



*Determinación de las propiedades  
termofísicas y propiedades de transporte  
en mezclas binarias líquidas bajo  
condiciones de alta presión*

ION LIZARRAGA LIZARRAGA

Director de Tesis:  
M. MOUNIR BOU-ALI

Departamento de Mecánica y Producción Industrial  
MGEP MONDRAGON GOI ESKOLA POLITEKNIKOA

APRIL 2021

Tesis dirigida a la obtención del título de  
Doctor por Mondragon Unibertsitatea



*Ama, Aita, Xabi, Oihane eta Naiari*





## ESKERRAK

**E**skerrak eman nahi dizkiet azken urte hauetan nirekin batera egon diren gertuko pertsona guztietari. Azken urteetako tesiaren egoera oso korapilatsua izan da eta sekulako laguntza jaso dut. Bide batez ere, Mondragon Unibertsitateari eta Mounirri eskerrak eman nahiko nizkieke tesia burutzeko aukera eskaintzeagaitik.

Mila esker nere kuadrilla osoari. Tesiaren egoerari nola gaiari buruzko mila galdera egin dizkidazue, bereziki azken denboraldi honetan. Zenbat parre, poteo, juerga, mendira irteerak, laisterketa karrera eta bidai egin ditugun. Ez dakit nola eskertu daitekeen horrelako kuadrila. Ahazteinak dira nabarria auzoan botatako poteo luzeak eta bertako elkarrizketak.

Nere unibertsitateko lagun bereziei ere eskerrak eman nahiko nizkioke. Hasteko nere bihotzeko lagunari: Iruñe. Hasiera batetik elkar konektatu genuen eta ordutik banaezinak gara. Nola ez nere bilboko lagun ahaztezina: Gorka. Zenbat urtez konpartitu ditugun hiruok batera parreak, juergak, sentimenduak, kezkak... eta zergatik ez? gura eztabaidak!! jajaja. Zuekin dudak konexioa itzelakoa da. Betirako adiskidetasuna lortu dugu. Arrasateko Mondra's Mafia House-ko lagun guztietari: Malet, Henry, Peko, Naia, Legarda... Zuekin bizitako urte paregabeengaitik! Arrasaten tesia egiten egon naizen urteetan zehar momentu polit asko pasa ditut, eta horien hartean ostegunetan bizitako pintxopoteak etortzen zaizkit burura. Pintxopoteak juerga bat dirudien arren, haratago dijoan zeozere bada. Mila esker Iker, Javi, Gorka eta Joneri, zuek gabe sozialtasun une horiek ez lirakete berdina izango. Iruditu ez arren zuekin zerbezatzeko bat hartzeak eta kontak katilu ibiltzea nahikoak dira. Taupa edo Iluntzeko banketetan lasai-lasai jarrita egindako solasaldiak ikaragarriak izan dira.

Nola ez, nerekin batera tesia egiten aritu diren lagunei hitz batzuk eskeini nahiko nizkieke: Iker, Leire, Estela, Maider, Unai eta Imanol beste lankide askoren artean. Zenbat parre eta erokeri izan ditugun tesian zehar... Zuekin izandako esperientziei esker, tesiko esperientzia erabat xamurragoa izan da, bereziki momentu txar horietan. Tailerreko Harkaitz-i ere eskerrak eman nahiko nizkioke, izan ere, bere laguntza ezinbestekoa izan da kolumnaren fugak konpontzeko garaian eta moralki emandako apoiloagaitik.

Eskerrik asko bihotz bihotzez nere familiari: AMA, AITA, OIHANE eta XABI. Nere bizitza osoan zehar zuek emandako sostenguagaitik. Familiaren elkartasunak eta zuen baloreei esker, gaur egun naizen pertsona naiz. Beti nere ondoan izan zaituztet eta bizitzako egoera zailtan burubelarri egon zarete. 18 urte nituenetik etxetik kanpo bizi naiz eta badakit zuentzat zaijala izan dela nere hutsuneaz ohitutzea. Eskerrik asko berriz ere familia. Nola ez nere Attuna-Amiña, Osaba-Izebak eta Lehengusu-Lehengusinak ere eskertu nahiko nituzke.

Nola ez, nere azken hitzak NAIARI eskaini nahiko nizkioke. Mila esker urte guzti hauetan nere ondoan egoteagaitik eta egoera zailtan irribarrea eragiteagaitik. Zure alboan oso zoriontsua naiz eta espero hurrengo esperientzia berrietan ere orain garen bezain zoriontsuak izatea. Zure ondoan bizia askoz ere politagoa da. Eskerrik asko bihotz bihotzez pitxu.

## LABURPENA

**H**onako doktorego tesian, masa garraio fenomenoak aztertu dira. Arlo desberdinetan duten aplikazio zabala dela eta aztertuko garrantzitsuak diren alderdi nagusiak bilakatu dira eta.

Dentsitatea, temperatura hedapen koefizientea eta masa hedapen koefizientea bezalako propietateak esperimentalki neurtzeko, presiopean lan egiten duen dentsimetro bat egokitu da. Kalibrazio prozesu bat eratu da non sistemaren bibrazio-aldia fluidoaren dentsitatearekin lotzen duen. Kalibrazio parametroak, hau da erreferentzi fluidoak, aztertzen ari diren nahasketaren, temperatura eta presio baldintzen arabera aldatzen dira. Presiopean lan egiteko gai den biskosimetro bat zehaztu da biskosidade dinamikoa presio altutan nehurtu ahal izateko. Presiopean lortutako propietate termofisikoetarako balioak, ahal den neurrian argitaratutako beste emaitza batzuekin alderatu dira; honen bidez bi instalazioen egokitasuna frogatu da: dentsimetroa eta presio altuko biskometroa.

Konfigurazio zilindrikoaren zutabearen bidez erabilitako termograbitazio teknikari esker, termodifusio koefizientea presio altutako baldintzetan neurtu da. Lortutako emaitzek, alkano normalez osatutako nahasketen termodifusio koefizientea presio altuko egoeratan zehazten duten korrelazio kuantitatiboak garatu dira

Lortutako emaitzek presio altuko baldintzetan alkano normalez osatutako nahasketa bitarreko termodifusio koefizientea zehazteko aukera ematen duten korrelazio kuantitatiboak landu dituzte. Iparraldean dagoen Pau et Pays de l'Adour unibertsitatean Fluides Complexes et leurs Réservoirs Laborategian teknika optikoa erabili da presio altuko baldintzetan bi sistema bitarrek duten difusio molekularreko koefizientea zehazteko. Termodifusioaren eta difusio molekularren koefizienteen emaitzen konbinazioan datzan zeharkako metodoaren bidez, presioak Soret koefizientearen izan duen eragina aztertu da nahasketa bitarretan.



## RESUMEN

**E**n esta tesis doctoral, se han analizado los fenómenos de transporte de masa que actualmente se han convertido en un aspecto central a estudiar debido a su amplia aplicación en diferentes campos.

Para determinar experimentalmente las propiedades como la densidad, el coeficiente de expansión térmica y el coeficiente de expansión másica, se ha habilitado un densímetro de alta presión. Se ha establecido un proceso de calibración que relaciona el periodo de vibración del sistema con la densidad del fluido. Los parámetros de calibración varían en función del fluido que se analice y las condiciones de temperatura y presión en las que se estudie. La viscosidad dinámica bajo condiciones de alta presión ha sido determinada a través de un viscosímetro de alta presión. Los valores obtenidos de las propiedades termofísicas bajo condiciones de alta presión han sido comparados en la medida de lo posible, con otros resultados publicados, mostrando así la idoneidad de las dos instalaciones (densímetro y viscosímetro de alta presión).

A través de la técnica termogravitacional empleada mediante la columna de configuración cilíndrica, se ha determinado el coeficiente de termodifusión bajo condiciones de alta presión. Los resultados obtenidos han proporcionado elaborar correlaciones cuantitativas que permiten determinar el coeficiente de termodifusión de mezclas binarias compuestas por alcanos normales bajo condiciones de alta presión.

En colaboración con el Laboratorio de Fluides Complexes et leurs Réservoirs de la Universidad de Pau et Pays de l'Adour se ha empleado la técnica óptica para la determinación del coeficiente de difusión molecular de dos sistemas binarios bajo condiciones de alta presión. A través del método indirecto que consiste en combinar los resultados de los coeficientes de termodifusión y difusión molecular, se ha analizado el efecto de la presión sobre el coeficiente Soret en mezclas binarias.



## ABSTRACT

In this doctoral thesis, mass transport phenomena have been analyzed. These phenomena have become a central aspect to study due to their wide application in different fields.

In order to experimentally determine properties such as density, thermal expansion coefficient, and mass expansion coefficient, a high-pressure density meter has been set-up. A calibration process has been established that relates the period of vibration of the system to the density of the fluid. The calibration parameters vary depending on the fluid being analyzed and the temperature and pressure conditions in which it is studied. The dynamic viscosity under high pressure conditions has been determined through a high pressure viscometer. The values obtained for the thermophysical properties under high pressure conditions have been compared as far as possible, with other published results, thus showing the suitability of the two installations (densimeter and high pressure viscometer).

Through the thermogravitational technique used by means of the cylindrical configuration column, the thermodiffusion coefficient has been determined under high pressure conditions. The results obtained have provided the elaboration of quantitative correlations that allow determining the thermodiffusion coefficient of binary mixtures composed of normal alkanes under high pressure conditions.

In collaboration with the Laboratory of Fluides Complexes et leurs Réservoirs of the University of Pau et Pays de l'Adour, the optical technique has been used to determine the molecular diffusion coefficient of two binary systems under high pressure conditions. Through the indirect method that consists of combining the results of the thermodiffusion and molecular diffusion coefficients, the effect of pressure on the Soret coefficient in binary mixtures has been analyzed.





## ÍNDICE GENERAL

Índice de Figuras	xiii
Índice de Tablas	xvii
<b>1 Enmarque científico tecnológico</b>	<b>1</b>
<b>2 Motivación y Objetivos</b>	<b>9</b>
<b>3 Técnicas experimentales</b>	<b>11</b>
3.1 Técnica Termogravitacional . . . . .	11
3.2 Técnica Near Field Scattering . . . . .	17
<b>4 Procedimiento experimental</b>	<b>23</b>
4.1 Preparación de las mezclas . . . . .	23
4.2 Densidad . . . . .	25
4.3 Expansión Térmica . . . . .	31
4.4 Expansión Másica . . . . .	32
4.5 Viscosidad Dinámica . . . . .	34
4.6 Separación Termogravitacional . . . . .	38
<b>5 Resultados</b>	<b>43</b>
5.1 Propiedades termofísicas . . . . .	45
5.2 Coeficiente de Termodifusión . . . . .	60
5.3 Coeficiente de Difusión Molecular . . . . .	69
5.4 Coeficiente Soret . . . . .	77
<b>6 Conclusiones</b>	<b>81</b>
<b>7 Apéndice</b>	<b>83</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Lanzamiento de la nave espacial SJ10 en Shi Jian y aterrizaje de la cápsula SJ10 con las células . . . . .	7
2.1	Esquema de la tesis doctoral . . . . .	10
3.1	Columna termogravitacional de configuración cilíndrica . . . . .	13
3.2	Sección columna termogravitacional de configuración cilíndrica . . . . .	15
3.3	Juntas de estanqueidad de la columna termogravitacional: a) nuevos; b) deteriorados . . . . .	16
3.4	Configuración de la instalación: a) de la técnica óptica Near Field Scattering y b) de la célula de alta presión . . . . .	18
3.5	Análisis del sistema equimásico tetrahidronaftalina/ <i>n</i> -dodecano a 25 °C, $\Delta T=20$ °C y presión atmosférica. a) Función de estructura $C_m(q,\Delta t)$ de un vector de onda $q$ para tiempos $\Delta t=0.15$ s y 15s. b) Tiempo de relajación $\tau_s(q)$ en función del vector de onda $q$ a $\Delta t=0.15$ s. . . . .	20
4.1	Balanzas digitales: a) Balanza digital GRAM VXi 310 y b) Balanza digital GRAM VSI 4500. . . . .	24
4.2	Densímetro de alta presión: a) esquema de la instalación; b) imagen de la instalación . . . . .	26
4.3	Variación de la densidad de la mezcla equimásica $nC_{10}-nC_5$ en función de la temperatura y la presión . . . . .	31
4.4	Variación de la densidad con la concentración de $nC_{10}$ , para la mezcla equimásica $nC_{10}-nC_5$ a 25 °C y a presión atmosférica . . . . .	33
4.5	Viscosímetros de presión atmosférica: a) Viscosímetro de caída de bola Haake; b) Microviscosímetro Anton Paar AMVn . . . . .	35
4.6	Viscosímetros VISCOLab PVT: a) esquema de la instalación; b) imagen del viscosímetro de alta presión . . . . .	36

4.7	Variación de la densidad en función de la altura de la columna en estado estacionario bajo el efecto termogravitacional, para la mezcla $nC_{10}-nC_5$ a concentración másica de 0,50 de $nC_{10}$ , 25 °C y a 60 bar. . . . .	39
5.1	Diagrama de fase Presión-Temperatura de la mezcla equimásica: a) $nC_{10}-nC_5$ y b) $nC_{12}-nC_6$ . . . . .	44
5.2	Variación de la densidad de $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_7$ , $nC_8$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ en función de la presión y a 25 °C junto con los datos de J. A. Madariaga et al. [70] y el ajuste de D. R. Caudwell et al. [92] . . . . .	47
5.3	Densidad de las mezclas equimásicas binarias $nC_{10}-nC_5$ , $nC_{12}-nC_5$ , $nC_{16}-nC_5$ y $nC_{12}-nC_6$ a 25 °C en función de la presión junto con los valores obtenidos por J. A. Madariaga et al. [70] ( $nC_{10}-nC_5$ , $nC_{12}-nC_6$ y $nC_{12}-nC_5$ ) a presión atmosférica . . . . .	49
5.4	Representación de la densidad de la serie equimásica $nC_6-nC_i$ ( $i=10, 12, 14, 16$ y 18) en función de la presión y la diferencia molecular a 25 °C temperatura media . . . . .	50
5.5	Coefficiente de expansión térmica de las mezclas equimásicas $nC_{10}-nC_5$ , $nC_{12}-nC_5$ , $nC_{16}-nC_5$ y $nC_{12}-nC_6$ en función de la presión y a una temperatura media de 25 °C junto con los valores obtenidos por J. A. Madariaga [70] ( $nC_{10}-nC_5$ , $nC_{12}-nC_6$ y $nC_{12}-nC_5$ ) a presión atmosférica . . . . .	53
5.6	Expansión másica de la mezcla binaria $nC_{12}-nC_6$ ( $c=0,2$ ; $c=0,4$ ; $c=0,5$ ; $c=0,6$ ; $c=0,8$ ) en función de la presión y el valor obtenido por J. A. Madariaga [70] ( $c$ ) a una concentración equimásica y a una temperatura media de 25 °C . . . . .	54
5.7	Viscosidad dinámica de alcanos puros $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_8$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ bajo condiciones de alta presión y 25 °C temperatura media junto con los valores de la bibliografía: J. A. Madariaga et al. [70] y los ajustes D. R. Caudwell et al. [92] y E. Kiran et al. [93] . . . . .	56
5.8	Viscosidad dinámica de $nC_{10}-nC_5$ , $nC_{12}-nC_5$ , $nC_{16}-nC_5$ y $nC_{12}-nC_6$ en función de la presión a 25 °C y los valores de referencia de J. A. Madariaga [70] ( $nC_{10}-nC_5$ , $nC_{12}-nC_6$ y $nC_{12}-nC_5$ ) . . . . .	59
5.9	Análisis del coeficiente de termodifusión en función de la presión para la mezcla $nC_{12}-nC_6$ bajo 25 °C de temperatura media y diferentes concentraciones másicas ( $c=0,2$ ; $c=0,4$ ; $c=0,5$ ; $c=0,6$ y $c=0,8$ ); junto con los valores de referencia de J. A. Madariaga [70] ( $c=0,2$ ; $c=0,4$ ; $c=0,5$ ; $c=0,6$ ; $c=0,8$ ) y Y. Yu et al. [84] ( $c=0,5$ ) . . . . .	60

5.10	Variación del coeficiente de termodifusión en función de la presión y la concentración másica para la mezcla binaria $nC_{12}-nC_6$ a 25 °C de temperatura media . . . . .	63
5.11	Coeficiente de termodifusión de las mezclas $nC_{10}-nC_5$ , $nC_{12}-nC_5$ y $nC_{12}-nC_6$ bajo condiciones de alta presión a 25 °C de temperatura media y los valores de referencia publicados por Y. Yu et al. [84] a presión atmosférica ( $\times nC_{10}-nC_5$ , $\diamond nC_{12}-nC_6$ y $\triangle nC_{12}-nC_5$ ) . . . . .	66
5.12	Variación del grupo compuesto por $D_{Tc_1 \cdot c_2} \cdot \mu / \alpha$ para las mezclas $nC_{10}-nC_5$ , $nC_{12}-nC_5$ y $nC_{12}-nC_6$ en función de la diferencia del peso molecular y de la presión y a 25 °C de temperatura media . . . . .	68
5.13	Coeficiente de a) Difusión molecular $D$ y b) Difusividad térmica $\kappa$ de la mezcla equimásica $nC_{10}-nC_5$ en función de la presión y a 25 °C de temperatura media, aplicando un gradiente $\Delta T=30$ °C; junto con el valor de referencia del coeficiente de difusión molecular de D. Alonso et al. [71] (●) . . . . .	70
5.14	Coeficiente de a) Difusión molecular $D$ y b) Difusividad térmica $\kappa$ de la mezcla equimásica $nC_{10}-nC_5$ en función de la temperatura media y condiciones de $P=200$ bar y $\Delta T=30$ °C . . . . .	72
5.15	Coeficiente de a) Difusión molecular $D$ y b) Difusividad térmica $\kappa$ de la mezcla equimásica $nC_{10}-nC_5$ en función de la presión y 50 °C de temperatura media y $\Delta T=30$ °C . . . . .	73
5.16	Coeficiente de a) Difusión molecular $D$ y b) Difusividad térmica $\kappa$ de la mezcla equimásica $nC_{12}-nC_6$ en función de la presión y bajo 25 °C de temperatura media y $\Delta T=20$ °C; junto con el valor de referencia del coeficiente de difusión molecular D. Alonso et al. [72] (●) . . . . .	76
5.17	Coeficiente Soret de la mezcla equimásica $nC_{12}-nC_6$ en función de la presión y a 25 °C junto con el valor de referencia de D. Alonso et al. [72] (●) . . . . .	78
7.1	Densímetro de alta presión . . . . .	157



## ÍNDICE DE TABLAS

5.1	Valores bibliográficos [70] de las propiedades físicas de los alcanos normales puros a presión atmosférica y temperatura 25 °C . . . . .	45
5.2	Densidad de los alcanos normales $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_7$ , $nC_8$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ bajo condiciones de alta presión y a 25 °C . . . . .	48
5.3	Valores de la densidad de las mezclas binarias equimásicas $nC_{10}-nC_5$ , $nC_{12}-nC_5$ , $nC_{16}-nC_5$ y $nC_{12}-nC_6$ a 25 °C de temperatura media y en función de la presión . . . . .	49
5.4	Densidad experimental ( $\rho_{exp.}$ ), densidad determinada mediante la ecuación 5.1 ( $\rho_{corr.}$ ) y desviación ( $\delta$ ) para las mezclas $nC_6-nC_i$ ( $i=10, 12, 14, 16$ y $18$ ) en función de la presión y a 25 °C de temperatura media . . . . .	51
5.5	Valores de la densidad de las mezclas binarias equimásicas $nC_{10}-nC_5$ , $nC_{12}-nC_5$ , $nC_{16}-nC_5$ y $nC_{12}-nC_6$ a 25 °C de temperatura media y en función de la presión . . . . .	53
5.6	Coeficiente de expansión másica de la mezcla $nC_{12}-nC_6$ a concentraciones másica de ( $c_{12}=0,2; 0,4; 0,5; 0,6$ y $0,8$ ) en función de la presión y a 25 °C . . .	55
5.7	Viscosidad dinámica de los alcanos $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_8$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ bajo condiciones de alta presión a 25 °C temperatura media . . . . .	57
5.8	Coeficiente del parámetro de ajuste de la ecuación 5.2 para la dependencia de la densidad en la viscosidad de los alcanos . . . . .	58
5.9	Valores de la viscosidad dinámica de las mezclas binarias equimásicas $nC_{10}-nC_5$ , $nC_{12}-nC_5$ , $nC_{16}-nC_5$ y $nC_{12}-nC_6$ a 25 °C de temperatura media y en función de la presión . . . . .	59
5.10	Propiedades temofísicas de la mezcla binaria $nC_{12}-nC_6$ a diferentes presiones y temperatura media de 25 °C . . . . .	61
5.11	Valores experimentales y de correlación (5.3) del coeficiente de termodifusión en función de la presión junto con la desviación ( $\delta$ ) para la mezcla binaria $nC_{12}-nC_6$ a diferentes concentraciones y a 25 °C de temperatura media . . .	64

5.12	Valores experimentales $D_{T_{exp.}}$ y de correlación $D_{T_{corr.}}$ (ecuación 5.4) del coeficiente de termodifusión junto con la desviación para las mezclas binarias $nC_{10}-nC_5$ , $nC_{12}-nC_5$ y $nC_{12}-nC_6$ a presión atmosférica y a 25 °C de temperatura media . . . . .	66
5.13	Valores experimentales $D_{T_{exp.}}$ y de correlación $D_{T_{corr.}}$ (ecuación 5.6) del coeficiente de termodifusión junto con la desviación para las mezclas binarias $nC_{10}-nC_5$ , $nC_{12}-nC_5$ y $nC_{12}-nC_6$ bajo condiciones de alta presión y a 25 °C de temperatura media . . . . .	67
5.14	Valores de los coeficientes de difusión molecular y difusividad térmica de la mezcla binaria $nC_{10}-nC_5$ a diferentes presiones y 25 °C de temperatura media	74
5.15	Valores de los coeficientes de difusión molecular y difusividad térmica de la mezcla binaria $nC_{10}-nC_5$ a 200 bar y a diferentes temperaturas . . . . .	74
5.16	Valores de los coeficientes de difusión molecular y difusividad térmica de la mezcla binaria $nC_{10}-nC_5$ a diferentes presiones y a 50 °C de temperatura media	74
5.17	Valores de los coeficientes de difusión molecular y difusividad térmica de la mezcla binaria $nC_{12}-nC_6$ a diferentes presiones y a 25 °C temperatura media	77
5.18	Coefficiente Soret de la mezcla $nC_{12}-nC_6$ en función de la presión a 25 °C temperatura media . . . . .	78
5.19	Coefficiente Soret de la mezcla $nC_{10}-nC_5$ en función de la presión a 25 °C temperatura media . . . . .	79
7.1	Valores del periodo de vibración de los componentes $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ a 23 °C de temperatura media y en función de la presión . . . . .	159
7.2	Valores del periodo de vibración de los componentes $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ a 24 °C de temperatura media y en función de la presión . . . . .	160
7.3	Valores del periodo de vibración de los componentes $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ a 25 °C de temperatura media y en función de la presión . . . . .	161
7.4	Valores del periodo de vibración de los componentes $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ a 26 °C de temperatura media y en función de la presión . . . . .	162
7.5	Valores del periodo de vibración de los componentes $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ a 27 °C de temperatura media y en función de la presión . . . . .	163
7.6	Valores de la densidad de los componentes $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ a 23 °C de temperatura media y en función de la presión . . . . .	164
7.7	Valores de la densidad de los componentes $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ a 24 °C de temperatura media y en función de la presión . . . . .	165



7.8	Valores de la densidad de los componentes $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ a 25 °C de temperatura media y en función de la presión . . . . .	166
7.9	Valores de la densidad de los componentes $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ a 26 °C de temperatura media y en función de la presión . . . . .	167
7.10	Valores de la densidad de los componentes $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ a 27 °C de temperatura media y en función de la presión . . . . .	168
7.11	Densidad de los alcanos normales $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_7$ , $nC_8$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ bajo condiciones de alta presión y a 25 °C . . . . .	170
7.12	Viscosidad dinámica de los alcanos normales $nC_5$ , $nC_6$ , $nC_8$ , $nC_{10}$ y $nC_{12}$ bajo condiciones de alta presión y a 25 °C . . . . .	171
7.13	Densidad de la mezcla binaria equimásica $nC_{10}$ - $nC_6$ bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas . . . . .	172
7.14	Densidad de la mezcla binaria equimásica $nC_{12}$ - $nC_6$ bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas . . . . .	172
7.15	Densidad de la mezcla binaria equimásica $nC_{14}$ - $nC_6$ bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas . . . . .	172
7.16	Densidad de la mezcla binaria equimásica $nC_{16}$ - $nC_6$ bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas . . . . .	173
7.17	Densidad de la mezcla binaria equimásica $nC_{18}$ - $nC_6$ bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas . . . . .	173
7.18	Densidad de las mezclas binarias equimolares $nC_{12}$ - $nC_5$ , $nC_{10}$ - $nC_7$ y $nC_{16}$ - $nC_5$ bajo condiciones de alta presión y a 25 °C . . . . .	174
7.19	Coefficiente de Expansión térmica de las mezclas binarias equimolares $nC_{12}$ - $nC_5$ , $nC_{10}$ - $nC_7$ y $nC_{16}$ - $nC_5$ bajo condiciones de alta presión y a 25 °C . . . . .	174
7.20	Densidad de la mezcla binaria equimolar $nC_{10}$ - $nC_7$ bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas . . . . .	175
7.21	Coefficiente de Expansión térmica de la mezclas binaria equimolar $nC_{10}$ - $nC_7$ bajo condiciones de alta presión y a 25 °C . . . . .	175
7.22	Viscosidad dinámica de la mezclas binaria equimolar $nC_{16}$ - $nC_5$ bajo condiciones de alta presión y a 25 °C . . . . .	176
7.23	Propiedades termofísicas de la mezcla binaria equimolar $x=0,2$ $nC_{16}$ - $nC_5$ bajo condiciones de alta presión y a 25 °C . . . . .	177
7.24	Propiedades termofísicas de la mezcla binaria equimolar $x=0,4$ $nC_{16}$ - $nC_5$ bajo condiciones de alta presión y a 25 °C . . . . .	177
7.25	Propiedades termofísicas de la mezcla binaria equimolar $x=0,5$ $nC_{16}$ - $nC_5$ bajo condiciones de alta presión y a 25 °C . . . . .	178

7.26	Propiedades termofísicas de la mezcla binaria equimolar $x=0,6$ $nC_{16}-nC_5$ bajo condiciones de alta presión y a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . . . . .	178
7.27	Propiedades termofísicas de la mezcla binaria equimolar $x=0,8$ $nC_{16}-nC_5$ bajo condiciones de alta presión y a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . . . . .	179
7.28	Densidad de la mezcla binaria equimolar $nC_{10}-nC_7$ bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas . . . . .	179
7.29	Coefficiente de Expansión térmica de la mezclas binaria equimolar $nC_{10}-nC_7$ bajo condiciones de alta presión y a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . . . . .	180
7.30	Densidad de la mezcla binaria equimolar $nC_{10}-nC_5$ bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas . . . . .	181
7.31	Coefficiente de Expansión térmica de la mezclas binaria equimolar $nC_{10}-nC_5$ bajo condiciones de alta presión y a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . . . . .	181



## ENMARQUE CIENTÍFICO TECNOLÓGICO

Cuando un fluido compuesto de dos componentes o más se somete a un gradiente de temperatura, además de un flujo de calor, se genera un flujo de masa que tiende a separar los componentes del sistema. Esta migración de los compuestos químicos se conoce como la termodifusión o efecto Ludwig-Soret (más conocido como efecto Soret [1, 2]). Sin embargo, la separación de los componentes no es total, sino parcial. Un flujo de difusión de masa tiende a homogeneizar la concentración de dichos componentes.

