbergh, Y. Decroly, and J. Legros, "Measurement of the Soret Coefficient in Crude Oil," in *Proceedings of the European Petroleum Conference, 1998* (unpublished), Vol. 1, p. 57.
- ¹³P. Costeséque, D. Fargue, and Ph. Jamet, *Lect. Notes Phys.* **584**, 389 (2002).
- ¹⁴S. Van Vaerenbergh, A. Shapiro, G. Galliero, F. Montel, J. Legros, J. Caltagirone, J. Daridon, and Z. Saghir, *Eur. Space Agency, [Spec. Publ.] ESA SP 1290*, 202 (2005).
- ¹⁵B. Lacabanne, S. Blancher, R. Creff, and F. Montel, in *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*, edited by W. Köhler and S. Wiegand (Springer, Berlin, 2002), p. 448.
- ¹⁶M. Khawaja, C. G. Jiang, S. Van Vaerenbergh, and M. Saghir, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **30**, 359 (2005).
- ¹⁷S. H. Pan, M. Z. Saghir, M. Kawaji, C. G. Jiang, and Y. Yan, *J. Chem. Phys.* **126**, 014502 (2007).
- ¹⁸C. Nieto-Draghi, J. Avalos, and B. Rousseau, *J. Chem. Phys.* **122**, 114503 (2005).
- ¹⁹P. Blanco, M. Bou-Ali, J. Platten, J. Madariaga, P. Urteaga, and C. Santamaria, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **32**, 309 (2007).
- ²⁰K. Clusius and G. Dickel, *Naturwiss.* **27**, 148 (1938).
- ²¹J. Dutrieux, J. Platten, G. Chavepeyer, and M. Bou-Ali, *J. Phys. Chem. B* **106**, 6104 (2002).
- ²²M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J. Madariaga, C. Santamaria, and J. Valencia, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 3321 (1998).
- ²³J. Valencia, M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J. Madariaga, and C. Santamaria, in *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*, edited by W. Köhler and S. Wiegand (Springer, Berlin, 2002), p. 233.
- ²⁴P. Urteaga, M. Bou-Ali, J. Madariaga, C. Santamaria, P. Blanco, and J. Platten, in *Thermofusion: Basics and Applications*, edited by M. M. Bou-Ali and J. K. Platten (Mondragon Unibertsitateko Zerbitzu Editoriala, Mondragón, 2006), p. 449.
- ²⁵J. Platten, M. Bou-Ali, P. Blanco, J. Madariaga, and C. Santamaria, *J. Phys. Chem. B* **111**, 11524 (2007).
- ²⁶R. Jones and W. Furry, *Rev. Mod. Phys.* **18**, 151 (1946).
- ²⁷W. M. Rutherford, *J. Chem. Phys.* **86**, 5217 (1987).
- ²⁸W. M. Rutherford, *J. Chem. Phys.* **90**, 602 (1989).
- ²⁹S. Semenov and M. Schimpf, in *Thermofusion: Basics and Applications*, edited by M. M. Bou-Ali and J. K. Platten (Mondragon Unibertsitateko Zerbitzu Editoriala, Mondragón, 2006), p. 131.
- ³⁰S. Semenov and M. Schimpf, *Phys. Rev. E* **69**, 011201 (2004).
- ³¹H. Brenner, *Phys. Rev. E* **74**, 036306 (2006).
- ³²T. N. Kazanovich, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* **16**, 2463 (1967).
- ³³M. Hartung, J. Rauch, and W. Köhler, *J. Chem. Phys.* **125**, 214904 (2006).
- ³⁴G. Galliero and S. Volz, *J. Chem. Phys.* **128**, 064505 (2008).
- ³⁵A. Leahy-Dios and A. Firoozabadi, *J. Phys. Chem. B* **111**, 191 (2007).

12.2.4 Coeficiente de termodifusión para mezclas de n-alcenos nC_i-nC₁₈ (i=5,....., 13): influencia de la longitud de cadena

The thermodiffusion coefficient for organic mixtures of n-alkanes $nC_i - nC_{18}$ ($i=5,\dots,13$): influence of the chain length

P. Blanco¹, M.M. Bou-Ali¹, J.K. Platten²,
J.A. Madariaga³, P. Urteaga¹ and
C. Santamaría³

¹ *Manufacturing Department, MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa Loramendi 4 Apartado 23, 20500 Mondragon, Spain.*

² *General Chemistry Service, University of Mons-Hainaut, avenue du Champs de Mars 24, B-7000 Mons, Belgium.*

³ *Departamento de Fisica Aplicada II, Universidad del Pais Vasco, Apdo 644, 48080 Bilbao, Spain.*

* *Contact e-mail address: pblanco@eps.mondragon.edu*

>> ABSTRACT

In this work the thermogravitational technique has been used to determine the thermodiffusion coefficient of 9 binary mixtures of normal alkanes. In all of these mixtures, the n-octadecane has been considered as the densest component and mixed with the normal alkanes from n-pentane to n-tridecane (50 wt% in each component for each mixture). The measurement of the steady separation of these mixtures in the thermogravitational column, as well as their corresponding thermo-physical properties has been determined at the average temperature of 25°C.

The main result shows a linear dependency of the thermodiffusion coefficient with the density of the mixture.

KEYWORDS

Liquid mixtures of alkanes, thermodiffusion, thermogravitational columns, separation, transport properties.

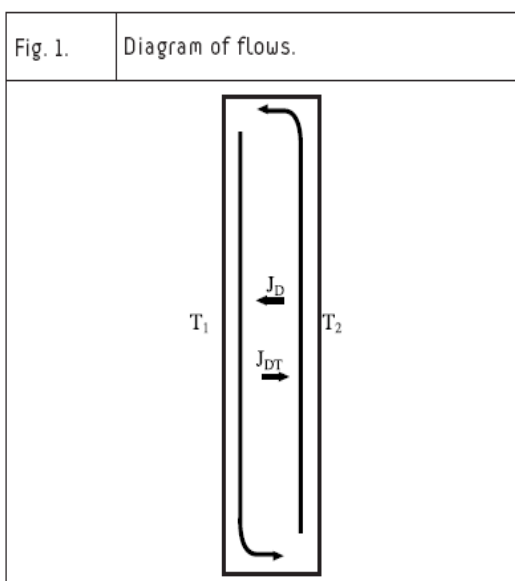
1. INTRODUCTION

Various methods are described in the literature to determine the thermodiffusion coefficient D_T of a binary mixture, see e.g. [1,2]. In the thermogravitational technique the separation is considerably

IV Thermodiffusion: Experimental Aspects

amplified (compared to the separation in an elementary Soret cell) due to the vertical convective currents [3]. The thermogravitational technique also offers some different advantages; for example, the separation in the stationary state is independent of the temperature gradient [4] and as a consequence, is not necessary to have a precise control of the temperature difference between the two vertical walls. In addition the sensitivity of the method can be increased by decreasing the gap between the walls [5], or by inclining a parallelepipedic column [6]. Experimental tests with this technique (parallelepipedic and cylindrical configurations) agree with results of several laboratories in the so-called "Fontainebleau benchmark" concerning three binary mixtures composed of dodecane and/or isobutylbenzene and/or tetrahydronaphtalene [7]. The validity and capacity of the thermogravitational technique to determine the thermodiffusive properties of liquid mixtures, is therefore recognized even with new experimental procedures of analysis like laser Doppler velocimetry [8].

In thermogravitational columns there is the combination of three effects. First, the horizontal thermodiffusion flow (J_{DT}) generated by the horizontally applied temperature gradient; next, the molecular diffusion flow (J_D) due to the concentration difference; and finally, the convection flow due to the horizontal density gradient in the gravitational field. In Figure 1 the diagram of the thermodiffusion process in a thermogravitational column is shown. The thermal diffusion coefficient of a given component is positive when this component goes towards the cold wall giving rise to enrichment in this component at the bottom of column, whereas the other component goes to the hot wall giving rise to enrichment in this second component at the top of the column [9]. In the remainder of this paper we always take n-octadecane (the densest component) as the reference component and we speak about the thermodiffusion coefficient of n-octadecane in the mixture, even if not explicitly indicated. Sometimes the denser component is concentrated at the top of the column giving rise to a potentially unstable separation [10].



In the last years a few attempts have been made to compare experimental tests with the results of numerical simulations based on molecular dynamics, with the purpose of predicting the Soret coefficient in molecular mixtures. One example is the work described in [11] where the authors evaluated the ability of molecular dynamic simulations to quantitatively reproduce the Soret coefficient for mixtures of n-pentane/n-decane at three different concentrations and in [12] where they computed the Soret coefficient of aqueous mixtures.

In this work the thermogravitational technique has been used to determine the thermal diffusion coefficient of n-octadecane in 9 binary mixtures with normal alkanes, from n-pentane to n-tridecane

(n-C₁₄ ... n-C₁₈). The tests have been made at the average temperature of 25°C with an initial mass fraction of 0.5. The tests were performed in a water bath at 25°C. The initial mass fraction of n-octadecane in the mixtures was 0.5. The tests were performed in a water bath at 25°C. The initial mass fraction of n-octadecane in the mixtures was 0.5. The tests were performed in a water bath at 25°C. The initial mass fraction of n-octadecane in the mixtures was 0.5.

2.2. Sample preparation

Throughout the present work, MERCK products have been used with purity up to 99%. Let us emphasize that the reference component n-octadecane is solid at room temperature (melting point: 28°C). Therefore, this component is gently heated in a water bath until it is liquid. All mixtures have a mass fraction in n-octadecane $c_{C18} = 0.5$ and are prepared using a precision balance of ± 0.1 mg. In every preparation of mixtures, we first introduce the n-octadecane (the less volatile) and next the second component. The mixture is then vigorously shaken to guarantee that everything is homogenous and in liquid phase.

2.3. Experimental procedure and properties analysis

For more details concerning the experimental procedure of the thermogravitational technique we invite the reader to consult what is amply documented in the following works [13, 20].

The thermal diffusion coefficient can be determined from the measurement in the stationary state of the variation of the density with elevation in the column, as indicated by the following expression:

$$D_T = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (4)$$

where g is the value of the gravity acceleration, $\alpha = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial c}$ is the thermal expansion

coefficient, $\beta = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial c}$, it is the mass expansion coefficient, μ is the dynamic viscosity,

L_x is the distance between the two vertical plates (the gap), c_0 is the initial mass fraction and

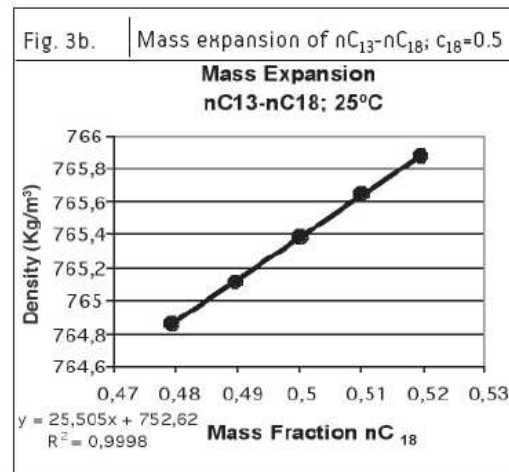
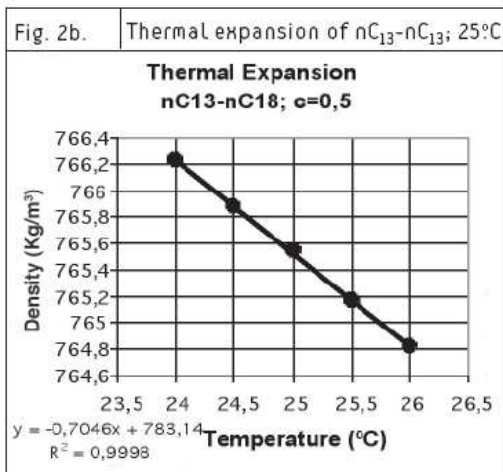
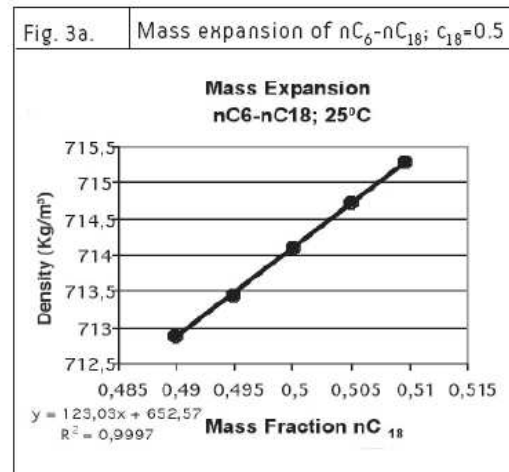
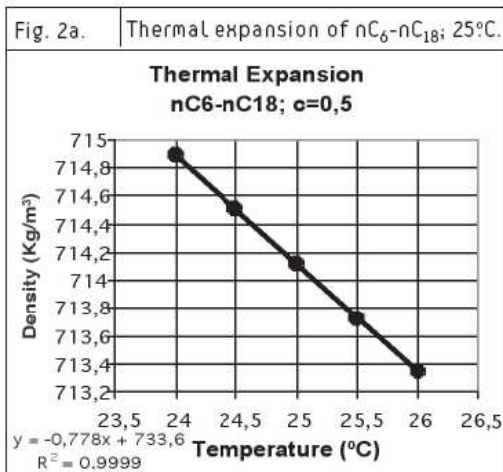
$\frac{\partial \rho}{\partial z}$ is the variation of the density with elevation in the column. From expression (1), a bad determination of the gap can seriously influence the value of the thermal diffusion coefficient, since the value of the gap is at the power 4. For example, 0.1 mm error in the gap determination causes an error of more than 25% in the value of the thermal diffusion coefficient for a nominal gap value of 1.53 mm, and this is unacceptable.

The thermo-physical properties α and β , as well as the density variation in function of the column height are obtained thanks to the ANTON PAAR DMA 5000 vibrating quartz U-tube densimeter, which has an accuracy of $5 \cdot 10^{-6}$ g/cm³. Figures 2, 3 and 4 show the linear dependency of the density with temperature, mass fraction and height in the column respectively. Among the 9 mixtures, we give two examples: hexane-octadecane (a system easy to investigate -except for evaporation of hexane- since the difference in densities between the pure components is rather high) and tridecane-octadecane, which is the last system that we could investigate, at least up to now. Indeed for C₁₄-C₁₈, the two molecules are close enough in shape (in length) and in mass to give no measurable separation with the gap value of 1.53 mm. A smaller gap will produce a larger separation that eventually can be resolved with accuracy using the PAAR densimeter.

Dynamic viscosity, μ , has been determined with the falling ball viscosimeter of HAAKE from the following expression:

$$\mu = k_b \cdot (\rho_b - \rho_m) \cdot t \quad (2)$$

K_b being the ball constant in mPacm^3/g , ρ_b the density of the ball, ρ_m the density of the mixture, both in g/cm^3 , and t the time in seconds that the ball takes in falling. For each mixture one waits a sufficient time for the liquid and ball temperatures to be adjusted to the test value of 25°C . Eight measurements for each mixture have been made to determine the average viscosity. The error is estimated to be $\pm 1\%$.

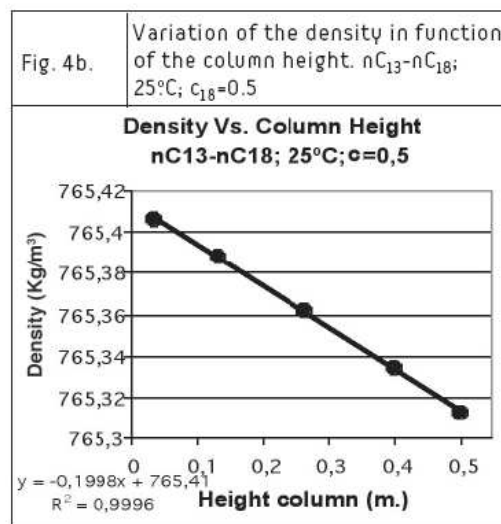
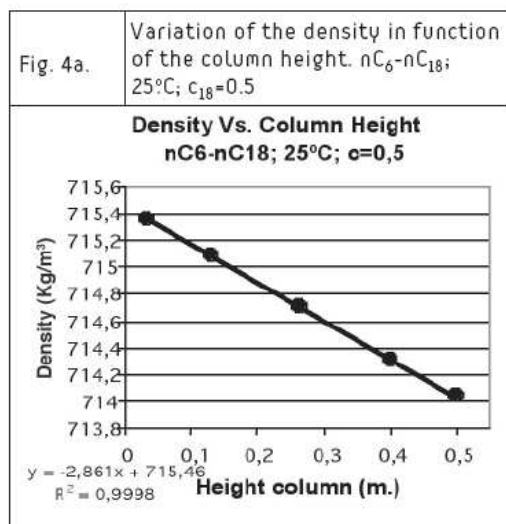


IV Thermodiffusion: Experimental Aspects

In order to be able to find the thermal diffusion coefficient using the thermogravitational technique, the experiment has been repeated at least three times for each of the 9 binary mixtures of alkanes. For each mixture we prepared 3 bottles of 25 cc. approximately. Once the mixture is introduced in the working space of the column, water is allowed to circulate inside each of the two hollow copper walls and the temperature is controlled by two thermostatic LAUDA baths with an accuracy of $\pm 0.1^\circ\text{C}$. A better control is not necessary since it has been previously indicated that the temperature gradient has no influence on the stationary separation. The temperature difference that has been applied in all the tests was 7°C . Although this difference has no influence on the separation, it determines the relaxation time. The relaxation time of the process is given by the following expression [4]:

$$t_r = \frac{9! \cdot L_{Tz}^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2} \quad (3)$$

where D is the molecular diffusion coefficient of the binary mixture, ρ is the density of the mixture and ΔT is the applied temperature difference and L_{Tz} the total height of the column. The stationary separation is certainly achieved after five times the relaxation time. From the expression (3) is necessary to know the molecular diffusion coefficient D of the binary mixture to be able to determine the relaxation time and thus to know the duration time of the test. This parameter is unknown, and therefore we have taken the indicative value $D = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ for all the mixtures. This value is greater than any other value corresponding to other binary liquid mixtures of alkanes, as published in the literature. In addition, and to assure that one is always operating in the stationary state, one of the three tests was made with a much greater time and compared with the results of the two other tests. After a sufficient time in order to be sure of the stationary separation, we extract approx. 2 cc. in the interior of the column for each one of the 5 existing sampling taps, beginning by the superior tap and ending with the inferior one. Then using the PAAR densimeter, the density of each of the 5 samples is measured. This allows to determine the variation of the density in function of the column height (see Figure 4a and 4b) and finally to introduce this vertical density gradient into expression (1) in order to calculate the thermal diffusion coefficient. As a matter of fact, the difference in density between the top and the bottom of the column is drastically reduced when going from the $n\text{C}_6$ - $n\text{C}_{18}$ to the $n\text{C}_{13}$ - $n\text{C}_{18}$ system, owing to the fact that the two molecules of the last mixture are "more identical" (closer length and mass) and their separation under the thermal field is smaller. For the $n\text{C}_{14}$ - $n\text{C}_{18}$ system we failed with the 1.53 mm gap to produce precise results due to a too small separation, badly resolved by densitometry.



3. RESULTS

In the Table 2, the ideal behaviour of the mixtures of the normal alkanes from n-pentane to n-tridecane mixed with n-octadecane (mass fraction $c = 0.5$) is shown. Supposing the ideal behaviour of the mixture, that is to say a zero excess volume, the density and the thermal expansion coefficient can be calculated from corresponding values of the pure components as in expressions (4) and (5).

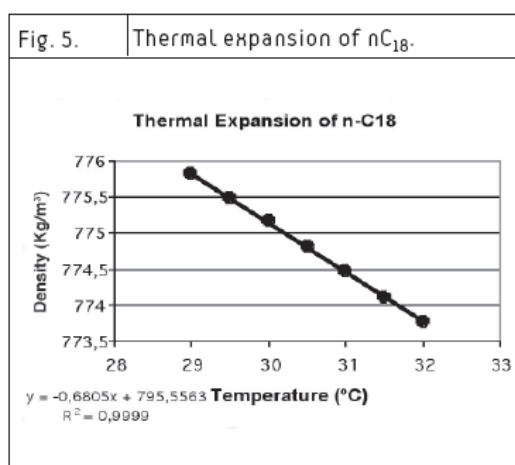
$$\rho = \frac{\rho_1 \times \rho_2}{\rho_1 \times c_2 + \rho_2 \times c_1} \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{\rho_1 \times c_2 \times \alpha_2 + \rho_2 \times c_1 \times \alpha_1}{\rho_1 \times c_2 + \rho_2 \times c_1} \quad (5)$$

IV Thermodiffusion: Experimental Aspects

n-Ci / n-C18 i=	$\rho_{\text{experimental}}$ (kg/m ³)	$\rho_{\text{theoretical}}$ (kg/m ³)	Difference (%)	$\alpha_{\text{experimental}}$ (kg/m ³)	$\alpha_{\text{theoretical}}$ (kg/m ³)	Difference (%)
5	695,711	691,069	-0,67	11,77	12,83	8,22
6	714,119	711,464	-0,37	10,90	11,51	5,33
7	727,409	725,762	-0,23	10,40	10,72	2,97
8	737,535	736,431	-0,15	10,11	10,22	1,08
9	745,541	744,884	-0,09	9,802	9,887	0,86
10	751,915	751,391	-0,07	9,629	9,600	-0,30
11	757,327	757,022	-0,04	9,415	9,391	-0,25
12	761,652	761,475	-0,02	9,322	9,238	-0,91
13	765,538	765,398	-0,02	9,204	9,130	-0,81

From expressions (4) and (5), it is necessary to determine the density and thermal expansion of each pure component at the mean temperature of 25°C. The problem resides in the n-octadecane, solid at that temperature. So we calculate the thermal expansion coefficient of the n-octadecane in rank 29°C-32°C (see Fig. 5) and extrapolate the result to 25°C. According to Merck's catalogue, the density of this component at 20°C is 0.78 g/cm³. If we extrapolate the results of Figure 5 to 20°C, the resulting density is 0.781946 g/cm³, and by clearing to two decimals this is exactly what the manufacturer indicates. Looking for a more precise value of the n-octadecane density in the bibliography it has been found on the Internet $\rho = 0.782 \text{ g/cm}^3$ [21], which still corroborates the extrapolated value. Thus the committed error by doing this extrapolation of density and thermal expansion of n-octadecane to 25°C seems acceptable.

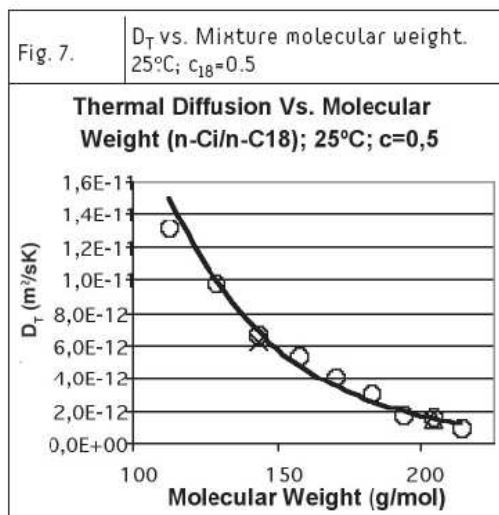
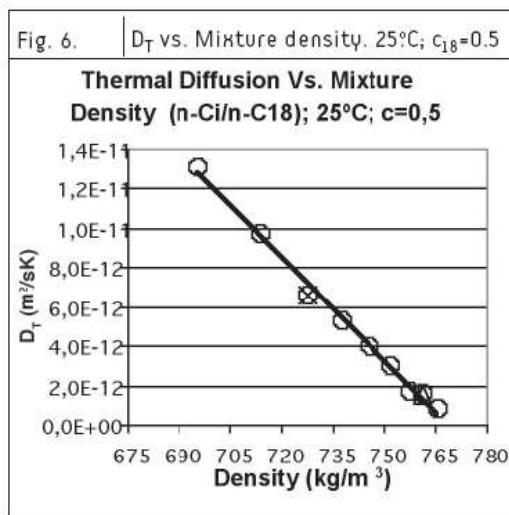


The ideal behaviour of the mixtures is quite good since, concerning the density, the error remains smaller than 1%. As far as thermal expansion coefficients are concerned, the errors are 8% and 5% for the mixtures nC_5 - nC_{18} and nC_6 - nC_{18} respectively.

In Table 3, we show the remaining properties like dynamic viscosity μ and mass expansion coefficient β for each mixture at a temperature of 25°C. As a matter of fact, β goes to zero when the two types of molecules become more and more identical.

n-Ci / n-C18 i=	μ (10 ⁻⁶ Pa.s)	β	n-Ci / n-C18 i=	μ (10 ⁻⁶ Pa.s)	β
5	662	0,229	10	1715	0,067
6	797	0,172	11	2079	0,0607
7	1016	0,137	12	2297	0,0431
8	1205	0,102	13	2581	0,0333
9	1464	0,0844			

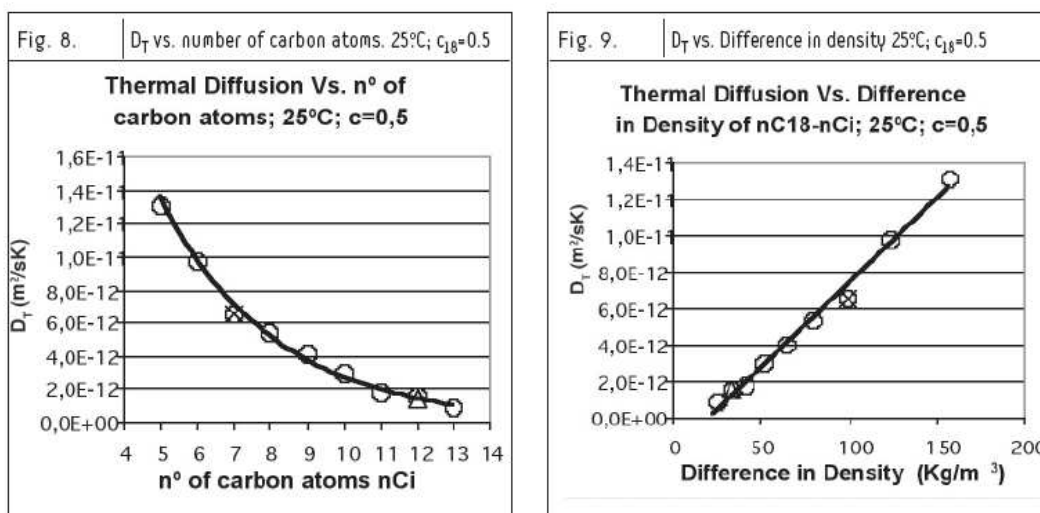
4. DISCUSSION AND CONTINUATION



- o: parallelepipedic column (gap 1.53 mm.)
- x: cylindrical column constructed to operate at high pressures (gap 1 mm.)
- Δ: cylindrical column (gap 1 mm.)

IV Thermodiffusion: Experimental Aspects

Figure 6 shows the linear variation of the thermal diffusion coefficient with the density of the mixture in the series of the n-alkanes. To our knowledge it is the first time that the linearity between the thermal diffusion coefficient and the density of the mixture is shown. We tried different plots for the thermal diffusion coefficient, for example as a function of the molecular weight of the mixture (Figure 7), number of carbon atoms (Figure 8), and difference in density between the two components (Figure 9). In these three last cases, D_T decreases to zero, but only linearly with the density difference. The linear behaviour of the thermal diffusion coefficient with the density could simplify works based on molecular dynamics or future works related to multicomponent mixtures, like for example in [22,23], but has still to be clearly understood.



- o: parallelepipedic column (gap 1.53 mm.)
- x: cylindrical column constructed to operate at high pressures (gap 1 mm.)
- Δ: cylindrical column (gap 1 mm.)

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This project has been supported by the following projects:

GOVSORET (PI2003-15): Basic and applied research program 2004-2006 of the Department of Education, Universities and Investigation of the Basque Government. SORETAQUI Project. EUSKADI-AQUITANIA 2004: Cooperation program of the Department of PRESIDENCY. TERMOFLU: Programme of Guipuzcoan Science Network, Technology and Innovation 2005 of the Diputación Foral de Guipúzcoa. TESBLUR: National Plan of I+D+I (2004-2007) Education Ministry and Science program of the Spanish Government CTQ2005/09389/C02/01/PPQ. Gratefulness for the grant of the Department of Education, Universities and Investigation of the Basque Government. (BF105.449).

references

- >> [1] Platten J.K., "The Soret effect: a review of recent experimental results", *Transactions of the ASME. Journal of Applied Mechanics* **73**, P.5 (2006)
- >> [2] Wiegand S., "Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions", *Journal of physics: Condensed matter* **16**, P. R357 (2004)
- >> [3] Ecenarro O., Madariaga JA., Navarro JL., Santamaría CM., Bou-Ali MM., Carrión JA., Savirón JM., "Séparation par Diffusion Thermogravitationnelle en Milieu Libre", *Entropie* **184/185**, P. 68 (1994)
- >> [4] Bou-Ali MM., Ecenarro O., Madariaga JA., Santamaría CM., Valencia JJ., "Thermogravitational measurement of the Soret coefficient of liquid mixtures" *Journal of physics: Condensed matter* **10**, P. 3321 (1998)
- >> [5] Ecenarro O., Madariaga JA., Santamaría CM., Bou-Ali MM., Valencia JJ., "Diffusion Thermogravitationnelle dans des Mélanges Liquides à Effet Soret Négatif", *Entropie* **198/199**, P. 71 (1996)
- >> [6] Platten JK., Bou-Ali MM., Dutrieux JF., "Enhanced Molecular Separation in Inclined Thermogravitational Columns" *Journal of Physical Chemistry B.* **107**, P. 11763 (2003)
- >> [7] Platten JK., Bou-Ali MM., Costesèque P., Dutrieux JF., Köhler W., Leppla C., Wiegand S. and Wittko G., "Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures", *Philosophical Magazine* **83**, P. 1965 (2003)
- >> [8] Dutrieux JF., Platten JK., Chavepeyer G. and Bou-Ali MM., "On the Measurement of Positive Soret Coefficients", *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, P. 6104 (2002)
- >> [9] Bou-Ali MM., Ecenarro O., Madariaga JA., Santamaría CM., Valencia JJ., "Soret Coefficient of Some Binary Liquid Mixtures", *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, **24**, P. 228 (1999)
- >> [10] Bou-Ali MM., Ecenarro O., Madariaga JA., Santamaría CM., Valencia JJ., "Measurements of Negative Soret Coefficients in a Vertical Fluid Layer with an Adverse Density Gradient", *Physical Review E.* **62**, P. 1420 (2000)
- >> [11] Andrea Perronace; Cindy Leppla; Frédéric Leroy; Bernard Rousseau; Simone Wiegand, "Soret and mass diffusion measurements and molecular dynamics simulations of n-pentane– n-decane mixtures", *Journal of Chemical Physics*, **116**, P. 3718 (2002)
- >> [12] Nieto-Draghi C., Avalos J.B., Rousseau B. "Computing the Soret coefficient in aqueous mixtures using boundary driven nonequilibrium molecular dynamics" *Journal of Chemical Physics*, **122**, P.1 (2005)
- >> [13] J.F Dutrieux. Ph.D Thesis, University of Mons: *Contributions à la métrologie du coefficient Soret.* (2002)
- >> [14] J.K.Platten; M.M.Bou-Ali; J.F.Dutrieux "Precise determination of the Soret, thermodiffusion and isothermal diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (contribution of the University of Mons to the benchmark test)", *Philosophical Magazine*, **83**, P.2001 (2003)
- >> [15] P.Urteaga, M.M.Bou-Ali, J.Madariaga, C.Santamaría, P. Blanco, J.K. Platten "Thermogravitational column for High Pressure", *Proceedings of the International Meeting of Thermodiffusion, IMT7*, This volume, Poster n°57 (2006)

- >> [16] Valencia J.J. Ph.D Thesis, University Publique of Navarra: Limites de Validez de la teoría FJO: *Determinación de coeficientes de difusión de mezclas líquidas binarias en columnas termogravitacionales*. (2004)
- >> [17] Bou-Ali M.M., Ecenarro O., Madariaga J.A., Santamaría C.M., Valencia J.J., "Influence of the Grashof number on the stability of the thermogravitational effect in liquid mixtures with negative thermal diffusion factors", *Entropie*, **218** P.5 (1999)
- >> [18] K.J.Zhang, M.E.Briggs, R.W.Gammon, J.V.Sengers, "Optical measurement of the Soret coefficient and the diffusion coefficient of liquid mixtures" *Journal of Chemical Physics*, **104**, P.6881 (1996)
- >> [19] W.Köhler; B.Muller, "Soret and mass diffusion coefficients of toluene/ n-hexane mixtures", *Journal of Chemical Physics*, **103**, P. 4367 (1995)
- >> [20] Bou-Ali M.M. Ph.D. Thesis, University of Bilbao: *Determinación termogravitacional del coeficiente Soret en mezclas líquidas binarias. Influencia del número de Grashof sobre la estabilidad convectiva en columnas de difusión térmica*. (1999)
- >> [21] <http://www.ciencia21.freesevers.com/Alcanos.htm>
- >> [22] Bou-Ali M.M., J.K.Platten, "Metrology of the thermodiffusion coefficients in a ternary system", *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, **30**, P.385 (2005)
- >> [23] Leahy-Dios A., Bou-Ali M.M., J.K. Platten, A. Firoozabadi, "Measurements of molecular and thermal diffusion coefficients in ternary mixtures", *The Journal of Chemical Physics*, **122**, P.234502 (2005)

12.2.5 Columna termogravitacional para altas presiones

Thermogravitational column for high pressure

P. Urteaga¹, M.M. Bou-Ali¹, J.A. Madariaga²,
C. Santamaría², P. Blanco¹ and J.K. Platten³

¹ *Manufacturing Department. High Polytechnic School
of Mondragón Unibertsitatea. Spain.*

² *Department of Física Aplicada II Universidad del País
Vasco. Bilbao. Spain.*

³ *University of Mons-Hainaut, Belgium*

* *Contact e-mail address: purteaga@eps.mondragon.edu*

>> ABSTRACT

A thermogravitational column has been designed and built together with a new operation methodology that makes it possible to carry out experimental measurements of a separation produced in a fluid mixture under high pressures in continuous form and without any changes of pressure. The new thermogravitational device is able to work at pressures up to 5×10^7 Pa. In addition it is able to be used for all types of fluids, be they in liquid phase or liquefied gases. It is also easy to mount and disassemble the column, which allows operators to vary the gap width by just changing the inner cylinder of the column.