En una mezcla binaria, es decir, una mezcla compuesta por dos componentes, el flujo que se origina se define como [2]:

$$(1.1) \quad \vec{j} = \rho D \nabla c - \rho D_T c_1 c_2 \nabla T$$

donde  $\vec{j}$  es el flujo de masa,  $\rho$  la densidad del fluido,  $D$  el coeficiente de la difusión molecular,  $\nabla c$  el gradiente de concentración,  $D_T$  el coeficiente de termodifusión,  $c_1$  la concentración del componente de referencia,  $c_2$  la concentración del segundo componente y  $\nabla T$  el gradiente de temperatura.

En ausencia de convección, la contraposición entre ambos flujos llega a un estado estacionario donde ambas contribuciones se ven contrarrestadas, dando lugar a un flujo neto nulo. Por consiguiente el gradiente de masa se describe como:

$$(1.2) \quad \nabla c = -\frac{D_T}{D} c_1 (1 - c_1) \nabla T$$

La magnitud que relaciona el coeficiente de termodifusión con el coeficiente de difusión molecular se conoce como el coeficiente Soret ( $S_T$ ):

$$(1.3) \quad S_T = \frac{D_T}{D}$$

La mayoría de los procesos naturales no están formados solo por dos componentes, sino por mezclas multicomponentes, es decir, mezclas compuestas por tres o más componentes. La complejidad de analizar el proceso de la termodifusión en una mezcla multicomponentes aumenta considerablemente. El flujo de dos de los componentes independientes se describen como [3]:

$$(1.4) \quad \vec{J}_1 = -\rho D_{11} \nabla c_1 - \rho D_{12} \nabla c_2 - \rho D'_{T,1} \nabla T$$

$$(1.5) \quad \vec{J}_2 = -\rho D_{21} \nabla c_1 - \rho D_{22} \nabla c_2 - \rho D'_{T,2} \nabla T$$

donde  $D_{11}$ ,  $D_{22}$  son los coeficientes de difusión puros,  $D_{12}$ ,  $D_{21}$  los coeficientes de difusión cruzados y  $D'_{T,1}$ ,  $D'_{T,2}$  los coeficientes de termodifusión de cada componente. El flujo del tercer componentes,  $J_3$ , se define a partir de la condición de que la suma de los tres flujos deben contrarrestarse a 0.

En el momento en que el sistema llega a su estado estacionario, el parámetro de flujo desaparece, por lo que se obtienen las siguientes dos expresiones:

$$(1.6) \quad D_{11} \nabla c_1 + D_{12} \nabla c_2 + D'_{T,1} \nabla T = 0$$

$$(1.7) \quad D_{21} \nabla c_1 + D_{22} \nabla c_2 + D'_{T,2} \nabla T = 0$$

De acuerdo con las ecuaciones de flujo, el coeficiente Soret de un componente de una mezcla ternaria en estado estacionario se puede definir como:

$$(1.8) \quad S'_{T,1} = \frac{D'_{T,1} - D_{22} - D'_{T,2} D_{12}}{D_{11} D_{22} - D_{12} D_{21}}$$

Estos fenómenos de transporte son de gran interés debido a su amplia aplicabilidad en diferentes campos científicos. Entre ellos, se encuentra el sector de la biología, donde existen estudios que demuestran la acumulación de protobiomoléculas que al

interactuar entre ellas asentaron las bases del origen de la vida gracias al efecto Soret [4]. Adicionalmente, la termodifusión se presenta como un método para procesos de separación en mezclas biológicas [5] y como un modo de transporte biológico por medio de la termofóresis [6–8]. La industria alimentaria requiere de modelos de simulación basados en los fenómenos de transporte para el tratamiento de alimentos [9]. En el sector de las energías renovables, suscita cada vez más interés el conocimiento sobre el fenómeno de la termodifusión porque ayuda a optimizar el funcionamiento de sistemas como los estanques solares [10–12] y porque se puede generar energía mediante sistemas de torres solares [13]. Así mismo, hay estudios que confirman el cambio climático que sufre la tierra mediante el examen de placas de hielos extraídos de los polos [14]. La concentración de los componentes atrapados en las placas de hielos a diferentes profundidades, determinan el registro del calentamiento global a lo largo de la vida del planeta, de acuerdo con los mecanismos de transferencia másica ligados a los cambios térmicos.

Como solución al cambio climático, se ha desarrollado la tecnología llamada *Carbon Capture and Storage technology* (CCS), capaz de minimizar el efecto del calentamiento global mediante el secuestro y captura del CO<sub>2</sub> [15, 16]. Esta tecnología se basa en reducir la cantidad de CO<sub>2</sub> emitida al atmósfera mediante la retención y almacenamiento del CO<sub>2</sub>. Existen diferentes métodos de almacenamiento del CO<sub>2</sub> [17]: (i) la acumulación en océanos a más de mil metros de profundidad, (ii) acuíferos salinos profundos, entre formaciones rocosas saturada, (iii) yacimientos de hidrocarburos, para llenar los espacios vacíos producidos por la extracción de hidrocarburos. Todos los procedimientos de almacenamiento requieren el conocimiento exhaustivo de las propiedades de transporte, las cuales están relacionadas con el efecto Soret de los componentes [18].

El conocimiento sobre los fenómenos de transporte es un área que cobra cada vez mayor importancia en el sector de la industria petrolera. Es bien sabido, que la vida del crudo de petróleo es un recurso finito y no renovable. El agotamiento de la producción del petróleo no sólo se produce porque el petróleo es un bien no renovable, sino porque también disminuye la capacidad de extracción debido a las condiciones intransitables (grandes profundidades en alta mar) y la tecnología de extracción es cada vez más costosa.

En zonas profundas de los yacimientos, el gradiente geotérmico [19] y la presión del entorno [20] aumenta considerablemente. A 4000 metros de profundidad sobre la tierra, los compuestos se encuentran cerca de sus condiciones críticas [20]. Por lo cual, la sensibilidad del fluido aumenta notablemente con los gradientes de temperatura y presión. Una precisa teoría sobre la distribución de los componentes junto a un minucioso conocimiento sobre el comportamiento termohidrodinámico de los hidrocarburos en

condiciones de alta presión, ayudarían a desarrollar modelos numéricos para predecir el comportamiento del crudo bajo condiciones subterráneas. Por ello, cabe destacar el gran interés que despierta el conocimiento del fenómeno de la termodifusión sobre la industria petrolífera [21, 22].

Conocer el comportamiento termohidrodinámico del crudo en condiciones subterráneas viene motivado por la optimización de la explotación de los pozos petrolíferos. De acuerdo con la base de datos experimental, se desarrollan modelos numéricos que optimizan la exploración y explotación de los pozos petrolíferos [23]. Las simulaciones predicen el punto óptimo de excavación de los yacimientos teniendo en cuenta el mayor rendimiento económico [24, 25]. Una estimación incorrecta e inexacta sobre el lugar del petróleo a la hora de perforar un pozo petrolífero causaría grandes desperdicios ecológicos y económicos.

Sin embargo, la contribución de la termodifusión es muy difícil de cuantificar en un modelo, principalmente debido a la escasez de datos experimentales en condiciones de alta presión. Por lo cual, debido a la necesidad de tener resultados experimentales sobre los fenómenos de transporte en condiciones de alta presión, no es posible desarrollar simuladores óptimos que predigan el comportamiento del crudo. Por lo tanto, la determinación experimental de los fenómenos en condiciones de alta presión resulta necesaria para establecer un criterio de validez unificado en los modelos numéricos.

La termodifusión es un fenómeno importante que describe el estado estacionario de los depósitos naturales de hidrocarburos bajo la fuerza de la gravedad y el efecto térmico y transitorio generado a lo largo de la profundidad de los pozos [26]. Dado que la termodifusión es un fenómeno natural muy difícil de cuantificar, resulta indispensable realizar un análisis experimental preciso que emule las condiciones del entorno de los yacimientos petrolíferos.

La base de datos de la literatura científica presenta trabajos experimentales que estudian el efecto de la presión sobre las propiedades termofísicas en mezclas binarias [27–31]. Propiedades termofísicas como la densidad, la viscosidad, la expansión térmica o la expansión másica desempeñan un papel muy importante en el desarrollo de modelos numéricos que predicen el comportamiento del crudo y simulan su extracción. Una de las técnicas llevadas a cabo a la hora de extraer el crudo es el de la inyección de un gas dentro del pozo petrolífero. Los gases que comúnmente se suelen inyectar son el dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  o el metano  $\text{CH}_4$ . Ambos son gases compatibles con el crudo que se inyectan y se disuelven gradualmente reduciendo progresivamente la densidad como la viscosidad del fluido [32]. La disminución de la densidad y de la viscosidad ocasiona la reducción del esfuerzo de extracción del petróleo y la rentabilización del proceso [33, 34].

Una vez habiendo extraído el crudo, el gas se separa del mismo.

El número de investigaciones realizados entorno a los fenómenos de transporte sobre mezclas provenientes del petróleo en condiciones atmosféricas son extensas. En el año 1999, cinco laboratorios europeos propusieron desarrollar un proyecto donde el objetivo principal era lograr establecer un criterio de validez mediante el análisis de ciertos sistemas establecidos por medio de diferentes técnicas experimentales. Los sistemas que se decidieron analizar, fueron tres mezclas binarias equimásicas compuestas por *n*-dodecano, isobutilbenzeno y 1,2,3,4 tetrahidronaftalina a temperatura media de 25 °C y condiciones atmosféricas. Como fruto de este trabajo, en el año 2003 se pusieron en común todos los resultados obtenidos en los diferentes laboratorios presentando una sólida concordancia entre ellos [35]. Por ello, los resultados obtenidos se propusieron como un valor unificado al que deben referirse todas las técnicas futuras.

Siguiendo el objetivo de conocer el efecto de la termodifusión sobre la distribución de los componentes en los yacimientos petrolíferos, se lanzó un nuevo proyecto internacional llamado DCMIX, organizado por la Agencia Espacial Europea. Con el fin de aproximarse lo máximo posible a la realidad de los procesos naturales de los yacimientos, se propuso analizar una mezcla ternaria compuesta por 1,2,3,4 tetrahidronaftalina, isobutilbenzeno y *n*-dodecano en condiciones de presión atmosférica. La mezcla establecida tenía una concentración de 0,80-0,10-0,10 respectivamente y una temperatura media de 25 °C. La mezcla fue analizada en diferentes laboratorios científicos mediante diferentes técnicas experimentales. A su vez, esta misma mezcla fue lanzada al espacio con el fin de analizar en condiciones de microgravedad, dentro de la Estación Espacial Internacional, los fenómenos de transporte [36]. Las mediciones llevadas a cabo en el espacio se contrastaron con las realizadas en los diferentes laboratorios, y se obtuvo una buena relación entre ellas [37]. El objetivo de este proyecto era obtener unos valores que sirvan de referencia para mezclas ternarias, lo que permitió avanzar tanto a nivel teórico como experimental.

Hasta la fecha, la mayoría de los estudios en el campo de la industria petrolera se han centrado en el análisis de los fenómenos de transporte del crudo en condiciones de presión atmosférica. No obstante, las condiciones geológicas de los yacimientos petrolíferos no se asemejan a las de la superficie de la tierra (presión atmosférica). Los gradientes geotérmicos y las presiones aumentan considerablemente con la profundidad subterránea [36, 38]. En la literatura científica desarrollada hasta el momento, difícilmente se encuentran estudios que analicen el efecto de la termodifusión sobre mezclas provenientes del crudo en condiciones de alta presión.

Debido a la falta de valores experimentales sobre los fenómenos de transporte

en condiciones de alta presión, a día de hoy no se dispone de un modelo numérico satisfactorio. A pesar de que existen progresos en el desarrollo de las teorías que se adecuan a los modelos, existen discrepancias e incoherencias entre ellas a la hora de reproducir valores sobre la termodifusión [33, 39–43]. La razón de la divergencia es debido a la complejidad de entender la contribución microscópica de los fenómenos. Por lo cual, con el fin de determinar con exactitud los fenómenos de transporte del petróleo y desarrollar un modelado que simule el comportamiento del crudo en los yacimientos, se ha desarrollado un proyecto internacional llamado SCCO-SJ10 (*Soret Coefficient measurements of Crude Oil in SJ10*) [36].

El proyecto tiene como finalidad determinar el fenómeno de la termodifusión en mezclas binarias y ternarias de interés petrolífero bajo condiciones de reserva, es decir temperaturas y presiones elevadas. Este proyecto internacional es la prolongación de un proyecto anterior llamado Russian Foton M3 mission [44]. El proyecto tenía como finalidad medir el efecto de la termodifusión de seis mezclas ternarias de hidrocarburos en condiciones de alta presión y en ausencia de gravedad a bordo del satélite SJ10 Foton en la órbita, para posteriormente generar modelos de simulación sobre la dinámica molecular. Las mezclas estaban compuestas por metano, *n*-butano y *n*-dodecano a 35 MPa de presión y 60 °C de temperatura. La principal idea era cuantificar el efecto de la gravedad y el efecto del gradiente de temperatura bajo las condiciones de reserva. Sin embargo, la parte experimental del proyecto no resultó fructífera debido a problemas técnicos a la hora de aplicar el gradiente de temperatura en la Cápsula Foton y debido a las dificultades a la hora de analizar las mezclas mediante cromatografía de gas.

La necesidad y el interés en conocer el efecto de la gravedad y del gradiente de temperatura sobre los componentes de los yacimientos hizo que se volviera a lanzar un proyecto con la misma finalidad. Este proyecto, SCCO-SJ10, ha sido posible realizar gracias a la colaboración entre la Agencia Espacial Europea (European Space Agency ESA) y el Centro Nacional de Ciencias Espaciales de China (China's National Space Science Center NSSC). Junto a las dos agencias espaciales, instituciones académicas internacionales de Francia (Université de Pau et des Pays de l'Adour, Université de Paris-Sud), de España (Universidad Complutense, Mondragon Unibertsitatea), de Reino Unido (Imperial College London) como de China (Chinese Academy of Science) e instituciones industriales como Total y RIPED participan en este proyecto.

Los experimentos de microgravedad se llevaron a cabo a comienzos del año 2016 a bordo de la nave espacial china SJ-10 Shi Jian [45] (ver Figura 1.1). La instalación de microgravedad consiste en seis células aisladas que mantienen constante la temperatura y la presión interna. La presión interna (hasta 40 MPa) y la temperatura de 50 °C simulan



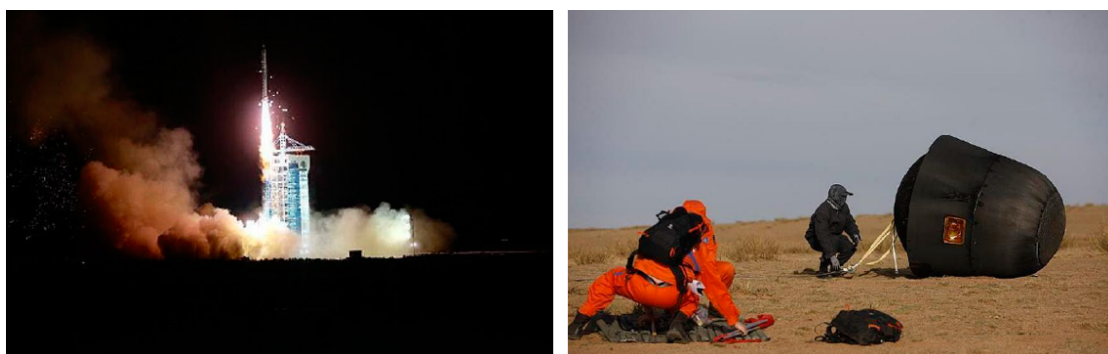


Figura 1.1: Lanzamiento de la nave espacial SJ10 en Shi Jian y aterrizaje de la cápsula SJ10 con las células

el ambiente interno de los yacimientos petrolíferos. Las mezclas establecidas a analizar en condiciones de microgravedad como en condiciones terrestres son dos mezclas binarias, dos ternarias y dos cuaternarias compuestas por metano, *n*-pentano, *n*-heptano y *n*-decano.

La operación del análisis de las mezclas en condiciones de microgravedad no fue exitosa debido a las fugas dentro de las células donde se encontraban las mezclas. Este suceso ocasionó resultados incoherentes. El motivo de las fugas se atribuye a los efectos térmicos de la mezcla en condiciones de alta presión o al choque inesperado contra la tierra a la hora de aterrizar la cápsula que contenía las células. Solamente se pudieron analizar dos de las seis mezclas enviadas al espacio. A pesar de este fracaso, la parte experimental del análisis de las mezclas en condiciones terrestres sigue en pie.

Cada grupo de investigación desempeña una tarea complementaria al proyecto SCCO-SJ10. El desarrollo de los modelos numéricos de equilibrio y no equilibrio en base a la dinámica molecular lo realiza el grupo del Prof. G. Galliero de Université de Pau et des Pays l'Adour y el grupo del Prof. B. Rousseau de Université de Paris-Sud. Por otra parte, los modelos de las propiedades de transporte lo ejecuta el grupo del Prof. V. Vesovic de Imperial College London. Los responsables de ejecutar la parte experimental del proyecto son el grupo del Dr. H. Bataller de Université de Pau et des Pays l'Adour y el grupo del Prof. M. M. Bou-Ali de Mondragon Unibertsitatea.

Los resultados obtenidos en cada línea de investigación son puestas en común para posteriormente poder concluir en un benchmark como valores de referencia de los fenómenos de transporte de mezclas de hidrocarburos bajo condiciones de alta presión y temperaturas elevadas.





## MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Desde hace más de un siglo, el petróleo es la principal fuente de energía. No obstante, este recurso energético es limitado y no renovable. A pesar de que todavía existan yacimientos petrolíferos por extraer, la accesibilidad a ellos es cada vez más complicada y por lo tanto la extracción del crudo es más costosa. Los pasos que conducen a la exploración y explotación de los yacimientos requieren de un coste económico muy elevado [46]. Por tanto, se necesitan modelos numéricos que simulen el comportamiento termohidrodinámico del crudo de petróleo y que faciliten la perforación de los pozos petrolíferos. Los simuladores de las reservas de hidrocarburos precisan de resultados experimentales que describan el comportamiento del crudo en condiciones de alta presión.

Por lo tanto, el objetivo principal de esta tesis doctoral reside en analizar el efecto de la termodifusión sobre mezclas líquidas de hidrocarburos en condiciones de alta presión. Este objetivo general puede desglosarse en los siguientes objetivos operativos:

- Determinar las propiedades termofísicas como la densidad, la expansión térmica, la expansión másica y la viscosidad dinámica en mezclas líquidas binarias bajo condiciones de alta presión.
- Determinar el coeficiente de termodifusión de mezclas binarias en condiciones de alta presión mediante la técnica Termogravitacional.
- Determinar el coeficiente de difusión molecular en mezclas binarias bajo condiciones de alta presión mediante la técnica óptica *Near Field Scattering Technique*.

- Determinar el coeficiente Soret en mezclas binarias a alta presión
- Desarrollar nuevas correlaciones fenomenológicas cuantitativas que predicen el comportamiento de la termodifusión en mezclas binarias bajo condiciones de alta presión.

Durante la tesis doctoral, se han analizado diferentes mezclas compuestas por componentes de alcanos lineales. Los coeficientes de termodifusión, de difusión molecular y de Soret se han determinado mediante diferentes técnicas experimentales, junto con sus correspondientes propiedades termofísicas en función de la presión.

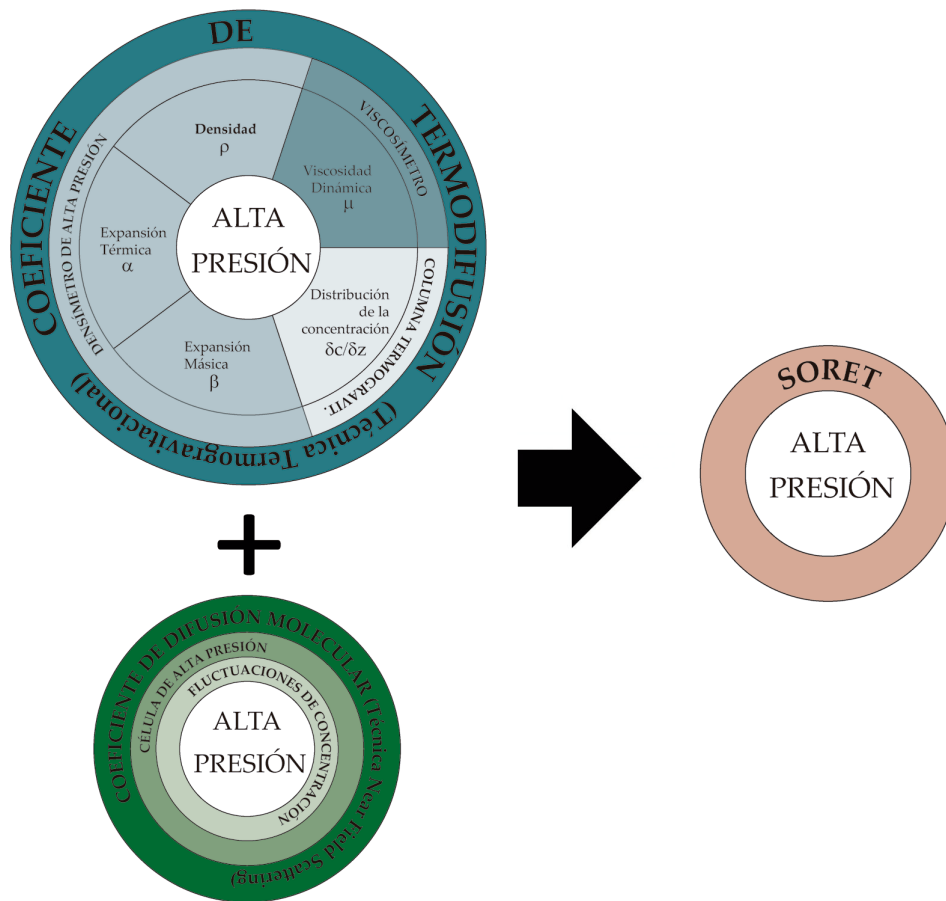


Figura 2.1: Esquema de la tesis doctoral



## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

**E**n este capítulo, se describen las técnicas experimentales empleadas durante esta tesis para determinar los coeficientes de la termodifusión y difusión molecular bajo el efecto de la presión. El coeficiente de la termodifusión se ha determinado mediante la técnica termogravitacional; el coeficiente de difusión molecular se ha determinado mediante la técnica óptica *Near Field Scattering*. A partir de los resultados obtenidos de los dos coeficientes, se determina de forma indirecta el coeficiente Soret.

### 3.1 Técnica Termogravitacional

La columna termogravitacional es una instalación en el que la difusión térmica es el resultado de la circulación en contracorriente de componentes hacia paredes frías y calientes; aumentando de esta manera la separación los extremos de la columna. Cuando una mezcla se introduce entre dos paredes a diferentes temperaturas, se genera un flujo debido a la termodifusión que produce una separación horizontal de los componentes. Esta separación origina un flujo de difusión molecular que tiende a homogeneizar de nuevo la mezcla. Sin embargo, el efecto de la gravedad genera flujos convectivos que amplifican la separación a lo largo de la longitud de la columna.

De acuerdo con la teoría termogravitacional propuesta inicialmente por Furry, Jones y Onsager (FJO) [47, 48], el análisis de la distribución de la concentración de una mezcla en estado estacionario a lo largo de la altura de la columna, proporciona la determinación del coeficiente de termodifusión  $D_T$ . El parámetro de la termodifusión en mezclas

binarias viene a ser:

$$(3.1) \quad D_T = -\frac{gL_x^4}{504L_z} \frac{\alpha\rho}{\mu c_1 c_2} \Delta c$$

$L_x$  se define como la distancia entre las paredes de la columna en donde se aplica el gradiente térmico  $gap$ ,  $g$  la aceleración gravitatoria,  $L_z$  la altura de la columna termogravitacional,  $\alpha$  el coeficiente de expansión térmica,  $\mu$  la viscosidad dinámica y  $\Delta c$  la separación de masas en estado estacionario.

La separación másica de los componentes  $\Delta c$  entre la parte superior y la parte inferior de la columna termogravitacional en estado estacionario se obtiene mediante el procedimiento de análisis de las muestras basado en la medida de la densidad. Se define como:

$$(3.2) \quad \Delta c = \frac{L_z}{\beta\rho} \frac{\partial\rho}{\partial z}$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de expansión másica y  $\partial\rho/\partial z$  es el gradiente vertical de la densidad a lo largo de la altura de la columna termogravitacional.

Las medidas experimentales de la separación estacionaria en la columna  $\Delta c$  junto con la determinación de las propiedades termofísicas como la densidad, expansión másica, expansión térmica o viscosidad dinámica facilitan el análisis del coeficiente de termodifusión. De acuerdo con la convención de signos tomadas, el coeficiente de termodifusión es positivo  $D_T > 0$  cuando el componente más denso se dirige hacia la pared fría.

Un parámetro importante a tener en cuenta a la hora de determinar la separación de masas  $\Delta c$  en estado estacionario es el tiempo de relajación, es decir, el tiempo que tarda la mezcla en llegar a un estado de equilibrio. Generalmente, el tiempo de equilibrio de un ensayo es cinco veces el tiempo de relajación. Este parámetro depende tanto de las propiedades de la mezcla analizada como de las dimensiones de la columna termogravitacional empleada. El tiempo de relajación  $t_r$  viene dado por la siguiente expresión [49]:

$$(3.3) \quad t_r = \frac{9!(L_z\nu)^2 D}{(g\pi\alpha\Delta T L_x^3)^2}$$

siendo  $D$  el coeficiente de difusión molecular,  $\Delta T$  el gradiente de temperatura y  $\nu$  la viscosidad cinemática de la mezcla  $\nu = \mu/\rho$ .

La columna termogravitacional empleada para la determinación del coeficiente de termodifusión  $D_T$  en condiciones de alta presión es de configuración cilíndrica [50]. A diferencia del resto de las columnas termogravitacionales, la principal cualidad de esta columna es que puede realizar ensayos tanto a presión atmosférica como a altas presiones (hasta 500 bar).

Esta instalación está construida por dos cilindros coaxiales que encierran el *gap*, cuya dimensión es de 1 mm. La parte exterior de la columna se mantiene a una temperatura fría constante y la zona interna a una temperatura caliente constante, produciéndose así el gradiente de temperatura horizontal necesario para que se genere el fenómeno de la termodifusión. Para obtener la temperatura deseada en cada pared (externa e interna) de la columna, se utilizan baños termostáticos. Estos baños hacen circular agua destilada por los canales dispuestos en la columna.

El montaje entre los tubos coaxiales y las tapas encierran un volumen anular sin posibilidad de fugas, asegurando de esta manera la estanqueidad de la mezcla durante el proceso de la termodifusión a altas como a bajas presiones. El volumen total que se



Figura 3.1: Columna termogravitacional de configuración cilíndrica

requiere para trabajar en la instalación termogravitacional varía entre 230 cm<sup>3</sup> a 360 cm<sup>3</sup>; en función de la magnitud de presión que se quiera ejercer. La columna tiene cinco aperturas equidistantemente distribuidas a lo largo de la altura vertical de la misma (Figura 3.1), donde se realizan las tomas/extracciones de las muestras una vez la mezcla llega a su estado estacionario. Estos orificios son herméticamente cerrados sin confinar ningún volumen muerto de líquido.

La carga de la columna se realiza en condiciones ambientales: un sistema de aire comprimido se encarga de empujar a una presión constante la mezcla depositada en un vaso. La carga de la columna se procede desde la parte inferior hasta la parte superior de la instalación, siendo así el líquido el encargado de evacuar el aire del espacio de trabajo, el *gap*. El aire comprimido que se encarga de llenarla, está exento de humedad e impurezas que puedan contaminar la mezcla gracias a un filtro de partículas.

Un sistema hidráulico se ocupa de comprimir el fluido interno de la columna hasta la presión deseada. 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<sup>3</sup> de volumen. Consta de un cilindro hidráulico que avanza o retrocede mediante una válvula distribuidora, siendo la presión y velocidad también regulables, por lo cual la presión del sistema también.

Por motivos de mantenimiento y con el fin de evitar todo tipo de fugas internas como externas, el proceso de montaje y desmontaje de la columna termogravitacional ha jugado un papel muy importante en la fase experimental de esta tesis doctoral.

### 3.1.1 Proceso de desmontaje y montaje

Las fugas producidas con la columna termogravitacional han sido el mayor obstáculo para el desarrollo de esta tesis doctoral. Por lo tanto, el proceso de desmontaje y montaje de la columna ha sido una de las labores que más tiempo ha ocupado durante esta etapa. El proceso de desmontaje y montaje es un tarea minuciosa e importante, y es por eso por lo que se ha dedicado un pequeño apartado en esta memoria. Brevemente, se describen los pasos a seguir y los puntos a tener en cuenta a la hora de desmontar y montar la columna cilíndrica. La figura 3.2 muestra la sección transversal de la columna termogravitacional cilíndrica donde se identifican las diferentes piezas y subconjuntos que la componen.

La columna termogravitacional cilíndrica es de material acero inoxidable AISI 316 L: un material de buena resistencia mecánica y química. Sin embargo, el peso del material junto a las dimensiones de la columna dificulta el proceso de montaje y desmontaje. Por



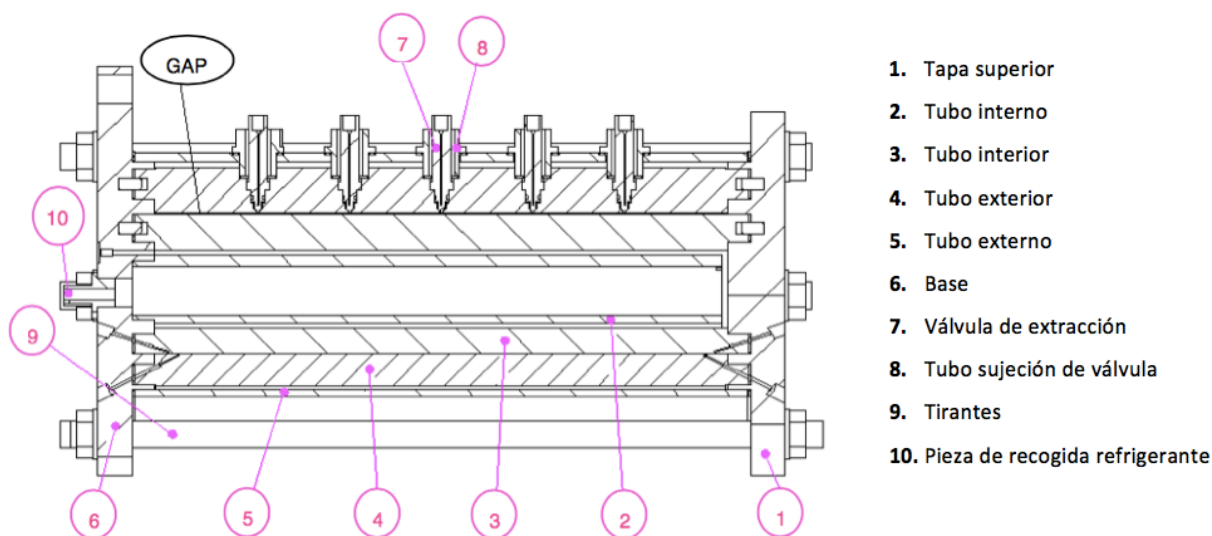


Figura 3.2: Sección columna termogravitacional de configuración cilíndrica

ello, es necesario el uso de cincha, espigas y transpaleta a la hora de manejar la columna.

El desmontaje de la columna es una labor metódica y precisa. Comenzando con la tapa superior de la columna, se van retirando uno por uno los tubos coaxiales que conforman la instalación hasta llegar a la base. Hay que tener especial cuidado a la hora de retirar el tubo exterior del tubo interior, ya que son las paredes que confinan el espacio de trabajo *gap*. Estas paredes tienen muy buenos acabados superficiales, lo que favorece que no haya perturbaciones en el flujo convectivo y difusivo bajo el efecto termogravitacional a la hora de hacer los ensayos.

El estado deteriorado de las juntas internas es uno de los principales causantes de las pérdidas de presión dentro de la columna termogravitacional. Estas juntas deben soportar la presión y la temperatura generada en cada ensayo realizado. Por ello, su función es lograr un cierre hermético entre los tubos y las tapas superiores e inferiores (base). Por lo tanto, durante el proceso de desmontaje de la columna, se observa el estado en el que se encuentran las juntas internas de la columna (ver figura 3.3). Frecuentemente, el deterioro de ellas se debe a la compresión que sufren mediante la fuerza de amarre realizada por los tirantes así como a la agresividad de los fluidos químicos. Estas juntas, a su vez, cumplen la misión de aislar térmicamente los tubos que confinan el *gap* con respecto a las tapas; consiguiendo de esta manera evitar perturbaciones térmicas en los extremos de la columna. Las juntas que se emplean en la columna son de material Vitón por su buena resistencia a la temperatura, a los hidrocarburos y a reactivos químicos.

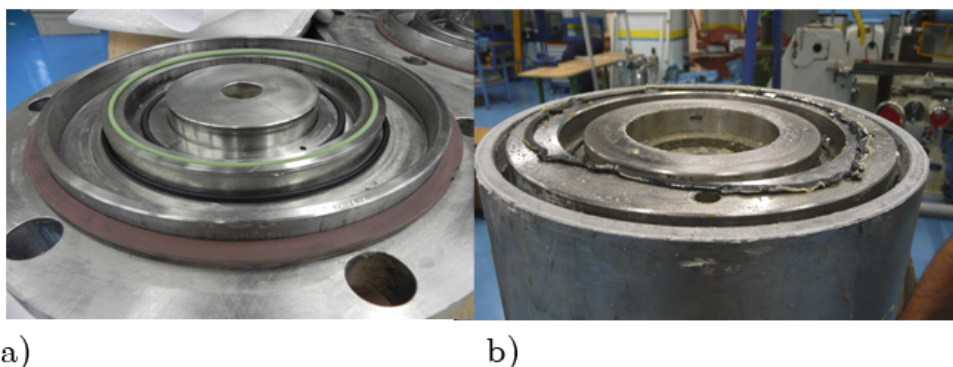


Figura 3.3: Juntas de estanqueidad de la columna termogravitacional: a) nuevos; b) deteriorados

La limpieza de cada componente de la columna es necesaria antes de volver a montarla. La presencia de una pequeña porción de impureza (silicona, metal, papel...) dentro del gap podría ocasionar la obstrucción de la columna a la hora de los ensayos. Por ello, antes de volver a montar la columna, es muy importante limpiar en profundidad todos los elementos de la columna.

La fase de montaje se realiza de forma análoga al de desmontaje, repitiendo los mismos pasos pero de forma inversa; asentando todas las piezas sobre la base de la columna. Las juntas de Vitón empleadas para el montaje son fijadas sobre la base como la tapa, mediante Sikaflex; asegurando de esta manera que las juntas no se muevan a la hora de acoplar todos elementos de la columna. Una vez que todos los componentes de la columna están sobre la tapa inferior (base), con la finalidad de conseguir un cierre hermético entre los tubos y las tapas, se procede al apriete de los mismos utilizando una prensa con el programa de caída libre. La fuerza que ejerce la prensa sobre la columna hace que se consiga un mejor ajuste y apriete de las piezas. En el momento en el que todos los elementos están montados sobre la base y cerrados con la tapa superior, se procede a apretar los tirantes de forma progresiva y ordenada.

Habiendo dejado que el Sikaflex se seque, se conectan los baños a la columna y se procede a enfriarla. De este modo, el material de la columna se comprime y permite que se ejerza un último par de apriete a las tuercas. Una vez realizada esta operación, se procede a la limpieza del gap de la columna (mediante tolueno y acetona) y a la calibración de la columna para asegurar la medida del gap. El proceso de calibración se realiza a presión atmosférica y por norma general, la calibración suele ser exitosa. Sin embargo, a la hora de proporcionar presión sobre el sistema, eventualmente aparecen fugas de presión. A menudo, las fugas suelen ser internas; lo que hace que se tenga que

ejercer un par de apriete mayor sobre las tuercas de los tirantes o de lo contrario volver a desmontar la columna.

Durante el uso de la columna, debido al apriete continuo de las válvula de extracción, las roscas han sufrido un desgaste continuo; lo que también ha ocasionado tener que fabricar de nuevo estas piezas y por lo tanto tener que hacer largas pausas en los ensayos experimentales con la columna termogravitacional.

### 3.2 Técnica Near Field Scattering

La presencia de un gradiente de concentración o temperatura sobre un fluido líquido genera fluctuaciones de no equilibrio, *Non Equilibrium Fluctuations* (NEFs). NEFs contienen información sobre el movimiento de las partículas del fluido, el cual mediante el análisis óptico de la dispersión de la luz (*Near Field Scattering Technique* -NFS) se pueden obtener las propiedades de transporte del fluido [51].

La técnica Near Field Scattering NFS se centra en el análisis óptico de la variación del tiempo con la intensidad de la luz dispersada en las fluctuaciones. Cuando un haz de luz incide sobre las fluctuaciones de no equilibrio, a causa de las interacciones de la radiación, la luz emerge del sistema propagándose en todas las direcciones, es decir, la luz se dispersa. La intensidad de la luz que se dispersa, es proporcional al producto de la masa molecular y a la concentración de las fluctuaciones [52]. Uno de los aspectos más interesantes de NEFs es que la amplitud de la radiación aumenta con el tamaño de la partícula, llegando hasta fluctuaciones macroscópicas que se observan ópticamente. La amplitud de NEFs en función del vector de onda muestra una dependencia con la intensidad  $I(q) \propto q^{-4}$  [53]. El efecto de la gravedad junto al tamaño de la célula limitan el análisis de las amplitudes más pequeñas.

El estudio de la concentración de NEF mediante la dispersión de la luz, facilita la determinación experimental del coeficiente de difusión molecular  $D$  como el coeficiente Soret  $S_T$  en condiciones de alta presión [54, 55]. Dicha técnica ha sido desarrollada y empleada en el laboratorio de fluidos complejos de la Universidad de Pau et des l'Adour [56, 57]. Los resultados logrados en esta tesis doctoral mediante la técnica NFSs han sido determinados en el laboratorio de fluidos complejos de la Universidad de Pau et des l'Adour, Anglet, dentro del cuadro de colaboración con la Universidad de Mondragón bajo el paraguas del proyecto SCCO-SJ10 (Soret Coefficient measurements of Crude Oil in SJ10) [36].

La figura 3.4 representa la configuración experimental de la técnica óptica empleada. Una fuente de luz con una longitud de onda dada,  $\lambda=680\pm 10$  nm, atraviesa (L) una lente

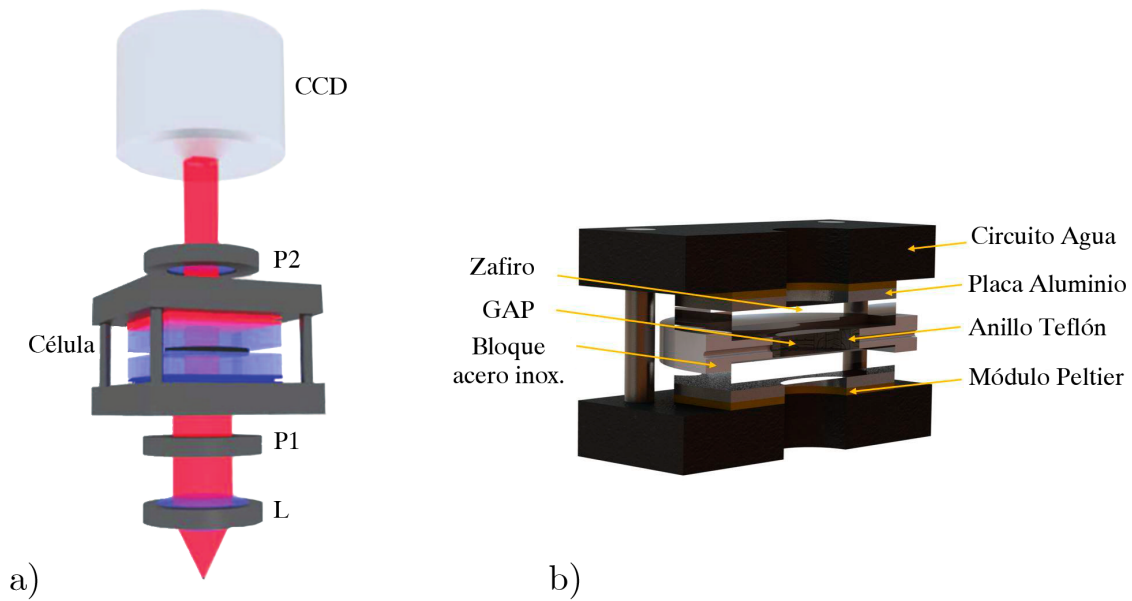


Figura 3.4: Configuración de la instalación: a) de la técnica óptica Near Field Scattering y b) de la célula de alta presión

doble acromática que colima el haz de luz y homogeneiza la trayectoria de los rayos que salen en todas las direcciones. Un polarizador (P1) ajusta la intensidad del conjunto de los rayos antes de traspasar la célula de termodifusión donde habita la mezcla que se analiza. Después de haber atravesado el fluido, el haz de luz pasa por un segundo polarizador (P2) adaptando la media de la intensidad de luz transmitida antes de llegar al sensor. El sensor o cámara CCD adquiere secuencias de imágenes de la célula de ensayo a una frecuencia dada.

Mediante la cámara CCD, lo que realmente se recopila son las interferencias de las fluctuaciones creadas dentro la mezcla. La intensidad de las fluctuaciones, está relacionada con la variación temporal y espacial del índice de refracción de la mezcla, que se originan por las fluctuaciones de temperatura o concentración [52]. Las fluctuaciones de menor intensidad pueden incluso ser reveladas dependiendo de la capacidad del sensor. La gama de imágenes recolectadas durante el ensayo genera un mapa temporal y espacial del índice de refracción de las fluctuaciones [58]. Esta serie de imágenes son analizadas mediante la estadística de la transformada de Fourier, que proporciona una medición precisa de la intensidad de la luz  $I_S(\vec{q}, t)$  dispersa por cada vector de onda  $\vec{q}$  grabada durante todo el periodo  $t$  de la secuencia de imágenes del ensayo experimental

[59, 60].

La transformación de Fourier se basa en el análisis de las imágenes obtenidas en un ensayo. Se examina la diferencia de intensidades entre las imágenes obtenidas para todos los vectores de onda  $q$  y tiempos de secuencia  $\Delta t$ . Este proceso de análisis proporciona la función de estructura de la concentración  $C_m(q, \Delta t)$  del ensayo experimental. La función de estructural  $C_m(q, \Delta t)$  está teóricamente relacionada con la función de correlación temporal de las fluctuaciones de equilibrio.

En una mezcla binaria, el tiempo de relajación o la función de correlación temporal de las fluctuaciones de concentración NE  $\tau_s(q)$  es inducida por el efecto Soret. Esta correlación temporal decae de manera exponencial para todos los vectores de onda, con frecuencias de tiempo constante que varían en función del vector de onda.

$$(3.4) \quad \tau_s(q, t) = \frac{1}{Dq^2 \left[ 1 + \left( \frac{q_c(t)}{q} \right)^4 \right]}$$

donde  $q_c$  es el vector de onda crítico. Cuando estos vectores de onda son más grandes que los valores característicos  $q \gg q_c$ , el tiempo de relajación se asocia a la difusión molecular  $D$ . En el momento en el que el proceso de difusión es dominante, el efecto de la gravedad es irrelevante:

$$(3.5) \quad \tau_s(q) = 1/(Dq^2)$$

Cuando las fluctuaciones térmicas NE son más rápidas que las fluctuaciones del índice de refracción, estas se superponen a las de la concentración. Para vectores de onda más largos que las características térmicas, el tiempo de relajación se vincula con la difusividad térmica:

$$(3.6) \quad \tau_T(q) = 1/(\kappa q^2)$$

siendo  $\kappa$  el coeficiente de difusividad térmica.

En un ensayo, la adquisición de imágenes comienza cuando la mezcla llega a un estado estacionario (tiempo que varía en función de la mezcla que se analice). A menudo, el proceso de adquisición de imágenes se repite varias veces con el fin de lograr una mayor precisión a la hora de determinar el coeficiente de difusión molecular y coeficiente Soret. Cada secuencia de imágenes, se define con un tiempo de demora  $\Delta t$  y vector de

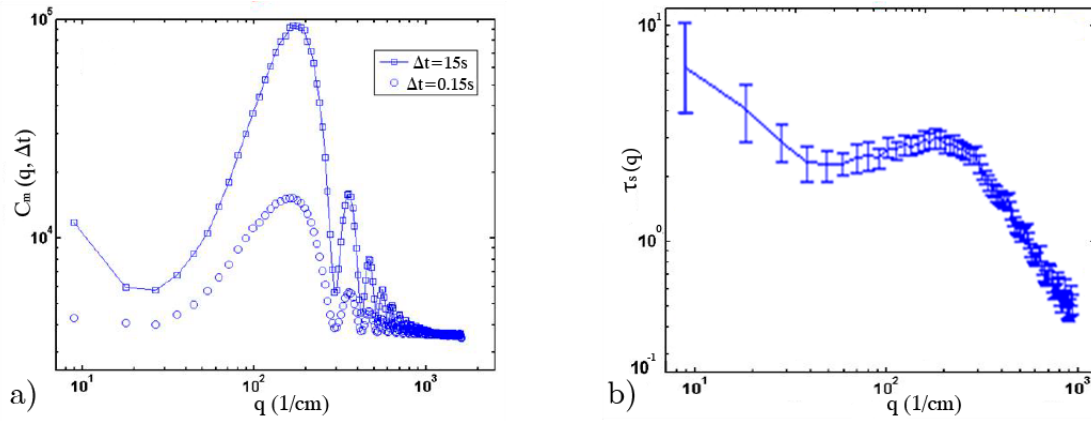


Figura 3.5: Análisis del sistema equimásico tetrahidronaftalina/*n*-dodecano a 25 °C,  $\Delta T=20$  °C y presión atmosférica. a) Función de estructura  $C_m(q, \Delta t)$  de un vector de onda  $q$  para tiempos  $\Delta t=0.15$  s y 15s. b) Tiempo de relajación  $\tau_s(q)$  en función del vector de onda  $q$  a  $\Delta t=0.15$  s.

onda  $q$  determinado. El análisis de las secuencias de imágenes se ejecuta de manera independiente las unas de las otras.