The column's validation process has been made at atmospheric pressure of the following mixtures: water-ethanol (60.9% mass fraction of water, at an average temperature of 22.5°C); toluene-hexane (51.67% mass fraction of toluene, at of 25°C); 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene(THN)-Isobutylbenzene(IBM), THN-n-Dodecane(nC 12) and IBM-nC 12 (50% mass fraction of each component, at 25°C). These mixtures were chosen because their transport properties are well known [1], [2], [3]. The separation and thermodiffusion coefficient (D_T) obtained with the new column show a repeatability of 98% and compared with the data from the literature the difference is smaller than 1.5%. We have also made some separation measurements at low pressures, 3×10^5 and 7×10^5 Pa, for the same mixtures mention before. Experimental results for stationary separation at low pressures do not show any variation compared with those obtained at atmospheric pressure.

KEYWORDS

Thermodiffusion, Soret coefficient, thermal diffusion coefficient, thermogravitational column, transport properties, high-pressure.

IV Thermodiffusion: Experimental Aspects

1. INTRODUCTION

The thermogravitational effect is the result of a thermal diffusion (due to a thermal gradient) and convection effect in the gravitational field. The processes of transport in liquids due to thermodiffusion have acquired a considerable interest in very different problems like: hydrodynamics instability analysis [4], the transport of matter in living creatures [5] [6], or in some practical problems, like polymer division [8] [7] and modeling oil fields for optimal exploitation [9]. Nowadays, the use of thermal diffusion also is of great interest in environmental problems, like, for example, aerosol deposition or thermophoresis [10] [11]. From the industrial point of view, the importance of thermodiffusion in oil field exploitation lies in the knowledge of composition variations of fluids that imbue the reservoir [12] [13]. Since their geological formation in a field, the components are redistributed by diverse processes. At depths near 4000 meters, the liquids are often close to critic conditions, and consequently they are very sensitive to applied forces like gravity, temperature and pressure gradients [14]. The experimental results of transport properties like thermodiffusion coefficient, ordinary diffusion coefficient and Soret coefficient of fluid mixtures (liquid and liquefied) under pressure would help when numerical models are applied in order to predict and optimize the exploitation of oil fields [15] [16]. Some experimental work has been done for fluids in the critical region which show a considerable dependence between thermal diffusion coefficient and pressure [17]. All this has encouraged us to be involved in this project to build a new thermogravitational column able to operate under high pressure.

Thermodiffusion was first observed by Ludwig [18], being later analyzed by Soret [19]. The most important parameter for the phenomenon description is the Soret coefficient S_T , defined by: $S_T = D_T/D$, where D_T is the thermodiffusion and D is the ordinary or molecular diffusion coefficient. To determine the Soret coefficient there are different experimental procedures, operating sometimes in the non-convective regime (elementary Soret cell [20] [21]) or on the contrary in a purely convective regime (the continuous flow cell [22]). The separation measurements obtained in these thermal diffusion cells can be seriously affected by the presence of convective disturbances originated by hydrodynamic instabilities or by lateral temperature gradients [23]. In the thermogravitational column, the elementary separation effect produced by thermodiffusion is combined with the vertical convective currents, giving rise to an amplified separation between the ends of the column [24], which can be either positive or negative, [25] and [26].

The thermogravitational method has several advantages. For example, the stationary separation is independent of the thermal gradient and therefore a precise temperature control is not necessary [27]. In addition, the sensitivity of the method can be increased reducing the working space width [28] or by inclined parallelepipedic columns [29]. Also for negative separations, it is possible to sustain an adverse density gradient, when working above the critical Grashof number value [30]. In addition, the obtained experimental measurements repeatability shows the validity of thermogravitational method to determine the thermodifusive properties, working with columns with either flat or cylindrical configuration and with different aspect ratios. Even new analysis systems, such as laser velocimetry, can be used [31].

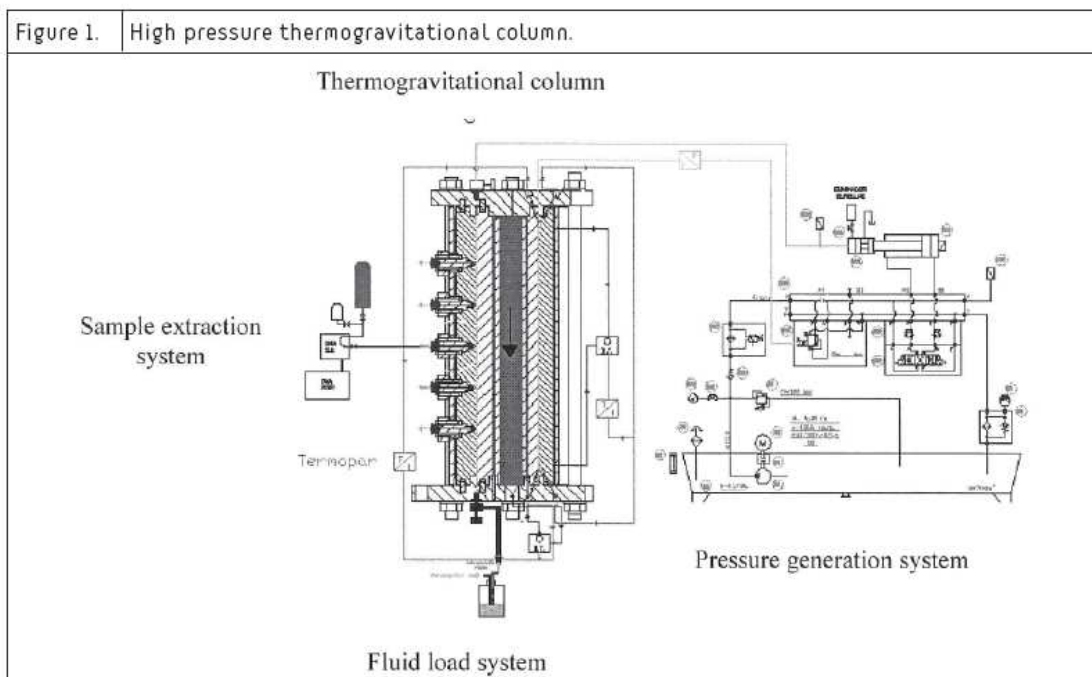
2. THE NEW EXPERIMENTAL DEVICE

2.1. General description

The built installation presents a new structure and methodology which makes possible to carry out experimental measurements of separation in fluid mixtures under high pressures.

The described installation (for pressures from 10^5 to 5×10^7 Pa) allows to use all type of fluids - liquid phase and liquefied gases. Moreover, the installation also allows for the easy assembling and disassembling of all its components. Thanks to this, it is possible to vary the width of the gap by changing the inner cylinder of the column. Another advantage of this device is the sample extraction along the height of the column in order to determine the separation profile. The extraction method allows handling of the samples at the same pressure at which they are in the gap during the separation process. The samples analysis is done using a DMA 5000 densitometer and its high pressure cell DMA 512, which is able to operate under pressures up to 7×10^7 Pa and to measure the density with a precision of 5×10^{-6} g/cm³.

The high pressure thermogravitational installation is constituted of 4 different modules as can be seen in figure 1: thermogravitational column, fluid load system, system of pressure generation and the sample extraction system. The different modules that form the installation are described on the following paragraphs.



IV Thermodiffusion: Experimental Aspects

Our installation is a cylindrical thermogravitational column with a variable gap width. The gap width variation is possible by changing the inner tube. There are two water thermostatic baths to generate the necessary temperature gradient. The main factors to take into account for designing and manufacturing the column are: the dimensional, geometric and superficial tolerances, compatibility of materials, structural calculation of the components that work under pressure, the materials' and the whole column's thermal behavior, being hermetically closed up to pressures of 5×10^7 Pa, and being detachable and easy to handle throughout the whole experimental process. The column is of 500 mm height and is constructed of stainless steel, it has five equidistant sample extraction taps and its gap width is 1 ± 0.005 mm.

It is important to consider the relaxation time of separation when designing the thermogravitational column and in order to control it, we have to know the real thermal gradient between the two walls of the gap. This installation has four thermocouples which allow measuring the horizontal temperature gradient with a $0,01^\circ$ C accuracy.

The loading module allows the introduction of the fluid mixture inside the thermogravitational column. The procedure of loading the fluid must be safe and the charging speed should be controlled. There are two different types of fluid from the loading point of view; those fluids which at atmospheric pressure and room temperature are in liquid phase and those that in these conditions are in gas phase. The loading of liquids is made by means of a compressed air system which pushes the fluid into the gap, at a controlled pressure.

The fluid is compressed up to 5×10^7 by the pressure generation system. This system is composed of a pressure intensifier which has a pressure relation of 1 to 5 and a fluid storage capacity of 120cc under pressure. The intensifier is driven by a hydraulic system with proportional valves that makes it possible to control the pressure in the gap, as well as the sample extraction speed.

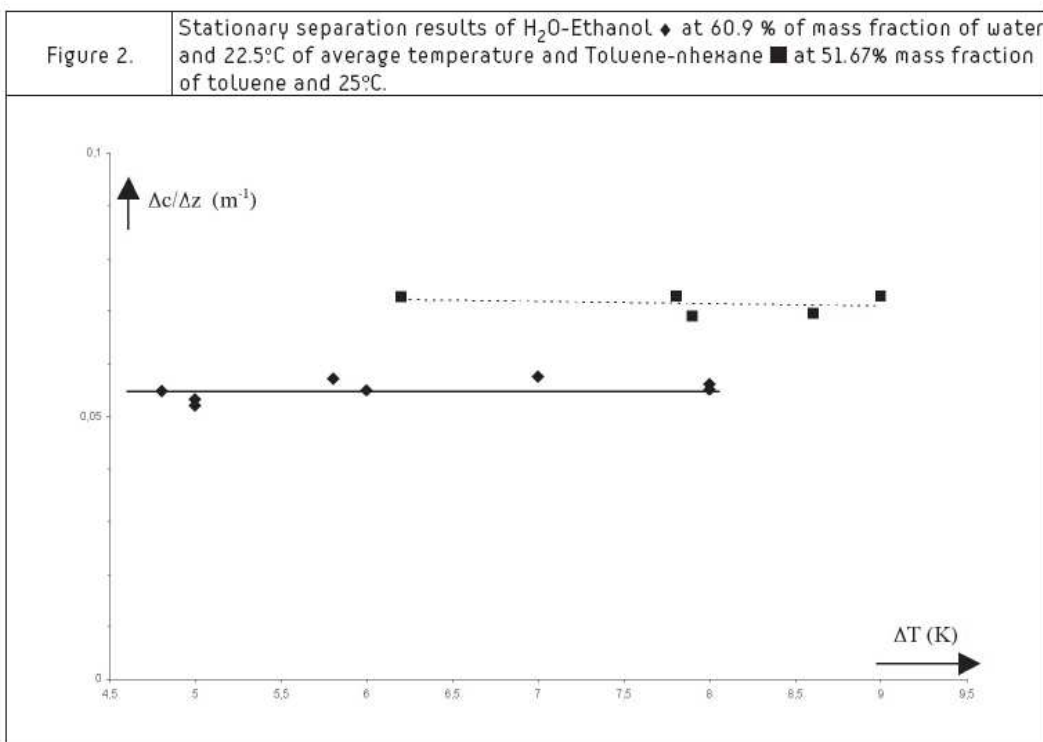
The sample extraction has to be made without any change on the fluid pressure throughout the whole process. This is possible thanks to the fact that the whole system is preloaded up to the process pressure, and afterwards all the installation is maintained at constant process temperature and pressure

3. NEW DEVICE'S VALIDATION PROCESS

The experimental validation of the new column has been made using liquid mixtures whose transport properties are well known from the literature, for example: Water-Ethanol at an average temperature of 22.5°C and 60.9% mass fraction of H_2O at atmospheric pressure [1], and Toluene-nHexane (25°C and 51.67% mass fraction of Toluene [2]). Experimental measurements of separation at different temperature differences between cold and hot walls have been made (5, 6, 7 and 8°C for water-Ethanol and 6, 8 and 9°C for toluene-nhexane). Once verified the validity of the column using these mixtures, measurements of separation for THN-IBB and THN-C12 [3] (50% mass fraction of each component, at 25°C) were carried out. For these mixtures,

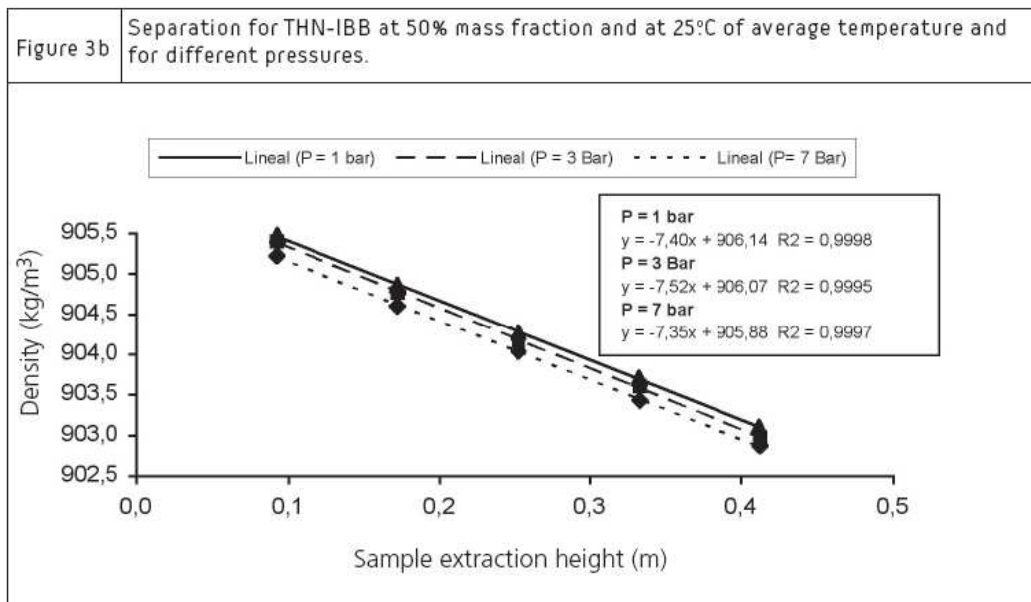
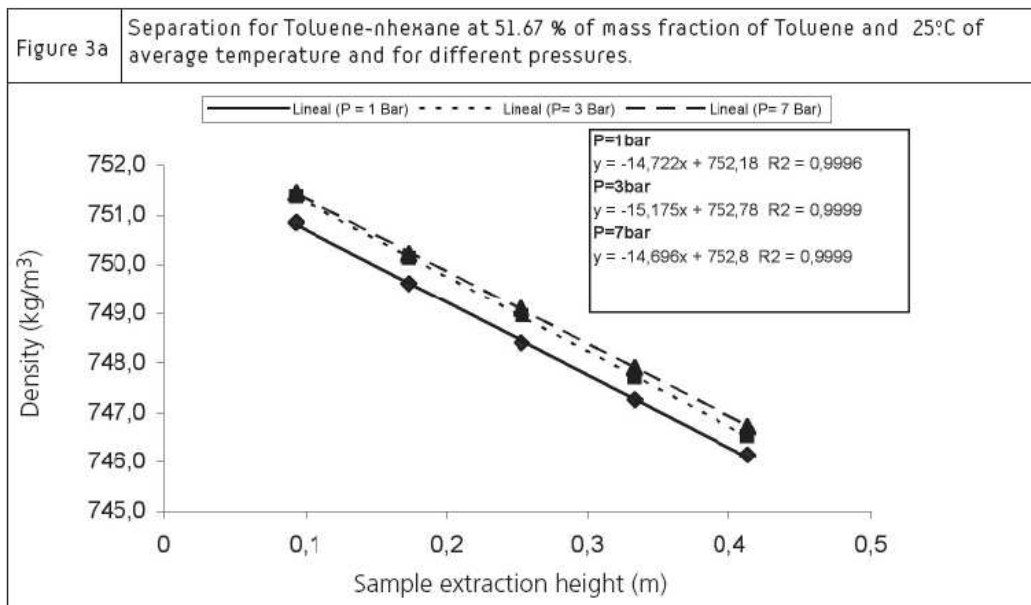
only one temperature difference $\Delta T= 6^{\circ}\text{C}$ has been imposed but for three different pressures (1×10^5 Pa, 3×10^5 Pa and 7×10^5 Pa).

Figure 2 shows the data of stationary separation for different temperature difference, for water-ethanol, toluene-nhexane. The results obtained show that the stationary separation is independent of the thermal gradient, which is in good agreement with the theory.



In figure (3a) the results for Toluene-nHexane at 51.67% mass fraction of toluene and an average temperature of 25°C are shown, in figure (3b) THN-IBB, and in (3c) the THN-nC₁₂ at 50 % of mass fraction and an average temperature of 25°C. In all cases the stationary separation for three different pressures has been measured (1×10^5 Pa, 3×10^5 and 7×10^5). The results show that for low pressures the stationary separation does not change comparing to data at atmospheric pressure. This could be predicted since for so low pressures the physical properties of the liquids do not undergo substantial changes. Nevertheless, fluids under higher pressures would show substantial changes in their separation process due to the changes in physical properties produced by pressure. On the other hand the stationary separation has a very good linear behaviour throughout the column, which indicates that the column is operating in good agreement with the theory.

IV Thermodiffusion: Experimental Aspects



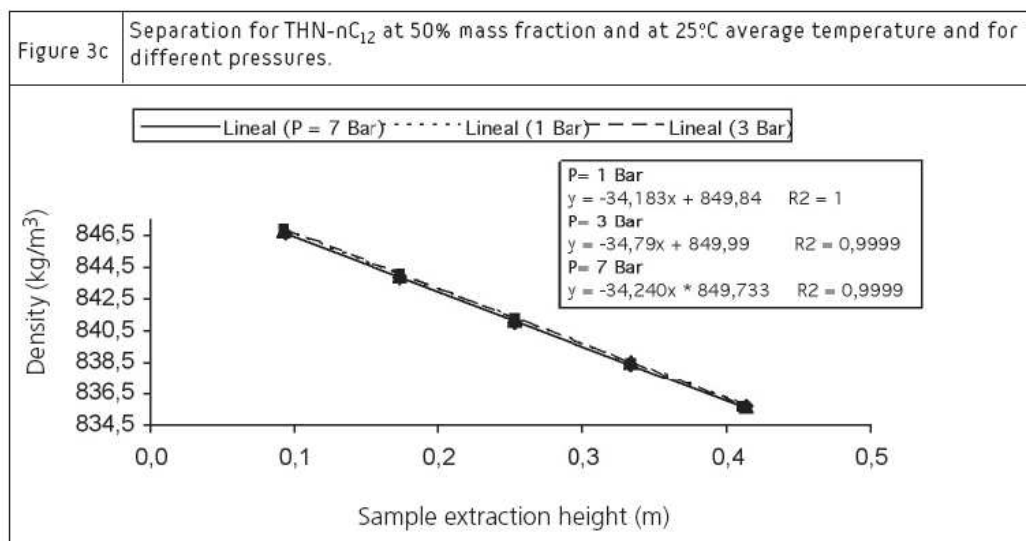


Table 1 shows the different experimental values of D_T obtained at atmospheric pressure with the new thermogravitational installation and compares with those of the literature.

Mixture	ΔT (°C)	P (bar)	D_T (m ² /sK)		Difference [1], [2]%
			Previous work	This work	
Water-Ethanol 60.9% mass fraction of water $T_m=22,5^\circ\text{C}$	5	1		$1,35 \times 10^{-12}$	1,5
	6		$1,37 \times 10^{-12}$ [1]	$1,36 \times 10^{-12}$	0,7
	7		$1,32 \times 10^{-12}$ [28]	$1,39 \times 10^{-12}$	1,4
	8			$1,36 \times 10^{-12}$	0,7
Toluene-nHexane 51.67% mass fraction of Toluene $T_m=25^\circ\text{C}$	6	1		$1,39 \times 10^{-11}$	1,4
	8		$1,37 \times 10^{-11}$ [2]	$1,38 \times 10^{-11}$	0,8
	9		$1,31 \times 10^{-11}$ [27]	$1,38 \times 10^{-11}$	0,8

For tests carried out at low pressure the value of stationary separation has been measured and compared with the value of stationary separation at atmospheric pressure for these mixtures, see table 2. D_T has not been determined, because it implies the knowledge of the physical properties of the mixture at these pressures [32] and, also, we need to know how the pressure affects to the diffusion coefficient [33].

IV Thermodiffusion: Experimental Aspects

Table 2 Stationary separation data at pressures of 1, 3 and 7 bar for Toluene-nHexane, IBB-THN and THN-nC12			
Mixture	P (Abs) (bar)	ΔT (°C)	Δc
Toluene-nHexane at 51.67% mass fraction of Toluene $T_m=25^\circ\text{C}$	1	6	0.035
	3		0.037
	7		0.036
IBB-THN at 50% mass fraction $T_m= 25^\circ\text{C}$	1	6	0.031
	3		0.032
	7		0.031
THN-nC ₁₂ At 50% mass fraction. $T_m = 25^\circ\text{C}$	1	6	0.086
	3		0.088
	7		0.086

4. CONCLUSION

The new thermogravitational installation has been constructed and validated comparing the obtained experimental data with the data in the bibliography. It demonstrates that the constructive characteristics of the column are good, since the mass fraction profile has very good linear behavior with elevation in the column. Also it is observed that the repeatability of separation data in the column is higher than 98% and this demonstrates the validity of the new installation. The separation is independent of the temperature gradient, which is in good agreement with the theory [34]. The difference between the separation obtained in the new installation and given in the literature is less than 1.5%, i.e. within experimental error. On the other hand concerning the operating procedure, it is possible to confirm that the sample loading and unloading processes as well as the cleaning process are very easy. The stationary separation measurements for Toluene-nHexane, THN-IBB, THN-nC₁₂, at low pressures have shown that it does not differ from the one obtained at atmospheric pressure. For higher pressures and fluids near critic region the physical properties would change considerably [32], so the stationary separation and thermodiffusion coefficient would also be different [35].

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been financed by the following projects: GOVSORET (PI2003-15) programa de Investigación básica y aplicada 2004-2006 del Departamento de Educación, Universidades e Investigación del Gobierno Vasco; SORETAQUI Project, EUSKADI-AQUITANIA 2004 cooperation programme del Departamento de PRESIDENCIA, TERMOFLU programme of Red Guipuzcoana de Ciencia, Tecnología e Innovación 2005 de la Diputación Foral de Guipúzcoa and TESBLUR Plan Nacional de I+D+I (2004-2007) programme of Ministerio de Educación y Ciencia del Gobierno Español CTQ2005/09389/C02/01/PPQ.

references

- >> [1] J Dutrieux JF., Platten JK., Chavepeyer G. and Bou-Ali MM., "On the Measurement of Positive Soret Coefficients", *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, P. 6104 (2002)
- >> [2] K.J.Zhang, M.E.Briggs, R.W.Gammon, J.V.Sengers, "Optical measurement of the Soret coefficient and the diffusion coefficient of liquid mixtures" *Journal of Chemical Physics*, **104**, P.6881 (1996)
- >> [3] J.K.Platten; M.M.Bou-Ali; J.F.Dutrieux "Precise determination of the Soret, thermodiffusion and isothermal diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (contribution of the University of Mons to the benchmark test)", *Philosophical Magazine*, **83**, P.2001 (2003)
- >> [4] Platten JK. and Legros JC., *Convection in Liquids Springer-Verlag*, (1984)
- >> [5] Bonner FJ and Sundelöf LO., *Z. Naturforsch.* **39**, P. 656 (1984)
- >> [6] Braun Dieter and Albert Libchaber. *PhysicalBiology*, **1**, P.1 (2004)
- >> [7] Ecenarro O., Madariaga JA., Navarro J., Santamaría CM., Carrión JA., Savirón JM., *Macromolecules* **27**, (1994a)
- >> [8] Kita R., Wiegand S. and Luettmer-Strathmann J., *J. Chem. Phy.* **121**, P.3874 (2004)
- >> [9] Firoozabadi A. *Thermodynamics of hydrocarbon Reservoirs* McGraw-Hill Professional (1999)
- >> [10] Williams MM. J. Phys. D: *Appl. Phys.* **19**, P. 1631 (1986)
- >> [11] Rusconi R., Isa L. and Piazza R. " Thermal-lensing measurement of particle thermophoresis in aqueous dispersions" *JOSA B* **21**, P.605 (2004)
- >> [12] Montel F., *Entropie* n°**184/185**, P. 86 (1994)
- >> [13] Galliéro G., Duguay B., Caltagirone J-P., *DSC mid-term report*, ESA internal report, 2001
- >> [14] Ghorayeb K. and Firoozabadi A., *AIChE Journal* **46**, P. 883 (2000)
- >> [15] Montel F., *Entropie* n°**214**, P. 7 (1998)
- >> [16] Wilbois B., Galliero G., Caltagirone J-P. and Montel F., *Philosophical Magazine*, **83**, P. 17 (2003)
- >> [17] W. M. Rutherford and J. G. Roof, " Thermal diffusion in Methane-n- Buthane mixtures in the critical region" *Journal of physical Chemistry*, Vol. 63, P 1506-1511, 1959.
- >> [18] Ludwig C. *S. B. Akad. Wiss. Wien.* **20**, P. 539 (1856)
- >> [19] Soret C. *Arch. Sci. Phys. Nat. Genev.* **3**, P 248 (1879)
- >> [20] Tyrrell HJV. Butterworths, London. (1969)
- >> [21] Bukhtilova M. Dorogush V. Zamskii B, Ivakhnik V. Rabinovich G. *Inzh.-Fiz. Zh.* **38**, P. 1066 (1980)
- >> [22] Turner JCR. Butler BD. And Story MJ. *Trans. Faraday Soc.* **63**, P 1906 (1967)
- >> [23] Velarde MG. Et Schechter RS. *Chemical Physics Letters* Vol. **12**, P.312 (1971)
- >> [24] Ecenarro O., Madariaga JA., Navarro JL.,Santamaría CM.,Bou-Ali MM., Carrión JA., Savirón JM. *Entropie* **184/185**, P. 68 (1994b)

- >> [25] Bou-Ali MM., Ecenarro O., Madariaga JA., Santamaría CM., Valencia JJ., *J. Non-Equilib. Thermodyn.* Vol. **24**, P. 228 (1999a)
- >> [26] Bou-Ali MM., Ecenarro O., Madariaga JA., Santamaría CM., Valencia JJ., *Physical Review E*. Vol. **62**, P. 1420 (2000)
- >> [27] Bou-Ali MM., Ecenarro O., Madariaga JA., Santamaría CM., Valencia JJ., *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, P. 3321 (1998)
- >> [28] Ecenarro O., Madariaga JA., Santamaría CM., Bou-Ali MM., Valencia JJ., *Entropie* **198/199**, P. 71 (1996)
- >> [29] Platten JK., Bou-Ali MM., Dutrieux JF., *J. Phys. Chem. B*. **107**, P. 11763 (2003b)
- >> [30] Bou-Ali MM., Ecenarro O., Madariaga JA., Santamaría CM., Valencia JJ., *Physical Review E*. **59**, P. 1250 (1999b)
- >> [31] Dutrieux JF., Platten JK., Chavepeyer G. and Bou-Ali MM., *J. Phys. Chem. B*, **106**, P. 6104 (2002)
- >> [32] M.J. Ássael, H.M.T. Avelino, N.K. Dalaouti, J.M.N.A. Faraleira, and K.R. Harris, *Journal of Thermophysics*, Vol. **22**, No. 3, P. 789-799 (2001)
- >> [33] Dag K. Dysthe, Bjorn Hafskjod, Jörg Breer, Daniel Cejka, *J. Phys. Chem.* **99**, P. 11230-11238, 1995
- >> [34] Bou-Ali MM., Ecenarro O., Madariaga JA., Santamaría CM., Valencia JJ., *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, P. 3321 (1998)
- >> [35] D. Faruque, M.Z. Saghir, M.Chacha and K. Ghorayeb, "Compositional Variation Considering Diffusion and Convection for Binary Mixture in Porous Media" *Journal of Porous Media*, Vol 7, No 2, pp1-19, 2004.

12.2.6 Determinación del coeficiente de difusión térmica en mezclas de n-alcenos: correlaciones empíricas.

Determination of the thermal diffusion coefficient in n-alkane mixtures: empirical correlations

P. Blanco¹, M. M. Bou-Ali¹, J. K. Platten¹, P. Urteaga¹, J. A. Madariaga² and C. Santamaría²

¹MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Manufacturing Department, Loramendi 4, Apdo. 23, 20500 Mondragon, Spain.

²UPV University of Basque Country, Department of Applied Physics II, Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain.

E-mail: pblanco@eps.mondragon.edu

Abstract

In this experimental work we present a primary relationship between the thermal diffusion coefficient D_T and the molecular weight of the mixture's components for equimolar mixtures of n-alkanes. On the other hand, an empirical quantitative correlation has been obtained between D_T , the molecular weights of the components, the viscosity and the thermal expansion coefficient of the mixtures.

1 Introduction

Numerous researchers have studied the particular transport property of thermal diffusion, starting with C. Ludwig and C. Soret, respectively its discoverer and the first researcher of this phenomenon in the XIX century. Some researchers pointed out that [1] the study of thermodiffusion might help in a better understanding of intermolecular forces, although nowadays we still do not know which parameters are the most important in the thermodiffusion phenomenon or to what extent [2]. These parameters could be chemical interactions and physical properties like mass, moment of inertia and size of the molecules or particles [3]. In relation to this, recently a lot of work has been done, for instance, the work [4] in which a study of the influence of the molecular architecture on the Soret effect in binary mixtures of benzene in n-alkanes and in branched alkanes or the work [5] which studied the dependency of the Soret coefficient with the mass and moment of inertia difference and a chemical contribution in mixtures of benzene and cyclohexane. Also in n-alkane binary mixtures some attempts have been made to show the dependency of the thermal diffusion coefficient with the chain length of the mixture's components [6,7].

In the last few years, the oil industry has been one of the industrial fields that have shown most interest in the thermal diffusion phenomenon, because of its implication in the distribution of the species in hydrocarbon reservoirs [8]. One example of this are the experiments realized in microgravity and on earth to determine the Soret coefficients in crude oils [8, 9], highlighting an increasing demand on experimental results of this transport property for hydrocarbon mixtures [8, 10] in order to be able to use the numerical codes [11] in non equilibrium thermodynamics [12] or in the field of molecular dynamics [13].

Therefore, this work has been carried out to study the influence of the molecular weight (or length of the chain) in the thermodiffusion coefficient for liquid binary mixtures. The chosen mixtures are normal alkanes which are of interest to the oil industry because they are derived from petroleum. The thermodiffusion coefficient has been determined for different equimolar mixtures of n-alkanes at a temperature of 25°C. These mixtures correspond to the following three series:

- nC12-nCi ; i = 5, 6, 7, 8, 9, 17, 18
- nC10-nCi ; i = 5, 6, 7, 15, 16, 17, 18
- nC6-nCi ; i = 10, 12, 14, 16, 18

To determine the thermodiffusion coefficient the thermogravitational technique has been used, whose thermo-hydro dynamical behaviour is very well documented [14-16] both experimentally and analytically. The obtained results together with the previously published ones [6] for the series nC18-nCi have made it possible to establish a relation showing that the main parameter that determines D_T in each series is in relation to the molecular weights of the mixture's components.

2 Experimental

2.1 Materials and Equipment

The liquids used in this work are normal alkanes and were purchased from Merck with a purity of over 99%. An Anton Paar DMA 5000 vibrating quartz U-tube densimeter having a repeatability of $1 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ has been used to determine the density of the studied mixtures. The mixtures have been prepared using a 310 g capacity scale with an accuracy of 0.0001 g. Dynamic viscosity has been determined by a falling ball viscosimeter HAAKE with a $\pm 1\%$ precision. In this work a cylindrical thermogravitational column developed to work at high pressures has been used, although in the present work all the experimental tests have been carried out at atmospheric pressure. This thermogravitational column has been validated by several experimental tests realized for binary mixtures widely used in the literature. We invite the reader to see [17] for a general description of this thermogravitational column.

2.2 Mathematical formulation

Next we summarize the equation typically used to determine the thermal diffusion coefficient using the thermogravitational technique and which can be found elsewhere [18]:

$$\Delta c = -\frac{504L_z}{gL_x^4} \frac{D_T \nu}{\alpha} c_0 (1 - c_0) \quad (1)$$

where

$$\Delta c = \frac{L_z}{\beta \rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (2)$$

being Δc the mass fraction difference between the top and the bottom of the thermogravitational column, $\beta = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial c}$ the mass expansion coefficient, $\alpha = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$ the thermal expansion coefficient, $\frac{\partial \rho}{\partial z}$ the vertical density gradient along the column at the stationary state, ν the kinematic viscosity, L_z the height of the column, L_x the gap, c_0 the initial mass fraction of the reference component and g the gravity acceleration. According to our signs convention $D_T > 0$ when the reference component migrates towards cold regions. In fact, experimentally we use the next expression which is the result of the combination of Eqs. (1) and (2):

$$D_T = -\frac{gL_x^4}{504} \frac{\alpha}{c_0(1-c_0)\beta\mu} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (3)$$

being μ the dynamic viscosity.