La figura 3.5 a) presenta la función de estructura experimental de concentración  $C_m(q, \Delta t)$  obtenida entre las secuencias de imágenes de un ensayo experimental en función del vector de onda  $q$  para dos tiempos de medición  $\Delta t$ . Tal y como muestra la figura 3.5 a), a partir del número de onda  $q > 400 \text{ cm}^{-1}$  la señal de la función estructural se pierde con la perturbación/ruido de los instrumentos electrónicos de la instalación óptica.

El fitting de la función de estructura  $C_m(q, \Delta t)$  con el tiempo de medición  $\Delta t$  para cada vector de onda  $q$ , proporciona la correlación temporal de temperatura  $\tau_T(q)$  y la correlación temporal de concentración  $\tau_s(q)$  en función del vector de onda  $q$ . La figura 3.5 b) muestra la relación cóncava de la correlación temporal de concentración  $\tau_s(q)$  en función del vector de onda  $q$  para un tiempo de medición  $\Delta t$  dado.

La relación entre la correlación temporal de concentración  $\tau_s(q)$  o de la correlación temporal de temperatura  $\tau_T(q)$  con el vector de onda  $q$ , tiene la forma de una curva cóncava con una pendiente decreciente lineal. El ajuste lineal de la pendiente constante ejecutado mediante el algoritmo *Levenberg-Marquardt Non-Linear Least Square* junto con las expresiones 3.5 y 3.6, proporcionan los valores del coeficiente de difusividad térmica  $\kappa$  y el coeficiente de difusión molecular  $D$ . Como ejemplo, en la figura 3.5 b) se puede ver la franja del vector de onda  $q$  en el que se debe hacer el ajuste lineal de la constante para determinar el coeficiente de difusión molecular  $D$ . Este rango se encuentra entre

los valores de  $200\text{ cm}^{-1}$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ .

La célula de termodifusión empleada para la determinación del coeficiente de difusión molecular y coeficiente Soret en condiciones de alta presión, está diseñada, construida y validada por la Universidad de Pau et des l'Adour [55]. A diferencia de la columna termogravitacional, el gradiente de temperatura se aplica en dirección vertical, paralelo al campo gravitatorio (ver figura 3.4 b)). El núcleo de la célula consiste en un anillo de acero inoxidable con diámetro interior y exterior de 30/75 mm respectivamente. Tiene un orificio en cada lado del anillo que permite la entrada y salida del fluido. Con el fin de minimizar el contacto del fluido con la pieza central de acero y por lo tanto protegerla de reacciones químicas, un anillo de Teflón® de diámetro interior y exterior de 19.8/30 mm, se coloca en la parte central de la pieza. En la parte superior e inferior del anillo, se apoya una placa cuadrada de zafiro a una distancia  $L=5\text{ mm}$ , el cual define el espesor del *gap* y asegura la estanqueidad del fluido. Tal y como se puede apreciar en la figura ?? b), una placa de aluminio y un termistor de térmico (*Wavelength Electronics, TVS651*) situados en la cara externa de la placa de zafiro, monitorizan la temperatura del espacio de trabajo, *gap*. Dos elementos Peltier (*Kryotherm, TB-109-1.4-1.5 CH*) en contacto con las placas de aluminio, proporcionan/eliminan el calor necesario para mantener la temperatura de ensayo establecida por dos distintos termistores. Los circuitos de agua conectados cada uno a un baño térmico eliminan el exceso de calor de los Peltiers.

La instalación experimental está compuesta por un conjunto de válvulas y tubos, un generador de presión manual con la célula de termodifusión y con un barómetro que indica la presión interna de la célula. Un módulo de *National Instruments, NI 9215* conectado a un ordenador recolecta la señal del manómetro recibida durante el periodo del ensayo experimental [61].

La metodología de carga de la mezcla consiste en lo siguiente. Una bomba de vacío evacua el aire interno del sistema antes de introducir el fluido que se quiera analizar. El generador de presión manual circula el fluido a lo largo de todo el sistema hasta llegar a la célula óptica. Mediante el control visual y la circulación del fluido, se asegura la ausencia de burbujas de aire dentro de la instalación. Al final del proceso, las válvulas de cierre permiten así el proceso experimental.





# 4

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

**E**n este capítulo se describen los procedimientos experimentales y dispositivos empleados para la determinación experimental del coeficiente de termodifusión  $D_T$  y sus correspondientes propiedades, tales como, la densidad, el coeficiente de expansión másica, el coeficiente de expansión térmica, la viscosidad dinámica y la separación de los componentes a lo largo de la altura de la columna termogravitacional en condiciones de alta presión. Así mismo, se detalla el origen de las incertidumbres de cada propiedad determinada en función de la presión.

Los compuestos empleados durante esta tesis provienen de los derivados del petróleo y se clasifican como fluidos de alcanos normales. Los alcanos son hidrocarburos saturados y están formados exclusivamente por carbonos e hidrógenos. Todos los productos son provenientes de la marca llamada Merck KGaA y tienen una pureza superior al 99%.

### 4.1 Preparación de las mezclas

La preparación de las muestras con la composición correcta de cada componente es una acción muy influyente a la hora de medir las propiedades de transporte, por lo que resulta fundamental que el proceso de preparación de las muestras se realice con alta precisión. La preparación de las mezclas se hace mediante concentraciones másicas de cada componente utilizando balanzas de precisión.

En el laboratorio de Mecánica de Fluidos de Mondragon Unibertsitatea se dispone de dos balanzas digitales de alta precisión. Cada una de ellas se utiliza en función de

la cantidad de mezcla que se precise preparar. En el caso de cantidades de líquido superiores a 200 ml, se utiliza la balanza digital GRAM VSI 4500, la cual tiene una resolución de 10 mg y un fondo de escala de 4500 g (ver figura 4.1 b)). De lo contrario, para mezclas en las que las cantidades son menores, se emplea una balanza digital GRAM VXI 310 con una resolución de 0.1 mg y un fondo de escala de 310 g (ver figura 4.1 a)).

El procedimiento a seguir para la preparación de mezclas binarias como ternarias, consiste en añadir sobre el recipiente los componentes correspondientes de la mezcla, en orden decreciente de densidad. Conociendo la concentración másica de cada uno de los componentes de la mezcla, se añaden las masas pertinentes, las cuales se calculan mediante la siguiente ecuación:

$$(4.1) \quad M_T = \frac{m_i}{c_i}; i = 1, 2, 3$$

donde  $M_T$  es la masa total de la muestra,  $m_i$  la masa que se añade y  $c_i$  la concentración másica del componente.

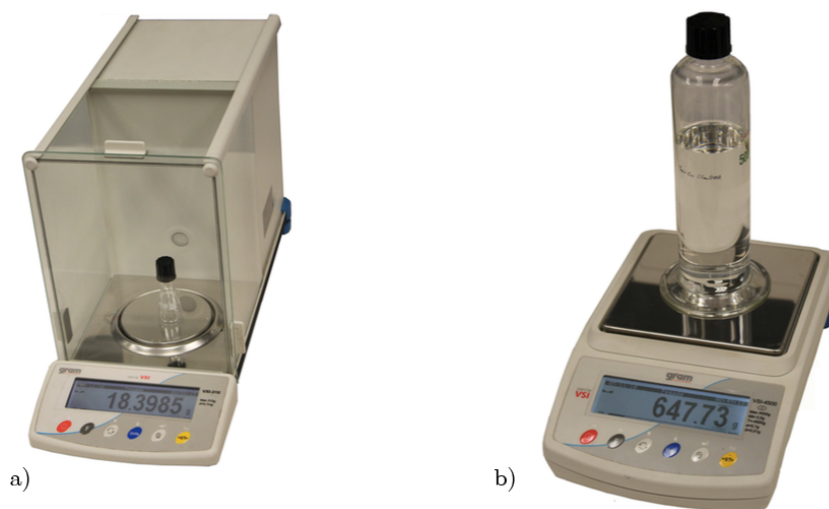


Figura 4.1: Balanzas digitales: a) Balanza digital GRAM VXI 310 y b) Balanza digital GRAM VSI 4500.

## 4.2 Densidad

La propiedad de la densidad  $\rho$  se determina en dos de los densímetros que dispone el laboratorio de Mecánica de Fluidos de Mondragon Unibertsitatea: uno adecuado para condiciones atmosféricas y otro para altas presiones. En la siguiente sección se detallará el funcionamiento de cada uno de ellos.

### 4.2.1 Presión Atmosférica

La densidad  $\rho$  de un fluido a presión atmosférica se determina en un densímetro Anton Paar DMA 5000. Se trata de un equipo con una buena precisión  $5 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$  y con un control de temperatura  $10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$ . Este control preciso de la temperatura lo efectúan los elementos Peltier que están integrados en el equipo.

El densímetro Anton Paar DMA 5000 dispone de un tubo de cuarzo en forma de "U" en el que se introduce el fluido a analizar. Un excitador piezoeléctrico hace vibrar el tubo y unos acelerómetros ópticos registran el período de vibración,  $\tau$ , con el que se puede determinar la densidad de la muestra mediante la expresión:

$$(4.2) \quad \rho = A \cdot \tau^2 - B$$

donde  $A$  y  $B$  son los constantes de calibración. Mediante la calibración del densímetro se determinan estas dos constantes.

Durante el proceso de calibración, se emplean dos fluidos de referencia cuyas propiedades son bien conocidas y ampliamente estudiadas en la literatura científica. Los fluidos de referencia utilizados en la calibración del densímetro son el aire y el agua bidestilada.

Los valores determinados a presión atmosférica mediante el densímetro Anton Paar 5000, se establecen como valores de referencia para comparar con los obtenidos a presión atmosférica en el densímetro de alta presión.

### 4.2.2 Alta Presión

El densímetro de alta presión es una instalación compleja compuesta por diferentes elementos. Tal y como muestra la figura 7.1, se compone por una célula de alta presión conectada a un densímetro, un generador de presión que se ensambla a la célula mediante diferentes tubos y válvulas, un barómetro digital que facilita la presión interna de la instalación, y un baño térmico que proporciona la temperatura deseada en cada ensayo:

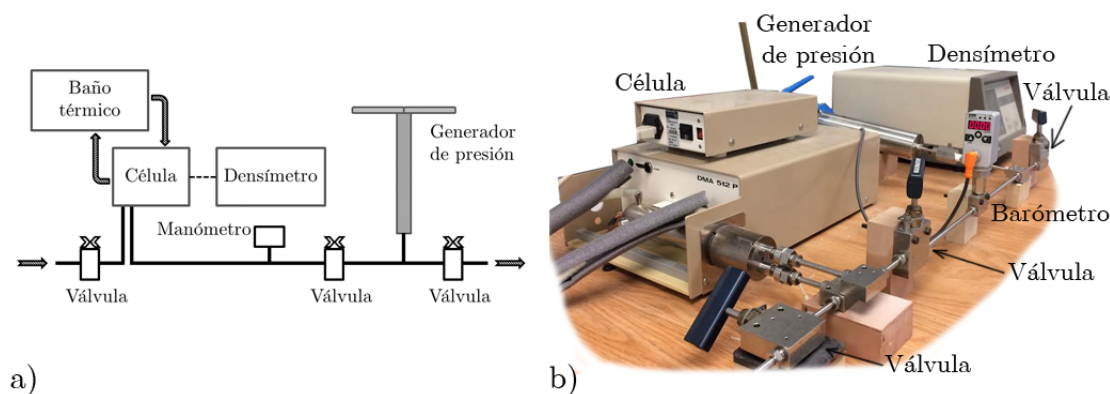


Figura 4.2: Densímetro de alta presión: a) esquema de la instalación; b) imagen de la instalación

- Célula DMA 512P Anton Paar. La célula genera una vibración harmónica sobre el sistema que permite medir la densidad del fluido en condiciones de hasta 70 MPa de presión. La resolución y la repetibilidad del dispositivo es de  $10^{-6}/10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> respectivamente. El material de la célula permite trabajar en rangos de temperaturas de entre 10 °C a 150 °C y con fluidos que son químicamente agresivos.
- Densímetro DMA 5000 Anton Paar. El densímetro está conectado a la célula de alta presión por medio de una clavija. Su única función es facilitar los datos actuales del periodo de vibración de la célula de alta presión.
- Barómetro digital. Es el dispositivo que permite ver la presión actual del sistema. Tiene la capacidad de medir presiones de hasta 50 MPa con una imprecisión del orden de 1 %.
- Baño térmico Lauda RC6. La célula dispone de un conducto interno por el que une el baño térmico y proporciona la temperatura deseada. El campo de aplicación del baño es de -35 °C a 150 °C, con un ajuste de resolución de 0,1 °C. Cuando se produce un cambio en la temperatura de ensayo, el sistema requiere de un determinado tiempo para atemperar el sistema entero a la temperatura deseada: 1 °C/hora.
- Generador de presión 62-6-20 HIP. Es un generador de presión manual con un rango operativo limitado hasta 69 MPa. El volumen interno es de 30 ml y la carrera del volante es de 150 mm.

- Termopar YC-727. Es un termopar Pt 100 tipo K con una resolución de 0,1 °C. Un multímetro que está conectado al termopar muestra la temperatura actual de la célula de alta presión.
- Tubos y válvulas de alta presión. Son los encargados de conectar el generador de presión con la célula de alta presión, formando de esta manera un sistema cerrado. Los tubos son de material de acero inoxidable 316SS.

El funcionamiento del densímetro de alta presión se basa en la relación entre el periodo de vibración armónico de un sistema y su masa. En función de la presión y la temperatura interna del sistema, la frecuencia del periodo de vibración que proporciona la célula de alta presión varía. El cuerpo vibrante de la célula está formado por un tubo hueco en forma de "U", el cual se une al resto del sistema por los dos extremos. El funcionamiento del sistema se modeliza como un sólido rígido unido a un suelo fijo mediante un resorte que se mueve en un grado de libertad. A través de dicho modelo, se obtiene la siguiente expresión:

$$(4.3) \quad f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M_0 + \rho V}}$$

donde  $f$  es la frecuencia de vibración,  $M_0$  la masa del cuerpo vibrante en vacío,  $\rho$  la densidad del fluido,  $K$  la rigidez del cuerpo y  $V$  el volumen interno del tubo, que es aproximadamente de 1 cm<sup>3</sup>. Partiendo de la ecuación 4.3, se obtiene la siguiente expresión que formula el periodo de vibración:

$$(4.4) \quad \tau^2 = 4\pi^2 \frac{M_0 + \rho V}{K} = 4\pi^2 \frac{V}{K} \rho + 4\pi^2 \frac{M_0}{K} = \frac{1}{A} \rho + B$$

siendo  $\tau$  el periodo de vibración y  $A$  y  $B$  dos constantes. Mediante esta ecuación, se desarrolla la expresión que define la densidad de un fluido en función de la temperatura y la presión:

$$(4.5) \quad \rho(P_i, T_i) = A(P_i, T_i) \tau^2(P_i, T_i) - B(P_i, T_i)$$

Para la determinación de la densidad, es necesario conocer el valor de las constante  $A$  y  $B$  a las temperaturas y presiones deseadas:

$$(4.6) \quad A(P_i, T_i) = \frac{1}{4\pi^2} \frac{K(P_i, T_i)}{V(P_i, T_i)}$$

$$(4.7) \quad B(P_i, T_i) = 4\pi^2 \frac{M_0}{K(P_i, T_i)}$$

A diferencia del densímetro DMA 5000 Anton Paar a presión atmosférica, el proceso de calibración del densímetro de alta presión es mucho más complejo y minucioso. Los parámetros de calibración varían en función de las condiciones de temperatura y presión establecidas para el ensayo. Por lo tanto, antes de comenzar con el proceso de la calibración, es recomendable establecer previamente las condiciones de trabajo del ensayo ( $P_i, T_i$ ).

Las constantes  $A$  y  $B$ , se determinan mediante la calibración basada en dos fluidos de referencia cuyas densidades en las condiciones de presión y temperatura dadas sean ampliamente estudiadas en la literatura científica. El periodo de vibración junto a las densidades de los dos fluidos de referencia en las condiciones acordadas, proporcionan las siguientes dos expresiones relacionadas con las constantes de calibración:

$$(4.8) \quad \tau_{ref1}^2(P_i, T_i) = \frac{1}{A(P_i, T_i)} \rho_{ref1}(P_i, T_i) + B(P_i, T_i)$$

$$(4.9) \quad \tau_{ref2}^2(P_i, T_i) = \frac{1}{A(P_i, T_i)} \rho_{ref2}(P_i, T_i) + B(P_i, T_i)$$

donde  $\tau_{ref}$  corresponde al periodo de vibración de los fluidos de referencia obtenidos mediante la célula 512P Anton Paar a unas condiciones de presión y temperatura establecidas; mientras que  $\rho_{ref}$  corresponde a la densidad de los fluidos de referencia en las idénticas condiciones. Mediante las ecuaciones 4.8 y 4.9, se obtienen las constantes  $A$  y  $B$ , lo que permite desarrollar la siguiente expresión que permite la determinación de la densidad de un fluido a una presión  $P_i$  y temperatura  $T_i$  dada:

$$(4.10) \quad \rho(P_i, T_i) = \rho_{ref1}(P_i, T_i) \frac{\rho_{ref1}(P_i, T_i) - \rho_{ref2}(P_i, T_i)}{\tau_{ref1}^2(P_i, T_i) - \tau_{ref2}^2(P_i, T_i)} \left[ \tau^2(P_i, T_i) - \tau_{ref1}^2(P_i, T_i) \right]$$

Por lo tanto, el densímetro de alta presión determina la densidad de un fluido a partir del periodo de vibración  $\tau^2(P_i, T_i)$  obtenido de la célula de alta presión a una temperatura y presión dada. Tal y como demuestra la ecuación 4.10, la precisión del densímetro a la hora de determinar la densidad de un fluido en condiciones de alta presión se basa esencialmente en la similitud de los componentes y en las propiedades de la densidad y del periodo de vibración de los dos fluidos tomados como referencia en las condiciones de ensayo. Por ello, con el fin de reducir en la medida de lo posible

la interpolación de los errores, los fluidos de referencia se deben delimitar lo máximo posible a la gama de densidades de la mezcla que se analice.

Los valores de la densidad de los fluidos de referencia,  $\rho_{ref1}$  y  $\rho_{ref2}$ , son tomados de la base de datos *National Institute of Standards and Technologies NIST* [62]. Obtener el periodo de vibración de cada fluido de referencia,  $\tau_{ref1}$  y  $\tau_{ref2}$ , por cada combinación de temperatura y presión del sistema es un proceso laborioso requiere mucho tiempo. El fluido en cuestión, necesita un tiempo de estabilización antes de anotar el valor del periodo de vibración en las condiciones establecidas. Asimismo, con el fin de reducir lo máximo posible el error experimental a la hora de determinar la densidad, el proceso de anotar los valores del periodo de vibración por cada combinación de presión y temperatura se repite al menos tres veces.

La carga del densímetro de alta presión es también un proceso muy influyente a la hora de medir la densidad de un fluido; la presencia de una burbuja de aire altera el valor de la densidad. Debido a la importancia que tiene la ausencia de burbujas de aire dentro del sistema, la inyección de la muestra se efectúa desde la posición más baja a la más alta a lo largo de la instalación del densímetro, de tal forma que el líquido es el encargado de evacuar el aire interno. El fluido se introduce desde un extremo y se evacua desde el otro extremo a un contenedor. Por lo tanto, el proceso de inyección es una labor lenta y precisa. El volumen que se requiere para el llenado del densímetro de alta presión es de 80 ml aproximadamente.

Otro de los parámetros importantes a tener en cuenta a la hora de determinar la densidad del fluido en cuestión, es la limpieza interna de los conductos de la instalación. Es necesario que la instalación esté limpia y seca antes de comenzar a medir la densidad. El proceso de la limpieza se resume en (i) inyectar un líquido que purifique el interior de la instalación, (ii) aplicar presión sobre el sistema para una mejor limpieza y (iii) vaciar y secar la instalación con aire comprimido. Los fluidos que se emplean para limpiar el interior del densímetro son el tolueno y acetona: primeramente se inyecta el tolueno y después el acetona.

### 4.2.3 Error - Densidad

El error experimental del densímetro de alta presión procede de la incertidumbre de la célula DMA 512P Anton Paar, del control de la temperatura del sistema y de la precisión de los valores absolutos de las densidades de los fluidos de referencia empleados para la calibración de la instalación:

- Calibración del densímetro de alta presión. Tal y como se ha mencionado en la

sección anterior, los valores absolutos de las densidades de los fluidos de referencia tomados para la calibración de la instalación tienen un impacto directo sobre la precisión de la determinación de la densidad del fluido a analizar (ver ecuación 4.10). Los valores de referencia empleados para la calibración se deben limitar con la gama de densidades de las mezclas que se analicen.

- Célula de alta presión. La incertidumbre de la célula Anton Paar 512P varía en función de la presión. En condiciones atmosféricas, la incertidumbre es de  $10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>; sin embargo, para presiones más elevadas, la incertidumbre es de  $10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup> en las mejores circunstancias.
- Temperatura del sistema. Dado que la célula de alta presión carece de un sistema que controla la temperatura interna, la instalación dispone de un baño térmico Lauda RC6. Mediante un termopar Pt 100 tipo K, se controla la temperatura de la célula. La incertidumbre es de 0,1 °C.
- Barómetro. Un barómetro digital describe la presión actual del sistema con una exactitud del 1 %, rango de medida de 0.1 MPa.

Los valores determinados de la densidad mediante la instalación del densímetro de alta presión (en condiciones de presión atmosféricas), se comparan con los obtenidos en el densímetro DMA 5000 Anton Paar.

El error que se estima a presión atmosférica es menor que el 1 %. Sin embargo, cuando se trata de densidades en condiciones de alta presión, no se dispone de una base de datos con el que se pueda comparar y acreditar la veracidad de los resultados obtenidos. Por ello, con el fin de disminuir la incertidumbre error experimental, la densidad de cada fluido se determina al menos tres veces.

La expresión que determina el valor del error experimental de la densidad en función de la presión es la siguiente:

$$(4.11) \quad \frac{\Delta\rho_{(P_i, T_i)}}{\rho_{(P_i, T_i)}} = error_{dens.} + \frac{\Delta P}{P}$$

donde  $error_{dens.}$  es el error experimental de la instalación a presión atmosférica y  $P$  el control de la presión.



### 4.3 Expansión Térmica

El coeficiente de expansión térmica  $\alpha$  se define como el cambio de volumen que se da en los fluidos cuando hay una variación en su temperatura. El coeficiente de expansión térmica también, se determina mediante el análisis de la densidad de los dos densímetros mencionados en el apartado 5.1.1. En este caso, el densímetro de alta presión proporciona el periodo de vibración del fluido en función de la presión a diferentes temperaturas  $T_{media} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , con un incremento de  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ . En esta tesis doctoral, todos los valores del periodo de vibración en función de la presión y la temperatura se han repetido al menos tres veces.

Tal y como muestra la figura 4.3, la variación de la densidad en función de la temperatura tiene un comportamiento lineal decreciente para todas las presiones analizadas. Mediante la pendiente de cada recta obtenida en función de la presión, se calcula el valor del coeficiente de expansión térmica  $\alpha$ :

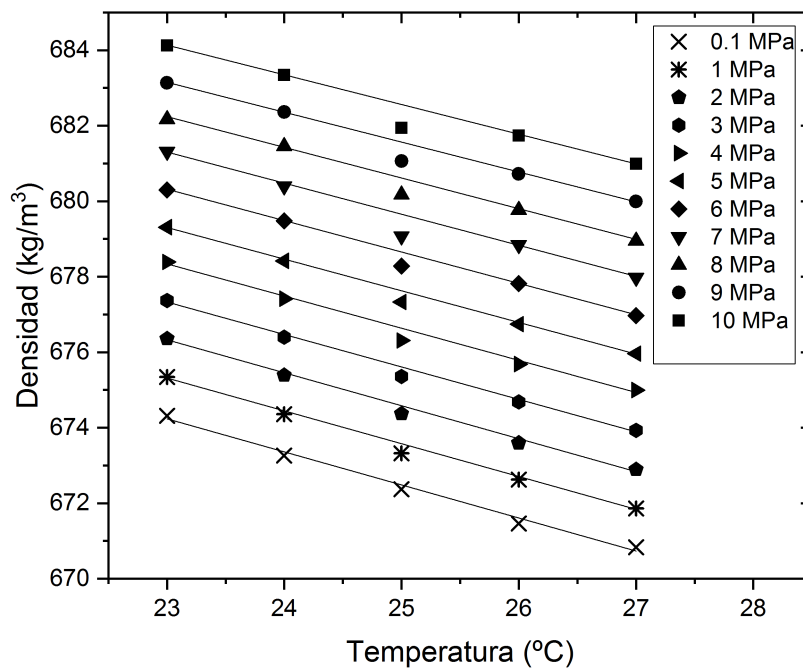


Figura 4.3: Variación de la densidad de la mezcla equimásica  $n\text{C}_{10}\text{-}n\text{C}_5$  en función de la temperatura y la presión

$$(4.12) \quad \alpha = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$$

siendo  $\partial \rho / \partial T$  la pendiente de la recta de la regresión lineal.