Acknowledgment

This paper presents results partly obtained in the framework of the following projects, GOVSORET (PI2008-14) and the grant (BFI05.449) of the Basque Government, and TESBLUR (CTQ2005/09389/C02/01/PPQ) of the Spanish Government.

References

- [1] W. Furry, R. Jones, and Onsager, L., *Phys. Rev. E* **55**, 1083 (1939).
- [2] G. Wittko and W. Köhler, *J. Chem. Phys.* **123**, 014506-1 (2005).
- [3] S. Wiegand, *J. Phys.: Condensed Matter* **16**, R357 (2004).
- [4] P. Polyakov, J. Luettmer-Strathmann, and S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B* **110**, 26215 (2006).
- [5] C. Debuschewitz and W. Köhler, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055901-1 (2001).
- [6] Blanco P., Bou-Ali M., Platten J., Madariaga J., Urteaga P. and Santamaría C., *J. Non-Equilib. Therm.*, **32**, 309 (2007).
- [7] A. Leahy-Dios, A. Firoozabadi, *J. Phys. Chem. B* **111**, 191 (2007).
- [8] P. Georis, F. Montel, S. Van Vaerenbergh, Y. Decroly, and J. Legros, in *Proceedings of the European Petroleum Conference*, **1**, 57. (1998).
- [9] P. Costesèque, D. Fargue, and Ph. Jamet, *Lectures Notes in Physics* **584**, 389 (2002).
- [10] S. Van Vaerenbergh, A. Shapiro, G. Galliero, F. Montel, J. Legros, J. Caltagirone, J. Daridon, and Z. Saghir, European Space Agency, (Special Publication) ESA SP **1290**, 202 (2005).
- [11] B. Lacabanne, S. Blancher, R. Creff, and F. Montel, in *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*, edited by W. Köhler and S. Wiegand, (Springer Berlin/Heidelberg, 2002), p. 448.
- [12] M. Khawaja, C.G. Jiang, S. Van Vaerenbergh, and M. Saghir, *J. Non-Equilib. Therm.* **30**, 359 (2005).
- [13] C. Nieto-Draghi, J. Avalos, and B. Rousseau, *J. Chem. Phys.* **122**, 114503-1 (2005).
- [14] J. Dutrieux, J. Platten, G. Chavepeyer, and M. Bou-Ali, *J. Phys. Chem. B* **106**, 6104 (2002).
- [15] M. Bou-Ali, O. Ecnarro, J. Madariaga, C. Santamaría, and J. Valencia, *J. Phys.: Condensed Matter* **10**, 3321 (1998).
- [16] J. Valencia, M. Bou-Ali, O. Ecnarro, J. Madariaga, and C. Santamaría, in *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*, edited by W. Köhler and S. Wiegand, (Springer Berlin/Heidelberg, 2002), p.233.
- [17] P. Urteaga, M. Bou-Ali, J. Madariaga, C. Santamaría, P. Blanco, and J. Platten, in *Thermodiffusion: Basics and Applications*, edited by M.M. Bou-Ali and J.K. Platten, (Mondragon Unibertsitateko Zerbitzu Editoriala, Spain, 2006), p.449.
- [18] J. Dutrieux, J. Platten, G. Chavepeyer, and M. Bou-Ali, *J. Phys. Chem. B* **106**, 6104 (2002).

12.2.7 Técnica termogravitacional a altas presiones para mezclas líquidas.

Thermogravitational technique at high pressure for liquid mixtures

P. Urteaga, M.M. Bou-Ali, P. Blanco

Manufacturing Department, MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa
Loramendi 4, Apartado 23, 20500 Mondragon, Spain.

E-mail: purteaga@eps.mondragon.edu

Abstract

A thermogravitational column that makes possible to carry out experimental measurements of a stationary separation produced in a mixture under high pressures has been built. The new device is able to work at pressures up to 50 MPa.

The column was validated at atmospheric pressure working with liquid mixtures which thermodiffusion and molecular diffusion coefficients are well known in literature, like, water-ethanol (60.9% mass fraction of water, at an average temperature of 22.5°C); toluene-nhexane (51.67% mass fraction of toluene, at 25°C); 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene(THN)-Isobutylbenzene(IBM), THN-n-Dodecane(*n*C12) and IBM-*n*C12 (50% mass fraction of each component, at 25°C). The stationary separation and thermodiffusion coefficient (D_T) obtained with the new column show a repeatability of 98% and the difference between the obtained data and data from the literature is within the experimental error.

In this paper some experimental data for stationary separation at pressures up to 14 MPa., mean temperature of 25 °C and 50% mass fraction, for the following mixtures: THN-*n*C12 and IBM-*n*C12 will be presented.

1 Introduction

Throughout last years, the importance of thermodiffusion coefficient and transport properties knowledge in very different sectors has been stated, and the oil industry is the one which greatest interest has shown, in order to optimize the exploration and the exploitation of the oilfields [1], even some experiments for determining the transport properties have been carried out in microgravity [2] in collaboration with the European Space Agency (ESA) and the Oil Industry. Up to now, these expensive experiments have not offered conclusive results. There are some theoretical [3], numerical [4] and experimental [5] studies that confirm a dependency of transport properties with pressure, temperature and concentration. In addition the lack of experimental data for these coefficients in working conditions blocks further theoretical, numerical and industrial development [6,7].

Recently, in *Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients* [8], the efficiency of the themogravitational technique and the corresponding experimental method have been demonstrated for determining the transport properties of liquid mixtures. Up to now, the thermogravitational technique has been used, only at atmospheric pressure. Nevertheless, the conditions in which the hydrocarbons are found in oilfields, depending on the systems, imply high pressures. For all this, it was decided, to design and to build a new themogravitational installation that allows determining the thermodiffusion coefficient at various pressures, up to 50 MPa, for both liquid and liquefied mixtures.

2 The new thermogravitational installation

The new themogravitational installation (TGC-HP) has a cylindrical configuration and as it can be seen in figure 1 it is constituted by the following modules:

- 1) Thermogravitational column
- 2) Load system.
- 3) Pressure generation system.
- 4) Sample extraction and analyzing system.

The key factors to have in mind when designing and manufacturing a thermogravitational column are: the dimensional, geometric and surface finish tolerances, compatibility of materials, structural calculation of the components that work under pressure, the materials and the whole column's thermal behaviour, being hermetically closed up to pressures of 50 MPa. The main features of the TGC-HP are: height 500 mm, it is made of stainless steel, it has five equidistant sample extraction taps and its gap width is 1 ± 0.005 mm. This installation has two external water thermostatic baths to create the temperature gradient between the gap's two walls.

To collect reliable information about the gap's outer and inner walls temperatures, the previously described installation has four "J" type thermocouples, of 1 mm diameter. Two of them are in the top and the other two in the bottom of the column. In addition, it has a pressure transducer in the top part of column in order to know the pressure inside the gap.

To guarantee a totally hermetic closing of the gap, single acting, spring-energized, PTFE seals are used. The spring supplies the load required for sealing at low pressures. The "U" shaped jacket allows fluid pressure to energize the sealing lips, so total sealing pressure rises with increasing operating pressure.

Once the steady state is reached the sample extraction for being analyzed can be done across the valves which are integrated in the outer tube of the column. Thanks to the valves design the extraction can be done, both, at atmospheric pressure and at high pressure. The valves assure hermetic closing while it eliminates all the possible dead volumes.

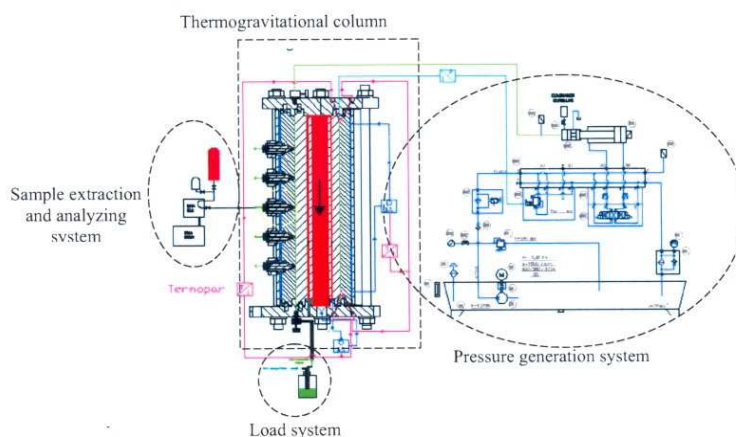


Fig. 1: *High pressure thermogravitational device*

The mixture's loading is realized from the bottom of the column at controlled speed, due to compressed air's pressure. This way, the liquid will evacuate all the air inside the gap, managing to eliminate all the possible bubbles that might try to remain into the gap. For liquid loading, two different types of fluids can be acknowledged, on one hand there are the fluids that at atmospheric pressure and temperature are in liquid state and on the other hand those fluids that in these conditions are in gaseous state. In this work, liquids have been studied at different pressures.

The working pressure is generated by pressure generation system, see figure 1, and the maximum pressure it can work is 50 MPa. This module is formed by a hydraulic system and a pressure intensifier, which can store 120 cm³ of liquid and its pressure ratio is 1 to 5.

The extracting liquid's volume is controlled by means of cylinder displacement. In order to do this, the hydraulic cylinder has a displacement transducer which provides continuous information about the cylinder's position.

3 Experimental results

The validation of the TGC-HP was realized [9, 10] at atmospheric pressure by means of tests of liquid binary mixtures which transport properties are sufficiently verified in the bibliography.

The used mixtures were: Water-ethanol (W-E): $c_{H_2O} = 0.6088$; $T = 22.5^\circ\text{C}$ and $T = 25^\circ\text{C}$; Toluene-hexane (Tol-*n*C6): $c_{tolueno} = 0.5167$; $T = 25^\circ\text{C}$; 1,2,3,4-Tetrahydronaftaleno-Isobutylbencene (THN-IBB): $c = 0.5$; $T = 25^\circ\text{C}$; 1,2,3,4-Tetrahydronaftaleno-n-dodecane (THN-*n*C12): $c = 0.5$; $T = 25^\circ\text{C}$; Isobutylbencene-n-dodecane (IBB- *n*C12): $c = 0.5$; $T = 25^\circ\text{C}$.

3.1 Experimental test at high pressure

Once the correct operation of TGC-HP installation at atmospheric pressure was demonstrated, experimental test at a range of high pressure were carried out. To perform these experimental tests the following two binary hydrocarbons mixtures were chosen: IBB-*n*C12 y THN-*n*C12, in an identical conditions of mass concentration, mean temperature and thermal gradient, which were used in the validation process of the TGC-HP column, ($c = 0.5$; $T = 25^\circ\text{C}$).

The relative pressure range at which the test has been carried out is between 0 y 14 MPa. 8 tests for each mixture have been carried out, at following pressures 0, 2, 4, 6, 8, 1, 12, 14 MPa., and each test has been repeated several times. Once the stationary state is reached the pressure is removed and the five samples are extracted for been analyzed measuring its density by means of a DMA 5000 ANTON PAAR's densimeter.

In table 1 the obtained values of stationary mass separation between the two ends of TGC-HP are shown for the different tested pressures. It can be observed that the obtained separation decreases as the working pressure rises. The concentration varies 3,96% for IBB-*n*C12 and 7,85 % for THN-*n*C12 when relative pressure goes from 0 to 14 MPa.

The mixtures concentration variation values along the columns from table 1 have been plotted in a Concentration variation-Pressure graph in figure 2, it can be appreciate that the variation of stationary separation with the pressure fits quite well to a straight line.

Pressure (MPa)	Δc	
	IBB-nC12	THN-nC12
0,1013	0,0381	0,0792
2	0,0376	0,0781
4	0,0374	0,0763
6	0,0372	0,0756
8	0,0365	0,0749
10	0,0364	0,0739
12	0,0363	0,0730
14	0,0361	0,0720

Table 1: Concentration variation (Δc) of IBB-nC12 and THN-nC12 for various working pressures

4 Conclusions

It is the first time that the steady state separation for liquid mixtures THN-nC12 and IBB-nC12 at high pressure has been determined. The variation of stationary separation with working pressure depends on the studied mixture. A greater influence of pressure on THN-nC12 mixtures than on the other studied mixture IBB-nC12 can be appreciated on the chart 2, at least at pressures up to 14 MPa.

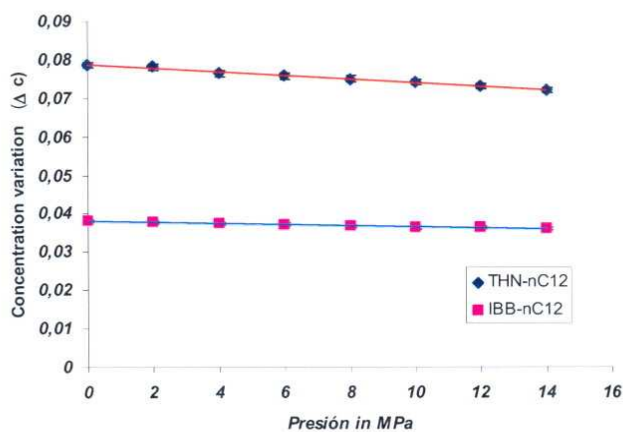


Fig. 2: Stationary separation in TGC-HP vs. working pressure

Acknowledgment

This work has been financed by MONDRAGON CORPORATION COOPERATIVA and the following projects: GOVSORET (PI2008-14), TESBLUR (CTQ2005/09389/C02/01/PPQ) and the Grant (BFI05.449) of Basque Government.

References

- [1] Montel F., *Report*, Elf Aquitaine, Pau, CSTJF, France, Septembre (1994).
- [2] Van Vaerenbergh S., Shapiro A., Galliero G., Montel F., Legros J., Caltagirone J., Daridon J., Saghir Z., *European Space Agency, (Special Publication) ESA SP, 1290*, (2005) 202-213.
- [3] Firoozabadi A. *Thermodynamics of hydrocarbon Reservoirs McGraw-Hill Professional* (1999).
- [4] Faruque D., Saghir M.Z., Chacha M., Ghorayeb K., *Journal of Porous Media* v7.2.10 (2004)
- [5] W.M Rutherford. *J. Chem. Phys.* **58**, 1613-8, (1973).
- [6] Shapiro, A., *Physica A*, 2004, **332**, 151-175
- [7] Khawaja, M.; Jiang, C.G.; Van Vaerenbergh, S. & Saghir, M., *Journal of non-equilibrium Thermodynamics*, 2005, **30**, 359-374.
- [8] Platten JK., Bou-Ali MM., Costesèque P., Dutrieux JF., Köhler W., Leppla C., Wiegand S. and Wittko G. *Philosophical Magazine* Vol. **83**, P. 1965 (2003)
- [9] Urteaga, P.; Bou-Ali, M.; Madariaga, J.; Santamaría, C.; Blanco, P. & Platten, J., *Mondragon Unibertsitateko Zerbitzu Editoriala: Mondragon (Spain)*, 2006, 449-458
- [10] Blanco P.; Bou-Ali M.M.; Platten J.K.; Alonso de Mezquia D.; Urteaga P.; Madariaga J. A; Santamaria C.; *IMT8 Proceeding*. 2008.

12.2.8 Coeficiente de termodifusión (DT) para mezclas binarias de hidrocarburos a altas presiones.

Thermodiffusion coefficient (D_T) for binary hydrocarbon mixtures at high pressures

P. Urteaga¹, F. Plantier², M.M. Bou-Ali¹, H. Bataller²

¹ Manufacturing Department, MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa
Loramendi 4, Apartado 23, 20500 Mondragon, Spain.

² University of Pau, Avenue de l'université, BP 1155, 64013 Pau, France

E-mail: purteaga@eps.mondragon.edu

Abstract

In this study the thermal diffusion coefficient at high pressure has been determined for first time. The binary liquid mixtures that have been studied are n-dodecane (nC_{12}), isobutylbenzene (IBB) and 1,2,3,4-tetrahydronaphtalene (THN) for pressures going from the atmospheric pressure up to 14 MPa. The tests were carried out at 50 % of mass concentration and at a mean temperature of 25 °C.

The chosen binary mixtures are the ones which were studied in the benchmark of Fontainebleau. They were also used in the calibration process at atmospheric pressure of the new themogravitational device (TGC-HP) developed in the University of Mondragon Unibertsitatea.

1 Introduction

In the last decades many experimental works have been carried out to study the transport properties of binary liquid mixtures at atmospheric pressure by means of different techniques [1].

Having in mind that recently the oil industry has showed great interest to study the transport properties [2] and that the conditions under which the crude oil is found underground implies high pressure, it is considered very important to analyze the influence that pressure has on transport properties of liquid mixtures in order to be able to achieve a major reliability of the algorithms used for crude oil's simulation in the oilfields. In fact, the pressure in oil fields would be over 100 MPa. [2]. There are some theoretical [3] and numerical [4] works that confirm a dependency of transport properties with pressure [5], temperature and concentration. In addition, the lack of experimental data for these coefficients in working conditions represent a difficulty for further development in the industrial sector from the theoretical, numerical and experimental point of view [6].

2 Experimental determination of the thermodiffusion coefficient at high pressure

Since K. Clusius has proposed the possibility to use the thermogravitational column as a method to measure the thermodiffusion coefficient D_T [7], many theoretical and experimental works have been carried out with both, liquid and gaseous mixtures.

In agreement with thermogravitational theory the stationary separation, Δc , between the ends of the column is given by:

$$\Delta c = 504 \frac{\nu}{\alpha g} \frac{L_z}{L_x^4} c_0 (1 - c_0) D_T \quad (1)$$

where: ν : is the kinematics' viscosity; α : thermal expansion coefficient; L_x : gap's width; L_z : total length of the column; c_0 : is the initial concentration of mixture; g : is the gravity acceleration; D_T : is the thermodiffusion coefficient.

In the thermogravitational column the variation of the density along the column's height $\partial \rho / \partial z$ is measured, and steady state mass separation Δc is determined by means of equation (2):

$$\Delta c = \frac{L_z}{\beta \rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (2)$$

where β : is the mass expansion coefficient; ρ_0 : is the mixture's initial density. Considering equations 1 and 2 we get equation 3 to determine D_T ,

$$D_T = \frac{1}{504} \frac{\alpha g}{\mu \beta} \frac{L_v^4}{c_0(1-c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (3)$$

where μ is the dynamic viscosity. From equation 3 can be deduced that to determine D_T it is necessary to carry out experimental measurement of following properties α , β , μ , $\partial \rho / \partial z$. In this work the liquid mixtures of IBB-*n*C12 and THN-*n*C12 has been carried out, at a mass fraction of 50 %, mean temperature of 25 °C and relative pressures of : 0.1013, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 MPa.

2.1 Thermophysical properties

a) Thermal expansion coefficient

The experimental method consists of measuring the density of a given liquid mixture in a small interval of temperatures around the testing temperature and at certain pressure. Tables 1 and 2 show the thermal expansion coefficients calculated by means of $\alpha = -\rho_0^{-1} (\partial \rho / \partial T)$ for the liquid mixtures studied in this work at different working pressures. As it can be observed in the table 1 and 2 the thermal expansion coefficient goes down slightly as the working pressure rises.

b) Mass expansion coefficient

The experimental method consists of measuring the density of a given mixture in a small interval of concentrations around the concentration which is going to be studied, at constant temperature and at a certain pressure. Tables 1 and 2 show respectively the mass expansion coefficient's values calculated with $\beta = \rho_0^{-1} (\partial \rho / \partial c)$ for the liquid mixtures THN-*n*C12 and IBB-*n*C12. The mass expansion coefficient does not vary with pressure, at least up to 14 MPa.

c) Dynamic viscosity

To measure the viscosity a needle falling viscosimeter commercialized by Irvine-Park is used with an external thermostatic bath in order to control the test temperature (25 °C). The fluid mixture in an inner tube of the viscosimeter was compressed by a pump. Afterwards a needle of known density is dropped through the testing fluid, and the drop time between two marked points is measured. All the measurements were preformed three times and the mean value was calculated. The dynamic viscosity of the fluid is derived from:

$$\mu = K(\rho_N - \rho_F) \overline{\Delta t} \quad (4)$$

where, K is a calibration constant, ρ_N is the needle density, ρ_F the fluid density and $\overline{\Delta t}$ is the average value of the three measured times. The uncertainty of measured viscosity is estimated in 0.03 mPa.s. From the tables 1 and 2 it can be stated that the dynamic viscosity is rising when working pressure is increasing.

d) Density variation along the column

The TGC-HP has been used to determine the stationary separation in terms of working pressure. The experimental method to measure $\partial\rho/\partial z$ is described in [8]. In figure 1 it can be observed an example of the values obtained in one experimental set for THN-nC12 liquid mixture at a pressure of 10 MPa.

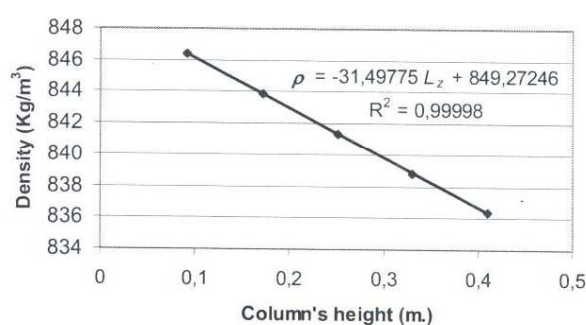


Fig. 1: Density variation through the column's height for THN-nC12 with $c_0=0,5$, at mean temperature of 25 °C and pressure of 10 MPa.

In tables 1 and 2 are shown the mean values of $\partial\rho/\partial z$ for all the tests performed for each working pressure. From the tables we can realize that it decreases when working pressure rises. It decrease 8,3 % for the mixture THN-nC12 and 4,9 % for IBB-nC12, when the working pressure varies between atmospheric pressure and 14 MPa.

Pressure (MPa)	α ($10^{-4} K^{-1}$)	β	μ (mPa.s)	$\partial\rho/\partial z$
0,1013	8,6	0,27	1,46	33,9331
2	8,5	0,27	1,50	33,7663
4	8,3	0,27	1,53	32,9975
6	8,2	0,27	1,57	32,7018
8	8,4	0,27	1,60	32,3807
10	8,4	0,26	1,64	31,9700
12	8,2	0,26	1,66	31,5466
14	8,1	0,26	1,71	31,1112

Table 1: Thermophysical properties α , β , μ and $\partial\rho/\partial z$ for THN-nC12 with $c_0=0,5$ (mass fraction), at 25 °C and various pressures from atmospheric to 14 MPa.

Pressure (MPa)	α (10^{-4} K^{-1})	β	μ (mPa.s)	$\frac{\partial \rho}{\partial z}$
0,1013	9,3	0,13	1,09	7,8500
2	9,0	0,14	1,11	7,7973
4	8,9	0,13	1,14	7,7224
6	8,8	0,13	1,16	7,7062
8	9,0	0,13	1,19	7,5476
10	9,0	0,13	1,22	7,6321
12	8,9	0,13	1,24	7,5145
14	8,8	0,13	1,26	7,4591

Table 2: Thermophysical properties α , β , μ and $\frac{\partial \rho}{\partial z}$ for IBB-nC12 with $c_0=0,5$ (mass fraction), at 25 °C and various pressures from atmospheric to 14 MPa.

3 Discussion and Conclusions

Considering equation 3, D_T has been determined for the liquid mixtures THN-nC12 and IBB-nC12 at mass fraction of 50 %, mean temperature of 25 °C and working relative pressures from 0 to 14 MPa. The obtained values are plotted in Pressure- D_T graph (Fig. 2).

From the figure 2 it can be stated that for both mixtures the variation of D_T with working pressure fits rather well to a linear variation. For first time the thermodiffusion coefficient (D_T) of THN-nC12 and IBB-nC12 at high pressure has been determined experimentally.

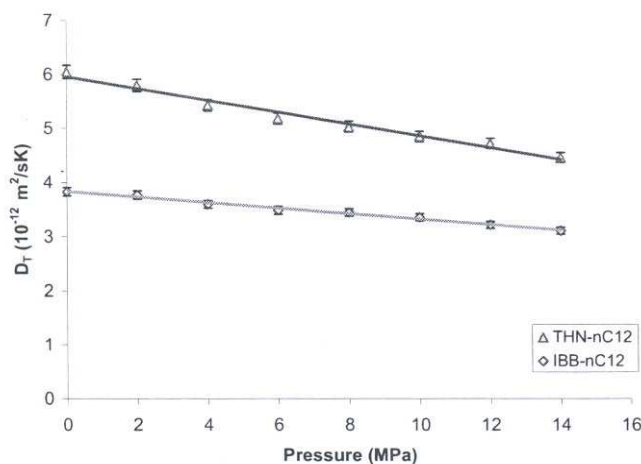


Fig. 2: D_T variation in function of working pressure of mixtures THN-nC12 and IBB-nC12, at mass fraction of $c=0.5$ and mean temperature of 25°C.

Acknowledgment

This work has been financed by MONDRAGON CORPORATION COOPERATIVA and the following projects: GOVSORET (PI2008-14), TESBLUR (CTQ2005/09389/C02/01/PPQ)

References

- [1] Platten J., Bou-Ali M., Costesèque P., Dutrieux J., Köhler W., Leppla C., Wiegand S. and G. Wittko, *Philos. Mag.* **83**, (2003) 1965-1971
- [2] Ghorayeb K., Firoozabadi A., Anraku T. *SPE Journal*, **8 (2)**, (2003) 114-123
- [3] Firoozabadi A. *McGraw-Hill Professional* (1999)
- [4] Faruque D., Saghir M.Z., Chacha M., Ghorayeb K., *Journal of Porous Media* v7.2.10 (2004)
- [5] W.M Rutherford. *J. Chem. Phys.* **58**,1613-8, (1973).
- [6] Van Vaerenbergh S., Shapiro A., Galliero G., Montel F., Legros J., Caltagirone J., Daridon J., Saghir Z., *European Space Agency, (Special Publication) ESA SP*, **1290**, (2005) 202-213.
- [7] Clusius. Huber M. Z. *Naturforsch.* **10 a**. 230, (1955).
- [8] Urteaga P.; Bou-Ali M.M.; Blanco P.; *Proceeding of IMT8*. (2008)

12.2.9 Coeficiente de termodifusión en mezclas ternarias THN-IBB-nC12 con fracción másica $c_i=1/3$ y fracción molar $x_i=1/3$ a 25 °C.

The thermodiffusion coefficients in the ternary mixture THN-IBB-*n*C12 with mass fraction $c_i = 1/3$ and molar fraction $x_i = 1/3$ at 25°C

P. Blanco¹, M. M. Bou-Ali¹, J. K. Platten¹, D. Alonso de Mezquia¹, P. Urteaga¹, J.A. Madariaga² and C. Santamaría²

¹*MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Manufacturing Department, Loramendi 4, Apdo. 23, 20500 Mondragon, Spain.*

²*UPV University of Basque Country, Department of Applied Physics II, Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain*

E-mai: pblanco@eps.mondragon.edu

Abstract

In the present study the thermogravitational technique has been used to determine the thermodiffusion coefficients of the three components in the ternary liquid mixture of 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-isobutylbenzene-*n*-dodecane (THN-IBB-*n*C12) with equal mass and molar ratio ($c = 1:1:1$ and $x = 1:1:1$) at 25°C. We have used two different thermogravitational columns (TC) with both configurations, parallelepipedic and cylindrical. The results of both TCs agree within the experimental error. The comparison with recently published values shows that the differences are around 25%.

1 Introduction

A lot of work have been made in the study of binary liquid mixtures, showing even that different techniques, convective and non-convective, agree within the experimental error [1,2]. But on the contrary, to our knowledge, in ternary mixtures there is no any comparative study between different techniques because of the difficulty of the experimental setup and experimental analysis. The latest experimental works of ternary liquid mixtures [3,4] have been made by means of the thermogravitational technique showing experimentally its potentiality to determine the transport properties of multicomponent mixtures, although the analysis methodology presented in those experimental works may not be adequate for some mixtures such as *n*-alkane ternary mixtures [5].

Although in the last years the interest in the study of transport properties in ternary mixtures has increased, especially in the oil industry [6,7], there are only few experimental works in multicomponent liquid mixtures published in the literature [3,4]. Additionally, the demand of experimental results has grown in order to verify numerical codes [8,9].

Because of all these reasons, we present in this work the thermodiffusion coefficients of the three components in two different ternary mixtures made of THN-IBB-*n*C12 having successively mass fraction (c_i) and molar fraction (x_i) equal to 1/3, i.e, mass and molar ratio of 1:1:1. The mean temperature has been fixed at 25°C. For the first time, in order to compare the results of ternary mixtures, two types of thermogravitational columns (TC) have been used, with both parallelepipedic and cylindrical configuration. The results between both columns have been contrasted and, in addition, the results of the ternary mixture with mass fraction $c_i=1/3$ have been compared with those previously published in [3] and presented for the first time at IMT6.

2 Experimental

2.1 Working equations

In the thermogravitational technique the determination of the component's concentrations after the thermodiffusion process is needed. This is made by means of a previous calibration. It consists on measuring the density and the refractive index of mixtures of known mass concentration previously prepared by weighing in a scale with a precision of 0.0001g. The mixture with molar fraction $x_i=1/3$ corresponds to mass fractions of $c_{THN}=0.3027$, $c_{IBB}=0.3073$ and $c_{nC12}=0.3900$. In this study we have carried out a calibration for both mixtures of THN-IBB-*n*C12 (mass and molar fraction $c_i=x_i=1/3$). We have prepared 66 mixtures of known concentration around the corresponding average initial mass fractions of THN (from $c_{THN}=0.265$ to $c_{THN}=0.365$) and IBB (from $c_{IBB}=0.265$ to $c_{IBB}=0.365$) with increments of $c=0.01$.

Next, we resume the working equations which are documented in previous studies of ternary mixtures [3,4]. As we are working with small variations of concentration we can assume that the density and refractive index as linear with the mass concentration of the components. We can state the density and the refractive index as:

$$\rho = a + b \cdot c_i + d \cdot c_j \quad (1)$$

$$n = a' + b' \cdot c_i + d' \cdot c_j \quad (2)$$

being a, b and d the constant parameters of the density as a function of the mass concentrations of the components i and j in the ternary mixture (i+j+k). a', b' and d' are the constant parameters of the refractive index as a function of the mass concentrations of the components i and j in the ternary mixture (i+j+k). Eqs. (1) and (2) must be independent to be able to determine the mass concentrations of each component from the measurements of the density and refractive index of the ternary mixtures [5]. The calibration planes of the mixtures of this study are shown in Fig.1. We chose THN and nC12 as components i and j respectively because they are the densest and the less dense components of the ternary mixtures.

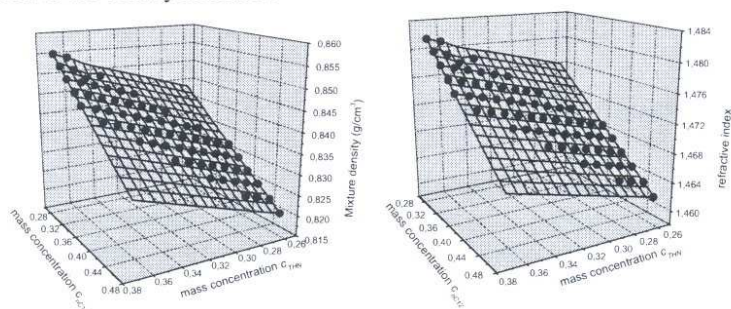


Fig. 1: Calibration planes of density and refractive index for the mixture THN-IBB-nC12.

The constant parameters of calibration planes are determined in such a way that the difference between the density and refractive index measured experimentally and the calculated ones from Eqs. 1 and 2 is minimised, considering all the mixtures of the calibration.

The thermodiffusion coefficient of component i in a multicomponent mixture is determined from the following relation:

$$D_r^i \approx -\frac{L_x^4}{504L_z} \frac{\alpha g}{v} \Delta c_i \quad (3)$$

where $\Delta c_i = c_i^{top} - c_i^{bottom}$, being Δc_i the mass fraction difference of the component i between the top and the bottom of the TC, $\alpha = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$ the thermal expansion coefficient of the mixture, ν the kinematic viscosity of the mixture, L_z the height of the TC, L_x the gap of the TC and g the gravity acceleration.

2.2 Materials and Equipment

The three components used in this study were purchased from Merck with a purity of over 99%. An Anton Paar DMA 5000 vibrating quartz U-tube densimeter having a repeatability of $1 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ and an Anton Paar RXA 156 refractometer with a repeatability of $2 \cdot 10^{-5}$ nD have been used to determine the density and refractive index of the studied mixtures. A scale of 310 g capacity with an accuracy of 0.0001 g has been used to prepare the mixtures of the parallelepipedic TC. A scale of 4500 g capacity with an accuracy of 0.01 g has been used to prepare the mixtures of the cylindrical TC. The cylindrical TC has been previously validated with experiments well documented in the bibliography [11], and also some experimental results of this cylindrical TC have been contrasted with different installations [12,13]. In this study, both TCs have 500 mm. height, a gap of 1 mm and 5 taking points equidistantly separated along the TC. A falling ball viscosimeter HAAKE with a $\pm 1\%$ precision has been used to determine the dynamic viscosity of the mixtures.

3 Results and Discussion

3.1 Calibration of the parallelepipedic TC

The parallelepipedic TC has been designed and developed in MGEP. It has been also validated with experiments in binary mixtures well documented in the bibliography as it is shown in table I.