En la figura 4.3, se puede apreciar que todas las rectas lineales a diferentes presiones se mantienen prácticamente paralelas entre ellas, y por lo tanto el valor de la pendiente no varía en función de la presión.

### 4.3.1 Error - Expansión Térmica

El error experimental producido a la hora de determinar el coeficiente de expansión térmica  $\alpha$  se atribuye a la imprecisión del densímetro de alta presión y al ajuste de la correlación lineal de las densidades en función de la temperatura para cada presión analizada.

La expresión que describe el cálculo del error experimental de dicha propiedad es la siguiente:

$$(4.13) \quad \frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta \rho_{(P_i, T_i)}}{\rho_{(P_i, T_i)}} + \frac{\Delta \partial \rho / \partial T}{\partial \rho / \partial T}$$

El valor obtenido del coeficiente de expansión térmica en condiciones atmosféricas se compara con el determinado en la instalación de alta presión. La semejanza entre los dos valores no excede más de un 3 %.

## 4.4 Expansión Másica

Otras de las propiedades que se determinan en el densímetro de alta presión es el coeficiente de expansión másica  $\beta$ . Este coeficiente describe el cambio de volumen que sufre una mezcla cuando hay una pequeña variación en la concentración de los componentes de la misma:

$$(4.14) \quad \beta = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial c}$$

siendo  $\partial \rho / \partial c$  la pendiente de la variación lineal de la densidad en función de la concentración de los componente de la mezcla.

Cuando se trata de mezclas binarias, el coeficiente de expansión másica proporciona una relación entre la densidad y la concentración de la mezcla. Para la determinación

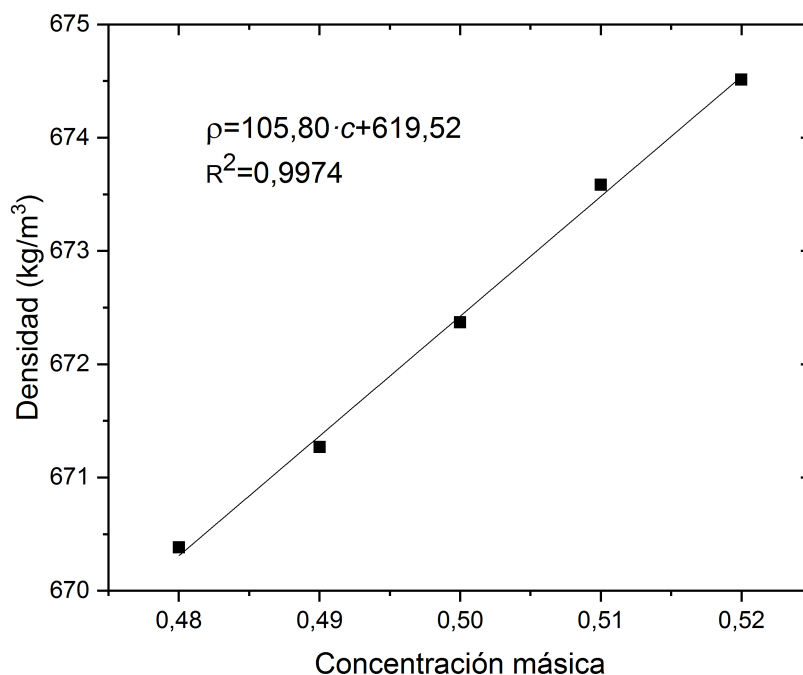


Figura 4.4: Variación de la densidad con la concentración de  $nC_{10}$ , para la mezcla equimásica  $nC_{10}-nC_5$  a  $25\text{ °C}$  y a presión atmosférica

de la expansión másica, se preparan cinco muestras con diferentes concentraciones. La variación de estas concentraciones es próxima a la concentración de la mezcla de estudio:  $c_0 \pm 2\%$ .

Mediante la determinación de la densidad de las cinco muestras a diferentes concentraciones, se obtiene la variación de la densidad en función de la concentración de los componentes, tal y como se puede apreciar en el ejemplo correspondiente de la mezcla  $nC_{10}-nC_5$  a concentración másica de 0,50 de  $nC_{10}$  y  $25\text{ °C}$  de la figura 4.4. La relación de la densidad en función de la concentración del componente más denso muestra un comportamiento lineal creciente.

#### 4.4.1 Error - Expansión Másica

El error correspondiente a la determinación del coeficiente de expansión másica  $\beta$  viene dado por la precisión del densímetro de alta presión además del error del ajuste lineal.

La expresión que define el cálculo del error experimental de dicho coeficiente es la siguiente:

$$(4.15) \quad \frac{\Delta\beta}{\beta} = \frac{\Delta\rho_{(P_i, T_i)}}{\rho_{(P_i, T_i)}} + \frac{\Delta\partial\rho/\partial c}{\partial\rho/\partial c}$$

De acuerdo con la ecuación 3.2 y el método de análisis de las muestras extraídas de la columna termogravitacional, la separación vertical de los componentes dentro de la columna se determina en condiciones atmosféricas. Por lo tanto, la determinación del coeficiente de expansión másica se realiza también en condiciones atmosféricas. Para una descripción más detallada del método de análisis de la separación, ver la sección 4.6.

## 4.5 Viscosidad Dinámica

El laboratorio de fluidos complejos de Mondragon Unibertsitatea dispone de tres dispositivos que permiten medir la viscosidad dinámica ( $\mu$ ): un viscosímetro de caída de bola Haake, un microviscosímetro Anton Paar AMVn y un viscosímetro de alta presión VISCOLab PVT. Ambos se basan en la Ley de Stoke de caída de un cuerpo sumergido en un fluido. Esta ley relaciona la viscosidad dinámica de un fluido con el tiempo de caída a velocidad constante de un cuerpo sumergido en el mismo:

$$(4.16) \quad \mu = K_b(\rho_b - \rho)\Delta t$$

donde  $K_b$  es la constante de calibración y  $\rho_b$  la densidad del cuerpo sumergido y del fluido a analizar respectivamente.

### 4.5.1 Presión Atmosférica

El viscosímetro de caída de bola Haake y el microviscosímetro Anton Paar AMVn son dos dispositivos adecuados a determinar la viscosidad dinámica del fluido a presión atmosférica (ver figura 4.5). A pesar de que ambos se basan en la Ley de Stoke, la mayor diferencia entre ellos reside en el proceso de determinación de la viscosidad dinámica:

- Viscosímetro de caída de bola Haake. La viscosidad dinámica lo determina de forma manual, es decir, el proceso de tomar el tiempo caída del cuerpo desde un punto alto a uno más bajo se realiza de forma manual, con una desviación inferior de tiempo en  $t \pm 0,2$  s. El rango de utilización de este dispositivo varía

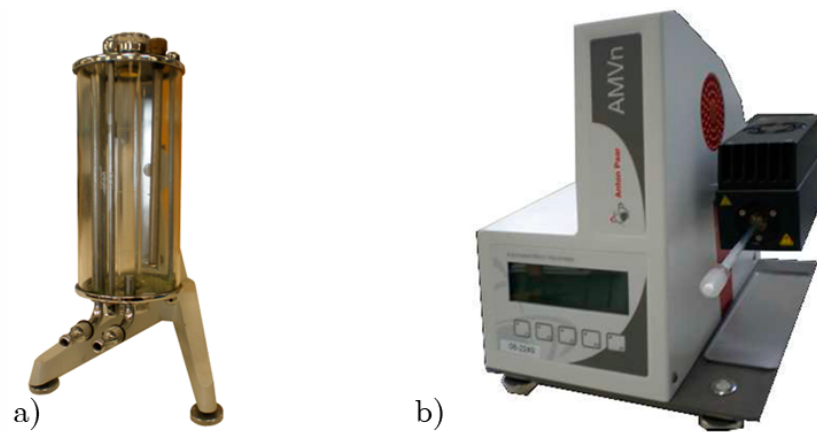


Figura 4.5: Viscosímetros de presión atmosférica: a) Viscosímetro de caída de bola Haake; b) Microviscosímetro Anton Paar AMVn

dependiendo del cuerpo en caída de su interior. En este caso el dispositivo posee un conjunto de seis bolas diferentes con las que se consiguen analizar un amplio rango de viscosidades de 0,2-75.000 mPa·s. El volumen de mezcla necesario para realizar una medición es de 40 ml.

- Microviscosímetro Anton Paar AMVn. Permite determinar la viscosidad dinámica de una muestra de manera automática con una precisión de  $t \pm 0,002$  s. Mediante este dispositivo se puede determinar la viscosidad dinámica de fluidos de diferentes rangos de viscosidades: 0,3-10.000 mPa·s. Para un correcto proceso de medición, se deben ajustar dos parámetros del mismo: por un lado se debe seleccionar el tubo capilar adecuado y por otro las dimensiones del cuerpo de caída. El volumen de muestra necesario en este caso es de 150  $\mu$ l, considerablemente menor que en el caso del viscosímetro de caída de bola Haake.

#### 4.5.2 Alta Presión

La viscosidad dinámica de un fluido en condiciones de alta presión se determina mediante el viscosímetro VISCOLab PVT. Se trata de un dispositivo comercial diseñado para mediciones en condiciones de presiones y temperaturas elevadas. Es un viscosímetro el cual su funcionamiento se basa en la Ley de Stoke. El pistón/cuerpo que se encuentra sumergido en el fluido, sube y baja dentro de la cámara de medición gracias a unas fuerzas magnéticas constantes inducidas por dos bobinas imantadas dentro de un cuerpo

de acero inoxidable. Un sensor PSL440 incorporado al dispositivo, registra el tiempo de cada carrera del pistón, proporcionando automáticamente el valor de la viscosidad.

El viscosímetro dispone de cinco pistones de diferentes masas, el cual permite la medición de diferentes rangos de viscosidades dependiendo del pistón que se emplee: 0,02-20 mPa·s. El dispositivo tiene un ángulo de caída establecido de 45 °; ángulo óptimo de medición para el sensor PSL440.

La instalación del viscosímetro de alta presión está compuesta por tubos y válvulas que acoplan el generador de presión manual al viscosímetro de alta presión (ver figura 4.6). Un sensor incorporado en la cámara de medición toma los valores de la temperatura y la presión del ensayo. Los valores de la presión y la temperatura, junto a los tiempos de carrera del pistón, son procesados mediante un software Cambridge. Una computadora traza la viscosidad dinámica del fluido en cuestión, en función de la temperatura y la presión, permitiendo de esta manera la visualización de los datos obtenidos.

Un baño de recirculación externo al viscosímetro, proporciona la temperatura de trabajo. Sin embargo, se ha apreciado que esta temperatura asignada se puede alderar cuando la temperatura ambiente del laboratorio es diferente. Por ello, un aislante térmico protege el viscosímetro de los cambios de temperatura, reforzando de esta manera el control de la temperatura aplicada sobre el sistema.

La presencia de impurezas o burbujas de aire en el interior del viscosímetro de alta presión altera el valor de la viscosidad. Por lo tanto, es importante limpiar y secar cor-

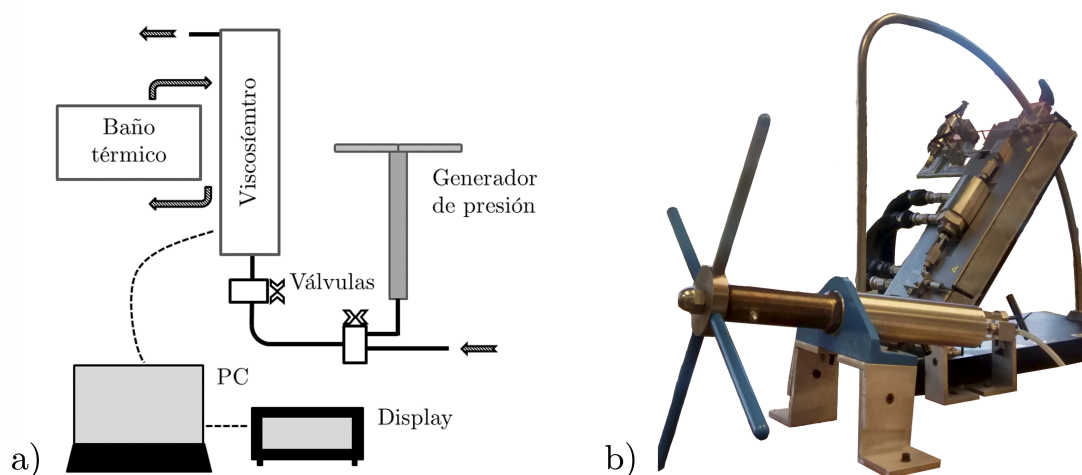


Figura 4.6: Viscosímetros VISCOLab PVT: a) esquema de la instalación; b) imagen del viscosímetro de alta presión

rectamente el interior de la instalación antes de comenzar con un ensayo de viscosidad. Los fluidos empleados para la limpieza del viscosímetro son tolueno y acetona respectivamente de acuerdo con las mezclas analizadas en esta tesis doctoral. La inyección de la muestra se produce desde la parte inferior de la instalación hacia la parte más alta, siendo el fluido el encargado de retirar el aire del viscosímetro. Asimismo, el software de Cambridge, proporciona la opción del comando "purgar": movimientos rápidos arriba-abajo del pistón con el fin de expulsar por la parte superior de la instalación las burbujas de aire que se encuentran dentro de la cámara de medición. La cantidad de muestra que se necesita para llenar completamente la instalación es aproximadamente de 15 ml.

Durante un ensayo experimental, la muestra que se encuentra en el interior del viscosímetro sufre cambios latentes de temperatura debido a la compresión/ descompresión producido por el generador de presión manual. Este hecho dificulta el control preciso de la temperatura de ensayo, lo que conlleva a una perturbación en el valor real de la viscosidad dinámica.

A su vez, la presión que se ejerce sobre el sistema es un parámetro no constante, es decir, el sistema sufre bajas de presión en función del rango de la presión en la que se encuentre el fluido: a mayor presión, mayor y más repentino es la caída de presión. Por lo tanto, el fluido que se está estudiando debe ser presurizado lentamente, con un incremento de 70 bar/minuto, evitando así el aumento brusco de la temperatura del sistema. Debido a la dificultad en el control de la temperatura y la presión del sistema, cada ensayo de viscosidad se repite al menos tres veces con el fin de cerciorar que los valores obtenidos estén dentro del error.

### 4.5.3 Error - Viscosidad

Los valores determinados en condiciones atmosféricas se toman como buenos cuando el error no supera el 2 %.

Los factores que alteran la precisión de la instalación son:

- Viscosímetro de alta presión. La precisión del dispositivo a la hora de determinar la viscosidad dinámica en base al tiempo de cada carrera del pistón, a la presión y a la temperatura, es de un 2 % de acuerdo con los valores de referencia.
- Control de presión. Tal y como se ha mencionado previamente, cuanto mayor es la presión del sistema, mayor es la bajada que sufre, por lo tanto, este hecho provoca que la precisión del viscosímetro con la presión disminuya 1 %.

- Control de temperatura. No existe una estabilidad continua de la temperatura interna del sistema. Entre otros factores, los cambios de temperatura del laboratorio junto a la imprecisión en el control de la presión dificultan un control preciso de la temperatura. Por ello, la temperatura media de un ensayo se amplía a un rango de temperatura  $\Delta T \pm 0,1$  °C.

La expresión que describe el error experimental producido a la hora de determinar la viscosidad dinámica en función de la presión de un fluido es la siguiente:

$$(4.17) \quad \frac{\Delta\mu}{\mu} = error_{visc.} + \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta T}{T}$$

siendo  $error_{visc.}$  la incertidumbre de la instalación a presión atmosférica comparando con los valores de referencia,  $P$  el control de la presión del sistema y  $T$  de la temperatura y con el fin de determinar la desviación de los resultados experimentales.

No obstante, todos los análisis de la viscosidad en la instalación VISCOlab PVT a presión atmosférica, se han comparado con los valores obtenidos mediante el viscosímetro Haake y Anton Paar AMV respectivamente. Mientras los valores de alta presión, se han comparado con los resultados de la bibliografía.

## 4.6 Separación Termogravitacional

El análisis de la distribución de la concentración en el estado estacionario que se genera en el plano vertical de la columna permite la determinación del coeficiente de termodifusión  $D_T$ . Para ello, se emplea la expresión 3.1 ampliamente estudiada en la bibliografía de acuerdo con la teoría de Furry, Jones y Onsager [47]. Durante esta tesis doctoral, la columna que se ha empleado para la determinación del coeficiente de termodifusión  $D_T$  tiene una configuración cilíndrica y está diseñada para trabajar en condiciones de alta presión (hasta 50 MPa).

De acuerdo con la ecuación 3.2, la separación de masas en estado estacionario se obtiene a partir de la determinación del coeficiente de expansión másica, densidad y gradiente vertical de densidad a lo largo de la altura de la columna termogravitacional. Cuando la mezcla está en estado estacionario, el examen de la diferencia de masas a lo largo del plano vertical de la columna se efectúa mediante la extracción y el análisis de cinco muestras extraídas a diferentes alturas de la columna. Las muestras son tomadas desde unos orificios que están equidistantemente distribuidas a lo largo de la altura de la columna.



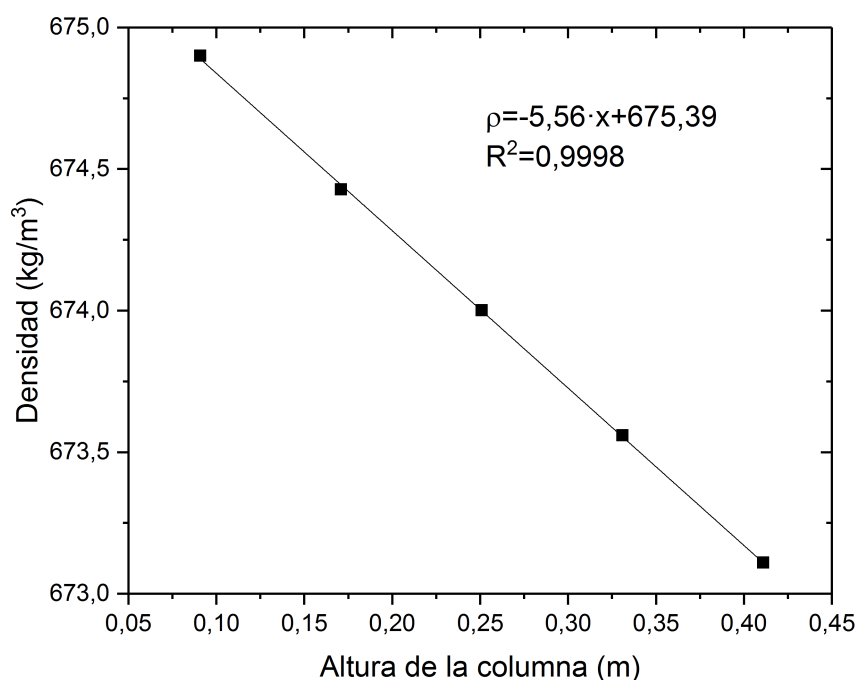


Figura 4.7: Variación de la densidad en función de la altura de la columna en estado estacionario bajo el efecto termogravitacional, para la mezcla  $nC_{10}$ - $nC_5$  a concentración másica de 0,50 de  $nC_{10}$ , 25 °C y a 60 bar.

En el caso de mezclas binarias, la separación en estado estacionario se obtiene a partir de la medida de la densidad de las muestras extraídas de la columna. La variación de la densidad con respecto a la altura presenta un comportamiento lineal, tal y como puede observarse en la figura 4.7. En todos los casos analizados hasta día de hoy, la variación de la densidad vertical siempre ha tenido un comportamiento lineal. Conocer la pendiente de esta regresión lineal junto con las expansión másica y la densidad, nos permite determinar el parámetro de la separación.

A la hora de determinar la pendiente de una distribución de densidades a lo largo de la altura de la columna, el análisis de las muestras extraídas se efectúa en condiciones atmosféricas. Es decir, durante el proceso de la separación, la distribución vertical de los componentes se desarrolla en condiciones de alta presión; sin embargo, la extracción de las muestras y su posterior análisis, se efectúa en condiciones atmosféricas. Por lo tanto, en el momento en que la mezcla llega a su estado de equilibrio, antes de extraer las

muestras, la presión interna de la columna se despresuriza de manera lenta y controlada hasta llegar a presión atmosférica.

La determinación de la densidad de cada una de las cinco muestras extraídas a lo largo de la altura de la columna, se realiza con el densímetro de presión atmosférica Anton Paar DMA 5000.

#### 4.6.1 Error - Columna Termogravitacional

El error cometido durante el análisis de la variación de la densidad en función de la altura de la columna termogravitacional, se atribuye al ajuste lineal de los cinco puntos relacionados con las muestras (ver figura 4.7), que en el peor de los casos analizados nunca ha superado una incertidumbre mayor a 1%.

#### 4.6.2 Error - Coeficiente Termodifusión

Para conocer el error experimental correspondiente a la determinación del coeficiente de termodifusión de una mezcla binaria, se han considerado los errores cometidos a la hora de determinar todos los parámetros de las expresiones 3.1 y 3.2. Mediante la combinación de ambas ecuaciones, se obtiene la siguiente expresión:

$$(4.18) \quad D_T = -\frac{gL_x^4}{504L_z} \frac{\alpha}{\mu\beta c_i c_j} \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

De acuerdo con la ecuación previa, el error del coeficiente de termodifusión se determina mediante la suma de los errores de los parámetros que alteran su valor:

$$(4.19) \quad \frac{\Delta D_T}{D_T} = 4 \cdot \frac{\Delta L_x}{L_x} + \frac{\Delta \alpha}{\alpha} + \frac{\Delta \mu}{\mu} + \frac{\Delta \beta}{\beta} + \frac{\Delta \partial \rho / \partial z}{\partial \rho / \partial z}$$

La variable del espesor *gap* tiene una influencia importante sobre la precisión en la determinación del coeficiente de termodifusión. Es una variable propia de la instalación que repercute en todos los ensayos realizados. Los errores cometidos a la hora de determinar el coeficiente de expansión térmica para diferentes presiones y el coeficiente de expansión másica, proceden de la incertidumbre de la instalación del densímetro de alta presión.

A su vez, la precisión del viscosímetro y la determinación de la viscosidad dinámica a altas presiones, repercuten negativamente en la precisión para la determinación del coeficiente de termodifusión. Por último, el error experimental del ensayo de la columna

termogravitacional en sí mismo, se ve reflejado en la precisión de la regresión lineal formada por la variación de la densidad con respecto a la altura de la columna.



# 5

## RESULTADOS

El fenómeno de la termodifusión es un proceso natural de gran interés dentro de la comunidad científica debido a su amplia aplicabilidad. El análisis sobre este fenómeno en mezclas binarias como ternarias en condiciones de atmosféricas ha sido ampliamente estudiado. En la bibliografía de la comunidad científica, se pueden encontrar trabajos relacionados con los fenómenos de transporte de diferentes tipos de mezclas determinados mediante diversas técnicas y métodos experimentales [63–68].

Tal y como se ha señalado, en los últimos años el estudio de los fenómenos de la termodifusión a presión atmosférica ha cobrado especial relevancia. No obstante, la situación actual de la bibliografía sobre los fenómenos de transporte bajo condiciones de alta presión es muy distinta. Apenas existen estudios que analicen el comportamiento termohidrodinámico de mezclas binarias como ternarias a presiones elevadas [50, 55, 69].

Sin embargo, entre otros muchos sectores, la industria petrolera es uno de los mayores interesados en conocer explícitamente el fenómeno de la termodifusión bajo condiciones de alta presión. La determinación experimental de los fenómenos de transporte a altas presiones, facilita el desarrollo de modelos numéricos que analizan la distribución vertical de los diferentes componentes de un pozo petrolífero y a su vez la generación de softwares capaces de simular el comportamiento del crudo, y por lo tanto, rentabilizar y optimizar el proceso de exploración y explotación de los pozos petrolíferos. El desarrollo y la validación de modelos numéricos, precisa de un gran número de volumen de datos experimentales. Por ello, la presente sección de esta memoria se centra en determinar los fenómenos de transporte de mezclas provenientes del petróleo bajo condiciones de

alta presión.

Durante los últimos años, el grupo de Mecánica de Fluido de Mondragon Unibertsitatea ha estudiado y analizado en profundidad el comportamiento termohidrodinámico de mezclas binarias como ternarias compuestas por alcanos normales bajo condiciones de presión atmosférica; caben destacar las correlaciones cuantitativas desarrolladas que permiten predecir los coeficientes de termodifusión [70], difusión molecular [71] y Soret [72] a presión atmosférica. Al hilo de esta investigación y de la gran demanda en el análisis de los fenómenos de transporte en condiciones de alta presión, en la presente tesis doctoral, se han analizado mezclas binarias compuestas por componentes de la familia alcanos normales.