Mixture	D_T (10^{-12} m ² /sK) Parallelepipedic TC	D_T (10^{-12} m ² /sK) Cylindrical TC	D_T (10^{-12} m ² /sK) Published
H ₂ O/Etanol c=0.6088 at 25°C	1.34	1.33	1.32 [ref.14] ; 1.34 [ref.15] 1.33 [ref.16] ; 1.36 [ref.17]
Tolueno/nC6 c=0.5167 at 25°C	13.7	13.7	13.1 [ref.18] ; 13.7 [ref.19] 13.8 [ref.11] ; 14.1 [ref.17]
THN/IBB c=0.5 at 25°C	2.93	2.90	2.8 \pm 0.1 [ref.1] ; 2.81 [ref.15]
THN/nC12 c=0.5 at 25°C	6.20	6.13	5.9 \pm 0.3 [ref.1] ; 5.88 [ref.15]
IBB/nC12 c=0.5 at 25°C	3.86	3.84	3.7 \pm 0.2 [ref.1] ; 3.85 [ref.15]

Table I: Comparison between experimental data of parallelepipedic and cylindrical TCs and published values.

The differences in the experimental results between both TCs are in the order of 1%. The differences with published data are within the experimental error of 5%. Another example of its good operation is that the thermal diffusion coefficient D_T , according with the theory, is independent of the applied temperature gradient between the two vertical walls of the TC. To do this, we chose the mixture n-hexane/toluene with a toluene mass fraction of $c=0.5167$ at 25°C and we repeated the test several times at different temperature gradients. A comparison between both TCs is shown in Fig.2a.

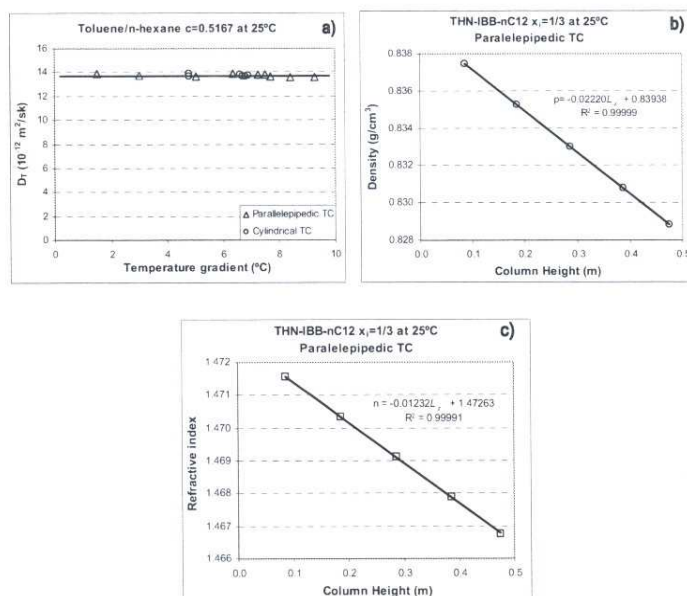


Fig. 2: a) Thermodiffusion coefficient D_T in function of the temperature gradient applied between the two vertical walls. Mixture toluene/n-hexane with toluene mass fraction $c=0.5167$ at 25°C . Comparison between both TCs: cylindrical and paralelepipedic. b) density ρ of the ternary mixture THN-IBB-nC12 with molar fraction $x_i = 1/3$ at 25°C in function of the height of the paralelepipedic TC. c) refractive index n of the ternary mixture THN-IBB-nC12 with molar fraction $x_i = 1/3$ at 25°C in function of the height of the paralelepipedic TC.

3.2 Thermal Diffusion of ternary mixtures

As happens in binary mixtures the density gradient with elevation in the TCs is also linear for ternary mixtures (see as an example Fig.2b). The refractive index has also a linear behaviour (see as an example Fig.2c).

Table II shows the thermal diffusion coefficients D_T^i obtained with both TCs and the thermophysical properties of the ternary mixture with mass fraction $c_i = 1/3$ compared to published values [3,4]. The differences in D_T^i between the results of both TCs (parallelepipedic and cylindrical) are of 2-4%, although the differences with previously published values are of 20-25%.

Mixture	α (10^{-4} K $^{-1}$)		μ (10^{-3} Pas)		D_T^{THN} (10^{-12} m 2 /sK)			D_T^{nC12} (10^{-12} m 2 /sK)		
	This work	Refs. [3,4]	This work	Refs. [3,4]	Paral. TC	Cyl. TC	Refs. [3,4]	Paral. TC	Cyl. TC	Refs. [3,4]
$c_i = 1/3$	9.142	9.344	1.289	1.370	1.087	1.110	0.874	1.251	-1.202	-1.02
$x_i = 1/3$	9.188	-	1.274	-	1.094	1.083	-	1.244	-1.214	-

Table II: Comparison between experimental data of parallelepipedic and cylindrical TCs and published values [3,4] for the ternary mixture THN-IBB-nC12 with mass fraction $c_i = 1/3$ and molar fraction $x_i = 1/3$ at 25°C. We present the thermophysical parameters like thermal expansion α and dynamic viscosity μ .

In table II we also specify the thermal diffusion coefficients D_T^i of the ternary mixture with molar fraction $x_i = 1/3$ found with both TCs. The differences between both TCs are less than 3%. Regarding the results of both ternary mixtures (mass and molar fraction $c_i = x_i = 1/3$) the thermal diffusion coefficients D_T^i of each component hardly do not change due to the small differences in mass concentrations between both ternarys. This is also reflected in the viscosity and thermal expansion coefficients. For the third component of the mixture (IBB) we can not determine with accuracy its thermal diffusion coefficient because of its small separation throughout the TCs as can be observed in Fig. 3. THN moves towards the cold wall of the TC, nC12 moves towards the warm wall and IBB has a small tendency to go to the cold wall, but it is so small that we can not measure accurately its mass separation (less than 1%) between the two ends of the TC, at least with this analysis method. The error accumulation in the determination of mass concentration of IBB ($c_{IBB} = 1 - c_{THN} - c_{nC12}$) and the small separation of this component in the ternary mixture prevent the determination of its thermal diffusion coefficient with reliability.

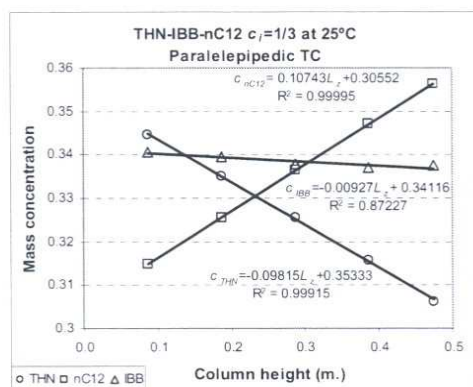


Fig. 3: Mass separation throughout the parallelepipedic TC of the three components of the ternary mixture THN-IBB-nC12 with mass fraction $c_i = 1/3$.

4 Conclusions

This is the first study in ternary mixtures where the experimental results of two installations with different configurations of TCs are compared. The agreement between both TCs, parallelepipedic and cylindrical configurations, is excellent. The thermodiffusion coefficients D_T^i of the components in the ternary mixtures with mass and molar fractions $c_i = x_i = 1/3$ are quite similar due to the small difference in mass concentration of the components between both mixtures.

It can not be determined accurately the thermodiffusion coefficient of the IBB because of its small mass separation between the two ends of the TC. Therefore, the D_T^i of the mixture THN-IBB-nC12 that we consider significant by means of this analysis method are the corresponding ones to the components THN and nC12 (D_T^{THN} and D_T^{nC12}).

Acknowledgment

This paper presents results partly obtained in the framework of the following projects, GOVSORET (PI2008-14) and the grant (BFI05.449) of the Basque Government, and TESBLUR (CTQ2005/09389/C02/01/PPQ) of the Spanish Government.

References

- [1] Platten J., Bou-Ali M., Costesèque P., Dutrieux J., Köhler W., Leppla C., Wiegand S. and G.Wittko G., *Philosophical Magazine*, **83**, 1965 (2003).
- [2] Blanco P., Polyakov P., Bou-Ali M.M., Wiegand S., 8th Internacional Meeting on Thermodiffusion IMT8. Poster SFL-01 (2008).
- [3] Bou-Ali M.M. and Platten J.K., *J Non-Equilibrium Thermod.* **30**, 385 (2005).
- [4] Leahy-Dios A., Bou-Ali M.M., Platten J.K. and Firoozabadi A., *J. Chem. Physics* **122** 234502-1 (2005).
- [5] Blanco P., Bou-Ali M., Platten J.K., Alonso de Mezquia D., Urteaga P., 8th Internacional Meeting on Thermodiffusion IMT8. Poster CPX-02 (2008).
- [6] Georis P., Montel F., Van Vaerenbergh S., Decroly Y. and Legros J., *Proceedings of the European Petroleum Conference*, **1**, 57 (1998).
- [7] Van Vaerenbergh S., Shapiro A., Galliero G., Montel F., Legros J., Caltagirone J., Daridon J. and Saghir Z., *European Space Agency, (Special Publication) ESA SP* **1290**, 202 (2005).
- [8] Firoozabadi A., Ghorayeb K. and Shukla K., *AIChE* **46**, 892 (2000).
- [9] Khawaja M., Jiang C.G., Van Vaerenbergh S. and Saghir M., *Journal of non-equilibrium Thermodynamics*, **30**, 359 (2005).
- [10] Larre J.P., Platten J.K., G. Chavepeyer, *J. Heat Mass Transfer* **40**, 545 (1997)
- [11] Urteaga P., Bou-Ali M.M., Madariaga J., Santamaría C., Blanco P., and Platten J., in *Thermodiffusion: Basics and Applications*, edited by M.M. Bou-Ali and J.K. Platten, (Mondragon Unibertsitateko Zerbitzu Editoriala, Spain, 2006), p.449.
- [12] Blanco P., Bou-Ali M.M., Platten J.K., Madariaga J., Urteaga P., and Santamaría C., *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **32**, 309 (2007).
- [13] Platten J. K., Bou-Ali M. M., Blanco P., Madariaga J. A., Santamaría C., *J. Phys. Chem. B*, **111**, 11524-11530 (2007).
- [14] Bou-Ali, M.; Ecenarro, O.; Madariaga, J.; Santamaría, C. & Valencia, J., *Entropie* **218**, 5 (1999).
- [15] Leahy-Dios, A. and Firoozabadi, A, In M.M. Bou-Ali, J.K. Platten (Ed in *Thermodiffusion: Basics and Applications*, edited by M.M. Bou-Ali and J.K. Platten, (Mondragon Unibertsitateko Zerbitzu Editoriala, Spain, 2006), p.419.
- [16] Kolodner, P.; Williams, H. & Moe, C., *J. Chem. Phys.* **88**, 6512 (1988).
- [17] Köhler, W. & Muller, B., *J. Chem. Phys.* **103**, 4367 (1995).
- [18] Bou-Ali, M.; Ecenarro, O.; Madariaga, J.; Santamaría, C. & Valencia, J., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **10**, 3321-3331 (1998).
- [19] Zhang, K.; Briggs, M.; Gammon, R. & Sengers, J., *J. Chem. Phys.* **104**, 6881 (1996).

12.2.10 Observaciones sobre el método de análisis para la determinación de la fracción másica en mezclas ternarias de alcanos.

Remarks on the analysis method for determining the mass fractions in ternary mixtures of alkanes

P. Blanco, M. M. Bou-Ali, J. K. Platten, D. Alonso de Mezquia and P. Urteaga

*MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Manufacturing Department.
Loramendi 4, Apdo. 23, 20500 Mondragon, Spain*

E-mail: pblanco@eps.mondragon.edu

Abstract

Until now, in the few experimental works on ternary mixtures the analysis method of each component's concentration consists of measuring the density and refractive index of the mixture. Knowing these two properties of the mixtures one can determine the mass concentration of each component after the thermodiffusion process in a thermogravitational column and therefore establish the thermal diffusion coefficient of each component in the ternary mixture [1,2]. The experimental study carried out in this work shows that the analysis method used in previous works on ternary mixtures is inappropriate when working with ternary liquid mixtures of n-alkanes because of the linear dependence between the density and the refractive index of the mixtures.

1 Introduction

Up to now only a few experimental works exist where the thermodiffusion coefficients D_T^i in multicomponent mixtures of more than two components have been determined [1,2]. Bou-Ali and Platten [1] have presented a determination of the thermodiffusion coefficients D_T^i of the components of the ternary mixture *n*C12-THN-IBB together with a possible empirical correlation suggested a few years before [3] using the corresponding binary thermodiffusion coefficients obtained in the benchmark of Fontainebleau [4]. In a second work [2], Alana *et al.* have also presented the thermodiffusion coefficients of the components for the ternary mixture *n*C8-*n*C10-MN, as well as the molecular diffusion coefficients D_{ij} . To carry out these experiments the thermogravitational technique (for D_T^i) and the open ended tube technique (for D_{ij}) have been used, showing experimentally their potentiality to determine the transport properties of multicomponent mixtures.

The methodology used in both works to analyse compositions (i.e., to determine the two independent mass fractions c_1 and c_2) of removed samples necessary to access the transport properties (D_T^i and D_{ij}) is the same: measurements of the density ρ_{mix} and the refractive index n_{mix} of the mixture, and comparison with prior calibration curves $\rho_{mix}(c_1, c_2)$ and $n_{mix}(c_1, c_2)$. For more details about the methodology, see [1,2].

The n-alkane ternary mixtures selected in this work are n-hexane/n-dodecane/n-octadecane (*n*C6-*n*C12-*n*C18), n-octane/n-dodecane/n-hexadecane (*n*C8-*n*C12-*n*C16) and n-heptane/n-nonane/n-hexadecane (*n*C7-*n*C9-*n*C16) with mass fraction $c_i=1/3$ or a mass ratio of 1:1:1 and at 25°C. In all these mixtures, the density and the refractive index are linearly dependent and therefore the calibration curves $\rho_{mix}(c_1, c_2)$ and $n_{mix}(c_1, c_2)$ have the same behaviour with the mixture's changes of concentration. Due to this fact, and in contradistinction with the n-alkane-aromatic systems, it is not possible to experimentally determine the mass fractions c_1 and c_2 in mixtures of n-alkanes only using the measured values of $\rho_{mix}(c_1, c_2)$ and $n_{mix}(c_1, c_2)$.

2 Experimental

2.1 Materials and Equipment

The liquids used in this work are normal alkanes and were purchased from Merck with a purity of over 99%. An Anton Paar DMA 5000 vibrating quartz U-tube densimeter having a repeatability of $1 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ and an Anton Paar RXA 156 refractometer with a repeatability of $2 \cdot 10^{-5}$ nD have been used to determine the density and refractive index of the studied mixtures. The mixtures have been prepared using a 310 g capacity scale with an accuracy of 0.0001 g.

2.2 Analysis method of mass concentration

In the thermogravitational technique, to determine the thermal diffusion coefficients it is indispensable to reveal the mass concentration of each component in the mixture. In binary mixtures $c_j = 1 - c_i$ and therefore, to determine the mass concentrations, a previous calibration is done from the measurements of a mixture property like density $\rho(c_i)$ [5] or refractive index $n(c_i)$ [6]. However, in ternary mixtures the knowledge of two mass fractions is needed ($c_k = 1 - c_i - c_j$), and consequently for the previous calibration two mixture properties are required, typically the density $\rho(c_i, c_j)$ and the refractive index $n(c_i, c_j)$. As we are working with small variations of concentration we can suppose the density and refractive index as linear with the mass concentration of the components. We can express the density and the refractive index as:

$$\rho = a + b \cdot c_i + d \cdot c_j \quad (1)$$

$$n = a' + b' \cdot c_i + d' \cdot c_j \quad (2)$$

being a, b and d the constant parameters of the plane formed with the density as a function of the mass concentrations of the components i and j in the ternary mixture (i+j+k) (see for an example the figure 1a), a', b' and d' are the constant parameters of the plane formed with the refractive index as a function of the mass concentrations of the components i and j in the ternary mixture (i+j+k) (see for an example the figure 1b). These two equations must be independent to be able to determine the three mass concentrations from the density and refractive index measurements.

We established two calibration planes (eqs. 1 and 2) for each one of the three ternary mixtures studied in this work. It consists of preparing up to 25 samples of known mass concentration around the mass fraction of interest $c=1/3$. In every preparation, first we introduce the less volatile component (the n-alkane with greater molecular weight), then the second component and finally the most volatile one. We would like to point out that one of the components used in this work, the n-octadecane, is solid at room temperature, therefore we heated it in a water bath until it became liquid.

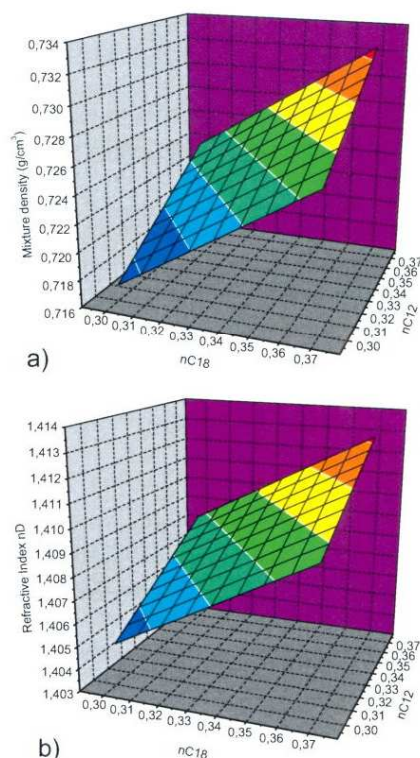


Fig. 1: Calibration planes of density and refractive index for the mixture $nC6-nC12-nC18$ around the mass concentration of $c_i=1/3$.

3 Results and Discussion

In this work we chose different ternary mixtures because we wanted to study the influence of the chain length of the components in the thermodiffusion coefficients of normal alkane ternary mixtures. The first ternary mixture studied in this work has been $nC6-nC12-nC18$. There is six carbon atoms difference between the smaller, medium and greater components. The second mixture has been $nC8-nC12-nC16$. In this case, the difference is of four carbon atoms. In both cases, the plot (fig. 2a and fig. 2b) of refractive index as a function of the mixture's density shows a linear dependency which indicates that both properties behave the same according to the changes of the mixture's concentration. We thought that the effect of having the same carbon atom difference between the compounds could be the reason for this conduct. Therefore, we prepared another ternary mixture in which the carbon atoms difference between the compounds does not follow any proportion. We have chosen the ternary mixture $nC7-nC9-nC16$. In this last case, the

behaviour of the mixture's density with the refractive index is the same as in previous two mixtures (see fig. 2c).

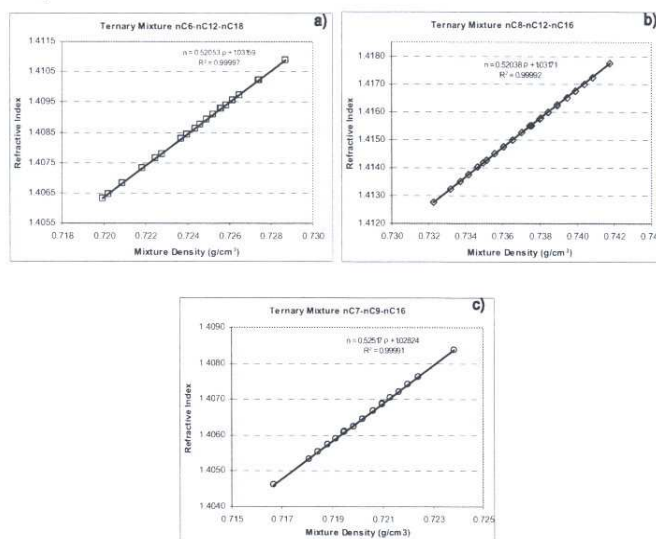


Fig. 2: Mixture density in function of the refractive index of the mixtures nC6-nC12-nC18, nC8-nC12-nC16 and nC7-nC9-nC16 at 25°C.

Therefore, taking into account equations 1 and 2 we can not determine the three independent mass concentrations only measuring the density and the refractive index of a n-alkane ternary mixture. Looking at these results, and due to the variety of ternary mixtures tested in this work, we can expect that this relationship between density and refractive index would be the same in any ternary mixture of n-alkanes. We would need another accurately measurable physical property to be able to determine the mass concentration of the components of a mixture. At the same time this property can not behave in the same way as the density or refractive index does dependent on mass concentration changes. Let us think that it would be even more difficult to use the deflection of different laser beams with different wavelengths as is proposed in [7].

4 Conclusions

In all the n-alkane ternary mixtures studied in this work the density and the refractive index are linearly dependent and therefore one can not determine the mass fractions of each component in the mixture with the analysis method used in the few experimental works up to now [1,2]. Consequently, we find it difficult to determine both the thermodiffusion coefficients and the cross and main diffusion coefficients of n-alkane

ternary mixtures if we can not reveal the mass concentrations of the components in a ternary mixture after the thermodiffusion and diffusion processes. More work should be done to understand this unexpected behaviour between apparently independent physical properties such as density and refractive index.

Acknowledgment

This paper presents results partly obtained in the framework of the following projects, GOVSORET (PI2008-14) and the grant (BFI05.449) of the Basque Government, and TESBLUR (CTQ2005/09389/C02/01/PPQ) of the Spanish Government.

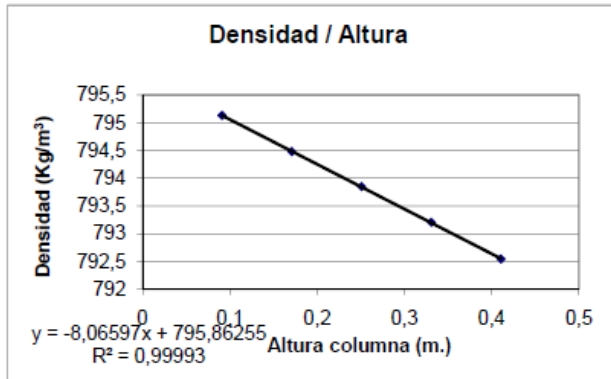
References

- [1] Bou-Ali M.M. and Platten J.K., *J Non-Equilibrium Thermod.* **30**, 385 (2005).
- [2] Leahy-Dios A., Bou-Ali M.M., Platten J.K. and Firoozabadi A., *J. Chem. Physics* **122**, 234502-1 (2005).
- [3] Larre J.P., Platten J.K., G. Chavepeyer, *J. Heat Mass Transfer* **40**, 545 (1997)
- [4] Platten J., Bou-Ali M., Costesèque P., Dutrieux J., Köhler W., Leppla C., Wiegand S. and G.Wittko G., *Philosophical Magazine*, **83**, 1965 (2003).
- [5] Bou-Ali M. M., Ecenarro O., Madariaga J. A., Santamaria C. M., and Valencia J. J., *J. Phys.:Condens. Matter* **10**, 3321 (1998).
- [6] Dutrieux J. F., Platten J. K., Chavepeyer G., and Bou-Ali M. M., *J. Phys. Chem. B* **106**, 6104 (2002).
- [7] Kjetil B. Haugen, Firoozabadi A., *J. Phys. Chem. B* **110**, 17678 (2006).

12.3 Anexo 3.- Datos experimentales correspondientes a los ensayos al rango de presiones entre 20 y 200 atm. Para las mezclas IBB-nC12, IBB-THN y THN-nC12 a una concentración másica de 50% y temperatura media de 25 °C.

12.3.1 IBB-nC12

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	20 bar	25º	6,9	72h



Datos		Notas
viscosidad cin.	1,39E-06	
densidad inicial	792,348	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	9,00E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
viscosidad din.	1,100E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5001	error con teórico: -0,0126928 %
pendiente rho/z	8,066	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,078093406	m ⁻¹
Delta c	-0,039046703	
gravedad	9,81	
DT	3,942E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	792,541
2ª	33	2,6	0,330718408	793,204
3ª	25	2,8	0,25077367	793,848
4ª	17	2,6	0,170718408	794,477
5ª	9	3	0,090828932	795,13

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

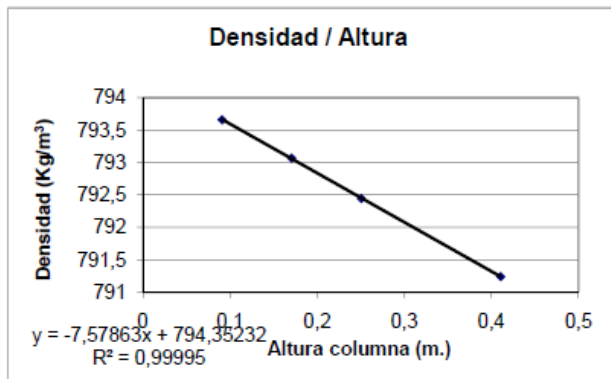
Tiempo Relajación (s.):	4691	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	391	6,5
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajic	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	20 bar	25º	6,9	21 Horas



Datos		Notas
viscosidad cin.	1,40E-06	
densidad inicial	792,346	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	9,00E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,110E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
C0	0,5001	error con teórico: -0,0165656 %
pendiente rho/z	7,5786	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,073374496	m ⁻¹
Delta c	-0,036687248	
gravedad	9,81	
DT	3,670E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,4	0,410663146	791,241
2ª	33	2,2	0,330607883	
3ª	25	2,4	0,250663146	792,446
4ª	17	2,6	0,170718408	793,068
5ª	9	2,6	0,090718408	793,661

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	4777	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	398	6,6
D	9,90E-10	

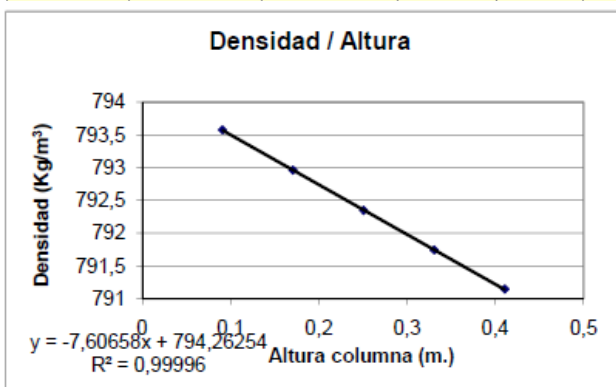
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajic	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	20 bar	25°	6,9	19 H 30'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,4	0,410663146	791,146
2ª	33	2,4	0,330663146	791,743
3ª	25	2,6	0,250718408	792,348
4ª	17	2,6	0,170718408	792,963
5ª	9	2,6	0,090718408	793,578

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	4777	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	398	6,6
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

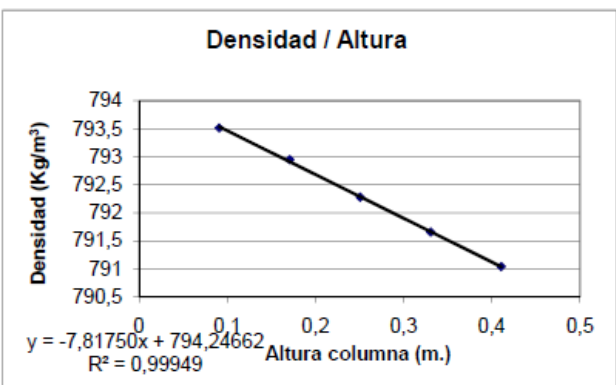
$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	1,40E-06	
densidad inicial	792,348	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	9,00E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,110E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
C0	0,5001	error con teórico: -0,0126928 %
pendiente rho/z	7,6065	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,073644618	m ⁻¹
Delta c	-0,036822309	
gravedad	9,81	
DT	3,684E-12	

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	20 bar	25°	6,9	8 H 30'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	791,036
2ª	33	2,8	0,33077367	791,653
3ª	25	2,8	0,25077367	792,278
4ª	17	2,8	0,17077367	792,949
5ª	9	2,8	0,09077367	793,515

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	4777	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	398	6,6
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

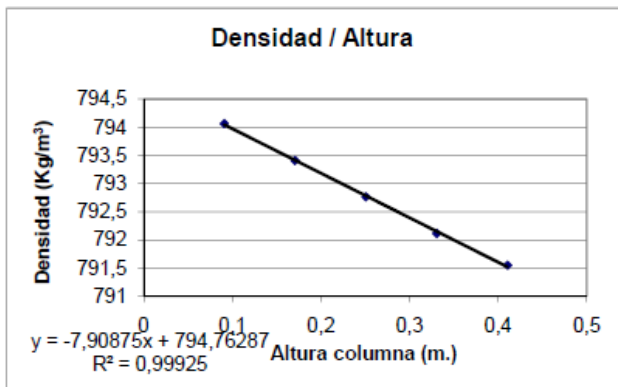
$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	1,40E-06	
densidad inicial	792,317	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	9,00E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,110E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
C0	0,5004	error con teórico: -0,07272 %
pendiente rho/z	7,8175	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,075687478	m ⁻¹
Delta c	-0,037843739	
gravedad	9,81	
DT	3,786E-12	

Capítulo 7. ANEXOS

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	40 bar	25°	6,9	72h

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	791,549
2ª	33	2,6	0,330718408	792,113
3ª	25	2,6	0,250718408	792,765
4ª	17	2,6	0,170718408	793,408
5ª	9	2,6	0,090718408	794,065

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5153	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	429	7,2
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

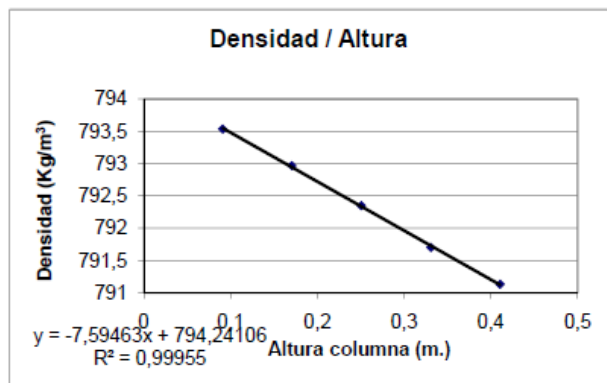
$$t_r = \frac{9\beta L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,44E-06	
densidad inicial	792,348	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,90E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
viscosidad din.	1,140E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
CD	0,5001	error con teórico: -0,0126928 %
pendiente rho/z	8,12	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,078616223	m ⁻¹
Delta c	-0,039308111	
gravedad	9,81	
DT	3,786E-12	

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	40 bar	25°	6,9	21 Horas

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,4	0,410663146	791,131
2ª	33	2,4	0,330663146	791,703
3ª	25	2,4	0,250663146	792,349
4ª	17	2,4	0,170663146	792,967
5ª	9	2,8	0,09077367	793,536

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5154	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	429	7,2
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

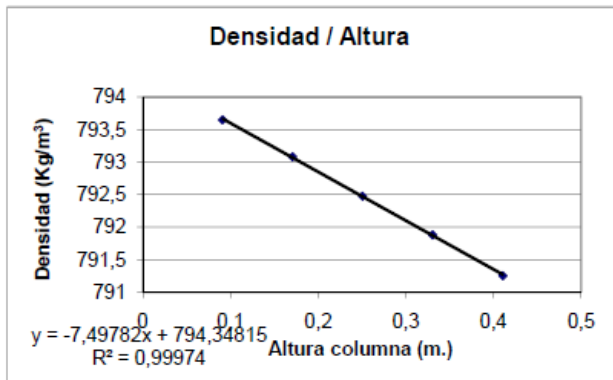
$$t_r = \frac{9\beta L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,44E-06	
densidad inicial	792,265	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,90E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,140E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
CD	0,5009	error con teórico: -0,1734107 %
pendiente rho/z	7,5946	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,073529405	m ⁻¹
Delta c	-0,036764702	
gravedad	9,81	
DT	3,541E-12	

Capítulo 7. ANEXOS

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	40 bar	25º	6,9	19 H 45'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,44E-06	
densidad inicial	792,401	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,90E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,140E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,303E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
C0	0,4996	error con teórico: 0,08993425 %
pendiente rho/z	7,4978	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,072592206	m ⁻¹
Delta c	-0,036296103	
gravedad	9,81	
DT	3,496E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	791,253
2ª	33	2,2	0,330607883	791,881
3ª	25	2,4	0,250663146	792,476
4ª	17	2,6	0,170718408	793,082
5ª	9	2,6	0,090718408	793,651

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

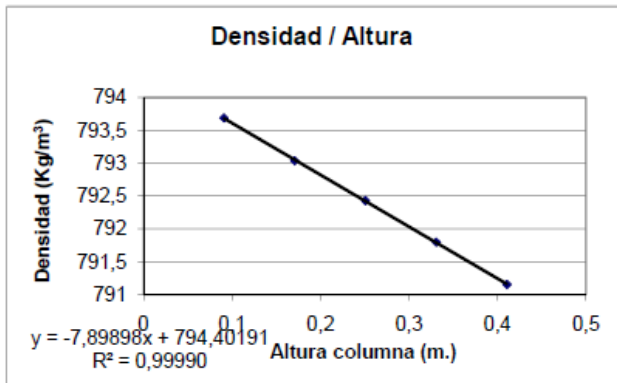
Tiempo Relajación (s.):	5152	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	429	7,2
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_{T_2}^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	40 bar	25º	6,9	16 H



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,44E-06	
densidad inicial	792,321	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,90E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,140E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
C0	0,5003	error con teórico: -0,0649746 %
pendiente rho/z	7,8989	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,076475577	m ⁻¹
Delta c	-0,038237788	
gravedad	9,81	
DT	3,683E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,4	0,410663146	791,152
2ª	33	2,6	0,330718408	791,797
3ª	25	2,6	0,250718408	792,43
4ª	17	2,8	0,17077367	793,038
5ª	9	2,8	0,09077367	793,69

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5153	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	429	7,2
D	9,90E-10	

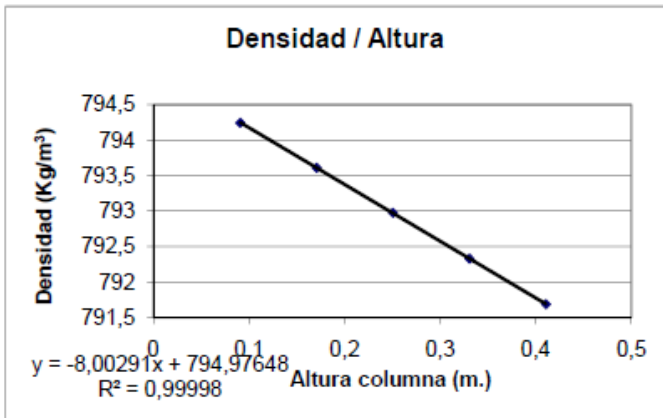
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_{T_2}^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	60 bar	25°	6,9	21 Horas

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	791,686
2ª	33	2,4	0,330663146	792,33
3ª	25	2,6	0,250718408	792,977
4ª	17	2,6	0,170718408	793,611
5ª	9	2,8	0,09077367	794,246

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5457	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	455	7,6
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

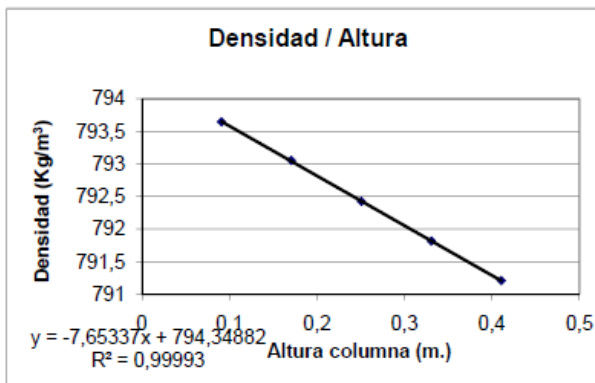
$$t_r = \frac{9L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,46E-06	
densidad inicial	792,337	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,80E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
viscosidad din.	1,160E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5002	error con teórico: -0,0339928 %
pendiente rho/z	8,0029	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,077482484	m ⁻¹
Delta c	-0,038741242	
gravedad	9,81	
DT	3,626E-12	

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	60 bar	25°	6,9	30 Horas

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,2	0,410607883	791,208
2ª	33	2,4	0,330663146	791,815
3ª	25	2,4	0,250663146	792,425
4ª	17	2,4	0,170663146	793,056
5ª	9	2,6	0,090718408	793,648

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5458	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	455	7,6
D	9,90E-10	

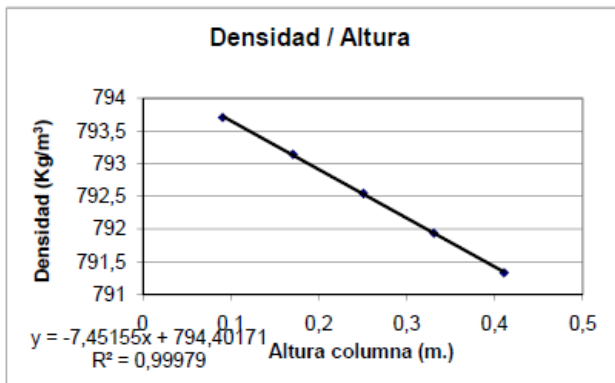
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,46E-06	
densidad inicial	792,31	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,80E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,160E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
C0	0,5004	error con teórico: -0,0862745 %
pendiente rho/z	7,654	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,074104504	m ⁻¹
Delta c	-0,037052252	
gravedad	9,81	
DT	3,468E-12	

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	60 bar	25º	6,9	17 H



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,46E-06	
densidad inicial	792,324	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,80E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,160E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
CD	0,5003	error con teórico: -0,0591655 %
pendiente rho/z	7,4516	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,072144907	m ⁻¹
Delta c	-0,036072454	
gravedad	9,81	
DT	3,376E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,2	0,410607883	791,331
2ª	33	2,6	0,330718408	791,939
3ª	25	2,4	0,250663146	792,547
4ª	17	2,4	0,170663146	793,143
5ª	9	2,6	0,090718408	793,709

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

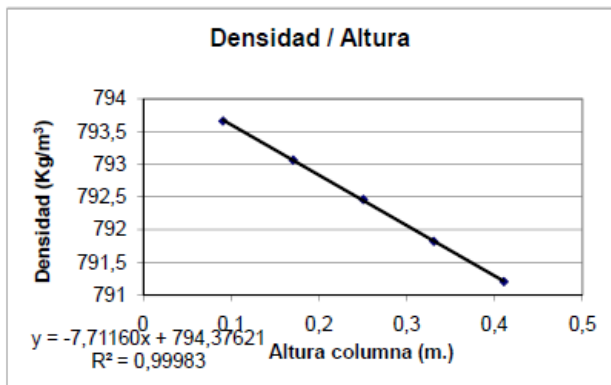
Tiempo Relajación (s.):	5457	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	455	7,6
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abaj	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	60 bar	25º	6,9	13 H 15'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,46E-06	
densidad inicial	792,34	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,80E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,160E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
CD	0,5001	error con teórico: -0,0281837 %
pendiente rho/z	7,7116	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,074662175	m ⁻¹
Delta c	-0,037331088	
gravedad	9,81	
DT	3,494E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	791,203
2ª	33	2,6	0,330718408	791,819
3ª	25	2,6	0,250718408	792,462
4ª	17	2,8	0,17077367	793,065
5ª	9	2,8	0,09077367	793,664

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5457	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	455	7,6
D	9,90E-10	

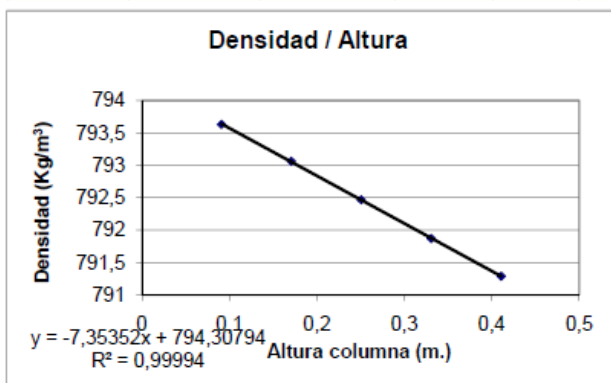
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abaj	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Capítulo 7. ANEXOS

Mezcla	C másica	Fracción molar	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	80 bar	25º	6,9	14 H 40'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,50E-06	
densidad inicial	792,408	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	9,00E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,190E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,303E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
CD	0,4995	error con teórico: 0,10348877 %
pendiente rho/z	7,3535	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,071195122	m ⁻¹
Delta c	-0,035597561	
gravedad	9,81	
DT	3,322E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,4	0,410663146	791,288
2ª	33	2,4	0,330663146	791,871
3ª	25	2,4	0,250663146	792,468
4ª	17	2,4	0,170663146	793,063
5ª	9	2,6	0,090718408	793,633

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

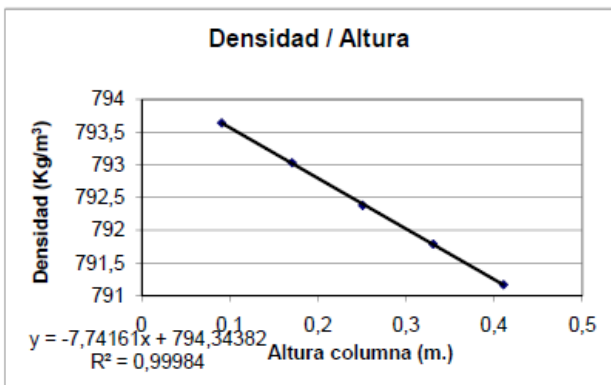
Tiempo Relajación (s.):	5490	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	457	7,6
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	80 bar	25º	6,9	11 H 45'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,50E-06	
densidad inicial	792,283	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	9,00E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,190E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
CD	0,5007	error con teórico: -0,1385563 %
pendiente rho/z	7,7416	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,074952629	m ⁻¹
Delta c	-0,037476315	
gravedad	9,81	
DT	3,497E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	791,168
2ª	33	2,6	0,330718408	791,789
3ª	25	2,8	0,25077367	792,381
4ª	17	2,8	0,17077367	793,033
5ª	9	2,8	0,09077367	793,642

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5491	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	458	7,6
D	9,90E-10	

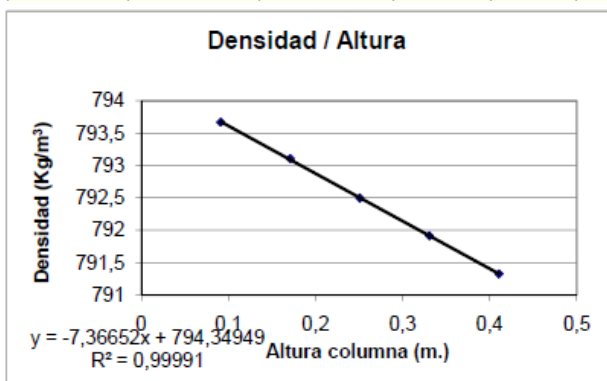
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Fracción molar	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	80 bar	25º	6,9	14 H 40'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	791,323
2ª	33	2,8	0,33077367	791,912
3ª	25	2,8	0,25077367	792,497
4ª	17	3	0,170828932	793,106
5ª	9	3	0,090828932	793,672

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5490	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	457	7,6
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

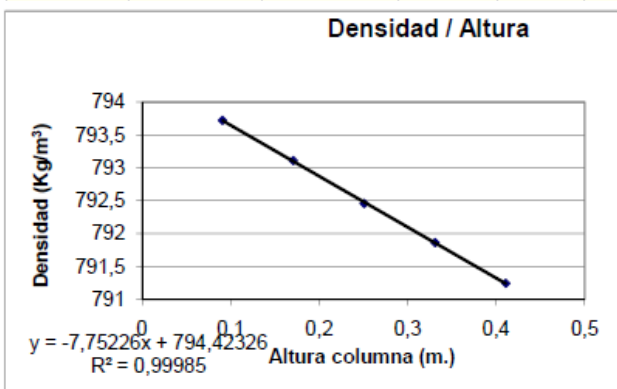
$$t_r = \frac{9! L_z^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,50E-06	
densidad inicial	792,408	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	9,00E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,190E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,303E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
CO	0,4995	error con teórico: 0,10348877 %
pendiente rho/z	7,3665	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,071320986	m ⁻¹
Delta c	-0,035660493	
gravedad	9,81	
DT	3,328E-12	

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	80 bar	25º	6,9	11 H 45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	791,244
2ª	33	3	0,330828932	791,862
3ª	25	3	0,250828932	792,458
4ª	17	2,5	0,170690777	793,109
5ª	9	2,5	0,090690777	793,723

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5491	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	458	7,6
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

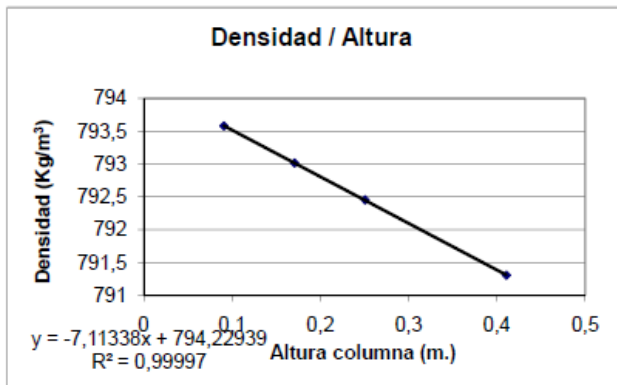
$$t_r = \frac{9! L_z^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,50E-06	
densidad inicial	792,283	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	9,00E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,190E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
CO	0,5007	error con teórico: -0,1385563 %
pendiente rho/z	7,7523	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,075056225	m ⁻¹
Delta c	-0,037528112	
gravedad	9,81	
DT	3,502E-12	

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	100 bar	25ª	6,9	20 H 30'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,2	0,410607883	791,305
2ª	33	2,6	0,330718408	
3ª	25	2,4	0,250663146	792,453
4ª	17	2,6	0,170718408	793,016
5ª	9	2,6	0,090718408	793,58

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5771	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	481	8,0
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

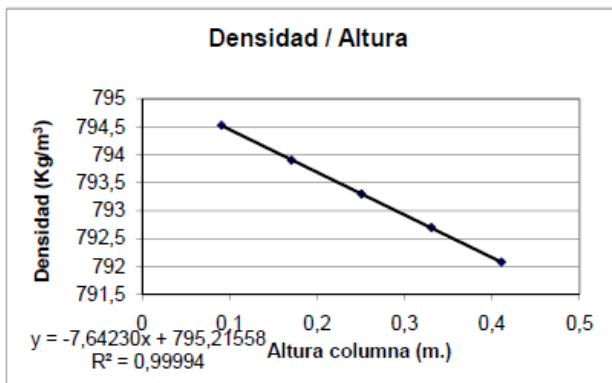
$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	1,54E-06	
densidad inicial	792,348	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	9,00E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,220E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
CO	0,5001	error con teórico: -0,0126928 %
pendiente rho/z	7,11338	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,068870328	m ⁻¹
Delta c	-0,034435164	
gravedad	9,81	
DT	3,134E-12	

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	100 bar	25ª	6,9	47 H 45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,4	0,410663146	792,076
2ª	33	2,6	0,330718408	792,696
3ª	25	2,6	0,250718408	793,295
4ª	17	2,6	0,170718408	793,901
5ª	9	2,6	0,090718408	794,53

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5771	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	481	8,0
D	9,90E-10	

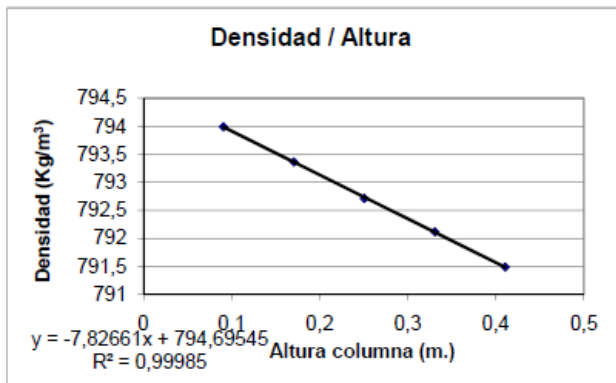
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	1,54E-06	
densidad inicial	792,317	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	9,00E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,220E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
CO	0,5004	error con teórico: -0,07272 %
pendiente rho/z	7,6423	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,073991227	m ⁻¹
Delta c	-0,036995613	
gravedad	9,81	
DT	3,367E-12	

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	100 bar	25º	6,9	47 H 15'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,54E-06	
densidad inicial	792,324	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	9,00E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,220E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
C0	0,5003	error con teórico: -0,0591655 %
pendiente rho/z	7,8266	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,075775582	m ⁻¹
Delta c	-0,037887791	
gravedad	9,81	
DT	3,448E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	791,484
2ª	33	2,6	0,330718408	792,116
3ª	25	2,6	0,250718408	792,712
4ª	17	2,8	0,17077367	793,362
5ª	9	2,8	0,09077367	793,991

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

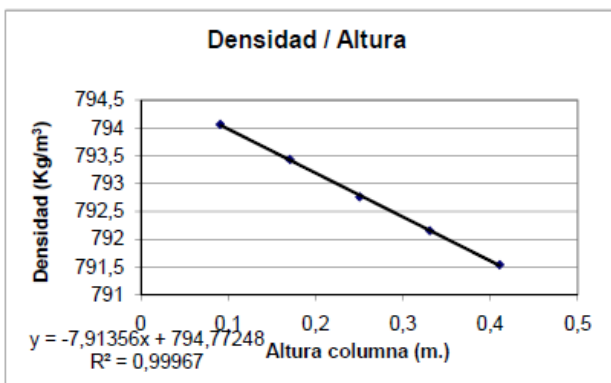
Tiempo Relajación (s.):	5771	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	481	8,0
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_z^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	100 bar	25º	6,9	60 H 30'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,54E-06	
densidad inicial	792,408	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	9,00E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,220E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,303E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
C0	0,4995	error con teórico: 0,10348877 %
pendiente rho/z	7,9136	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,076617899	m ⁻¹
Delta c	-0,03830895	
gravedad	9,81	
DT	3,487E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	791,538
2ª	33	2,6	0,330718408	792,151
3ª	25	2,4	0,250663146	792,759
4ª	17	2,6	0,170718408	793,431
5ª	9	2,8	0,09077367	794,063

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

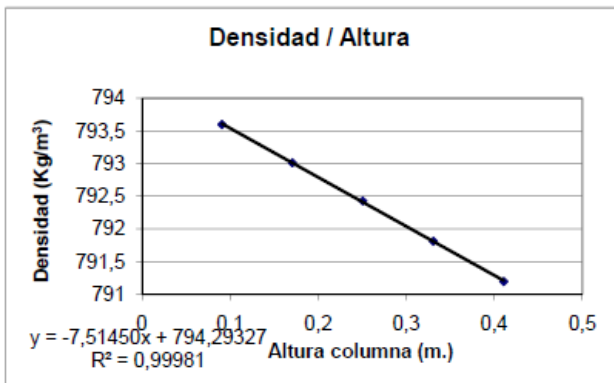
Tiempo Relajación (s.):	5770	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	481	8,0
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_z^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	120 bar	25º	6,9	10 H



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,57E-06	
densidad inicial	792,313	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,90E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,240E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
C0	0,5004	error con teórico: -0,0804654 %
pendiente rho/z	7,5145	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,072753892	m ⁻¹
Delta c	-0,036376946	
gravedad	9,81	
DT	3,221E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	791,194
2ª	33	2,8	0,33077367	791,811
3ª	25	2,6	0,25077367	792,428
4ª	17	2,6	0,17077367	793,013
5ª	9	2,8	0,09077367	793,599

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

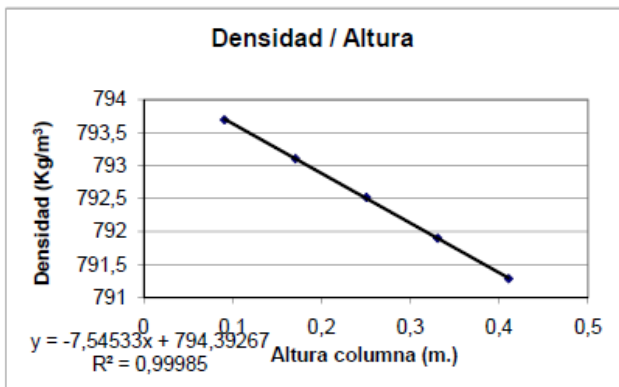
Tiempo Relajación (s.):	6097	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	508	8,5
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_z^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_z^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	120 bar	25º	6,9	10 H



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,57E-06	
densidad inicial	792,313	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,90E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,240E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
C0	0,5004	error con teórico: -0,0804654 %
pendiente rho/z	7,5453	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,073052092	m ⁻¹
Delta c	-0,036526046	
gravedad	9,81	
DT	3,234E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	791,284
2ª	33	2,5	0,330690777	791,898
3ª	25	2,5	0,250690777	792,519
4ª	17	2,5	0,170690777	793,107
5ª	9	2,8	0,09077367	793,697

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

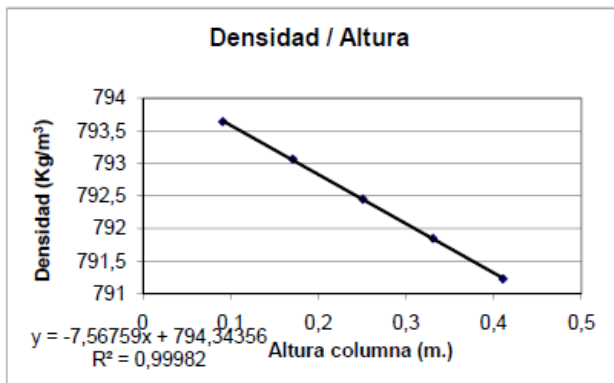
Tiempo Relajación (s.):	6097	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	508	8,5
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_z^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_z^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	120 bar	25º	6,9	10 H



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,57E-06	
densidad inicial	792,313	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,90E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,240E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
C0	0,5004	error con teórico: -0,0804654 %
pendiente rho/z	7,5676	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,073267996	m ⁻¹
Delta c	-0,036633998	
gravedad	9,81	
DT	3,244E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	791,224
2ª	33	3	0,330828932	791,847
3ª	25	3	0,250828932	792,451
4ª	17	3	0,170828932	793,065
5ª	9	3	0,090828932	793,641

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

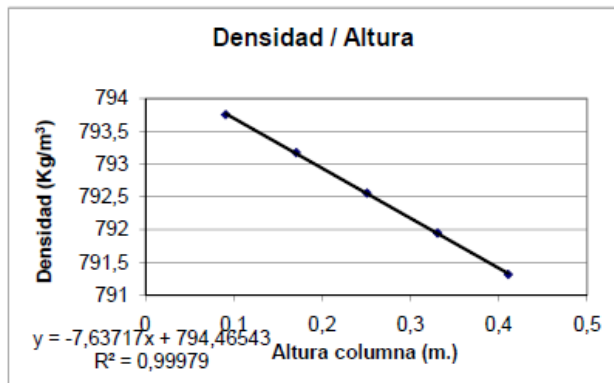
Tiempo Relajación (s.):	6097	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	508	8,5
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	120 bar	25º	6,9	10 H



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,57E-06	
densidad inicial	792,313	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,90E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,240E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
C0	0,5004	error con teórico: -0,0804654 %
pendiente rho/z	7,63	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,07387214	m ⁻¹
Delta c	-0,03693607	
gravedad	9,81	
DT	3,271E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	791,315
2ª	33	2,8	0,33077367	791,947
3ª	25	2,8	0,25077367	792,558
4ª	17	2,6	0,170718408	793,176
5ª	9	2,6	0,090718408	793,756

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6097	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	508	8,5
D	9,90E-10	

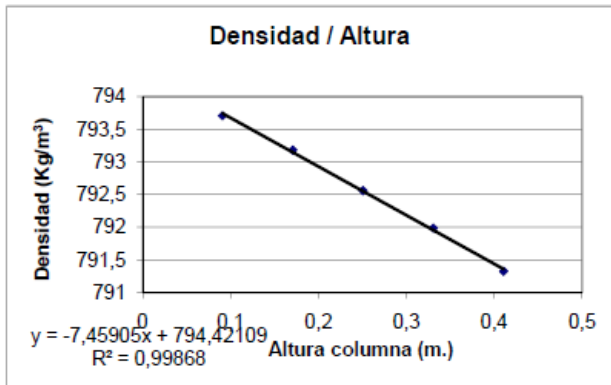
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	140 bar	25°	6,9	11 H 45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	791,323
2ª	33	2,6	0,330718408	791,984
3ª	25	2,6	0,250718408	792,558
4ª	17	2,8	0,17077367	793,182
5ª	9	2,8	0,09077367	793,707

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6438	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	536	8,9
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

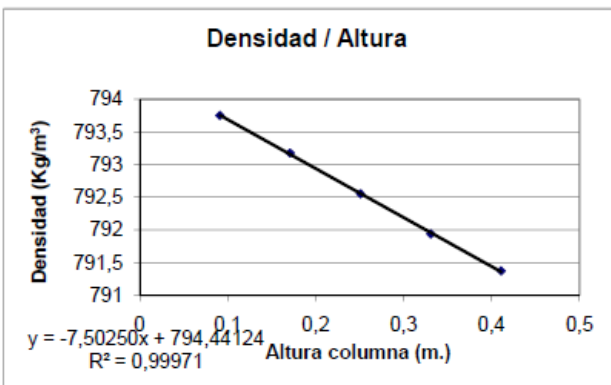
$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,59E-06	
densidad inicial	792,378	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,80E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,260E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
CO	0,4998	error con teórico: 0,04539796 %
pendiente rho/z	7,4591	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,072217521	m ⁻¹
Delta c	-0,03610876	
gravedad	9,81	
DT	3,112E-12	

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	140 bar	25°	6,9	11 H 45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	791,373
2ª	33	3	0,330828932	791,938
3ª	25	3	0,250828932	792,554
4ª	17	3	0,170828932	793,178
5ª	9	3	0,090828932	793,754

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6438	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	536	8,9
D	9,90E-10	

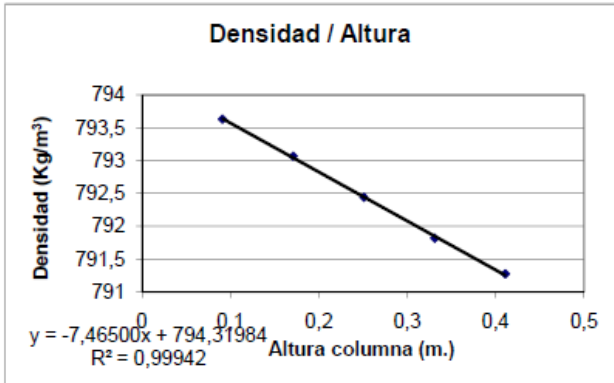
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,59E-06	
densidad inicial	792,378	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,80E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,260E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
CO	0,4998	error con teórico: 0,04539796 %
pendiente rho/z	7,5025	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,072637711	m ⁻¹
Delta c	-0,036318855	
gravedad	9,81	
DT	3,130E-12	

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	140 bar	25º	6,9	11 H 45'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,59E-06	
densidad inicial	792,378	
gap	1,00E-03	
alfa	8,80E-04	valor de la calibración
viscosidad din.	1,260E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Beta	1,304E-01	Pendiente de la calibración.Beta
C0	0,4998	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
pendiente rho/z	7,465	error con teórico: 0,04539796 %
Variación c/z	-0,072274643	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Delta c	-0,036137322	m ⁻¹
gravedad	9,81	
DT	3,114E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	791,273
2ª	33	3	0,330828932	791,818
3ª	25	3	0,250828932	792,444
4ª	17	3	0,170828932	793,068
5ª	9	3	0,090828932	793,634

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

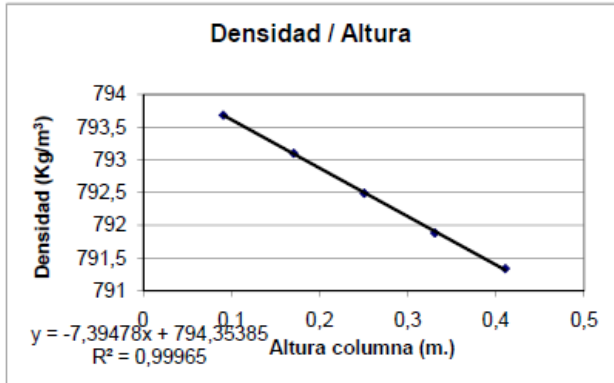
Tiempo Relajación (s.):	6438	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	536	8,9
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arrit	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abaic	29,6
TªGAPhotza	21,5
TªGAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tªmedia	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9\mu L^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	140 bar	25º	6,9	11 H 45'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,59E-06	
densidad inicial	792,378	
gap	1,00E-03	
alfa	8,80E-04	valor de la calibración
viscosidad din.	1,260E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Beta	1,304E-01	Pendiente de la calibración.Beta
C0	0,4998	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
pendiente rho/z	7,3948	error con teórico: 0,04539796 %
Variación c/z	-0,071594981	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Delta c	-0,03579749	m ⁻¹
gravedad	9,81	
DT	3,085E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	791,337
2ª	33	2,5	0,330690777	791,884
3ª	25	2,5	0,250690777	792,491
4ª	17	2,8	0,17077367	793,102
5ª	9	2,8	0,09077367	793,685

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6438	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	536	8,9
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arrit	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abaic	29,6
TªGAPhotza	21,5
TªGAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tªmedia	24,96
ΔTª vertical	0,9

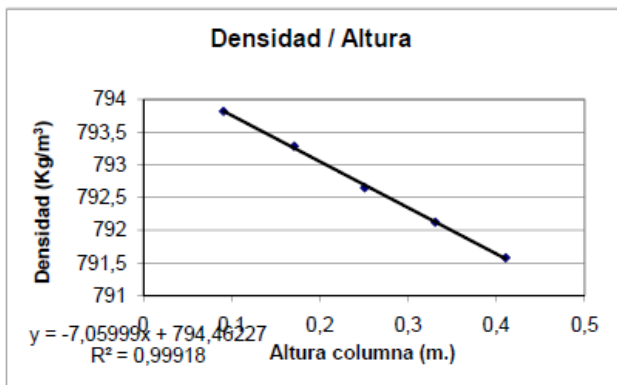
$$t_r = \frac{9\mu L^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Capítulo 7. ANEXOS

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	200 bar	25°	6,9	22h30'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	791,578
2ª	33	2,5	0,330690777	792,124
3ª	25	3	0,250628932	792,652
4ª	17	3	0,170628932	793,285
5ª	9	2,5	0,090690777	793,821

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6438	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	536	8,9
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arri	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
TªGAPhotza	21,5
TªGAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tªmedia	24,96
ΔTª vertical	0,9

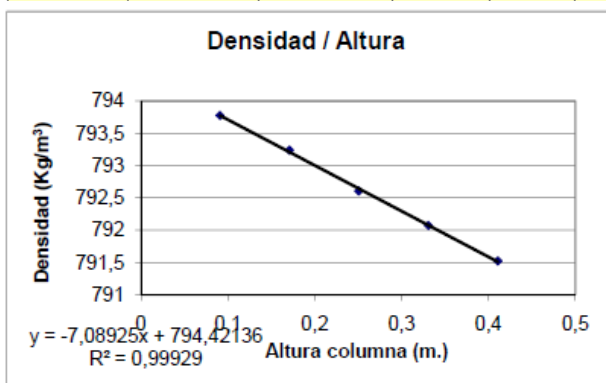
$$t_r = \frac{9! L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,59E-06	
densidad inicial	792,378	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,80E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,260E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
CO	0,4998	error con teórico: 0,04539796 %
pendiente rho/z	7,0599	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,068352546	m ⁻¹
Delta c	-0,034176273	
gravedad	9,81	
DT	2,945E-12	

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	200 bar	25°	6,9	22h30'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	791,523
2ª	33	2,8	0,33077367	792,074
3ª	25	2,5	0,250690777	792,607
4ª	17	2,5	0,170690777	793,238
5ª	9	2,8	0,09077367	793,777

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6438	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	536	8,9
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arri	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
TªGAPhotza	21,5
TªGAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tªmedia	24,96
ΔTª vertical	0,9

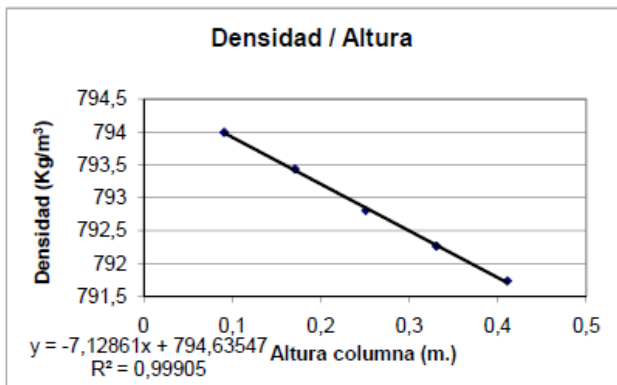
$$t_r = \frac{9! L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,59E-06	
densidad inicial	792,378	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,80E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,260E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
CO	0,4998	error con teórico: 0,04539796 %
pendiente rho/z	7,08925	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,068636707	m ⁻¹
Delta c	-0,034318353	
gravedad	9,81	
DT	2,957E-12	

Capítulo 7. ANEXOS

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	200 bar	25º	6,9	19h



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,59E-06	
densidad inicial	792,378	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,80E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,260E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
CO	0,4998	error con teórico: 0,04539796 %
pendiente rho/z	7,1286	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,069017685	m ⁻¹
Delta c	-0,034508843	
gravedad	9,81	
DT	2,974E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	791,733
2ª	33	2,5	0,330690777	792,264
3ª	25	2,5	0,250690777	792,807
4ª	17	3	0,170828932	793,438
5ª	9	3	0,090828932	793,997

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

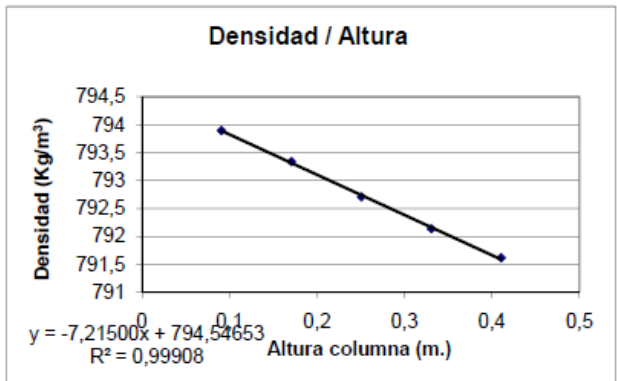
Tiempo Relajación (s.):	6438	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	536	8,9
D	9,90E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajo	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9\mu L_T^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
IBB/C12	0,5000	200 bar	25º	6,9	25h15'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,59E-06	
densidad inicial	792,378	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,80E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
viscosidad din.	1,260E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
Pendiente rho/c	-103,28657	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,304E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE en PAU
CO	0,4998	error con teórico: 0,04539796 %
pendiente rho/z	7,215	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	-0,069854193	m ⁻¹
Delta c	-0,034927097	
gravedad	9,81	
DT	3,010E-12	

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	791,613
2ª	33	2,5	0,330690777	792,134
3ª	25	2,5	0,250690777	792,707
4ª	17	2,5	0,170690777	793,338
5ª	9	2,5	0,090690777	793,897

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6438	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	536	8,9
D	9,90E-10	