Con el fin de verificar el estado termodinámico de las mezclas, se ha hecho un previo análisis del diagrama de fase de las mezclas analizadas en la presente tesis. Mediante un software llamado BEST, que pertenece a la multinacional francesa TOTAL S. A., en base a la ecuación de estado PPR78 de Peng-Robinson [73, 74], construye una representación del estado termodinámico del fluido en función de la temperatura y la presión. En el sector de la ingeniería petrolera, la ecuación de estado de Peng-Robinson [73, 74] es ampliamente utilizada para predecir las propiedades del fluido en un estado de equilibrio.

En la figura 5.1 se muestra el análisis del diagrama de fase de las mezclas equimásicas  $nC_{10}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$ : la franja de color azul representa la región bifásica o de vapor; la región de color blanca, sin embargo, figura el estado monofásico o líquido de la mezcla.

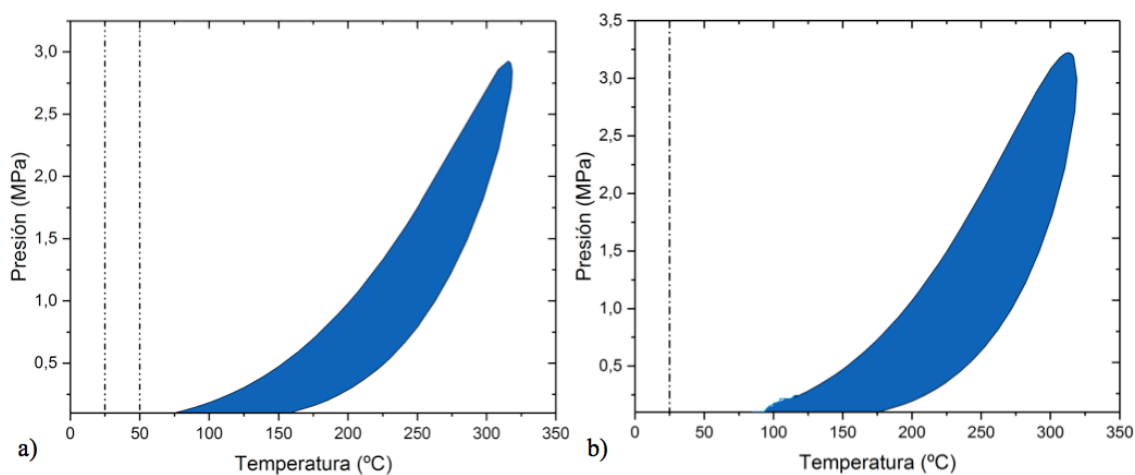


Figura 5.1: Diagrama de fase Presión-Temperatura de la mezcla equimásica: a)  $nC_{10}-nC_5$  y b)  $nC_{12}-nC_6$

Tal y como observamos en la figura 5.1, para la mezcla  $nC_{10}$ - $nC_5$  a una presión entorno a 3 MPa y una temperatura entorno a 300 °C, se observa un punto de color gris el cual significa la franja crítica del sistema, es decir, la región donde las propiedades del fluido en estado líquido o gaseoso son equivalentes.

De acuerdo con las condiciones experimentales establecidas, es decir, variación de la temperatura, la figura 5.1 afirma el estado monofásico de la mezcla binaria  $nC_{10}$ - $nC_5$  y  $nC_{12}$ - $nC_6$  a concentración equimásica.

## 5.1 Propiedades termofísicas

Debido a la complejidad de los yacimientos de hidrocarburos actuales, es necesario mejorar el conocimiento sobre los mecanismos físicos y geológicos que rigen las propiedades termofísicas sobre el comportamiento de un pozo petrolífero. Para modelar de manera efectiva un yacimiento de hidrocarburos es indispensable estudiar, además el fenómeno de la termodifusión, las propiedades termofísicas de los fluidos en condiciones de alta presión. Por ello, en el siguiente apartado, presentamos algunas de las propiedades termofísicas, como la densidad, el coeficiente de expansión térmica, el coeficiente de expansión másica y la viscosidad dinámica en condiciones de alta presión que afectan en el modelado y en la interpretación de los modelos numéricos que predicen el comportamiento del crudo.

En esta tesis doctoral han sido analizados básicamente los alcanos normales. Estos componentes que también son derivados del petróleo, son compuestos en forma de cadenas lineales de carbono e hidrógeno, donde la longitud varía en función del número de

Tabla 5.1: Valores bibliográficos [70] de las propiedades físicas de los alcanos normales puros a presión atmosférica y temperatura 25 °C

Componentes	$\Delta M \times 10^{-3}$ (kg/mol)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (mPa·s)
<i>n</i> -pentano ( $nC_5$ )	72,15	621,77	0,22
<i>n</i> -hexano ( $nC_6$ )	86,18	655,12	0,29
<i>n</i> -heptano ( $nC_7$ )	100,20	679,78	0,39
<i>n</i> -octano ( $nC_8$ )	114,23	698,76	0,51
<i>n</i> -decano ( $nC_{10}$ )	142,28	726,09	0,81
<i>n</i> -dodecano ( $nC_{12}$ )	170,34	745,15	1,38
<i>n</i> -tetradecano ( $nC_{14}$ )	198,39	759,34	2,13
<i>n</i> -hexadecano ( $nC_{16}$ )	226,45	770,21	3,03
<i>n</i> -octadecano ( $nC_{18}$ )	254,95		

carbonos. La tabla 5.1 muestra los valores de las propiedades termofísicas de los alcanos normales líquidos establecidos en la tesis a presión atmosférica y a una temperatura media de 25 °C.

A pesar de que generalmente los procesos naturales de los yacimientos están formados por más de dos componentes, mezclas multicomponente, la presente tesis se ha profundizado solamente en analizar alcanos puros y mezclas binarias correspondientes. La base de datos experimentales generada mediante el desarrollo de esta tesis doctoral se considera un valor referente para validar y ajustar los diferentes modelos de predicción en condiciones de alta presión.

### 5.1.1 Densidad

En la siguiente sección, se presentan los valores de la densidad obtenidos bajo condiciones de alta presión. Como se ha detallado en el apartado 4, la determinación de la densidad mediante el densímetro de alta presión varía en función de la similitud de los componentes empleados como fluidos de referencia para la calibración. Por lo tanto, con el fin de reducir en la medida de lo posible el error experimental, los fluidos de referencia empleados para el proceso de calibración del densímetro de alta presión se han delimitado a las mezclas que se han analizado en esta tesis doctoral.

Como se acaba de mencionar, en esta tesis doctoral principalmente se han analizado mezclas binarias compuestas por alcanos normales. No obstante, antes de comenzar a determinar la densidad para una serie de mezclas binarias, se ha procedido a determinar la densidad de estos componentes puros bajo condiciones de alta presión. Actualmente la bibliografía de la densidad en alcanos normales puros en condiciones de alta presión es amplia. Por tanto, con el fin de verificar que los resultados obtenidos mediante el densímetro de alta presión son veraces, se han comparado los valores obtenidos en esta tesis doctoral con los valores de la bibliografía.

Los componentes puros analizados en la presente tesis para la validación del procedimiento experimental sobre la determinación de la densidad mediante el densímetro de alta presión son:  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_7$ ,  $nC_8$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$ . En la figura 5.2, observamos los valores de la densidad determinados mediante el densímetro de alta presión junto con los obtenidos por J. A. Madariaga et al [70] a presión atmosférica y el ajuste de los datos de D. R. Caudwell et al. [92] para n-octano y n-decano en función de la presión y a 25 °C de temperatura media. Como se puede apreciar en la Figura 5.2, los valores obtenidos coinciden con los de la bibliografía: la desviación entre ellos no supera el 1 %.

De acuerdo a la figura 5.2, la densidad de un alcano puro tiene un comportamiento



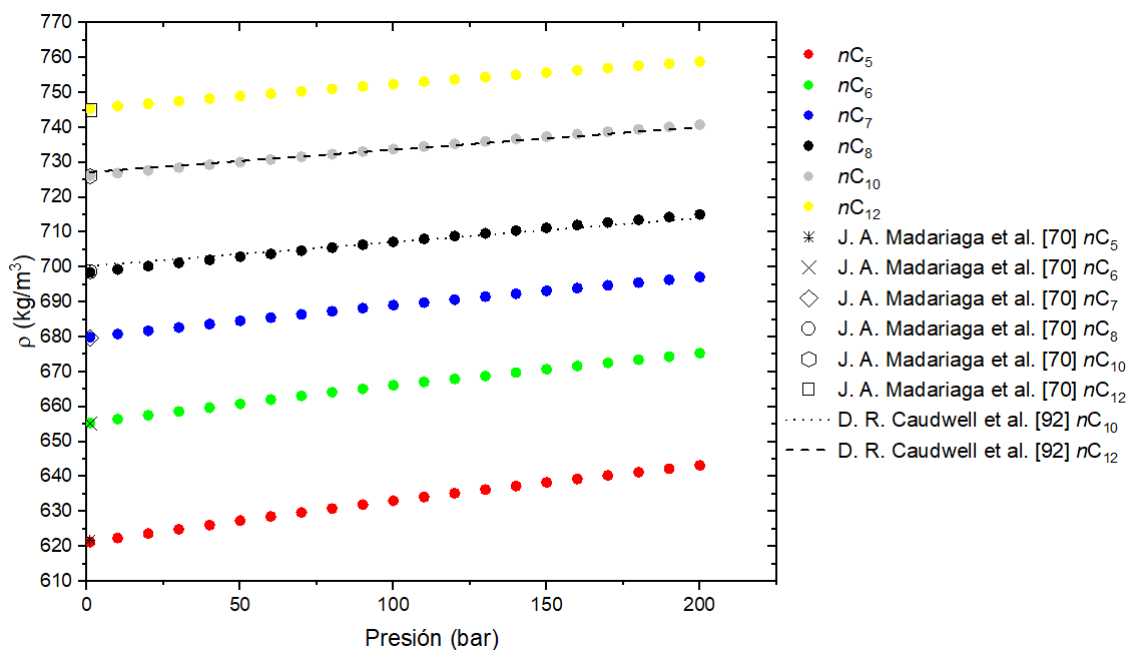


Figura 5.2: Variación de la densidad de  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_7$ ,  $nC_8$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  en función de la presión y a 25 °C junto con los datos de J. A. Madariaga et al. [70] y el ajuste de D. R. Caudwell et al. [92]

lineal creciente en función de la presión. Los resultados obtenidos de la densidad en función de la presión se han analizado junto con los valores publicados por D. R. Caudwell et al. [92] donde se presenta la densidad de  $nC_8$  y  $nC_{10}$  a 25 °C de temperatura media y bajo condiciones de alta presión (hasta 2000 bar), el cual han sido determinados mediante un instrumento de cuerda vibrante [92]. Tal y como podemos observar en la figura 5.2, los valores determinados en la presente tesis se ajustan a los resultados publicados por D. R. Caudwell et al. [92]; donde la desviación entre los valores de la tesis y el ajuste obtenido de los resultados de D. R. Caudwell no supera el 1 %. Por lo tanto, de acuerdo a este estudio, podemos confirmar la validación del procedimiento de medida utilizado con el densímetro de alta presión para determinar la densidad en función de la presión. Los valores de la densidad determinados mediante el densímetro de alta presión y representados en la figura 5.2 se recogen en la tabla 5.2.

Tras haber determinado la densidad de alcanos normales puros bajo condiciones de alta presión figura 5.3, se ha procedido a determinar y estudiar el comportamiento de la densidad en mezclas binarias compuestas por alcanos normales. En la figura 5.3 observamos el estudio de la densidad de una serie de mezclas binarias a una concentración

Tabla 5.2: Densidad de los alcanos normales  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_7$ ,  $nC_8$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  bajo condiciones de alta presión y a 25 °C

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )					
	$nC_5$	$nC_6$	$nC_7$	$nC_8$	$nC_{10}$	$nC_{12}$
1	620.826	655,400	679,931	698,530	726,230	745,460
10	621.990	656,430	680,811	699,370	726,950	746,130
20	623.259	657,560	681,781	700,290	727,750	746,860
30	624.503	658,680	682,741	701,200	728,540	747,580
40	625.724	659,770	683,691	702,100	729,330	748,300
50	626.922	660,850	684,623	702,990	730,100	749,010
60	628.099	662,070	685,543	703,780	730,870	749,710
70	629.255	663,120	686,453	704,730	731,630	750,410
80	630.392	664,150	687,353	705,590	732,380	751,100
90	631.509	665,160	688,243	706,430	733,120	751,780
100	632.609	666,160	689,113	707,270	733,860	752,460
110	633.691	667,150	689,854	708,090	734,590	753,130
120	634.757	667,970	690,714	708,910	735,310	753,800
130	635.806	668,852	691,554	709,680	736,030	754,460
140	636.840	669,802	692,393	710,480	736,740	755,110
150	637.859	670,742	693,224	711,280	737,440	755,760
160	638.863	671,662	693,977	712,060	738,130	756,400
170	639.853	672,582	694,781	712,840	738,820	757,040
180	640.830	673,482	695,582	713,600	739,510	757,670
190	641.793	674,372	696,370	714,360	740,190	758,300
200	642.744	675,340	697,157	715,120	740,860	758,920

equimásica y a una temperatura media de 25 °C en función de la presión:  $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_6$  y  $nC_{16}-nC_5$ . En la tabla 5.3 se muestran los valores determinados de la densidad de las cuatro mezclas en rangos de 10 bar hasta llegar a 100 bar. Los valores presentados en la tabla 5.3, son el promedio de valores determinados en al menos tres ensayos experimentales por cada mezcla. En la figura 5.3 podemos ver la densidad de estas cuatro mezclas  $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_6$  y  $nC_{16}-nC_5$  en función de la presión junto con los valores determinados por J. A. Madariaga et al. a presión atmosférica [70]. Tal y como podemos apreciar en la figura 5.3, los valores determinados mediante el densímetro de alta presión se alinean con los valores tomados como referencia en [70] a presión atmosférica. La desviación que se presenta entre estos valores no superan el 1 %. Asimismo, en esta figura 5.3, observamos que la densidad de las cuatro mezclas aumenta de manera lineal con la presión.

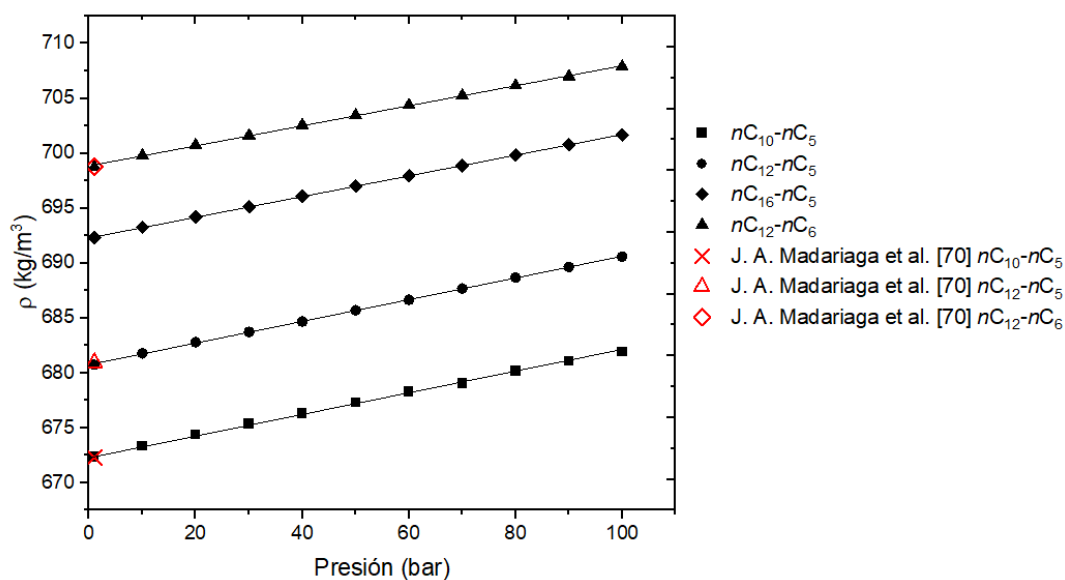


Figura 5.3: Densidad de las mezclas equimásicas binarias  $\blacksquare$   $nC_{10}-nC_5$ ,  $\bullet$   $nC_{12}-nC_5$ ,  $\blacklozenge$   $nC_{16}-nC_5$  y  $\blacktriangle$   $nC_{12}-nC_6$  a 25 °C en función de la presión junto con los valores obtenidos por J. A. Madariaga et al. [70] ( $\times$   $nC_{10}-nC_5$ ,  $\diamond$   $nC_{12}-nC_6$  y  $\triangle$   $nC_{12}-nC_5$ ) a presión atmosférica

Tabla 5.3: Valores de la densidad de las mezclas binarias equimásicas  $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_5$ ,  $nC_{16}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$  a 25 °C de temperatura media y en función de la presión

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )			
	$nC_{10}-nC_5$	$nC_{12}-nC_5$	$nC_{12}-nC_6$	$nC_{16}-nC_5$
1	672,369	680,749	698,747	692,313
10	673,326	681,778	699,785	693,251
20	674,375	682,787	700,731	694,189
30	675,359	683,730	701,625	695,127
40	676,308	684,677	702,569	696,065
50	677,327	685,693	703,461	697,003
60	678,284	686,643	704,369	697,941
70	679,068	687,677	705,245	698,879
80	680,171	688,679	706,166	699,817
90	681,065	689,644	706,992	700,755
100	681,943	690,590	707,889	701,692

Con el fin de profundizar más en el estudio de la densidad en función de la presión para mezclas binarias compuestas por alcanos puros, se ha estudiado la densidad de una

serie de mezclas, en las que se ha seleccionado uno de estos elementos como referencia, combinándose posteriormente con el resto de alcanos. La serie de mezclas analizada es la siguiente:  $nC_6-nC_i$  ( $i=10, 12, 14, 16$  y  $18$ ). Esta serie ha sido estudiada a una temperatura media de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración equimásica de los componentes y bajo condiciones de la presión (hasta 200 bar). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.4.

Mediante el estudio de la densidad de estas 5 mezclas equimásicas  $nC_6-nC_i$  ( $i=10, 12, 14, 16$  y  $18$ ) en función de la presión, se ha podido determinar una ecuación de la densidad en función de la presión y de la diferencia del peso molecular de la mezcla binaria de alcanos:

$$(5.1) \quad \rho = 9,25 \cdot 10^{-2}P - 0,0011 \cdot \Delta M^2 + 0,4518 \cdot \Delta M + 668,09$$

siendo  $P$  es la presión y  $\Delta M$  es la diferencia del peso molecular que varía en función de la mezcla que se analice. A través de esta ecuación describimos el comportamiento de la densidad de  $nC_6-nC_i$  (siendo  $i=10-18$ ) a una concentración equimásica y  $25\text{ }^\circ\text{C}$  en función de la presión hasta llegar a 100 bar.

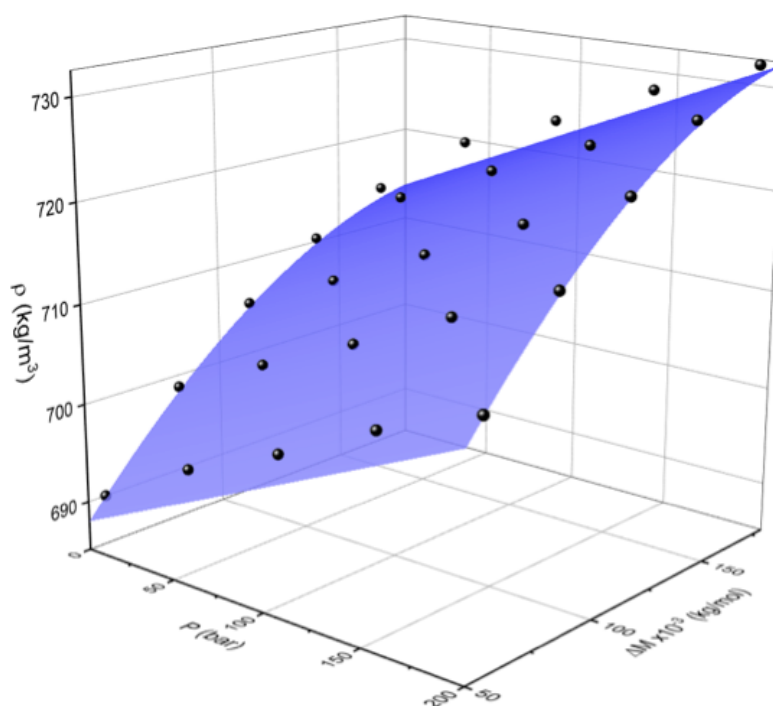


Figura 5.4: Representación de la densidad de la serie equimásica  $nC_6-nC_i$  ( $i=10, 12, 14, 16$  y  $18$ ) en función de la presión y la diferencia molecular a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  temperatura media

En la figura 5.4 podemos ver la representación gráfica de la densidad  $nC_6-nC_i$  en función de la presión y la diferencia molecular, siendo el rango de  $i= 10-18$ . El plano de la figura 5.4 muestra la densidad obtenida mediante la correlación y los puntos representan los valores experimentales de cada mezcla determinados mediante el densímetro de alta

Tabla 5.4: Densidad experimental ( $\rho_{exp.}$ ), densidad determinada mediante la ecuación 5.1 ( $\rho_{corr.}$ ) y desviación ( $\delta$ ) para las mezclas  $nC_6-nC_i$  ( $i=10, 12, 14, 16$  y  $18$ ) en función de la presión y a  $25^\circ C$  de temperatura media

P(bar)	$nC_6-nC_i$		$\delta$
	$\rho_{exp.}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_{corr.}$ (kg/m <sup>3</sup> )	
i=10			
1	689,996	689,977	0,00
50	695,521	694,602	-0,13
100	699,811	699,227	-0,08
150	704,765	703,852	-0,13
200	708,755	708,477	0,04
i=12			
1	698,747	698,320	-0,06
50	703,461	702,945	-0,07
100	707,889	707,570	-0,05
150	712,728	712,195	-0,07
200	717,288	716,820	-0,07
i=14			
1	705,344	704,936	-0,06
50	709,836	709,561	-0,04
100	714,478	714,186	-0,04
150	719,353	718,811	-0,08
200	723,720	723,436	-0,04
i=16			
1	710,332	709,815	-0,07
50	716,568	714,440	-0,30
100	721,013	719,065	-0,27
150	725,146	723,690	-0,20
200	729,019	728,315	-0,10
i=18			
1	714,061	713,009	-0,15
50	720,702	717,634	-0,43
100	724,500	722,259	-0,31
150	729,019	726,884	-0,29
200	732,779	731,509	-0,17

presión. La diferencia entre el valor experimental y el valor de la correlación no excede el 1 %. Los valores experimentales de la densidad y los valores obtenidos mediante la ecuación 5.1 se resumen en la tabla 5.4.

Todos los valores obtenidos en la presente tesis que no han mostrado en el apartado 5.1.1, se recogen en el apartado de Apéndice 7.

### 5.1.2 Expansión térmica

El coeficiente de expansión térmica se representa como el cambio de volumen que se da en un fluido debido a un cambio en su temperatura (ecuación 4.12). Los valores del coeficiente de expansión térmica se han obtenido a través de la determinación de la densidad de una serie de mezclas en función de la presión y a una temperatura dada. con el fin de verificar los valores determinados y a su vez garantizar la repetibilidad, todos los ensayos realizados han sido repetidos al menos tres veces.

En la figura 5.5 se muestra el coeficiente de expansión térmica de 4 mezclas binarias ( $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_5$ ,  $nC_{16}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$ ) bajo condiciones de presión. Estas cuatro mezclas han sido analizadas a una concentración equimásica y a una temperatura media de 25 °C en un rango de presión de 10 bar hasta llegar a 100 bar. Los resultados obtenidos del coeficiente de expansión térmica a presión atmosférica han sido contrastados con los valores de J. A. Madariaga et al. [70]. Como se puede ver en la figura 5.5, los valores obtenidos a presión atmosférica mediante el densímetro de alta presión están en un buen acuerdo con los valores determinados por [70], con una desviación máxima inferior al 1.5 %.

Asimismo, en la figura 5.5 podemos ver como el coeficiente de expansión térmica decrece en función de la presión. Igualmente, en la figura 5.5 podemos ver que la tendencia lineal del coeficiente de expansión térmica es diferente en cada mezcla analizada; y por tanto el comportamiento de expansión no es similar para todas las mezclas de alcanos. Los valores representados en la figura 5.5 se muestran en la tabla 5.5 .

Los valores del coeficiente de expansión térmica obtenidas por cada mezcla analizada en la presente tesis, se muestran en el Apéndice 7.