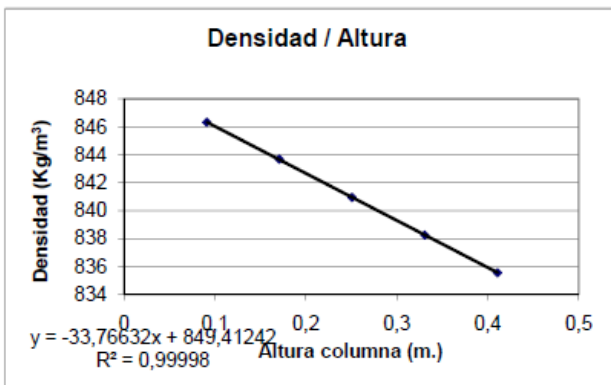
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajo	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	6,93
Tª media	24,96
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9\mu L_T^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

12.3.2 THN-nC12

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	20 bar	25º	6,9	16h40'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,78E-06	
densidad inicial	841,192	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,50E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,500E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5002	error con teórico: -0,0454145 %
pendiente rho/z	33,766	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,156281576	m ⁻¹
Delta c	0,078140788	
gravedad	9,81	
DT	5,800E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	835,542
2ª	33	3	0,330828932	838,23
3ª	25	2,8	0,25077367	840,943
4ª	17	2,6	0,170718408	843,679
5ª	9	3,2	0,090884194	846,324

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

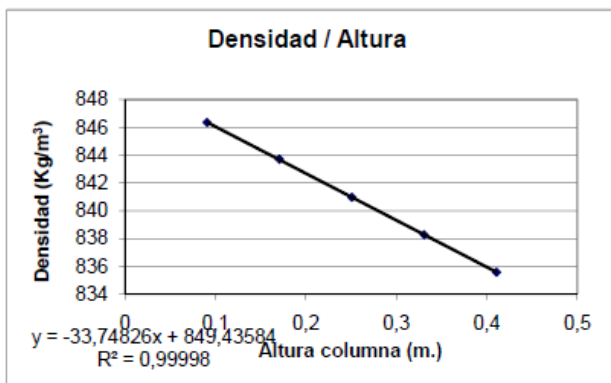
Tiempo Relajación (s.):	8933	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	744	12,4
D	1,00E-09	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial p}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	20 bar	25º	6,9	16h40'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,78E-06	
densidad inicial	841,192	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,50E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,500E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5002	error con teórico: -0,0454145 %
pendiente rho/z	33,7483	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,156199653	m ⁻¹
Delta c	0,078099827	
gravedad	9,81	
DT	5,797E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	835,575
2ª	33	2,6	0,330718408	838,265
3ª	25	3	0,250828932	840,971
4ª	17	2,6	0,170718408	843,706
5ª	9	2,8	0,09077367	846,351

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

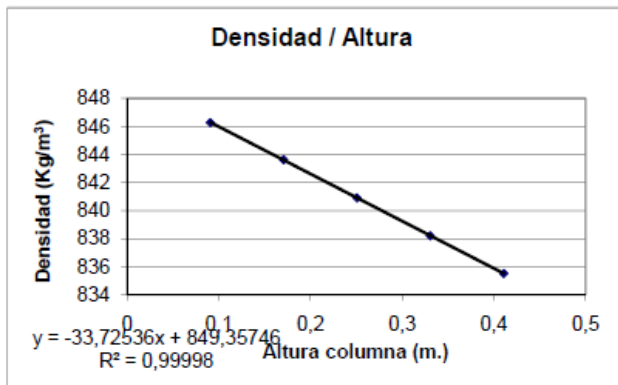
Tiempo Relajación (s.):	8933	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	744	12,4
D	1,00E-09	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial p}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	20 bar	25°	6,9	16h40'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,78E-06	
densidad inicial	841,192	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,50E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,500E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5002	error con teórico: -0,0454145 %
pendiente rho/z	33,7254	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,156093664	m ⁻¹
Delta c	0,078046832	
gravedad	9,81	
DT	5,793E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	835,501
2ª	33	2,5	0,330690777	838,192
3ª	25	3	0,250828932	840,905
4ª	17	2,5	0,170690777	843,63
5ª	9	2,8	0,09077367	846,274

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

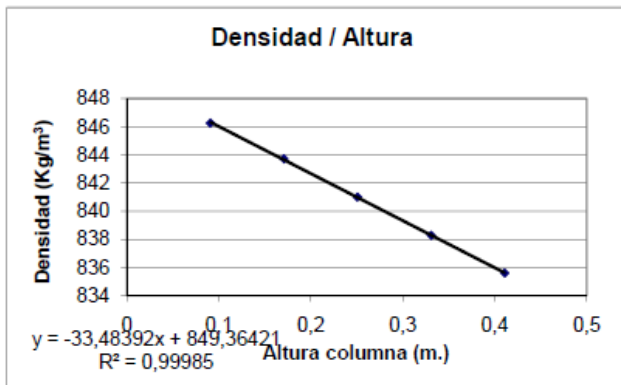
Tiempo Relajación (s.):	8933	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	744	12,4
D	1,00E-09	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9\mu L_x^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	20 bar	25°	6,9	16h40'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,78E-06	
densidad inicial	841,192	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,50E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,500E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5002	error con teórico: -0,0454145 %
pendiente rho/z	33,4839	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,154975912	m ⁻¹
Delta c	0,077487956	
gravedad	9,81	
DT	5,752E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	835,591
2ª	33	3	0,330828932	838,275
3ª	25	2,5	0,250690777	840,995
4ª	17	2,5	0,170690777	843,721
5ª	9	2,7	0,090746039	846,262

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	8933	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	744	12,4
D	1,00E-09	

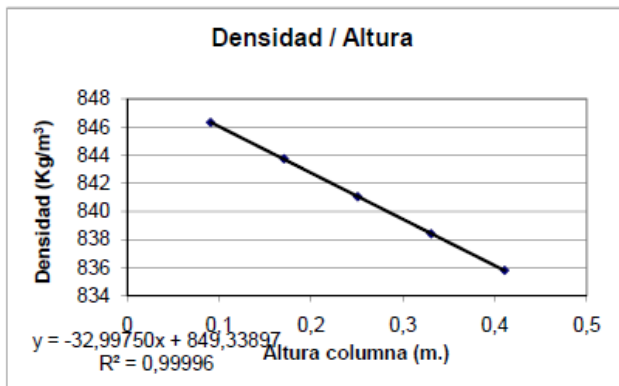
Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9\mu L_x^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	40 bar	25º	6,9	17h45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	835,799
2ª	33	2,8	0,33077367	838,406
3ª	25	2,8	0,25077367	841,047
4ª	17	2,8	0,17077367	843,742
5ª	9	2,6	0,090718408	846,33

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	9749	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	812	13,5
D	1,00E-09	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª interior-abajo	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

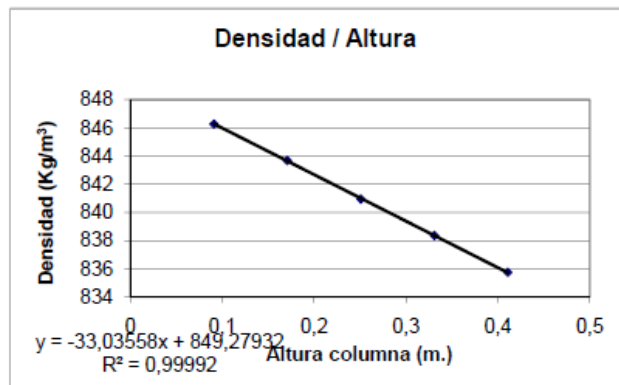
$$t_r = \frac{9 \mu L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	1,82E-06	
densidad inicial	841,134	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,30E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,530E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,569E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5005	error con teórico: -0,0991036 %
pendiente rho/z	32,997	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,152722358	m ⁻¹
Delta c	0,076361179	
gravedad	9,81	
DT	5,426E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	40 bar	25º	6,9	17h45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	835,736
2ª	33	2,8	0,33077367	838,341
3ª	25	2,8	0,25077367	840,941
4ª	17	2,5	0,170690777	843,685
5ª	9	3	0,090828932	846,275

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	9749	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	812	13,5
D	1,00E-09	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª interior-abajo	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

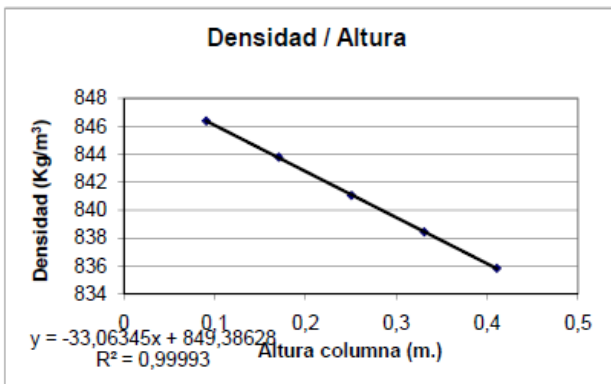
$$t_r = \frac{9 \mu L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	1,82E-06	
densidad inicial	841,134	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,30E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,530E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,569E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5005	error con teórico: -0,0991036 %
pendiente rho/z	33,0356	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,152901013	m ⁻¹
Delta c	0,076450507	
gravedad	9,81	
DT	5,432E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C. másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	40 bar	25º	6,9	17h45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	835,825
2ª	33	3	0,330828932	838,438
3ª	25	2,5	0,250690777	841,047
4ª	17	2,5	0,170690777	843,785
5ª	9	2,8	0,09077367	846,381

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	9749	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	812	13,5
D	1,00E-09	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

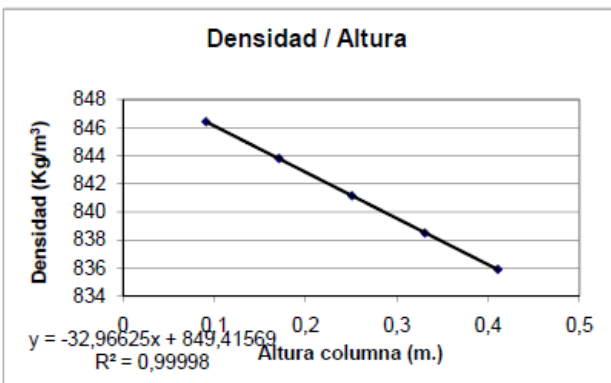
$$t_r = \frac{9 \cdot L^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	1,82E-06	
densidad inicial	841,134	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,30E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,530E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,569E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
CO	0,5005	error con teórico: -0,0991036 %
pendiente rho/z	33,0634	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,153029682	m ⁻¹
Delta c	0,076514841	
gravedad	9,81	
DT	5,437E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C. másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	40 bar	25º	6,9	17h45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	835,893
2ª	33	3	0,330828932	838,486
3ª	25	3	0,250828932	841,132
4ª	17	3	0,170828932	843,801
5ª	9	3	0,090828932	846,422

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	9749	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	812	18,5
D	1,00E-09	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

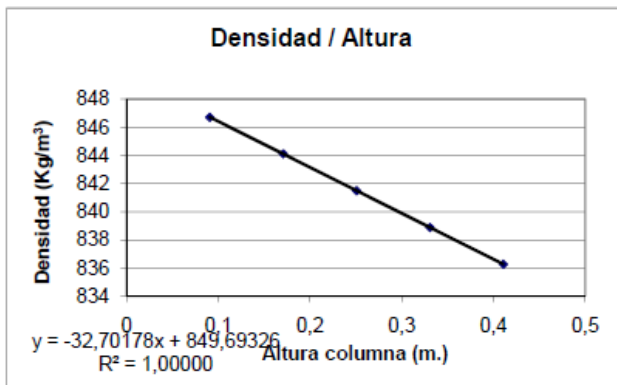
$$t_r = \frac{9 \cdot L^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	1,82E-06	
densidad inicial	841,134	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,30E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,530E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,569E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
CO	0,5005	error con teórico: -0,0991036 %
pendiente rho/z	32,9662	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,152579804	m ⁻¹
Delta c	0,076289902	
gravedad	9,81	
DT	5,421E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	60 bar	25º	6,9	17h

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	836,259
2ª	33	2,6	0,330718408	838,877
3ª	25	2,6	0,250718408	841,497
4ª	17	2,8	0,17077367	844,119
5ª	9	2,8	0,09077367	846,716

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6540	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	545	9,1
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

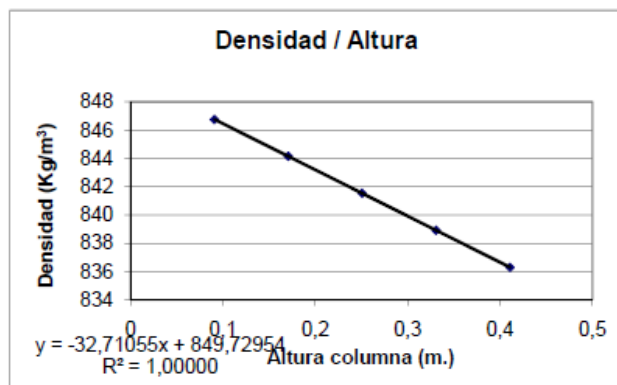
$$t_r = \frac{9! L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,87E-06	
densidad inicial	841,244	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,20E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,570E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5000	error con teórico: 0,00272056 %
pendiente rho/z	32,7018	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,151356063	m ⁻¹
Delta c	0,075678032	
gravedad	9,81	
DT	5,178E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	60 bar	25º	6,9	17h

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	836,284
2ª	33	3	0,330828932	838,91
3ª	25	3	0,250828932	841,532
4ª	17	2,5	0,170690777	844,154
5ª	9	2,5	0,090690777	846,753

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6540	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	545	9,1
D	6,22E-10	

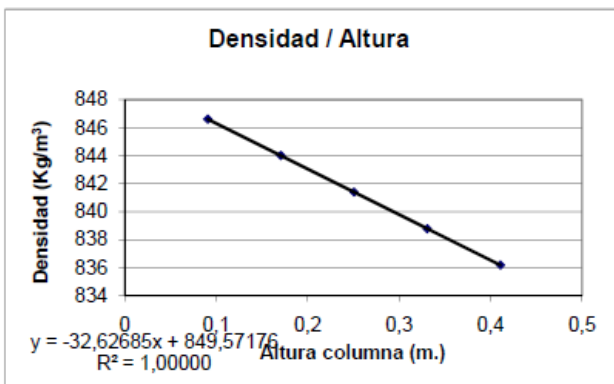
Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9! L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,87E-06	
densidad inicial	841,244	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,20E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,570E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5000	error con teórico: 0,00272056 %
pendiente rho/z	32,7106	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,151396793	m ⁻¹
Delta c	0,075698396	
gravedad	9,81	
DT	5,179E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	60 bar	25º	6,9	17h



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,87E-06	
densidad inicial	841,244	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,20E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,570E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
CD	0,5000	error con teórico: 0,00272056 %
pendiente rho/z	32,6268	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,151008935	m ⁻¹
Delta c	0,075504468	
gravedad	9,81	
DT	5,166E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	836,171
2ª	33	3	0,330828932	838,768
3ª	25	3	0,250828932	841,391
4ª	17	2,5	0,170690777	844,013
5ª	9	2,5	0,090690777	846,606

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

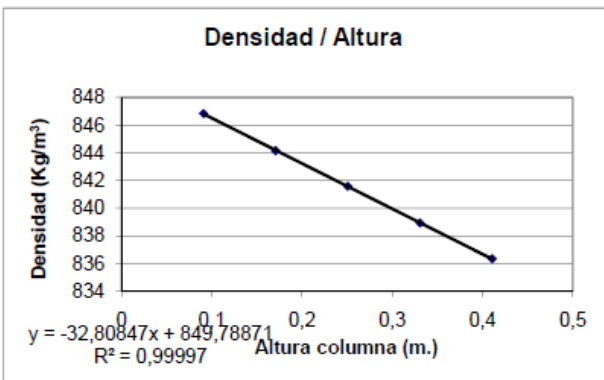
Tiempo Relajación (s.):	6540	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	545	9,1
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9 \cdot L_{Tz}^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	60 bar	25º	6,9	17h



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,87E-06	
densidad inicial	841,244	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,20E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,570E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
CD	0,5000	error con teórico: 0,00272056 %
pendiente rho/z	32,8085	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,15184991	m ⁻¹
Delta c	0,075924955	
gravedad	9,81	
DT	5,195E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	836,324
2ª	33	3	0,330828932	838,921
3ª	25	3	0,250828932	841,569
4ª	17	2,8	0,17077367	844,152
5ª	9	3,2	0,090884194	846,831

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

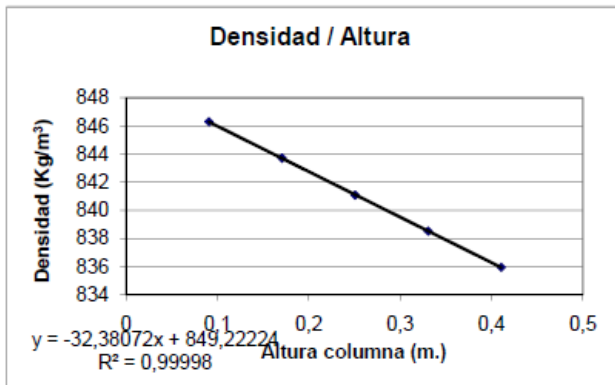
Tiempo Relajación (s.):	6540	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	545	9,1
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9 \cdot L_{Tz}^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	80 bar	25º	6,9	23h30'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,90E-06	
densidad inicial	841,292	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,20E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,600E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,4998	error con teórico: 0,04715292 %
pendiente rho/z	32,3807	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,149869893	m ⁻¹
Delta c	0,074934947	
gravedad	9,81	
DT	5,031E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	835,939
2ª	33	2,4	0,330663146	838,512
3ª	25	2,6	0,250718408	841,073
4ª	17	2,8	0,17077367	843,699
5ª	9	2,6	0,090718408	846,296

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

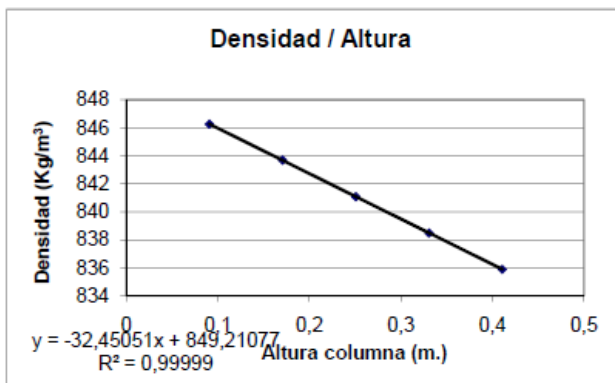
Tiempo Relajación (s.):	6791	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	566	9,4
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	80 bar	25º	6,9	23h30'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,90E-06	
densidad inicial	841,292	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,20E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,600E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,4998	error con teórico: 0,04715292 %
pendiente rho/z	32,4505	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,150192954	m ⁻¹
Delta c	0,075096477	
gravedad	9,81	
DT	5,042E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	835,88
2ª	33	3	0,330828932	838,473
3ª	25	3	0,250828932	841,061
4ª	17	3	0,170828932	843,691
5ª	9	2,8	0,09077367	846,253

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6791	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	566	9,4
D	6,22E-10	

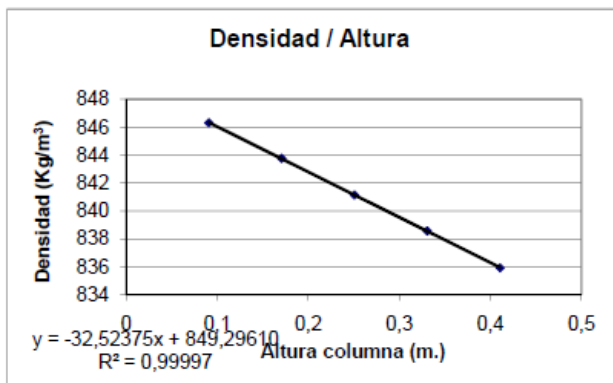
Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	80 bar	25º	6,9	23h30'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	835,912
2ª	33	2,8	0,33077367	838,562
3ª	25	2,8	0,25077367	841,142
4ª	17	2,8	0,17077367	843,763
5ª	9	2,8	0,09077367	846,321

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6791	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	566	9,4
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

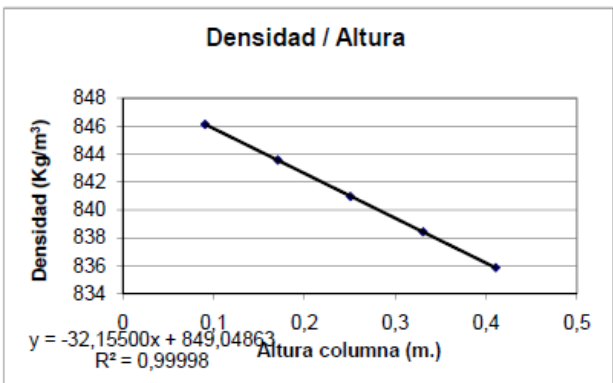
$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	1,90E-06	
densidad inicial	841,292	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,20E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,600E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,4998	error con teórico: 0,04715292 %
pendiente rho/z	32,5237	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,15053175	m ⁻¹
Delta c	0,075265875	
gravedad	9,81	
DT	5,053E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	80 bar	25º	6,9	22h

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	835,849
2ª	33	2,8	0,33077367	838,415
3ª	25	2,8	0,25077367	840,953
4ª	17	2,8	0,17077367	843,579
5ª	9	2,8	0,09077367	846,129

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6791	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	566	9,4
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

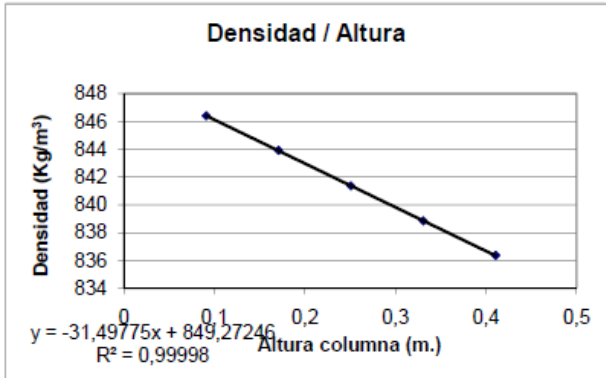
$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	1,90E-06	
densidad inicial	841,292	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,20E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,600E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,4998	error con teórico: 0,04715292 %
pendiente rho/z	32,155	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,14882527	m ⁻¹
Delta c	0,074412635	
gravedad	9,81	
DT	4,996E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Capítulo 7. ANEXOS

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	100 bar	25º	6,9	20h

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	836,352
2ª	33	2,6	0,330718408	838,838
3ª	25	2,6	0,250718408	841,358
4ª	17	2,8	0,17077367	843,909
5ª	9	3	0,090828932	846,413

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	7135	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	595	9,9
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajic	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

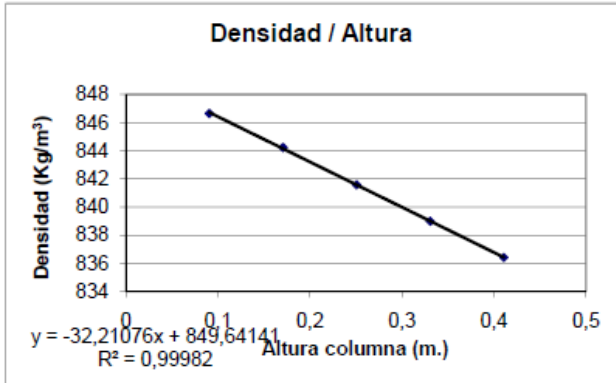
$$t_r = \frac{9 \mu L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_i = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,95E-06	
densidad inicial	841,286	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,20E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,640E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
CD	0,4998	error con teórico: 0,04159687 %
pendiente rho/z	31,498	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,14578443	m ⁻¹
Delta c	0,072892215	
gravedad	9,81	
DT	4,774E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	100 bar	25º	6,9	22h45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	836,396
2ª	33	2,5	0,330690777	838,975
3ª	25	2,6	0,250718408	841,577
4ª	17	2,8	0,17077367	844,225
5ª	9	2,6	0,090718408	846,654

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	7136	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	595	9,9
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajic	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

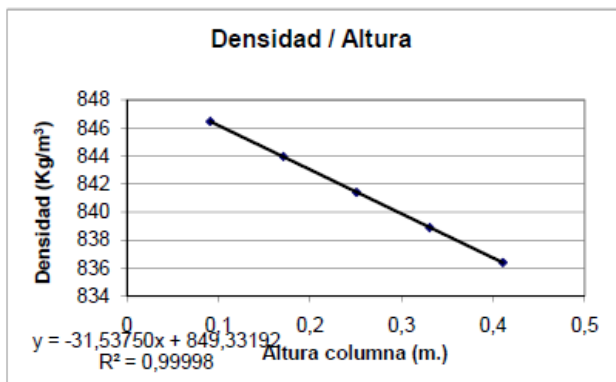
$$t_r = \frac{9 \mu L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_i = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,95E-06	
densidad inicial	841,224	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,20E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,640E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
CD	0,5001	error con teórico: -0,0157929 %
pendiente rho/z	32,2108	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,149083533	m ⁻¹
Delta c	0,074541767	
gravedad	9,81	
DT	4,882E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Capítulo 7. ANEXOS

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	100 bar	25º	6,9	20h



Datos	Notas
viscosidad cin.	1,95E-06
densidad inicial	841,286
gap	1,00E-03
alfa	8,20E-04
viscosidad din.	1,640E-03
Pendiente rho/c	216,058738
Beta	2,568E-01
CD	0,4998
pendiente rho/z	31,5375
Variación c/z	0,145967251
Delta c	0,072983625
gravedad	9,81
DT	4,780E-12

valor de la calibración
HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
 Pendiente de la calibración.Beta
HALLADO EXPERIMENTALMENTE
 error con teórico: 0,04159887 %
 pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
 m⁻¹
CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	836,391
2ª	33	3	0,330828932	838,885
3ª	25	3	0,250828932	841,403
4ª	17	3	0,170828932	843,959
5ª	9	3	0,090828932	846,469

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

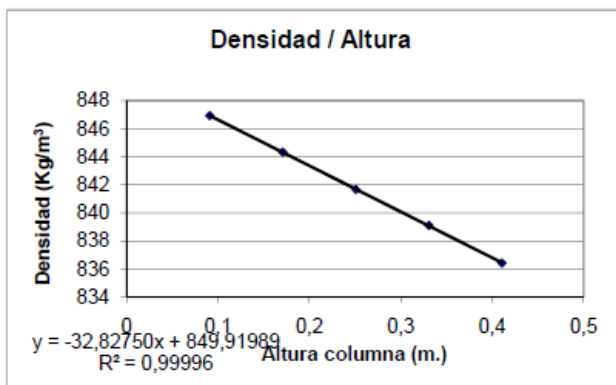
Tiempo Relajación (s.):	7135	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	595	9,9
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	100 bar	25º	6,9	28 h



Datos	Notas
viscosidad cin.	1,95E-06
densidad inicial	841,224
gap	1,00E-03
alfa	8,20E-04
viscosidad din.	1,640E-03
Pendiente rho/c	216,058738
Beta	2,568E-01
CD	0,5001
pendiente rho/z	32,8275
Variación c/z	0,151937849
Delta c	0,075968925
gravedad	9,81
DT	4,976E-12

valor de la calibración
HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
 Pendiente de la calibración.Beta
HALLADO EXPERIMENTALMENTE
 error con teórico: -0,0157929 %
 pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
 m⁻¹
CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	836,418
2ª	33	3	0,330828932	839,095
3ª	25	3	0,250828932	841,657
4ª	17	3	0,170828932	844,325
5ª	9	3	0,090828932	846,934

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	7136	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	595	9,9
D	6,22E-10	

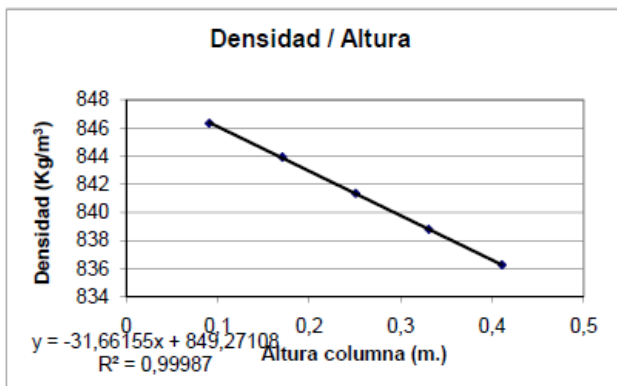
Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	120 bar	25º	6,9	20h45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,4	0,410663146	836,257
2ª	33	2,4	0,330663146	838,782
3ª	25	2,4	0,250663146	841,355
4ª	17	2,6	0,170718408	843,932
5ª	9	2,6	0,090718408	846,344
				31,6616

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	7312	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	609	10,2
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

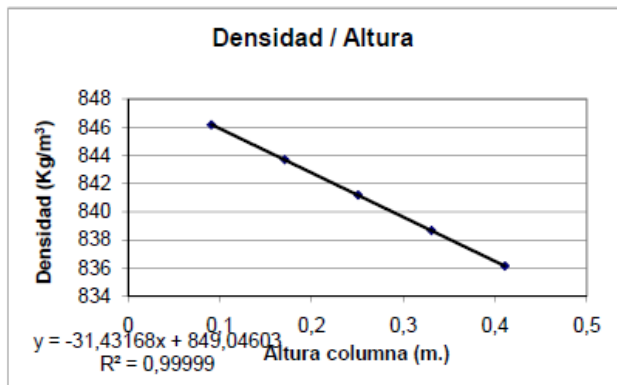
$$t_r = \frac{9 \cdot L^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,97E-06	
densidad inicial	841,166	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,20E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,660E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,569E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5003	error con teórico: -0,069482 %
pendiente rho/z	31,6616	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,146541632	m ⁻¹
Delta c	0,073270816	
gravedad	9,81	
DT	4,741E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	120 bar	25º	6,9	20h45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,4	0,410663146	836,129
2ª	33	2,5	0,330690777	838,651
3ª	25	2,4	0,250663146	841,178
4ª	17	2,6	0,170718408	843,698
5ª	9	2,6	0,090718408	846,176
				31,6616

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	7313	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	609	10,2
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9 \cdot L^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

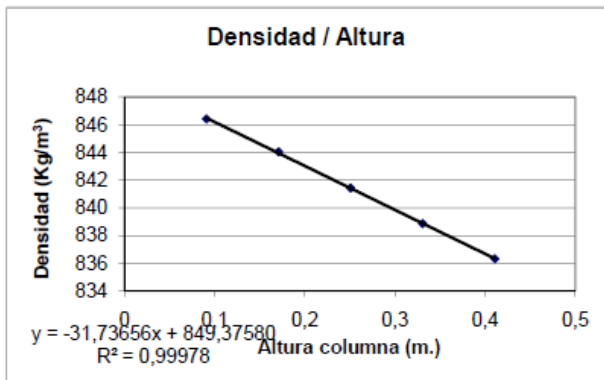
$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,97E-06	
densidad inicial	841,123	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,20E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,660E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,569E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5005	error con teórico: -0,109286 %
pendiente rho/z	31,4317	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,145477569	m ⁻¹
Delta c	0,072738785	
gravedad	9,81	
DT	4,706E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Capítulo 7. ANEXOS

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	120 bar	25º	6,9	20h45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	836,321
2ª	33	2,8	0,33077367	838,862
3ª	25	2,8	0,25077367	841,432
4ª	17	3	0,170828932	844,046
5ª	9	3	0,090828932	846,421

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	7312	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	609	10,2
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,3
ΔTª	6,86
Tª media	24,90
ΔTª vertical	1,0

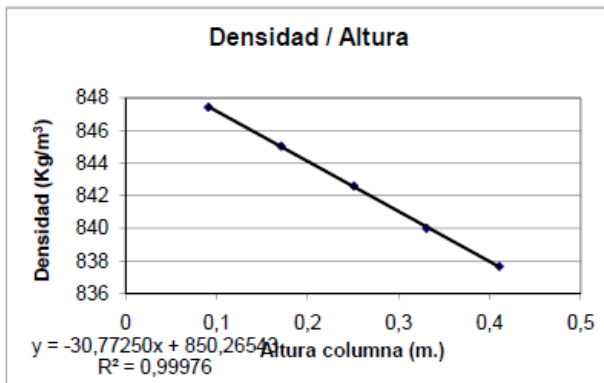
$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	1,97E-06	
densidad inicial	841,166	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,20E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,660E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,569E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
CD	0,5003	error con teórico: -0,069482 %
pendiente rho/z	31,7366	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,146888759	m ⁻¹
Delta c	0,07344438	
gravedad	9,81	
DT	4,752E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	200 bar	25º	6,9	23h

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	837,657
2ª	33	3	0,330828932	839,994
3ª	25	3	0,250828932	842,596
4ª	17	3	0,170828932	845,048
5ª	9	3	0,090828932	847,439

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	9254	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	771	12,9
D	6,22E-10	

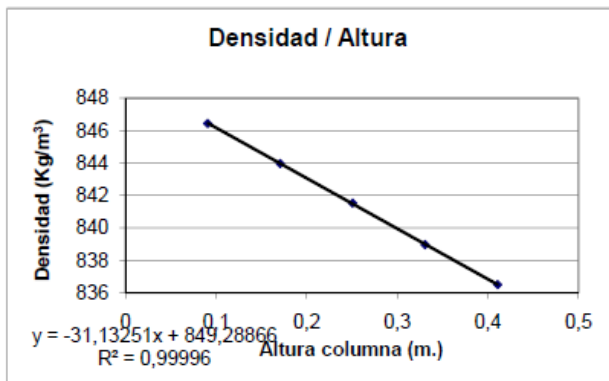
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	36,1
Tª exterior-arriba	20,1
Tª interior-arriba	28,4
Tª inferior-abajc	30,9
Tª GAPhotza	21,6
Tª GAPberoa	28,5
ΔTª	6,90
Tª media	25,05
ΔTª vertical	2,5

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	2,15E-06	
densidad inicial	841,342	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	7,90E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,810E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,600E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
CD	0,4995	error con teórico: 0,09343663 %
pendiente rho/z	30,7725	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,142426547	m ⁻¹
Delta c	0,071213273	
gravedad	9,81	
DT	4,022E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	140 bar	25º	6,8	30h30'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	2,03E-06	
densidad inicial	841,204	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,10E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,710E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5002	error con teórico: -0,0343064 %
pendiente rho/z	31,1325	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,144092761	m ⁻¹
Delta c	0,07204638	
gravedad	9,81	
DT	4,470E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	836,501
2ª	33	2,4	0,330663146	838,968
3ª	25	2,4	0,250663146	841,528
4ª	17	2,4	0,170663146	843,972
5ª	9	2,6	0,090718408	846,452

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

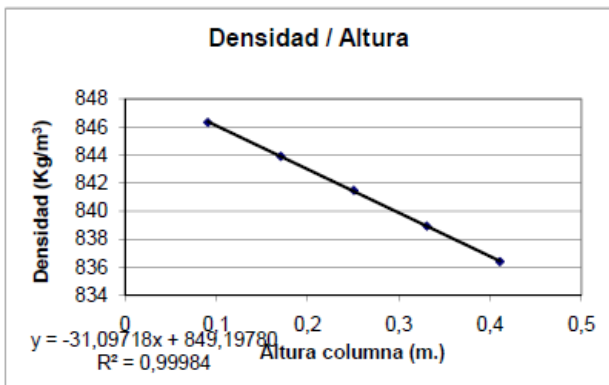
Tiempo Relajación (s.):	8092	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	674	11,2
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,5
ΔTª	6,80
Tª media	25,10
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9L^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	140 bar	25º	6,9	20h20'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	2,03E-06	
densidad inicial	841,213	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,10E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,710E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5001	error con teórico: -0,0259753 %
pendiente rho/z	31,0972	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,143929379	m ⁻¹
Delta c	0,07196469	
gravedad	9,81	
DT	4,465E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,4	0,410663146	836,381
2ª	33	2,6	0,330718408	838,923
3ª	25	2,4	0,250663146	841,474
4ª	17	2,4	0,170663146	843,905
5ª	9	2,6	0,090718408	846,328

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

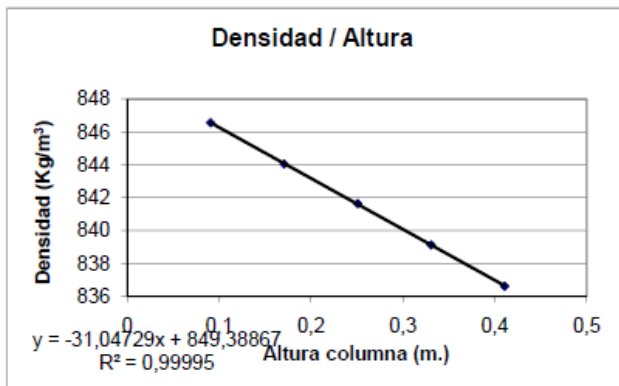
Tiempo Relajación (s.):	7859	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	655	10,9
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,6
Tª GAPberoa	28,5
ΔTª	6,90
Tª media	25,05
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9L^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	140 bar	25º	6,8	30h30'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	2,03E-06	
densidad inicial	841,204	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,10E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,710E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5002	error con teórico: -0,0343064 %
pendiente rho/z	31,0473	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,143698423	m ⁻¹
Delta c	0,071849212	
gravedad	9,81	
DT	4,458E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	836,613
2ª	33	3	0,330828932	839,127
3ª	25	3	0,250828932	841,642
4ª	17	2,8	0,17077367	844,058
5ª	9	2,8	0,09077367	846,569

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

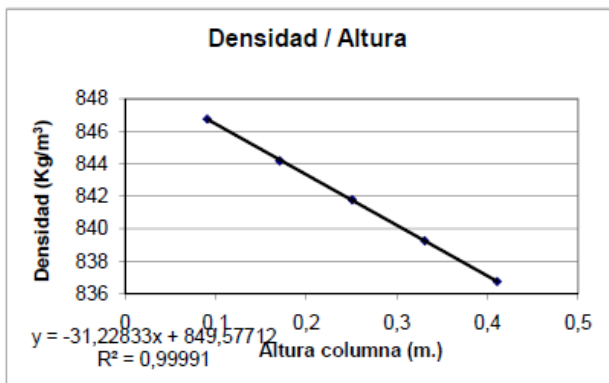
Tiempo Relajación (s.):	8092	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	674	11,2
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,5
ΔTª	6,80
Tª media	25,10
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9\alpha L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	140 bar	25º	6,8	30h30'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	2,03E-06	
densidad inicial	841,204	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,10E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,710E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,568E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,5002	error con teórico: -0,0343064 %
pendiente rho/z	31,2283	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,144536158	m ⁻¹
Delta c	0,072268079	
gravedad	9,81	
DT	4,484E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	836,742
2ª	33	2,6	0,330718408	839,254
3ª	25	2,8	0,25077367	841,787
4ª	17	3	0,170828932	844,186
5ª	9	2,8	0,09077367	846,763

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	8092	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	674	11,2
D	6,22E-10	

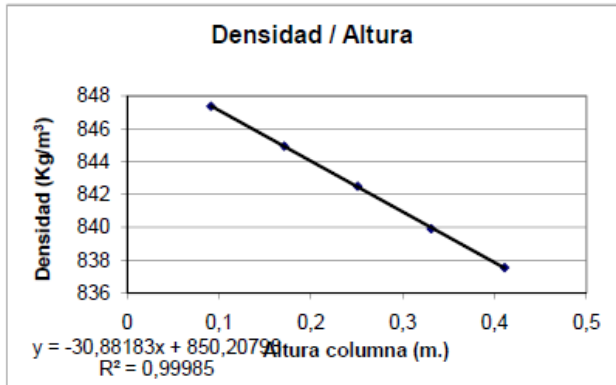
Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	34,9
Tª exterior-arriba	20,5
Tª interior-arriba	28,6
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,5
ΔTª	6,80
Tª media	25,10
ΔTª vertical	1,0

$$t_r = \frac{9\alpha L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	200bar	25º	6,9	14h45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3,6	0,410994718	837,54
2ª	33	3,6	0,330994718	839,914
3ª	25	3,4	0,250939456	842,508
4ª	17	3,6	0,170994718	844,948
5ª	9	3,8	0,091049981	847,374

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	9254	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	771	12,9
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	36,1
Tª exterior-arriba	20,1
Tª interior-arriba	28,4
Tª inferior-abaj	30,9
Tª GAPhotza	21,6
Tª GAPberoa	28,5
ΔTª	6,90
Tª media	25,05
ΔTª vertical	2,5

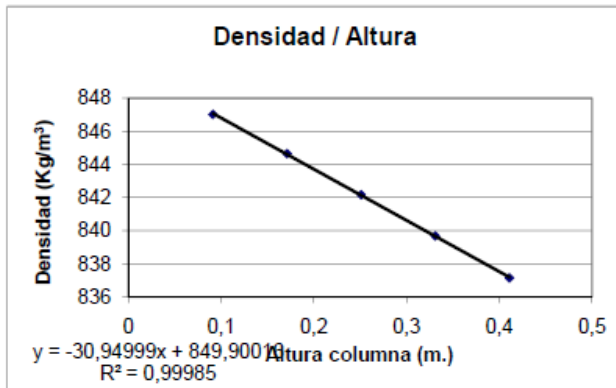
$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_T = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	2,15E-06	
densidad inicial	841,342	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	7,90E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,810E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,800E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,4995	error con teórico: 0,09343663 %
pendiente rho/z	30,88183	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,142932567	m ⁻¹
Delta c	0,071466283	
gravedad	9,81	
DT	4,036E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	200 bar	25º	6,9	8h40'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3,8	0,411049981	837,134
2ª	33	3,8	0,331049981	839,674
3ª	25	3,9	0,251077612	842,164
4ª	17	3,8	0,171049981	844,654
5ª	9	3,8	0,091049981	847,024

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	9254	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	771	12,9
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	36,1
Tª exterior-arriba	21,1
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abaj	31,1
Tª GAPhotza	21,6
Tª GAPberoa	28,5
ΔTª	6,90
Tª media	25,05
ΔTª vertical	2,4

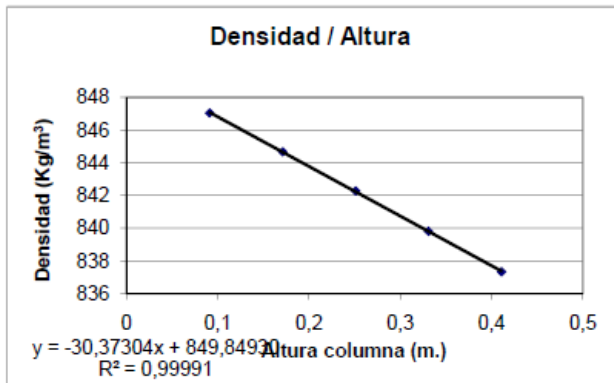
$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_T = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	2,15E-06	
densidad inicial	841,342	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	7,90E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,810E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,800E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,4995	error con teórico: 0,09343663 %
pendiente rho/z	30,94999	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,143248037	m ⁻¹
Delta c	0,071624018	
gravedad	9,81	
DT	4,045E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	200 bar	25°	6,9	14h45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3,1	0,410856563	837,336
2ª	33	3	0,330828932	839,808
3ª	25	3,6	0,250994718	842,277
4ª	17	3,8	0,171049981	844,668
5ª	9	3,8	0,091049981	847,046

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	9255	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	771	12,9
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	36,1
Tª exterior-arriba	21,1
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	31,1
Tª GAPhotza	21,6
Tª GAPberoa	28,5
ΔTª	6,90
Tª media	25,05
ΔTª vertical	2,4

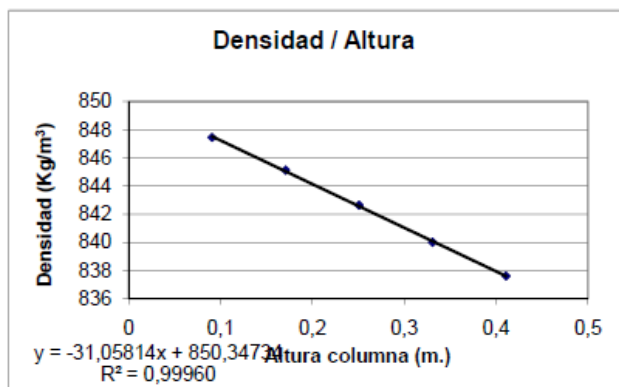
$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_T = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	2,15E-06	
densidad inicial	841,277	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	7,90E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,810E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,600E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,4998	error con teórico: 0,03326781 %
pendiente rho/z	30,37304	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,140577698	m ⁻¹
Delta c	0,070288849	
gravedad	9,81	
DT	3,970E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/C12	0,5000	200bar	25°	6,9	14h45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	837,593
2ª	33	3	0,330828932	839,989
3ª	25	3	0,250828932	842,632
4ª	17	3	0,170828932	845,121
5ª	9	2,8	0,09077367	847,452

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	9254	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	771	12,9
D	6,22E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	36,1
Tª exterior-arriba	20,1
Tª interior-arriba	28,4
Tª inferior-abajc	30,9
Tª GAPhotza	21,6
Tª GAPberoa	28,5
ΔTª	6,90
Tª media	25,05
ΔTª vertical	2,5

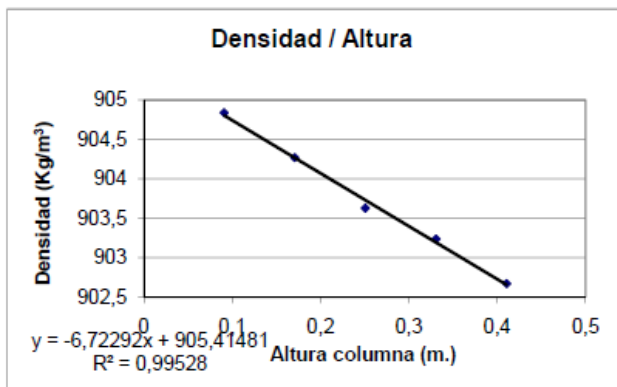
$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_T = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	2,15E-06	
densidad inicial	841,342	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	7,90E-04	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
viscosidad din.	1,810E-03	HALLADO EXPERIMENTALMENTE por Pau
Pendiente rho/c	216,058738	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	2,600E-01	HALLADO EXPERIMENTALMENTE
C0	0,4995	error con teórico: 0,09343663 %
pendiente rho/z	31,0581	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,14374841	m ⁻¹
Delta c	0,071874205	
gravedad	9,81	
DT	4,059E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

12.3.3 IBB-THN

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	20 bar	25º	7,1	21h



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,49E-06	
densidad inicial	904,488	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,60E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,350E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
C0	0,5002	error con teórico: -0,0449285 %
pendiente rho/z	6,7229	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,057897254	m ⁻¹
Delta c	0,028948627	
gravedad	9,81	
DT	2,597E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	902,669
2ª	33	2,4	0,330663146	903,237
3ª	25	2,4	0,250663146	903,629
4ª	17	2,6	0,170718408	904,271
5ª	9	2,6	0,090718408	904,841

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

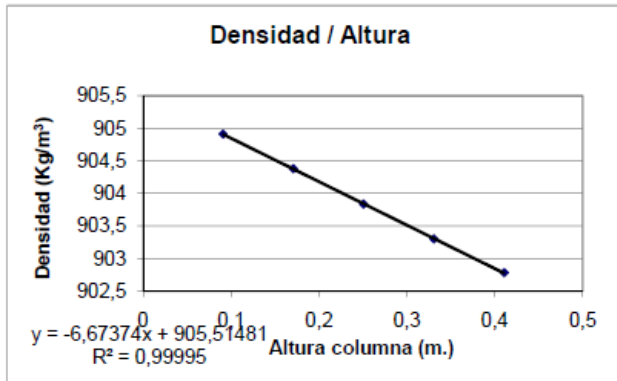
Tiempo Relajación (s.):	4913	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	409	6,8
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arrib	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abaj	29,6
Tª GAPhotza	21,4
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	7,06
Tª media	24,89
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	20 bar	25º	7,1	12h



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,49E-06	
densidad inicial	904,479	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,60E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,350E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
C0	0,5003	error con teórico: -0,06043 %
pendiente rho/z	6,6737	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,057473546	m ⁻¹
Delta c	0,028736773	
gravedad	9,81	
DT	2,578E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	902,781
2ª	33	2,4	0,330663146	903,302
3ª	25	2,4	0,250663146	903,835
4ª	17	2,4	0,170663146	904,379
5ª	9	2,6	0,090718408	904,912

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	4851	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	404	6,7
D	8,50E-10	

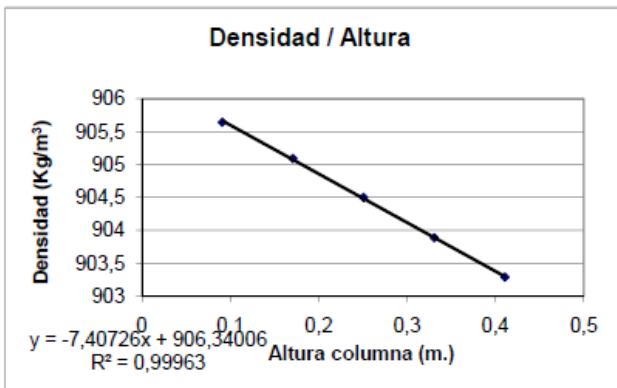
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arrib	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abaj	29,6
Tª GAPhotza	21,6
Tª GAPberoa	28,7
ΔTª	7,10
Tª media	25,15
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	20 bar	25°	7,0	27h15'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,4	0,410663146	903,287
2ª	33	2,6	0,330718408	903,887
3ª	25	2,6	0,250718408	904,501
4ª	17	2,6	0,170718408	905,094
5ª	9	2,6	0,090718408	905,646

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	4990	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	416	6,9
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,6
Tª GAPberoa	28,6
ΔTª	7,00
Tª media	25,10
ΔTª vertical	0,9

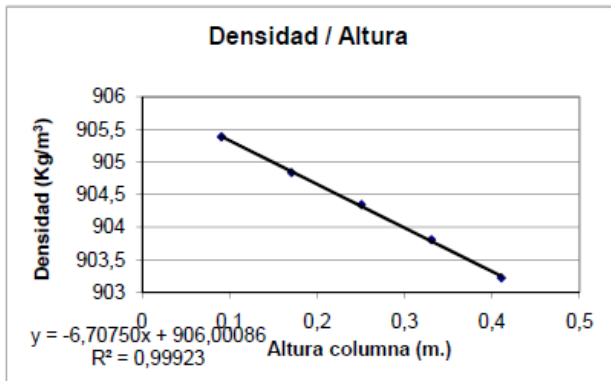
$$t_r = \frac{9L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_i = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,49E-06	
densidad inicial	904,572	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,60E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,350E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CO	0,4995	error con teórico: 0,09975217 %
pendiente rho/z	7,4073	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,06379127	m ⁻¹
Delta c	0,031895635	
gravedad	9,81	
DT	2,862E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	20 bar	25°	7,0	10h45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	903,22
2ª	33	2,8	0,33077367	903,805
3ª	25	2,8	0,25077367	904,345
4ª	17	2,8	0,17077367	904,837
5ª	9	2,8	0,09077367	905,387

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	4990	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	416	6,9
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,5
ΔTª	7,00
Tª media	25,00
ΔTª vertical	0,9

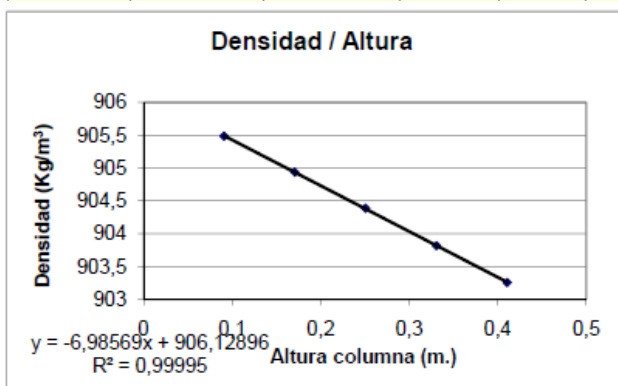
$$t_r = \frac{9L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_i = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,49E-06	
densidad inicial	904,577	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,60E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,350E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CO	0,4995	error con teórico: 0,10836412 %
pendiente rho/z	6,7075	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,05776463	m ⁻¹
Delta c	0,028882315	
gravedad	9,81	
DT	2,592E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	40 bar	25°	7,1	18 h

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,4	0,410663146	903,256
2ª	33	2,6	0,330718408	903,817
3ª	25	2,4	0,250663146	904,388
4ª	17	2,6	0,170718408	904,938
5ª	9	2,8	0,09077367	905,489

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5115	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	426	7,1
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,6
ΔTª	7,10
Tª media	25,05
ΔTª vertical	0,9

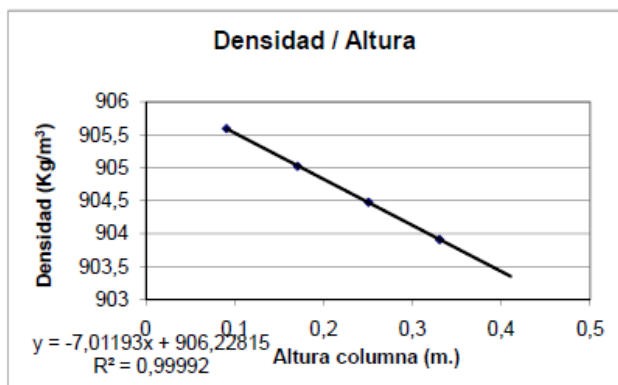
$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,51E-06	
densidad inicial	904,426	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,50E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,370E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CO	0,5008	error con teórico: -0,1517167 %
pendiente rho/z	6,9857	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,060160473	m ⁻¹
Delta c	0,030080237	
gravedad	9,81	
DT	2,628E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	40 bar	25°	7,1	27h15'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	903,909
2ª	33	2,2	0,330607883	903,909
3ª	25	2,5	0,250690777	904,476
4ª	17	2,4	0,170663146	905,023
5ª	9	2,5	0,090690777	905,596

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5114	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	426	7,1
D	8,50E-10	

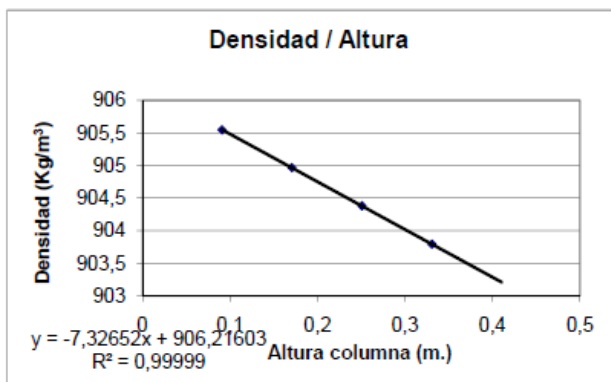
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,6
ΔTª	7,10
Tª media	25,05
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,51E-06	
densidad inicial	904,534	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,50E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,370E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CO	0,4998	error con teórico: 0,03430138 %
pendiente rho/z	7,012	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,060386967	m ⁻¹
Delta c	0,030193484	
gravedad	9,81	
DT	2,639E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	40 bar	25º	7,0	19h30'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,51E-06	
densidad inicial	904,529	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,50E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,370E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
C0	0,4999	error con teórico: 0,02568944 %
pendiente rho/z	7,3265	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,063095425	m ⁻¹
Delta c	0,031547712	
gravedad	9,81	
DT	2,757E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,4	0,410663146	
2ª	33	2,4	0,330663146	903,791
3ª	25	2,4	0,250663146	904,382
4ª	17	2,4	0,170663146	904,968
5ª	9	2,6	0,090718408	905,549

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

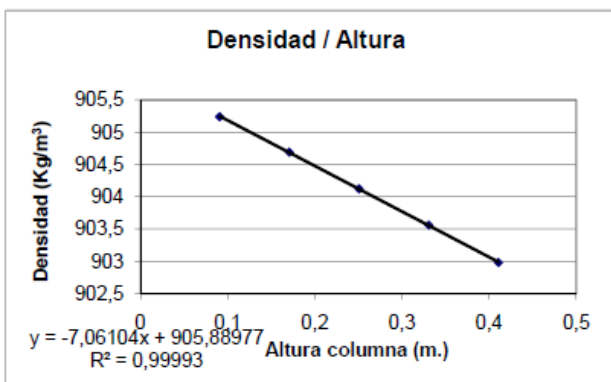
Tiempo Relajación (s.):	5261	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	438	7,3
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajo	29,6
Tª GAPhotza	21,6
Tª GAPberoa	28,6
ΔTª	7,00
Tª media	25,10
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_i = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	40 bar	25º	7,0	7h20'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,51E-06	
densidad inicial	904,622	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,50E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,370E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
C0	0,4991	error con teórico: 0,18587164 %
pendiente rho/z	7,06104	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,060809297	m ⁻¹
Delta c	0,030404649	
gravedad	9,81	
DT	2,657E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	902,981
2ª	33	2,8	0,33077367	903,561
3ª	25	2,8	0,25077367	904,122
4ª	17	2,6	0,170718408	904,691
5ª	9	2,6	0,090718408	905,241

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5260	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	438	7,3
D	8,50E-10	

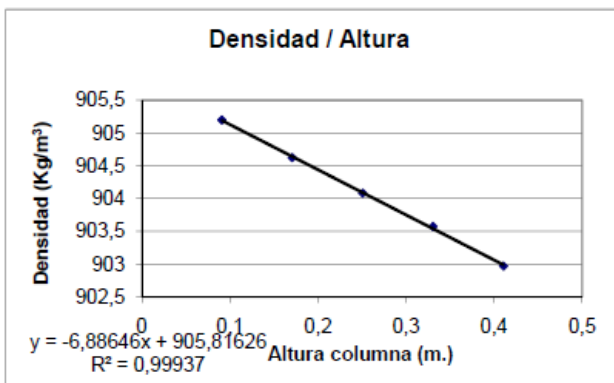
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajo	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,7
ΔTª	7,00
Tª media	25,20
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_i = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	60 bar	25º	6,9	22h

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,4	0,410663146	902,97
2ª	33	2,2	0,330607883	903,574
3ª	25	2,6	0,250718408	904,083
4ª	17	2,4	0,170663146	904,624
5ª	9	2,6	0,090718408	905,199

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5707	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	476	7,9
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abaj	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,6
ΔTª	6,90
Tª media	25,15
ΔTª vertical	0,9

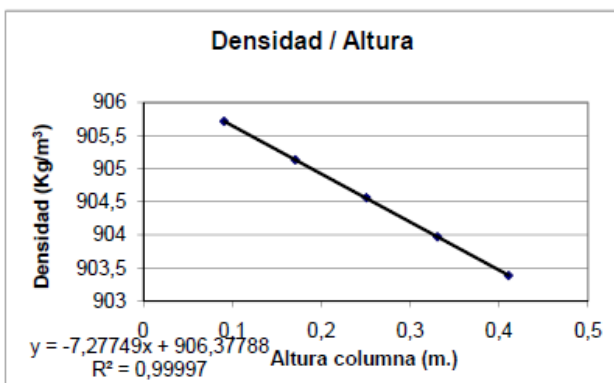
$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^3 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,54E-06	
densidad inicial	904,498	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,40E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,390E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CO	0,5001	error con teórico: -0,0277046 %
pendiente rho/z	6,8865	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,059306168	m ⁻¹
Delta c	0,029653084	
gravedad	9,81	
DT	2,524E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	60 bar	25º	7,0	27h15'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	903,385
2ª	33	2,6	0,330718408	903,972
3ª	25	2,6	0,250718408	904,561
4ª	17	2,5	0,170690777	905,133
5ª	9	2,4	0,090663146	905,716

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5546	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	462	7,7
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abaj	29,6
Tª GAPhotza	21,6
Tª GAPberoa	28,6
ΔTª	7,00
Tª media	25,10
ΔTª vertical	0,9

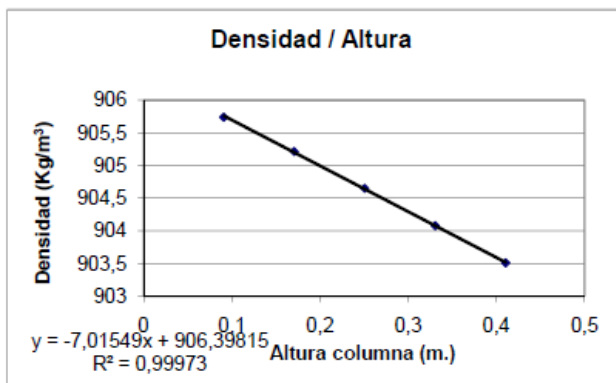
$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^3 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,54E-06	
densidad inicial	904,498	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,40E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,390E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CO	0,5001	error con teórico: -0,0277046 %
pendiente rho/z	7,277	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,062669133	m ⁻¹
Delta c	0,031334567	
gravedad	9,81	
DT	2,667E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Capítulo 7. ANEXOS

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	60 bar	25º	7,1	9h



Datos	Notas
viscosidad cin.	1,54E-06
densidad inicial	904,521
gap	1,00E-03
alfa	8,40E-04
viscosidad din.	1,390E-03
Pendiente rho/c	116,11777
Beta	1,284E-01
CD	0,4999
pendiente rho/z	7,0155
Variación c/z	0,060417109
Delta c	0,030208555
gravedad	9,81
DT	2,571E-12

valor de la calibración calculado experimentalmente enPAU experimental enPAU Pendiente de la calibración.Beta experimental error con teórico: 0,01191032 % pendiente del gráfico densidad / altura de la columna m⁻¹

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	903,507
2ª	33	2,6	0,330718408	904,077
3ª	25	2,6	0,250718408	904,651
4ª	17	2,8	0,17077367	905,217
5ª	9	2,8	0,09077367	905,743

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

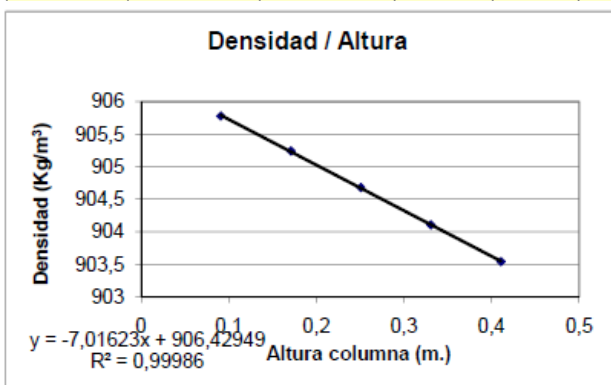
Tiempo Relajación (s.):	5390	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	449	7,5
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,6
Tª GAPberoa	28,7
ΔTª	7,10
Tª media	25,15
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	60 bar	25º	7,1	9h



Datos	Notas
viscosidad cin.	1,54E-06
densidad inicial	904,521
gap	1,00E-03
alfa	8,40E-04
viscosidad din.	1,390E-03
Pendiente rho/c	116,11777
Beta	1,284E-01
CD	0,4999
pendiente rho/z	7,0164
Variación c/z	0,06042486
Delta c	0,03021243
gravedad	9,81
DT	2,572E-12

valor de la calibración calculado experimentalmente enPAU experimental enPAU Pendiente de la calibración.Beta experimental error con teórico: 0,01191032 % pendiente del gráfico densidad / altura de la columna m⁻¹

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	903,541
2ª	33	3	0,330828932	904,107
3ª	25	2,5	0,250690777	904,681
4ª	17	3	0,170828932	905,242
5ª	9	2,5	0,090690777	905,78

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

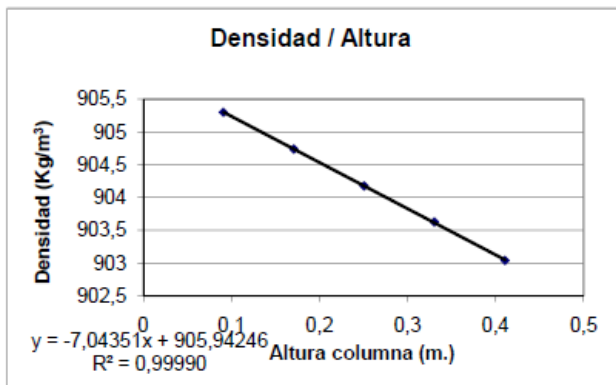
Tiempo Relajación (s.):	5390	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	449	7,5
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,6
Tª GAPberoa	28,7
ΔTª	7,10
Tª media	25,15
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	80 bar	25º	7,0	19h15'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,57E-06	
densidad inicial	904,471	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,50E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,420E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CO	0,5004	error con teórico: -0,0742091 %
pendiente rho/z	7,0435	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,060658244	m ⁻¹
Delta c	0,030329122	
gravedad	9,81	
DT	2,557E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	903,039
2ª	33	2,2	0,330607883	903,628
3ª	25	2,4	0,250663146	904,177
4ª	17	2,6	0,170718408	904,738
5ª	9	2,8	0,09077367	905,301

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

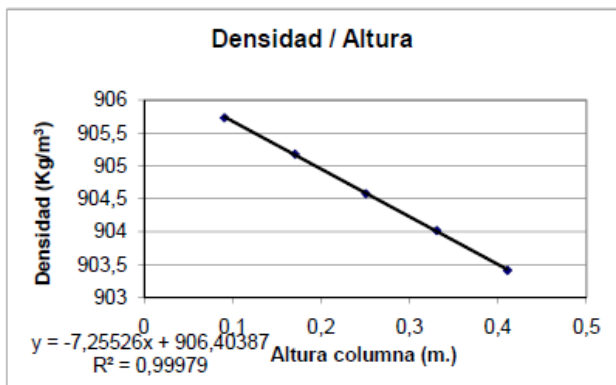
Tiempo Relajación (s.):	5652	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	471	7,9
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,7
ΔTª	7,00
Tª media	25,20
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_z^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	80 bar	25º	6,9	27h30'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,57E-06	
densidad inicial	904,594	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,50E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,420E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CO	0,4993	error con teórico: 0,13764474 %
pendiente rho/z	7,2553	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,062482254	m ⁻¹
Delta c	0,031241127	
gravedad	9,81	
DT	2,634E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,4	0,410663146	903,413
2ª	33	2,4	0,330663146	904,019
3ª	25	2,6	0,250718408	904,579
4ª	17	2,6	0,170718408	905,18
5ª	9	2,6	0,090718408	905,734

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

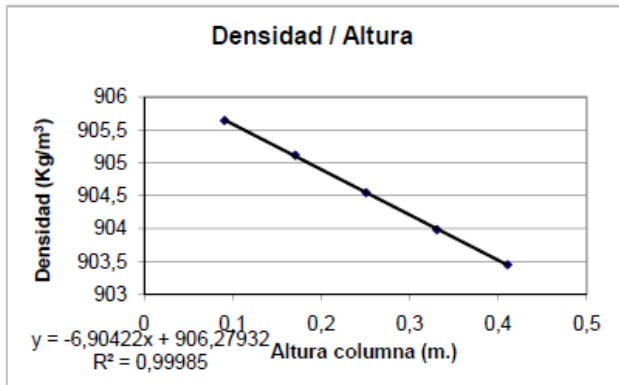
Tiempo Relajación (s.):	5816	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	485	8,1
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,8
Tª GAPberoa	28,7
ΔTª	6,90
Tª media	25,25
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_z^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	80 bar	25º	7,1	12h



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,57E-06	
densidad inicial	904,6	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,40E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,420E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
C0	0,4993	error con teórico: 0,14797907 %
pendiente rho/z	6,9042	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,0594586	m ⁻¹
Delta c	0,0297293	
gravedad	9,81	
DT	2,477E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	903,449
2ª	33	2,6	0,330718408	903,984
3ª	25	2,8	0,25077367	904,547
4ª	17	2,8	0,17077367	905,115
5ª	9	2,8	0,09077367	905,645