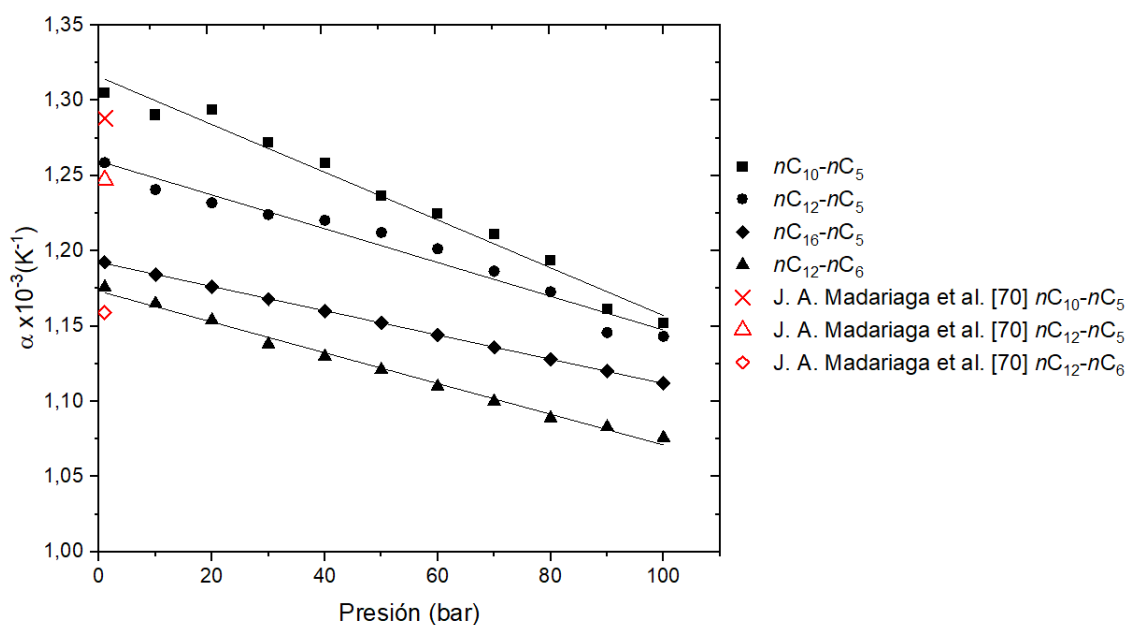


Figura 5.5: Coeficiente de expansión térmica de las mezclas equimásicas  $\blacksquare n\text{C}_{10}-n\text{C}_5$ ,  $\bullet n\text{C}_{12}-n\text{C}_5$ ,  $\blacklozenge n\text{C}_{16}-n\text{C}_5$  y  $\blacktriangle n\text{C}_{12}-n\text{C}_6$  en función de la presión y a una temperatura media de 25 °C junto con los valores obtenidos por J. A. Madariaga [70] ( $\times n\text{C}_{10}-n\text{C}_5$ ,  $\blacklozenge n\text{C}_{12}-n\text{C}_6$  y  $\blacktriangle n\text{C}_{12}-n\text{C}_5$ ) a presión atmosférica

Tabla 5.5: Valores de la densidad de las mezclas binarias equimásicas  $n\text{C}_{10}-n\text{C}_5$ ,  $n\text{C}_{12}-n\text{C}_5$ ,  $n\text{C}_{16}-n\text{C}_5$  y  $n\text{C}_{12}-n\text{C}_6$  a 25 °C de temperatura media y en función de la presión

Presión (bar)	$\alpha \times 10^{-3} (\text{K}^{-1})$			
	$n\text{C}_{10}-n\text{C}_5$	$n\text{C}_{12}-n\text{C}_5$	$n\text{C}_{12}-n\text{C}_6$	$n\text{C}_{16}-n\text{C}_5$
1	1,305	1,259	1,176	1,192
10	1,290	1,241	1,165	1,184
20	1,294	1,232	1,154	1,176
30	1,272	1,224	1,138	1,168
40	1,258	1,220	1,130	1,160
50	1,237	1,212	1,121	1,152
60	1,225	1,201	1,110	1,144
70	1,211	1,187	1,100	1,136
80	1,194	1,173	1,089	1,128
90	1,161	1,146	1,083	1,120
100	1,152	1,143	1,076	1,112

### 5.1.3 Expansión másica

El coeficiente de expansión másica determina el cambio de volumen que sufre una mezcla con el cambio de la concentración de los componentes (ecuación 4.13). Para la determinación de la expansión másica, se han preparado cinco muestras con diferentes concentraciones por cada mezcla analizada ( $c_0 \pm 2\%$ ) y se ha determinado la densidad de cada muestra a una presión dada (intervalos de 10 bar).

En la figura 5.6 analizamos la expansión másica de la mezcla compuesta por  $nC_{12}$ - $nC_6$  a diferentes concentraciones en función de la presión y bajo una temperatura media de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ; siendo la concentración de  $nC_{12}$ :  $c=0,2; 0,4; 0,5; 0,6$  y  $0,8$ . En la figura 5.6 se muestra el coeficiente de expansión másica de la mezcla binaria  $nC_{12}$ - $nC_6$  a diferentes concentraciones másicas en función de la presión. Como podemos ver en la figura 5.6, el resultado obtenido del coeficiente de expansión másica por J. A. Madariaga et al. [70] de la mezcla  $nC_{12}$ - $nC_6$  a presión atmosférica y a una concentración equimásica se alinea con los valores experimentales determinados a altas presiones. La desviación entre estos dos valores es menos que el 1 %.

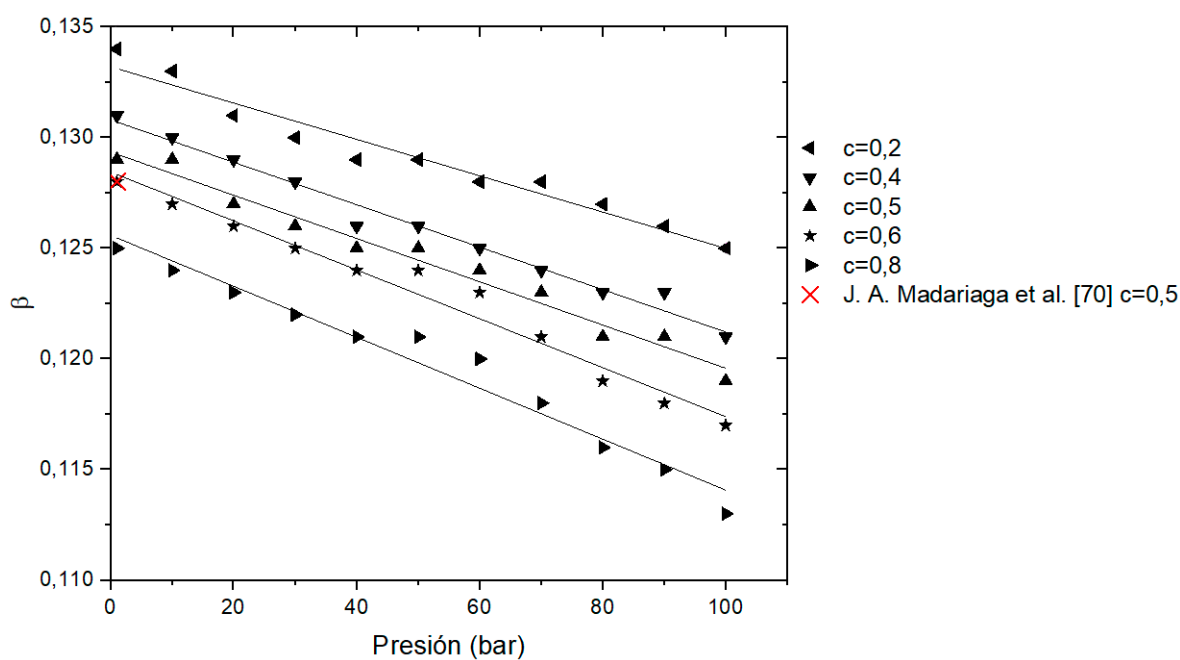


Figura 5.6: Expansión másica de la mezcla binaria  $nC_{12}$ - $nC_6$  ( $\blacktriangleleft$   $c=0,2$ ;  $\blacktriangledown$   $c=0,4$ ;  $\blacktriangle$   $c=0,5$ ;  $\star$   $c=0,6$ ;  $\blacktriangleright$   $c=0,8$ ) en función de la presión y el valor obtenido por J. A. Madariaga [70] ( $\times$ ) a una concentración equimásica y a una temperatura media de  $25\text{ }^\circ\text{C}$



En la figura 5.6, se puede observar que la expansión másica de la mezcla binaria  $nC_{12}-nC_6$  a diferentes concentraciones decrece linealmente con la presión. Por lo tanto, a partir de los valores mostrados en la tabla 5.6 y los resultados mostrados en el apéndice, podemos decir que la expansión másica de una mezcla binaria compuesta por alcanos normales decrece linealmente en función de la presión.

A pesar de haber determinado el comportamiento lineal del coeficiente de expansión másica en función de la presión, para determinar el coeficiente de termodifusión en función de la presión, no es necesario determinar la expansión másica en condiciones de alta presión. Como se ha explicado en la sección 3.1, la separación de masas de los componentes en la columna termogravitacional se efectúa en condiciones de alta presión. Sin embargo, las extracciones de las 5 muestras y el análisis de las densidades se realizan en condiciones atmosféricas. El valor del gradiente de la densidad a lo largo de la altura de la columna no varía con la presión, a saber que en estas condiciones estamos operando siempre con una presión constante (presión atmosférica) para las cinco muestras extraídas a lo largo de la altura de la columna termogravitacional. Por consiguiente, podemos decir que el análisis del gradiente de la densidad a presión atmosférica no altera el valor de la distribución de la concentración de los componentes en la columna termogravitacional y en el estado estacionario. En consecuencia, y de acuerdo a la ecuación 3.2 de la sección 3.1, las propiedades empleadas, como el coeficiente de expansión másica y la densidad, para la determinación de la separación de masas en

Tabla 5.6: Coeficiente de expansión másica de la mezcla  $nC_{12}-nC_6$  a concentraciones másica de ( $c_{12}=0,2; 0,4; 0,5; 0,6$  y  $0,8$ ) en función de la presión y a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Presión (bar)	$\beta$				
	$c_{12} = 0,2$	$c_{12} = 0,4$	$c_{12} = 0,5$	$c_{12} = 0,6$	$c_{12} = 0,8$
1	0,134	0,131	0,129	0,128	0,125
10	0,133	0,130	0,129	0,127	0,124
20	0,131	0,129	0,127	0,126	0,123
30	0,130	0,128	0,126	0,125	0,122
40	0,129	0,126	0,125	0,124	0,121
50	0,129	0,126	0,125	0,124	0,121
60	0,128	0,125	0,124	0,123	0,120
70	0,128	0,124	0,123	0,121	0,118
80	0,127	0,123	0,121	0,119	0,116
90	0,126	0,123	0,121	0,118	0,115
100	0,125	0,121	0,119	0,117	0,113

estado estacionario son analizadas en condiciones atmosféricas. Por ello, la expansión másica en función de la presión no es una propiedad necesaria para la determinación del coeficiente de termodifusión en condiciones de alta presión.

Los valores determinados del coeficiente de expansión másica se encuentran en el Apéndice 7.

### 5.1.4 Viscosidad dinámica

Otras de las propiedades analizadas para la determinación del coeficiente de termodifusión bajo condiciones de alta presión es la viscosidad dinámica. Esta propiedad se ha determinado mediante el viscosímetro VISCOlab PVT. La muestra que se encuentra en el interior del viscosímetro sufre cambios importantes de temperatura debido a la compresión/ descompresión generado por los cambios de presión; y por tanto el control de la temperatura es una tarea compleja. Por ello, los valores presentados en el siguiente apartado son el resultado de una serie de ensayos repetidos.

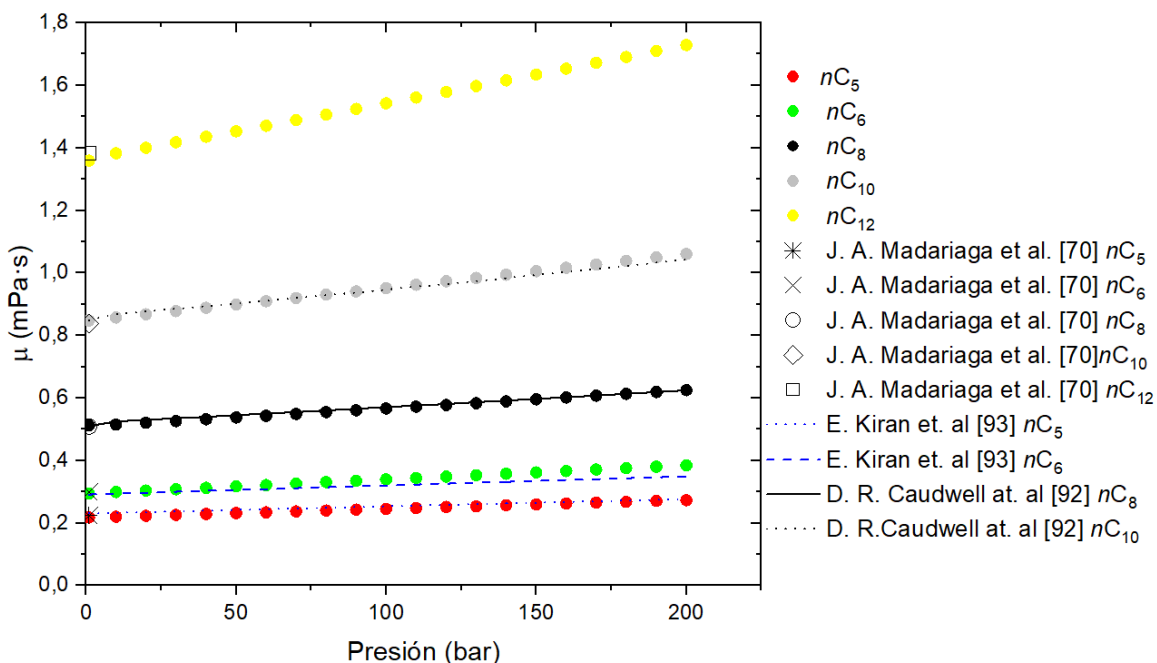


Figura 5.7: Viscosidad dinámica de alcanos puros  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_8$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  bajo condiciones de alta presión y 25 °C temperatura media junto con los valores de la bibliografía: J. A. Madariaga et al. [70] y los ajustes D. R. Caudwell et al. [92] y E. Kiran et al. [93]

Con la finalidad de verificar y validar el procedimiento experimental utilizado para la determinación de la viscosidad en función de la presión, se ha realizado un previo estudio sobre la determinación de la viscosidad dinámica de los alcanos normales puros en función de la presión (figura 5.7). Los resultados obtenidos a alta presión se han comparado con los datos de la bibliografía [92, 93]. Mientras los valores a presión atmosférica se han comparado con los resultados obtenidos por J. A. Madariaga et al. [70]. En la figura 5.7 se muestran los resultados determinados a presión atmosférica mediante el densímetro de alta presión. Estos valores concuerdan con los resultados de la bibliografía [70]; siendo la desviación máxima inferior al 1 %.

En la figura 5.7 podemos apreciar que la viscosidad dinámica de los alcanos puros  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_8$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  aumenta linealmente con la presión hasta al menos 200 bar. Estos valores determinados mediante el viscosímetro de alta presión han sido

Tabla 5.7: Viscosidad dinámica de los alcanos  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_8$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  bajo condiciones de alta presión a 25 °C temperatura media

Presión (bar)	$\mu$ (mPa · s)				
	$nC_5$	$nC_6$	$nC_8$	$nC_{10}$	$nC_{12}$
1	0,218	0,294	0,512	0,848	1,359
10	0,220	0,299	0,515	0,857	1,383
20	0,223	0,304	0,520	0,868	1,400
30	0,226	0,308	0,526	0,878	1,417
40	0,229	0,313	0,532	0,888	1,435
50	0,232	0,317	0,537	0,899	1,453
60	0,234	0,322	0,543	0,909	1,470
70	0,237	0,326	0,549	0,920	1,488
80	0,240	0,331	0,554	0,930	1,506
90	0,243	0,335	0,560	0,941	1,524
100	0,246	0,340	0,566	0,952	1,542
110	0,248	0,344	0,572	0,962	1,561
120	0,251	0,349	0,578	0,973	1,579
130	0,254	0,353	0,583	0,984	1,597
140	0,257	0,358	0,589	0,995	1,616
150	0,260	0,362	0,595	1,005	1,634
160	0,262	0,366	0,601	1,016	1,653
170	0,265	0,371	0,607	1,027	1,672
180	0,268	0,375	0,613	1,038	1,691
190	0,270	0,380	0,619	1,049	1,710
200	0,273	0,384	0,625	1,060	1,729

confrontados con el ajuste de los valores de la bibliografía [92], [93]. El trabajo de Kiran et. al. [93] presenta una correlación de la viscosidad dinámica de los componentes  $nC_5$ ,  $nC_6$  y  $nC_8$  con la densidad del sistema en función de la presión (hasta 700 bar) obtenida mediante un viscosímetro de caída de bola:

$$(5.2) \quad \mu = B_1(B_2\rho) + B_3$$

siendo  $B$  los parámetros de ajuste. Los valores de este coeficiente para los alcanos  $nC_5$ ,  $nC_6$  y  $nC_8$  se muestran en la tabla 5.8.

Tabla 5.8: Coeficiente del parámetro de ajuste de la ecuación 5.2 para la dependencia de la densidad en la viscosidad de los alcanos

$n$ -Alkane	$B_1$	$B_2$	$B_3$
$nC_5$	$0,28462 \times 10^{-3}$	10,38369	0,026095
$nC_6$	$0,14643 \times 10^{-3}$	11,23805	0,0061
$nC_8$	$0,3622 \times 10^{-3}$	16,53706	0,0055

El trabajo de Caudwell et al. [92] en cambio, expone los valores de  $nC_8$  y  $nC_{10}$  determinados mediante un instrumento de cuerda vibrante (hasta 2000 bar). Como se observa en la figura 5.7, los valores de determinados mediante el viscosímetro de alta presión coinciden con los resultados de la bibliografía. Por lo tanto, se puede concluir que los resultados obtenidos mediante el viscosímetro de alta presión en esta tesis doctoral son en buen acuerdo con la bibliografía, y por tanto, se confirma la validez del procedimiento experimental realizado para la determinación de la viscosidad dinámica mediante el viscosímetro de alta presión. Los valores determinados para la figura 5.7 se resumen en la tabla 5.7.

Tras haber verificado el correcto funcionamiento del viscosímetro de alta presión, se ha procedido a determinar la viscosidad de mezclas binarias compuestas por alcanos normales. En la figura 5.8 observamos la viscosidad dinámica de las mezclas  $nC_{10}$ - $nC_5$ ,  $nC_{12}$ - $nC_5$ ,  $nC_{16}$ - $nC_5$  y  $nC_{12}$ - $nC_6$  en función de la presión a una concentración equimásica y a una temperatura media de 25 °C. Los valores de J. A. Madariaga et al. [70] a presión atmosférica han sido tomados como referencia para la comprobación de los resultados de la viscosidad a presión atmosférica. La desviación más elevada que se presenta antes los valores de J. A. Madariaga et al. [70] es de 6 % para la mezcla  $nC_{12}$ - $nC_6$ . Esta desviación respecto al valor de referencia deriva de la precisión de la temperatura y la presión de cada ensayo realizado mediante el viscosímetro de alta presión. Como se puede apreciar

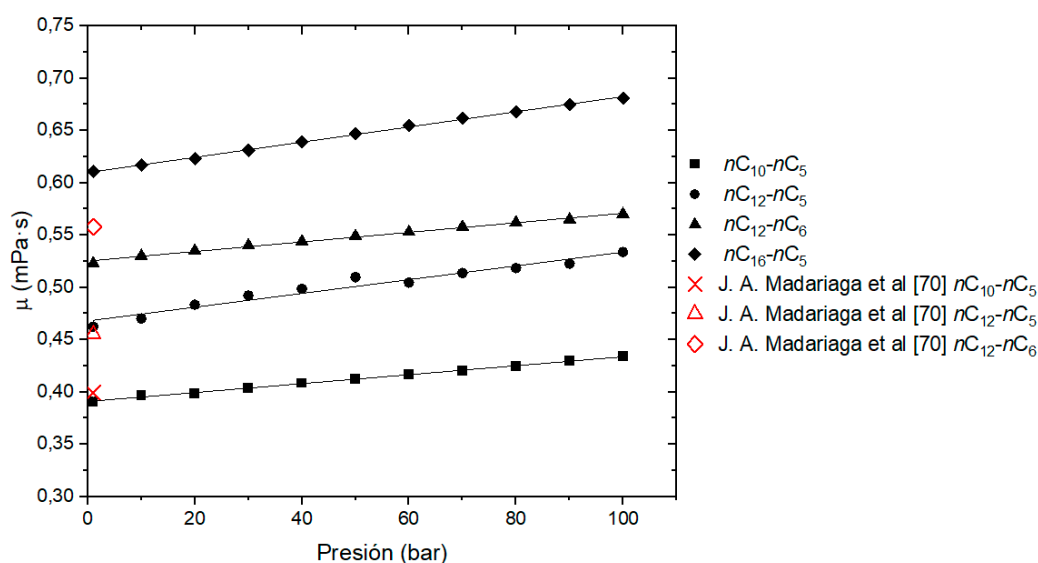


Figura 5.8: Viscosidad dinámica de  $\blacksquare$   $nC_{10}-nC_5$ ,  $\bullet$   $nC_{12}-nC_5$ ,  $\blacklozenge$   $nC_{16}-nC_5$  y  $\blacktriangle$   $nC_{12}-nC_6$  en función de la presión a 25 °C y los valores de referencia de J. A. Madariaga [70] ( $\times$   $nC_{10}-nC_5$ ,  $\diamond$   $nC_{12}-nC_6$  y  $\triangle$   $nC_{12}-nC_5$ )

en la figura 5.8, la viscosidad dinámica aumenta linealmente con el incremento de la presión (hasta al menos 100 bar).

Tabla 5.9: Valores de la viscosidad dinámica de las mezclas binarias equimásicas  $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_5$ ,  $nC_{16}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$  a 25 °C de temperatura media y en función de la presión

Presión (bar)	$\mu$ (mPa · s)			
	$nC_{10}-nC_5$	$nC_{12}-nC_5$	$nC_{12}-nC_6$	$nC_{16}-nC_5$
1	0,391	0,462	0,523	0,611
10	0,396	0,470	0,530	0,617
20	0,398	0,483	0,535	0,623
30	0,404	0,492	0,540	0,631
40	0,408	0,499	0,544	0,639
50	0,412	0,510	0,549	0,647
60	0,416	0,505	0,553	0,655
70	0,420	0,514	0,558	0,662
80	0,425	0,518	0,562	0,668
90	0,430	0,523	0,565	0,675
100	0,434	0,534	0,570	0,681

Los valores presentados en la figura 5.8 se resumen en la tabla 5.9; y los valores del resto de mezclas analizadas durante la tesis doctoral se encuentran en el Apéndice 7.

## 5.2 Coeficiente de Termodifusión

En el siguiente apartado, se presentan los valores del coeficiente de termodifusión determinados en función de la presión mediante la columna termogravitacional de configuración cilíndrica. Todas las mezclas analizadas para la determinación del coeficiente de termodifusión están compuestas por alcanos normales. Cabe destacar que todos los valores que se presentan en esta sección son producto de una extensa repetición de ensayo experimentales desarrollados mediante la columna termogravitacional así como los repetidos ensayos experimentales realizados mediante el densímetro de alta presión y el viscosímetro de alta presión para la determinación de las propiedades termofísicas.