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

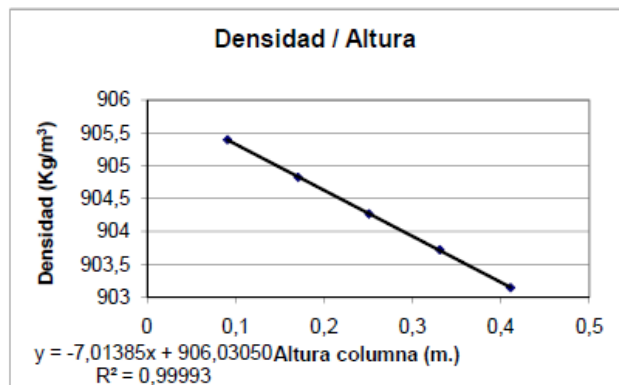
Tiempo Relajación (s.):	5624	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	469	7,8
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
TªGAPhotza	21,6
TªGAPberoa	28,7
ΔTª	7,10
Tªmedia	25,15
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9!L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	80 bar	25º	7,0	22h30'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,57E-06	
densidad inicial	904,471	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,50E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,420E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
C0	0,5004	error con teórico: -0,0742091 %
pendiente rho/z	7,0138	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,060402469	m ⁻¹
Delta c	0,030201234	
gravedad	9,81	
DT	2,546E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	3	0,410828932	903,144
2ª	33	3	0,330828932	903,721
3ª	25	2,5	0,250690777	904,269
4ª	17	2,5	0,170690777	904,827
5ª	9	2,5	0,090690777	905,398

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5652	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	471	7,9
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
TªGAPhotza	21,7
TªGAPberoa	28,7
ΔTª	7,00
Tªmedia	25,20
ΔTª vertical	0,9

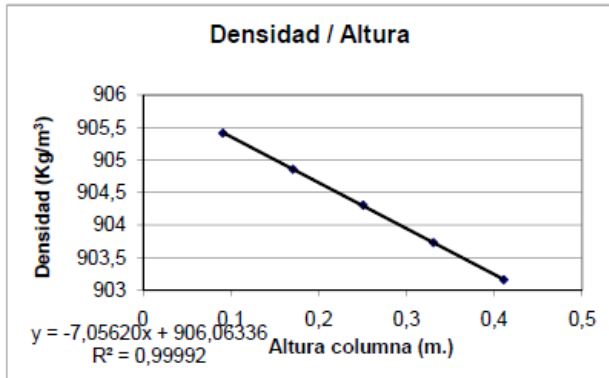
$$t_r = \frac{9!L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Capítulo 7. ANEXOS

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	100 bar	25º	7,1	27h15'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,4	0,410663146	903,159
2ª	33	2,4	0,330663146	903,73
3ª	25	2,4	0,250663146	904,308
4ª	17	2,6	0,170718408	904,859
5ª	9	2,8	0,09077367	905,416

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	5643	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	470	7,8
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,4
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	7,06
Tª media	24,89
ΔTª vertical	0,9

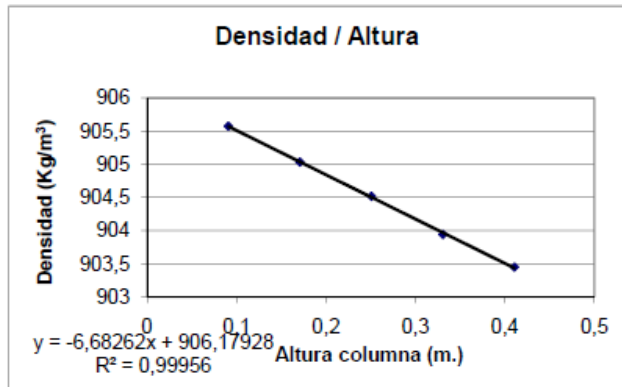
$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,58E-06	
densidad inicial	904,452	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,50E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,430E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CD	0,5005	error con teórico: -0,1069345 %
pendiente rho/z	7,05	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,060714221	m ⁻¹
Delta c	0,030357111	
gravedad	9,81	
DT	2,541E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	100 bar	25º	6,9	8h50'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	903,449
2ª	33	2,6	0,330718408	903,941
3ª	25	2,8	0,25077367	904,519
4ª	17	2,8	0,17077367	905,034
5ª	9	2,8	0,09077367	905,575

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6040	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	503	8,4
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,6
ΔTª	6,90
Tª media	25,15
ΔTª vertical	0,9

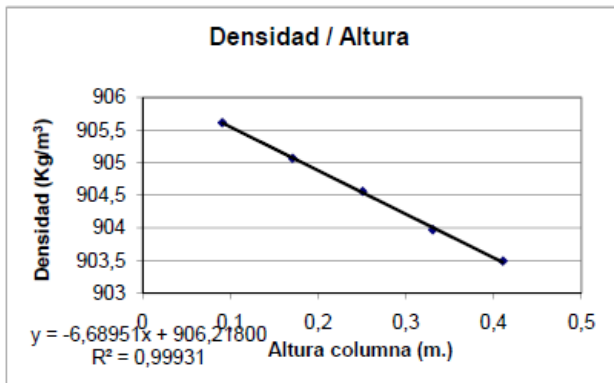
$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,58E-06	
densidad inicial	904,583	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,40E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,430E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CD	0,4994	error con teórico: 0,11869846 %
pendiente rho/z	6,6826	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,057550192	m ⁻¹
Delta c	0,028775096	
gravedad	9,81	
DT	2,381E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Capítulo 7. ANEXOS

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	100 bar	25º	6,9	8h50'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,58E-06	
densidad inicial	904,583	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,40E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,430E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CO	0,4994	error con teórico: 0,11869846 %
pendiente rho/z	6,6895	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,057609615	m ⁻¹
Delta c	0,028804807	
gravedad	9,81	
DT	2,383E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	903,489
2ª	33	2,6	0,330718408	903,971
3ª	25	2,5	0,250690777	904,56
4ª	17	3	0,170828932	905,068
5ª	9	3	0,090828932	905,615

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

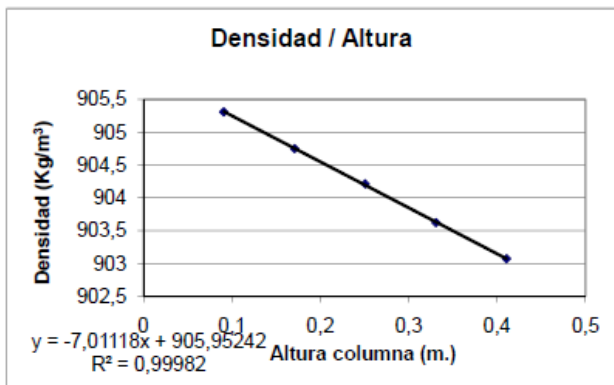
Tiempo Relajación (s.):	6040	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	503	8,4
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajd	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,6
ΔTª	6,90
Tª media	25,15
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	100 bar	25º	7,1	25h30'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,58E-06	
densidad inicial	904,452	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,50E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,430E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CO	0,5005	error con teórico: -0,1069345 %
pendiente rho/z	7,0112	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,060380078	m ⁻¹
Delta c	0,030190039	
gravedad	9,81	
DT	2,527E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	903,072
2ª	33	2,5	0,330690777	903,623
3ª	25	3	0,250828932	904,214
4ª	17	3	0,170828932	904,751
5ª	9	2,5	0,090690777	905,312

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

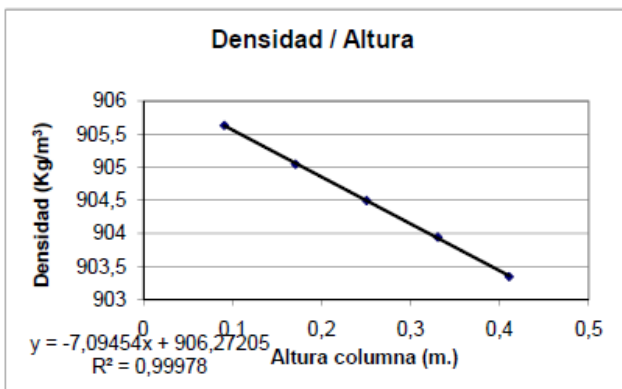
Tiempo Relajación (s.):	5643	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	470	7,8
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajd	29,6
Tª GAPhotza	21,4
Tª GAPberoa	28,4
ΔTª	7,06
Tª media	24,89
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_f = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	120 bar	25º	7,0	30h45'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,61E-06	
densidad inicial	904,57	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,40E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,460E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
C0	0,4995	error con teórico: 0,0963074 %
pendiente rho/z	7,0945	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,061097453	m ⁻¹
Delta c	0,030548727	
gravedad	9,81	
DT	2,476E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	903,346
2ª	33	2,4	0,330663146	903,945
3ª	25	2,4	0,250663146	904,496
4ª	17	2,6	0,170718408	905,047
5ª	9	2,6	0,090718408	905,633

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

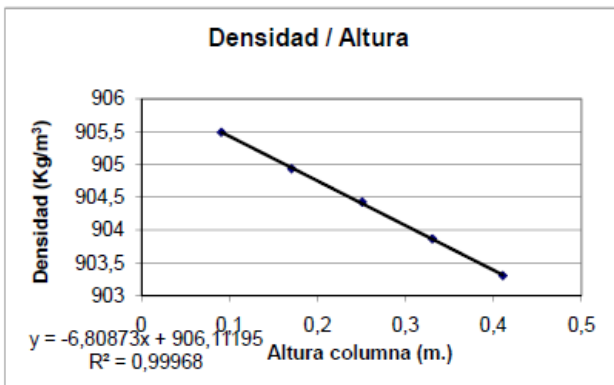
Tiempo Relajación (s.):	6117	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	510	8,5
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
TªGAPhotza	21,7
TªGAPberoa	28,7
ΔTª	7,00
Tªmedia	25,20
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	120 bar	25º	6,9	12h30'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,61E-06	
densidad inicial	904,583	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,40E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,460E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
C0	0,4994	error con teórico: 0,11869846 %
pendiente rho/z	6,8087	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,058636159	m ⁻¹
Delta c	0,029318079	
gravedad	9,81	
DT	2,376E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	903,303
2ª	33	2,6	0,330718408	903,866
3ª	25	2,8	0,25077367	904,428
4ª	17	2,6	0,170718408	904,935
5ª	9	2,6	0,090718408	905,492

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6296	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	525	8,7
D	8,50E-10	

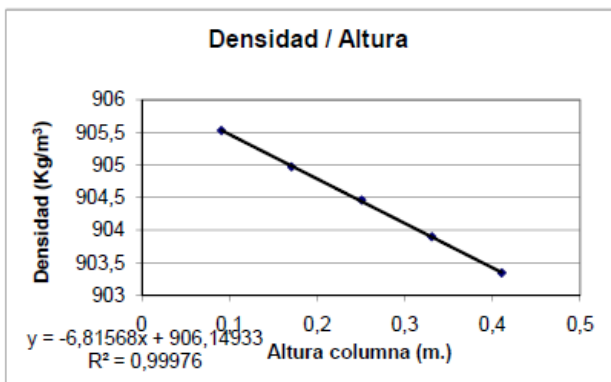
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
TªGAPhotza	21,7
TªGAPberoa	28,6
ΔTª	6,90
Tªmedia	25,15
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Capítulo 7. ANEXOS

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	120 bar	25º	6,9	12h30'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,61E-06	
densidad inicial	904,583	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,40E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,460E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
C0	0,4994	error con teórico: 0,11869846 %
pendiente rho/z	6,8157	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,058696442	m ⁻¹
Delta c	0,029348221	
gravedad	9,81	
DT	2,378E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	903,341
2ª	33	2,5	0,330690777	903,898
3ª	25	3	0,250828932	904,461
4ª	17	2,8	0,17077367	904,972
5ª	9	2,5	0,090690777	905,53

Entrada	Aqua Fria	Exterior-arriba
	Aqua Caliente	Interior-arriba

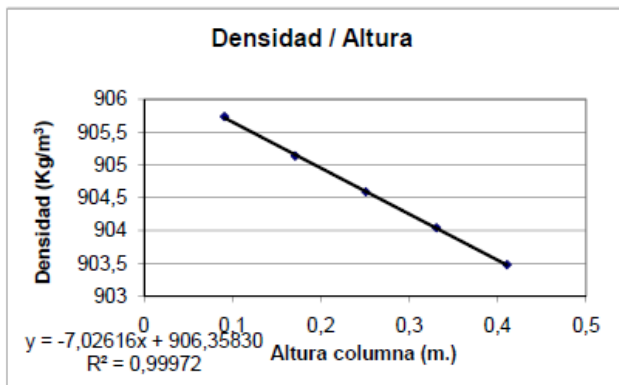
Tiempo Relajación (s.):	6296	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	525	8,7
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arrit	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abaic	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,6
ΔTª	6,90
Tª media	25,15
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_T = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	120 bar	25º	7,0	28h



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,61E-06	
densidad inicial	904,57	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,40E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,460E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
C0	0,4995	error con teórico: 0,0963074 %
pendiente rho/z	7,0262	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,060509257	m ⁻¹
Delta c	0,030254629	
gravedad	9,81	
DT	2,452E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	903,477
2ª	33	2,5	0,330690777	904,041
3ª	25	2,8	0,25077367	904,589
4ª	17	3	0,170828932	905,137
5ª	9	3	0,090828932	905,738

Entrada	Aqua Fria	Exterior-arriba
	Aqua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6117	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	510	8,5
D	8,50E-10	

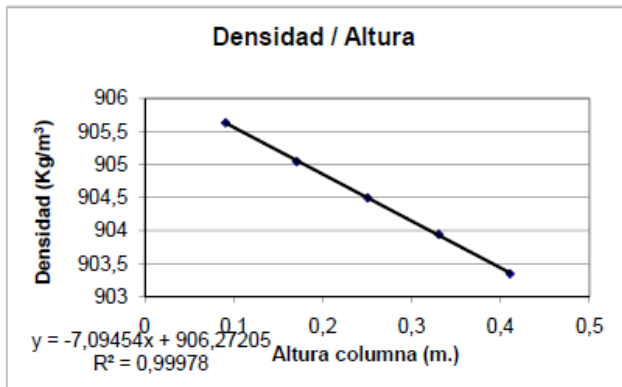
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arrit	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abaic	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,7
ΔTª	7,00
Tª media	25,20
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_T = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	140 bar	25º	7,0	30h45'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	903,346
2ª	33	2,4	0,330663146	903,945
3ª	25	2,4	0,250663146	904,496
4ª	17	2,6	0,170718408	905,047
5ª	9	2,6	0,090718408	905,633

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6285	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	524	8,7
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,7
ΔTª	7,00
Tª media	25,20
ΔTª vertical	0,9

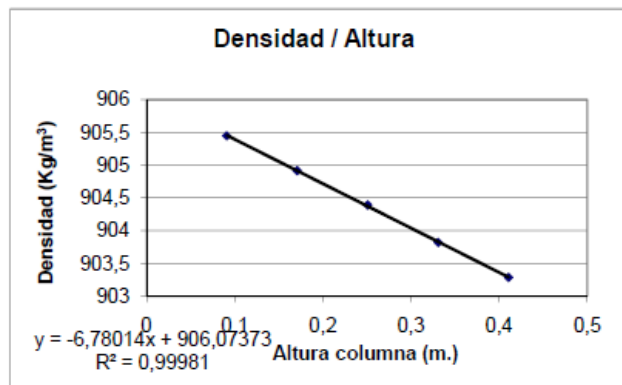
$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_T = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	1,64E-06	
densidad inicial	904,608	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,40E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,480E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CO	0,4992	error con teórico: 0,16175819 %
pendiente rho/z	7,0945	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,061097453	m ⁻¹
Delta c	0,030548727	
gravedad	9,81	
DT	2,442E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	140 bar	25º	7,0	9h5'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	903,286
2ª	33	2,6	0,330718408	903,822
3ª	25	2,8	0,25077367	904,393
4ª	17	2,8	0,17077367	904,917
5ª	9	2,8	0,09077367	905,45

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6285	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	524	8,7
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,7
ΔTª	7,00
Tª media	25,20
ΔTª vertical	0,9

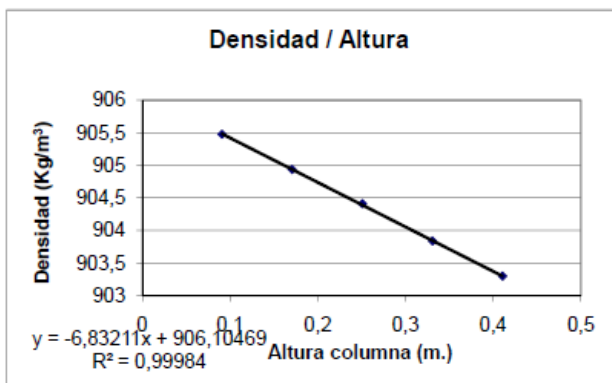
$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_T = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos		Notas
viscosidad cin.	1,64E-06	
densidad inicial	904,621	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,40E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,480E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CO	0,4991	error con teórico: 0,18414925 %
pendiente rho/z	6,78014	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,058390202	m ⁻¹
Delta c	0,029195101	
gravedad	9,81	
DT	2,334E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Capítulo 7. ANEXOS

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	140 bar	25°	7,0	9h5'



Datos	Notas
viscosidad cin.	1,64E-06
densidad inicial	904,621
gap	1,00E-03
alfa	8,40E-04
viscosidad din.	1,480E-03
Pendiente rho/c	116,11777
Beta	1,284E-01
CO	0,4991
pendiente rho/z	6,8321
Variación c/z	0,058837678
Delta c	0,029418839
gravedad	9,81
DT	2,352E-12

valor de la calibración
calculado experimentalmente enPAU
experimental enPAU
Pendiente de la calibración.Beta
experimental
error con teórico: 0,18414925 %
pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
m⁻¹

CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	903,296
2ª	33	2,5	0,330690777	903,837
3ª	25	2,8	0,25077367	904,41
4ª	17	2,8	0,17077367	904,937
5ª	9	2,8	0,09077367	905,478

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

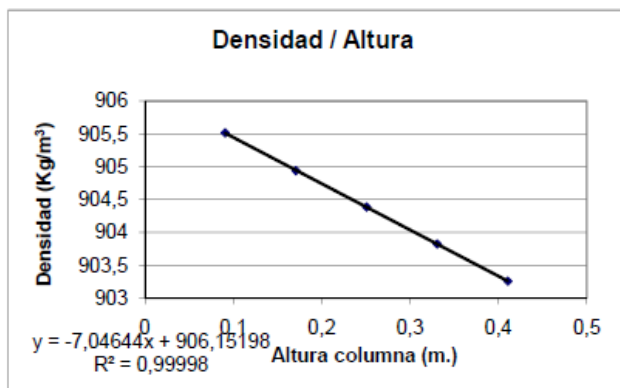
Tiempo Relajación (s.):	6285	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	524	8,7
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arrit	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abaic	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,7
ΔTª	7,00
Tª media	25,20
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial T}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	140 bar	25°	7,0	25h



Datos	Notas
viscosidad cin.	1,64E-06
densidad inicial	904,608
gap	1,00E-03
alfa	8,40E-04
viscosidad din.	1,480E-03
Pendiente rho/c	116,11777
Beta	1,284E-01
CO	0,4992
pendiente rho/z	7,0464
Variación c/z	0,060683218
Delta c	0,030341609
gravedad	9,81
DT	2,426E-12

valor de la calibración
calculado experimentalmente enPAU
experimental enPAU
Pendiente de la calibración.Beta
experimental
error con teórico: 0,16175819 %
pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
m⁻¹

CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	903,258
2ª	33	2,5	0,330690777	903,824
3ª	25	3	0,250828932	904,385
4ª	17	3	0,170828932	904,941
5ª	9	2,8	0,09077367	905,517

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6285	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	524	8,7
D	8,50E-10	

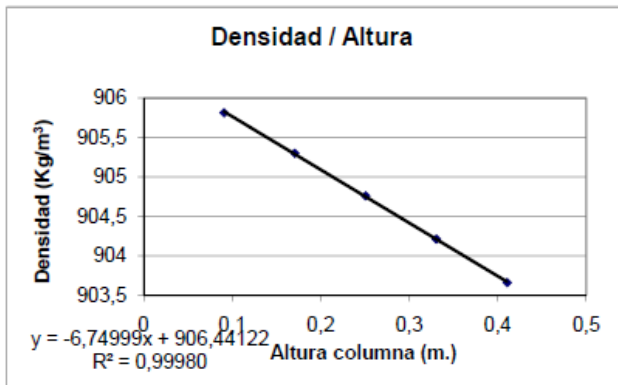
Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arrit	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abaic	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,7
ΔTª	7,00
Tª media	25,20
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_T^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial T}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	180 bar	25º	7,1	13h

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	903,659
2ª	33	2,6	0,330718408	904,211
3ª	25	2,8	0,25077367	904,759
4ª	17	2,6	0,170718408	905,301
5ª	9	2,6	0,090718408	905,814

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6930	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	578	9,6
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajo	29,6
Tª GAP hotza	21,6
Tª GAP beroa	28,7
ΔTª	7,10
Tª media	25,15
ΔTª vertical	0,9

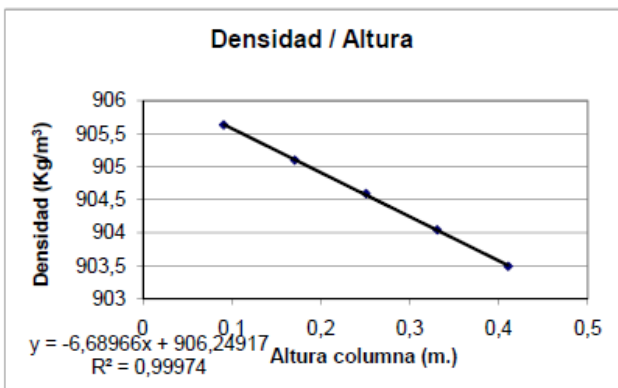
$$t_r = \frac{9!L_x^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,68E-06	
densidad inicial	904,627	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,10E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,520E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CD	0,4990	error con teórico: 0,19448358 %
pendiente rho/z	6,7499	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,058129776	m ⁻¹
Delta c	0,029064888	
gravedad	9,81	
DT	2,182E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	180 bar	25º	7,1	9h50'

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)



tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	903,489
2ª	33	2,6	0,330718408	904,042
3ª	25	2,8	0,25077367	904,593
4ª	17	2,6	0,170718408	905,099
5ª	9	2,8	0,09077367	905,636

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	6930	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	578	9,6
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajo	29,6
Tª GAP hotza	21,6
Tª GAP beroa	28,7
ΔTª	7,10
Tª media	25,15
ΔTª vertical	0,9

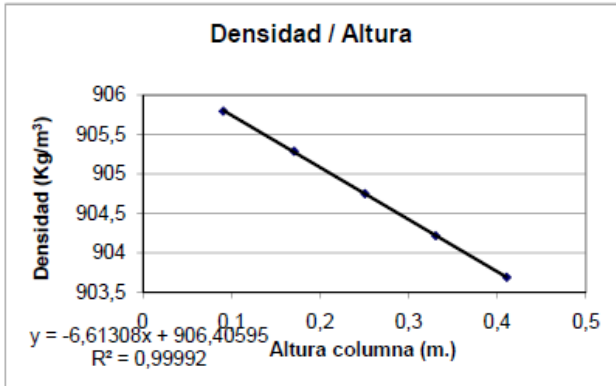
$$t_r = \frac{9!L_x^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,68E-06	
densidad inicial	904,618	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,10E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,520E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CD	0,4991	error con teórico: 0,17898208 %
pendiente rho/z	6,6897	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,057611337	m ⁻¹
Delta c	0,028805669	
gravedad	9,81	
DT	2,162E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Capítulo 7. ANEXOS

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	200 bar	25º	7,1	13h



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,70E-06	
densidad inicial	904,571	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,00E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,540E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
C0	0,4995	error con teórico: 0,09802978 %
pendiente rho/z	6,61308	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación cz/z	0,05695149	m ⁻¹
Delta c	0,028475745	
gravedad	9,81	
DT	2,084E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	903,689
2ª	33	2,2	0,330607883	904,216
3ª	25	2,6	0,250718408	904,749
4ª	17	2,6	0,170718408	905,289
5ª	9	2,8	0,09077367	905,797

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

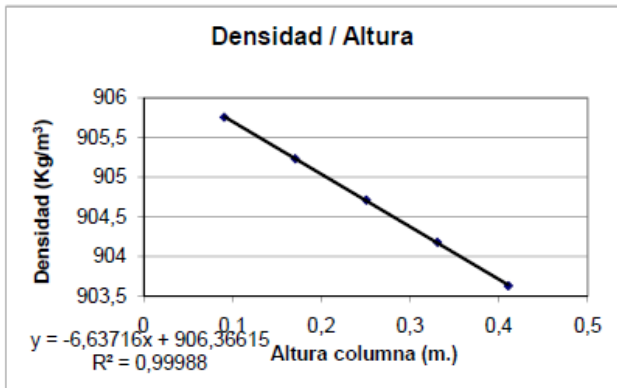
Tiempo Relajación (s.):	7294	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	608	10,1
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,5
Tª GAPberoa	28,6
ΔTª	7,10
Tª media	25,05
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	200 bar	25º	6,9	12h45'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,71E-06	
densidad inicial	904,533	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,00E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,544E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
C0	0,4998	error con teórico: 0,03257899 %
pendiente rho/z	6,63716	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación cz/z	0,057158866	m ⁻¹
Delta c	0,028579433	
gravedad	9,81	
DT	2,086E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	903,629
2ª	33	2,8	0,33077367	904,179
3ª	25	2,8	0,25077367	904,712
4ª	17	2,8	0,17077367	905,232
5ª	9	2,8	0,09077367	905,757

Entrada	Agua Fria	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

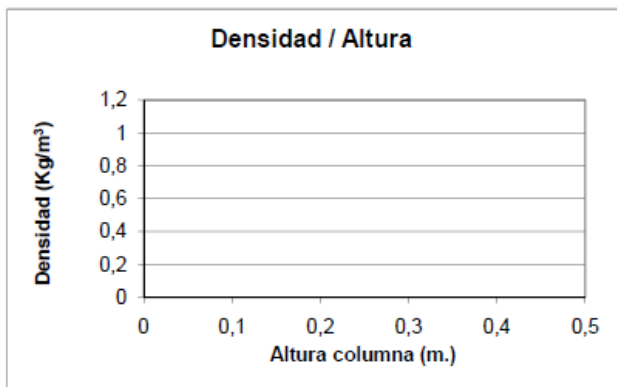
Tiempo Relajación (s.):	7763	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	647	10,8
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,6
ΔTª	6,90
Tª media	25,15
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9 \cdot L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \cdot \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	220 bar	25º	6,9	12h45'



Datos	Valor	Notas
viscosidad cin.	1,71E-06	
densidad inicial	904,619	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,00E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,544E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CD	0,4991	error con teórico: 0,18070447 %
pendiente rho/z	6,63716	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,057158866	m ⁻¹
Delta c	0,028579433	
gravedad	9,81	
DT	2,086E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41		0,41	
2ª	33		0,33	
3ª	25		0,25	
4ª	17		0,17	
5ª	9		0,09	

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

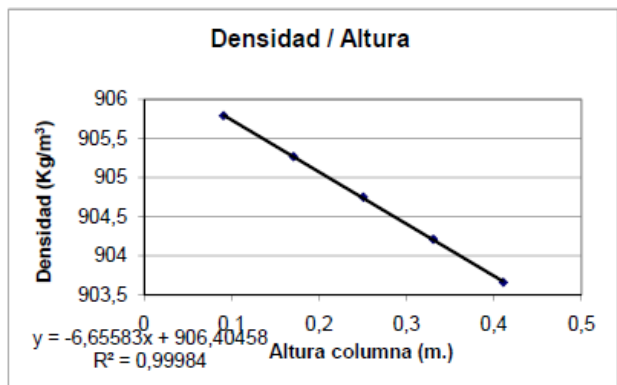
Tiempo Relajación (s.):	7762	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	647	10,8
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,3
Tª bainu beroa	36,1
Tª exterior-arriba	20,7
Tª interior-arriba	29,1
Tª inferior-abajc	30,4
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,6
ΔTª	6,90
Tª media	25,15
ΔTª vertical	1,3

$$t_r = \frac{9!L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	200 bar	25º	6,9	12h45'



Datos	Valor	Notas
viscosidad cin.	1,71E-06	
densidad inicial	904,533	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,00E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,544E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CD	0,4998	error con teórico: 0,03257899 %
pendiente rho/z	6,6558	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,057319392	m ⁻¹
Delta c	0,028659696	
gravedad	9,81	
DT	2,092E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,5	0,410690777	903,659
2ª	33	2,5	0,330690777	904,211
3ª	25	2,5	0,250690777	904,749
4ª	17	2,8	0,17077367	905,268
5ª	9	2,8	0,09077367	905,792

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

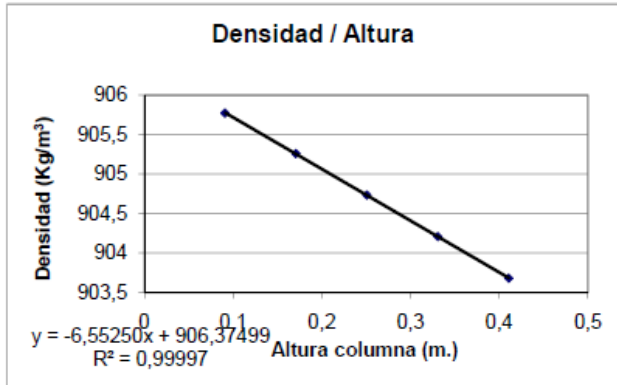
Tiempo Relajación (s.):	7763	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	647	10,8
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arriba	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
Tª GAPhotza	21,7
Tª GAPberoa	28,6
ΔTª	6,90
Tª media	25,15
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9!L_x^2 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	220 bar	25°	7,0	12h15'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,72E-06	
densidad inicial	904,563	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,00E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,560E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CO	0,4996	error con teórico: 0,08425067 %
pendiente rho/z	6,5525	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,056429778	m ⁻¹
Delta c	0,028214889	
gravedad	9,81	
DT	2,038E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,8	0,41077367	903,68
2ª	33	2,8	0,33077367	904,209
3ª	25	2,8	0,25077367	904,734
4ª	17	2,8	0,17077367	905,261
5ª	9	2,8	0,09077367	905,775

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

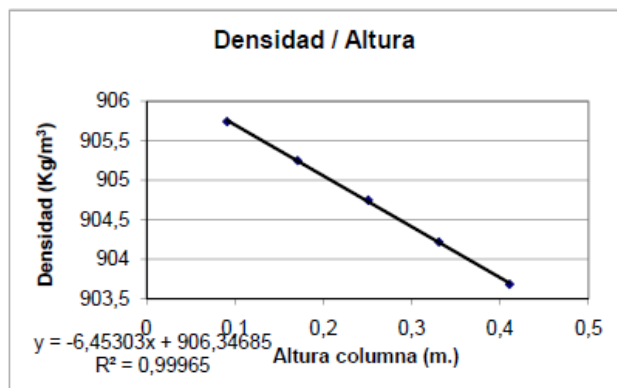
Tiempo Relajación (s.):	7700	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	642	10,7
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arri	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
TªGAPhotza	21,7
TªGAPberoa	28,7
ΔTª	7,00
Tªmedia	25,20
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9!L_{Tz}^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

Mezcla	C másica	Presión	Tª media	DT (°C)	Tiempo
THN/IBB	0,5000	220 bar	25°	7,0	12h15'



Datos	Notas	
viscosidad cin.	1,72E-06	
densidad inicial	904,532	
gap	1,00E-03	valor de la calibración
alfa	8,00E-04	calculado experimentalmente enPAU
viscosidad din.	1,560E-03	experimental enPAU
Pendiente rho/c	116,11777	Pendiente de la calibración.Beta
Beta	1,284E-01	experimental
CO	0,4996	error con teórico: 0,0308566 %
pendiente rho/z	6,45303	pendiente del gráfico densidad / altura de la columna
Variación c/z	0,055573148	m ⁻¹
Delta c	0,027786574	
gravedad	9,81	
DT	2,007E-12	CAMBIANDO K DE LA BOLA

Medidas	50	longitud (cm)
Columna		ancho (cm)
	0,1	gap (cm.)

tomas	altura toma (cm)	cantidad (c.c.)	altura real (m)	densidad
1ª	41	2,6	0,410718408	903,681
2ª	33	2,8	0,33077367	904,218
3ª	25	2,8	0,25077367	904,748
4ª	17	2,8	0,17077367	905,251
5ª	9	3	0,090828932	905,745

Entrada	Agua Fría	Exterior-arriba
	Agua Caliente	Interior-arriba

Tiempo Relajación (s.):	7700	horas
Tiempo de Equilibrio (min):	642	10,7
D	8,50E-10	

Tª bainu hotza	17,2
Tª bainu beroa	35,1
Tª exterior-arri	20,4
Tª interior-arriba	28,7
Tª inferior-abajc	29,6
TªGAPhotza	21,8
TªGAPberoa	28,8
ΔTª	7,00
Tªmedia	25,30
ΔTª vertical	0,9

$$t_r = \frac{9!L_{Tz}^3 \cdot \mu^2 \cdot D}{(\pi \cdot \Delta T \cdot g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L_x^3)^2}$$

$$D_r = \frac{g \cdot \alpha \cdot L_x^4}{504 \beta \cdot \mu \cdot c_0 \cdot (1 - c_0)} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