El primer estudio realizado para la determinación de la termodifusión bajo el efecto de la presión ha sido la mezcla binaria compuesta por  $nC_{12}-nC_6$ , donde se ha analizado

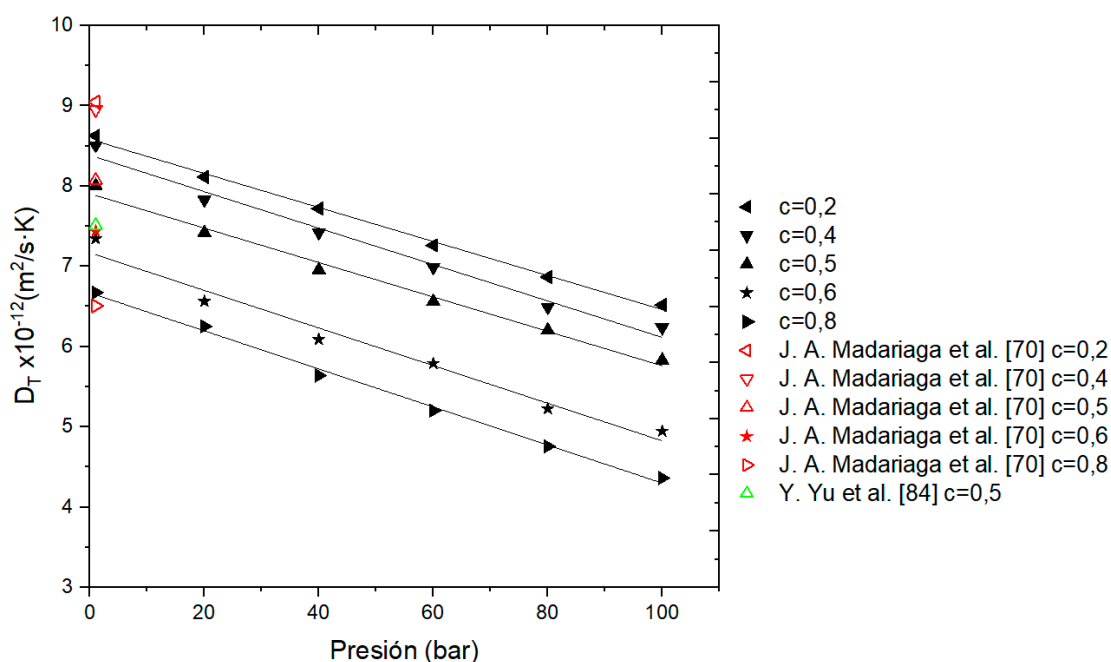


Figura 5.9: Análisis del coeficiente de termodifusión en función de la presión para la mezcla  $nC_{12}-nC_6$  bajo 25 °C de temperatura media y diferentes concentraciones másicas ( $\blacktriangleleft c=0,2$ ;  $\blacktriangledown c=0,4$ ;  $\blacktriangle c=0,5$ ;  $\star c=0,6$  y  $\blacktriangleright c=0,8$ ); junto con los valores de referencia de J. A. Madariaga [70] ( $\triangleleft c=0,2$ ;  $\triangledown c=0,4$ ;  $\triangle c=0,5$ ;  $\star c=0,6$ ;  $\triangleright c=0,8$ ) y Y. Yu et al. [84] ( $\triangle c=0,5$ )

un amplio rango de concentraciones y bajo una temperatura media de 25 °C; siendo la concentración del componente de referencia  $nC_{12}$ :  $c=0,2; 0,4; 0,5; 0,6$  y  $0,8$ . Tal y como se ha mostrado en la 3.1, la determinación del coeficiente de termodifusión de acuerdo a las ecuaciones 3.1 y 3.2 requiere el análisis de las propiedades termofísicas. En la tabla 5.10 se resumen las propiedades termofísicas de la mezcla  $nC_{12}-nC_6$  a diferentes concentraciones másicas ( $c=0,2; 0,4; 0,5; 0,6$  y  $0,8$ ).

En la figura 5.9 se representa el coeficiente de termodifusión de la mezcla  $nC_{12}-nC_6$  a diferentes concentraciones y bajo condiciones de presión (hasta 100 bar). Los valores publicados por Y. Yu et al. [84] y los valores obtenidos mediante la correlación publicada por J. A. Madariaga et al. [70] del coeficiente de termodifusión se han representado en

Tabla 5.10: Propiedades termofísicas de la mezcla binaria  $nC_{12}-nC_6$  a diferentes presiones y temperatura media de 25 °C

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\alpha \times 10^{-3}$ (K <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\mu$ (mPa·s)
$c=0,2$				
1	672,671	1,306	0,134	0,390
10	673,564	1,291	0,133	0,398
20	674,509	1,276	0,131	0,402
30	675,535	1,245	0,130	0,405
40	676,543	1,239	0,129	0,409
50	677,592	1,229	0,129	0,414
60	678,576	1,208	0,128	0,420
70	679,549	1,202	0,128	0,424
80	680,558	1,183	0,127	0,427
90	681,544	1,170	0,126	0,432
100	682,517	1,160	0,125	0,435
$c=0,4$				
1	689,828	1,219	0,131	0,443
10	690,711	1,207	0,130	0,448
20	691,632	1,195	0,129	0,451
30	692,606	1,173	0,128	0,454
40	693,586	1,167	0,126	0,458
50	694,513	1,157	0,126	0,461
60	695,487	1,143	0,125	0,464
70	696,378	1,134	0,124	0,467
80	697,228	1,120	0,123	0,470
90	698,300	1,112	0,123	0,474
100	699,185	1,104	0,121	0,476

P(MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\alpha \times 10^{-3}$ (K <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\mu$ (mPa·s)
c=0,5				
1	698,747	1,176	0,129	0,523
10	699,758	1,165	0,129	0,530
20	700,731	1,154	0,127	0,535
30	701,625	1,138	0,126	0,540
40	702,569	1,130	0,125	0,544
50	703,461	1,121	0,125	0,549
60	704,369	1,110	0,124	0,553
70	705,245	1,100	0,123	0,558
80	706,166	1,089	0,121	0,562
90	706,992	1,083	0,121	0,565
100	707,889	1,076	0,119	0,570
c=0,6				
1	707,862	1,132	0,128	0,605
10	708,688	1,123	0,127	0,636
20	709,541	1,114	0,126	0,643
30	710,408	1,102	0,125	0,651
40	711,251	1,094	0,124	0,656
50	712,122	1,089	0,124	0,663
60	713,007	1,078	0,123	0,670
70	713,901	1,066	0,121	0,676
80	714,705	1,057	0,119	0,682
90	715,673	1,118	0,118	0,687
100	716,492	1,048	0,117	0,695
c=0,8				
1	726,303	1,045	0,125	0,868
10	727,136	1,039	0,124	0,875
20	727,928	1,045	0,123	0,883
30	728,727	1,031	0,122	0,899
40	729,536	1,021	0,121	0,907
50	730,410	1,013	0,121	0,919
60	731,207	1,012	0,120	0,935
70	732,026	0,997	0,118	0,939
80	732,847	0,995	0,116	0,953
90	733,650	0,996	0,115	0,964
100	734,496	0,992	0,113	0,973



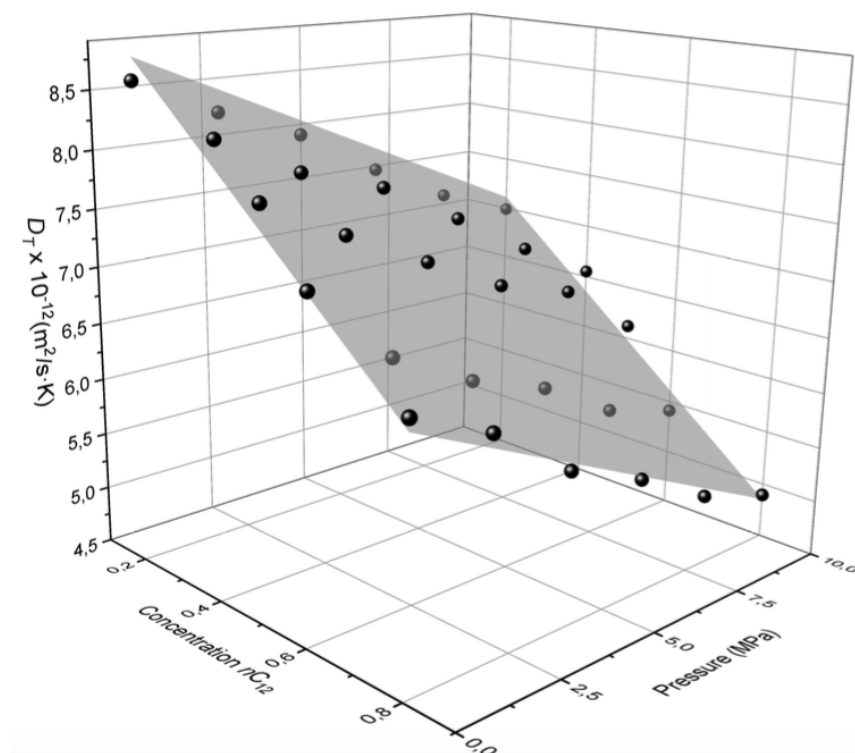


Figura 5.10: Variación del coeficiente de termodifusión en función de la presión y la concentración másica para la mezcla binaria  $nC_{12}-nC_6$  a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  de temperatura media

la figura 8 con el propósito de comparar los resultados obtenidos en la presente tesis junto con los publicados a presión atmosférica. La comparación realizada entre estos valores muestra una gran concordancia; siendo la mayor desviación entre los resultados determinados y los publicados es del 5 %. Esta concordancia refuerza la consistencia de los valores obtenidos del coeficiente de termodifusión para presiones superiores a la atmosférica.

A partir de los resultados obtenidos de las propiedades termofísicas y del coeficiente de termodifusión para la mezcla binaria  $nC_{12}-nC_6$ , se ha desarrollado una correlación que puede calcular el coeficiente de termodifusión a cualquier fracción másica:

$$(5.3) \quad D_{Tcorr} = -3,7258 \cdot c - 0,2177 \cdot P + 9,6090$$

donde  $c$  es la fracción másica del  $nC_{12}$  y  $P$  es la presión aplicada sobre el sistema (bar) al menos hasta 100 bar. A través de la ecuación 5.3, en la figura 5.10 se representa un plano tridimensional que describe el comportamiento del coeficiente de termodifusión

Tabla 5.11: Valores experimentales y de correlación (5.3) del coeficiente de termodifusión en función de la presión junto con la desviación ( $\delta$ ) para la mezcla binaria  $nC_{12}-nC_6$  a diferentes concentraciones y a 25 °C de temperatura media

Presión (bar)	$D_{Texp.} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s·K)	$D_{Tcorr.} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s·K)	$\delta$ (%)
c=0,2			
1	8,63	8,84	-2,4
20	8,11	8,43	-3,6
40	7,72	7,99	-2,9
60	7,26	7,56	-3,2
80	6,87	7,12	-2,5
100	6,52	6,69	-1,1
c=0,4			
1	8,51	8,10	4,8
20	7,83	7,68	2,1
40	7,42	7,25	2,9
60	6,99	6,81	3,3
80	6,49	6,38	2,8
100	6,24	5,94	6
c=0,5			
1	8,01	7,72	3,5
20	7,44	7,31	1,8
40	6,99	6,88	1,7
60	6,55	6,44	2,6
80	6,27	6,00	4,2
100	5,91	5,57	5,7
c=0,6			
1	7,35	7,35	0,0
20	6,56	6,94	-5,2
40	6,09	6,50	-6,2
60	5,79	6,07	-4,0
80	5,22	5,63	-4,8
100	4,95	5,20	3,7
c=0,8			
1	6,67	6,61	1,0
20	6,25	6,19	1,2
40	5,64	5,76	-1,6
60	5,20	5,32	-1,7
80	4,76	4,89	-1,8
100	4,36	4,45	-0,9

en función de la concentración de la mezcla  $nC_{12}-nC_6$  y la presión hasta 100 bar. Tal y como podemos ver en la figura 5.10, los valores experimentales del coeficiente de termodifusión se ajustan al plano de la correlación 5.3. En la tabla 5.11 se muestran los valores experimentales y los valores calculados (ecuación 5.3) del coeficiente de termodifusión junto con la desviación entre ellos. Cabe destacar que la desviación media entre los resultados es de alrededor del 2,5 %, a pesar de que existe un máximo del 6 %.

Tras haber analizado el comportamiento del coeficiente de termodifusión del sistema binario  $nC_{12}-nC_6$  bajo condiciones de alta presión y a diferentes concentraciones, se ha procedido a estudiar este coeficiente sobre 3 mezclas equimásicas a una temperatura media de 25 °C en función de la diferencia del peso molecular de las mezclas y en función de la presión (hasta 100 bar). Las mezclas que se han estudiado son:  $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$ .

En este contexto y de acuerdo con la bibliografía, los trabajos publicados por P. Blanco et al. [85] y J. A. Madariaga ete al. [70], demuestran que los valores del grupo formado por  $D_T c_1 \cdot c_2 \cdot \mu / \alpha$  para mezclas binarias de alcanos dependen linealmente de la diferencia de masas de los componentes y, en consecuencia, se puede deducir la siguiente correlación:

$$(5.4) \quad D_{Tatm.} = \frac{k(x)(M_1 - M_2) \alpha}{c_1 c_2 \mu}$$

siendo  $k$  el valor obtenido sobre un ajuste polinomio  $k(x) = (5,34x_1 - 7,00x_1^2 + 1,65x_1^3)10^{-11}$  donde  $x_1$  es la fracción molar del componente denso [70],  $M_1$  es el peso molecular del componente de referencia (componente denso) y  $M_2$  es el peso molecular del componente ligero de la mezcla binaria.

Los valores obtenidos para el coeficiente de termodifusión de los sistemas equimásicos han sido comparados con los determinados mediante esta correlación (tabla 5.12). En la tabla 5.12 podemos ver que la incertidumbre relativa máxima entre el coeficiente de termodifusión experimental y el coeficiente de termodifusión calculado por la correlación (ecuación 5.4) es inferior al 5 %.

Tras haber verificado la viabilidad de la correlación (ecuación 5.4) con los resultados experimentales obtenidos en esta tesis doctoral a presión atmosférica, se ha procedido a analizar el coeficiente de termodifusión en condiciones de alta presión de las mezclas  $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$ . En la figura 5.11 podemos ver la representación del coeficiente de termodifusión en función de la presión (hasta 100 bar) bajo una temperatura media de 25 °C junto con los valores publicados por Y. Yu et al. [84] a presión atmosférica. Tal y como se muestra en la figura 5.11, existe una buena concordancia entre

Tabla 5.12: Valores experimentales  $D_{T_{exp.}}$  y de correlación  $D_{T_{corr.}}$  (ecuación 5.4) del coeficiente de termodifusión junto con la desviación para las mezclas binarias  $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$  a presión atmosférica y a 25 °C de temperatura media

Mezcla	$c_1$	$x_1$	$D_{T_{exp.}} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s·K)	$D_{T_{corr.}} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s·K) (ecuación 5.4)	$\delta$ (%)
$nC_{10}-nC_5$	0,5	0,336	9,43	9,831	-4,3
$nC_{12}-nC_6$	0,5	0,336	8,01	8,07	-0,8
$nC_{12}-nC_5$	0,5	0,297	10,80	10,83	-0,3

los valores determinados en esta tesis doctoral y los valores publicados por Y. Yu et al [84]; la desviación máxima que se presenta entre estos valores es inferior al 6 %. En la figura 5.11 podemos ver también que el coeficiente de termodifusión decrece linealmente con la presión para las mezclas analizadas. Este comportamiento ha podido ayudar en una expresión matemática con la cual se puede calcular el coeficiente de termodifusión

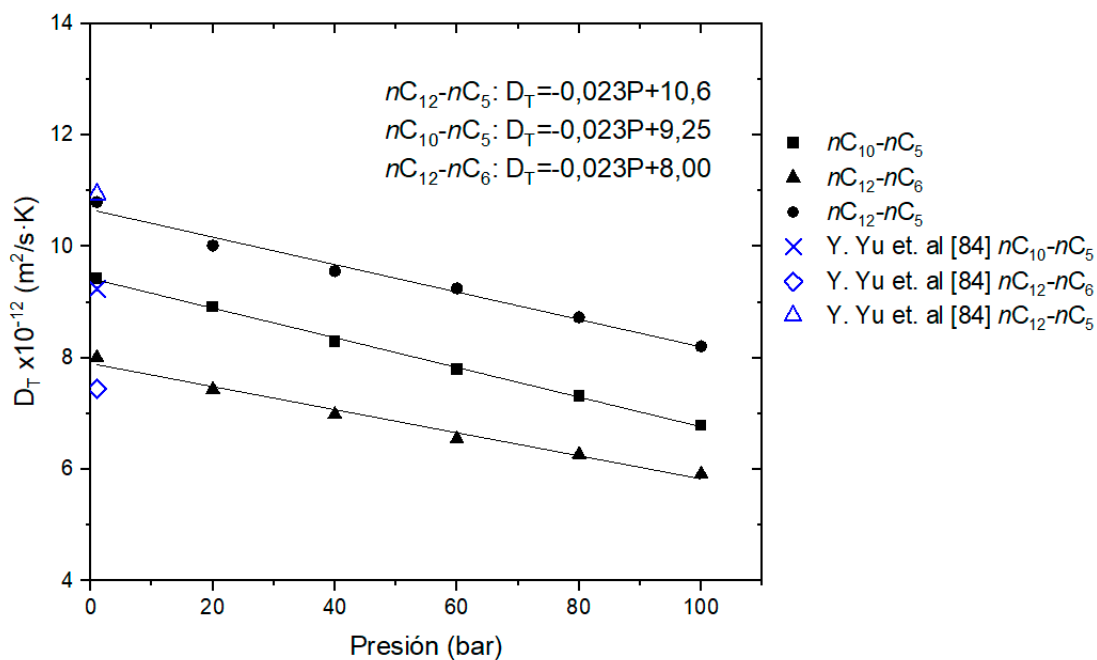


Figura 5.11: Coeficiente de termodifusión de las mezclas  $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$  bajo condiciones de alta presión a 25 °C de temperatura media y los valores de referencia publicados por Y. Yu et al. [84] a presión atmosférica (×  $nC_{10}-nC_5$ , ◇  $nC_{12}-nC_6$  y △  $nC_{12}-nC_5$ )

hasta 100 bar en mezclas binarias compuestas por alcanos normales a partir del valor del coeficiente de termodifusión correspondiente a presión atmosférica:

$$(5.5) \quad D_T = D_{T_{atm.}} - 0,023 \cdot P$$

donde  $P$  es la presión absoluta del sistema en unidad bar. De acuerdo a la ecuación 5.4 y la ecuación 5.5, se ha desarrollado la siguiente correlación matemática:

$$(5.6) \quad D_T = \frac{k(x)(M_1 - M_2)}{c_1 c_2} \frac{\alpha}{\mu} - 0,023 \cdot P$$

Tal y como podemos ver en la ecuación 5.6, a través del coeficiente de expansión térmica y la viscosidad dinámica a presión atmosférica, podemos determinar el coeficiente

Tabla 5.13: Valores experimentales  $D_{T_{exp.}}$  y de correlación  $D_{T_{corr.}}$  (ecuación 5.6) del coeficiente de termodifusión junto con la desviación para las mezclas binarias  $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$  bajo condiciones de alta presión y a 25 °C de temperatura media

Presión (bar)	$D_{T_{exp.}} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s·K)	$D_{T_{corr.}} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s·K)	$\delta$ (%)
$nC_{10}-nC_5$			
1	9,43	9,23	2,1
20	8,92	8,79	1,4
40	8,30	8,33	-0,4
60	7,80	7,87	-0,9
80	7,32	7,41	-1,3
100	6,79	6,95	-2,4
$nC_{12}-nC_6$			
1	8,01	8,05	-0,5
20	7,44	7,61	-2,3
40	6,99	7,15	-2,3
60	6,55	6,69	-1,2
80	6,27	6,23	0,6
100	5,91	5,77	2,3
$nC_{12}-nC_5$			
1	10,80	10,81	-0,1
20	10,02	10,38	-3,6
40	9,56	9,92	-3,7
60	9,25	9,46	-2,2
80	8,73	9,00	-3,1
100	8,21	8,54	-4,0

de termodifusión de mezclas binarias equimásicas compuestas por alcanos normales bajo condiciones de alta presión (hasta 100 bar).

En la tabla 5.13 se muestran los valores experimentales y los valores de la correlación 5.6 del coeficiente de termodifusión a diferentes condiciones de presión. Asimismo, en la tabla 5.13 podemos encontrar la desviación entre los valores experimentales y los valores determinados mediante la correlación (5.6).

De acuerdo con la ecuación 3.1 expuesta en la sección 3.1, podemos decir que el grupo compuesto por  $D_{TC1} \cdot c_2 \cdot \mu / \alpha$  depende de los componentes de la mezcla que se analice, de la temperatura de estudio y de la presión ejercida sobre el sistema. Por tanto, se ha procedido a estudiar el comportamiento del grupo compuesto por  $D_{TC1} \cdot c_2 \cdot \mu / \alpha$  en función de la diferencia del peso molecular y de la presión (figura 5.12). La relación entre estos tres parámetros forma un plano tridimensional en el que se describe el comportamiento de  $D_{TC1} \cdot c_2 \cdot \mu / \alpha$  en función de la diferencia del peso molecular y bajo

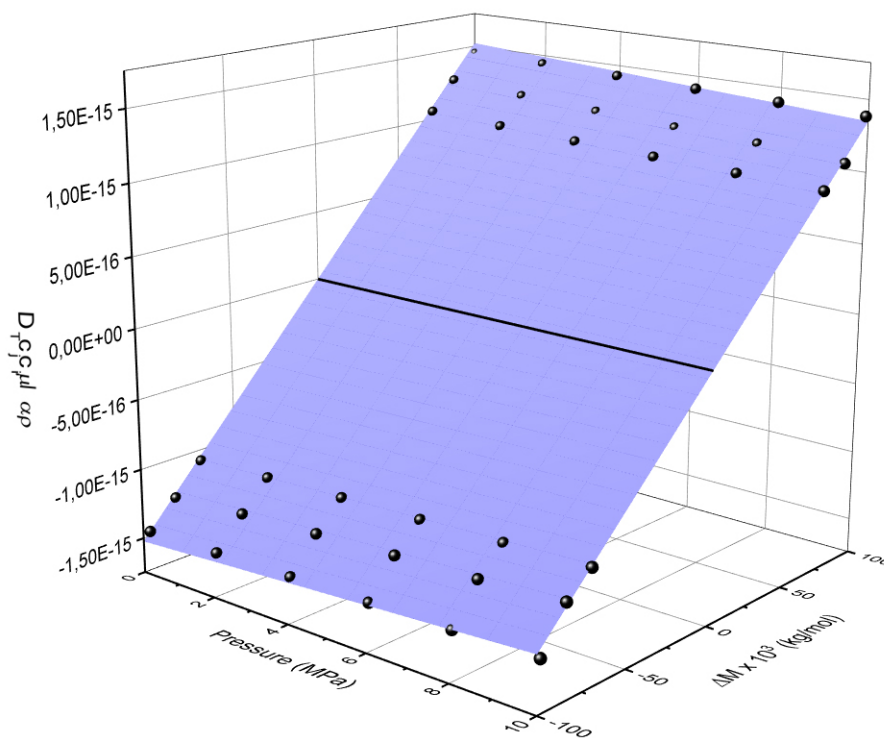


Figura 5.12: Variación del grupo compuesto por  $D_{TC1} \cdot c_2 \cdot \mu / \alpha$  para las mezclas  $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$  en función de la diferencia del peso molecular y de la presión y a 25 °C de temperatura media

condiciones de alta presión (hasta 100 bar). Los valores experimentales obtenidos se representan como puntos sobre el plano. Tal y como se puede ver en la figura 5.12, la diferencia del peso molecular aumenta con el grupo  $D_{Tc_1 \cdot c_2}$ ; no obstante, el valor del grupo  $D_{Tc_1 \cdot c_2} \cdot \mu / \alpha$  decrece con la presión.

### 5.3 Coeficiente de Difusión Molecular

Tal y como se ha descrito en el apartado 3.2, el coeficiente de difusión molecular  $D$  se ha determinado mediante la técnica experimental Near Field Scattering NFS desarrollada en el Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de la Universidad de Pau et Pays de l'Adour. La célula empleada para la determinación del coeficiente de difusión molecular está diseñada para trabajar en condiciones de alta presión [69] (ver figura 3.4).

Las mezclas que se han analizado para la determinación del coeficiente de difusión molecular y difusividad térmica son las siguientes dos mezclas equimásicas ( $c=0,5$ ):  $nC_{10}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$ .

La elección de estas mezclas binaria vienen motivadas por el proyecto internacional SCCO-SJ10 (*Soret Coefficient measurements of Crude Oil in SJ10*) [36], ya que son una de las mezclas propuestas para proporcionar la información necesaria para las condiciones subterráneas. Las mezclas  $nC_{10}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$  han sido estudiadas a una concentración másica  $c=0,5$  en función de la presión (hasta 200 bar) y bajo una temperatura media de 25 °C a 50 °C.

La determinación del coeficiente de difusión molecular de ambas mezclas ( $nC_{10}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$ ) se han realizado en base al análisis dinámico de las fluctuaciones mediante la técnica experimental Near Field Scattering. Durante el ensayo experimental de la mezcla, se han ejecutado 10 secuencias de imágenes donde se recogen las fluctuaciones ocasionadas en el sistema con un tiempo de demora de  $\Delta t = 0,35$  ms por cada adquisición de imagen. Las imágenes obtenidas de la célula de alta presión contienen información sobre las fluctuaciones originadas por el gradiente de temperatura de  $\Delta T = 30$  °C. Un software CUDA/C++ ejecutado mediante un ordenador de alto rendimiento, procesa cada secuencia de imágenes obtenidas en el ensayo experimental con el fin de obtener el valor del coeficiente de difusión molecular a una temperatura y presión establecida. El análisis independiente de cada secuencia de imágenes proporciona 10 valores del coeficiente, confirmando de esta manera el valor obtenido.

De acuerdo con el objetivo de determinar el coeficiente de difusión molecular a diferentes temperaturas y altas presiones, el valor obtenido del coeficiente a presión atmosférica y temperatura media de 25 °C ha sido contrastado con la bibliografía

científica actual con el fin de garantizar franqueza sobre el resto de resultados obtenidos a altas presiones. Tal y como muestra la figura 5.13, el valor del coeficiente de difusión molecular presenta cierta discrepancia con el valor de referencia obtenido en el trabajo de

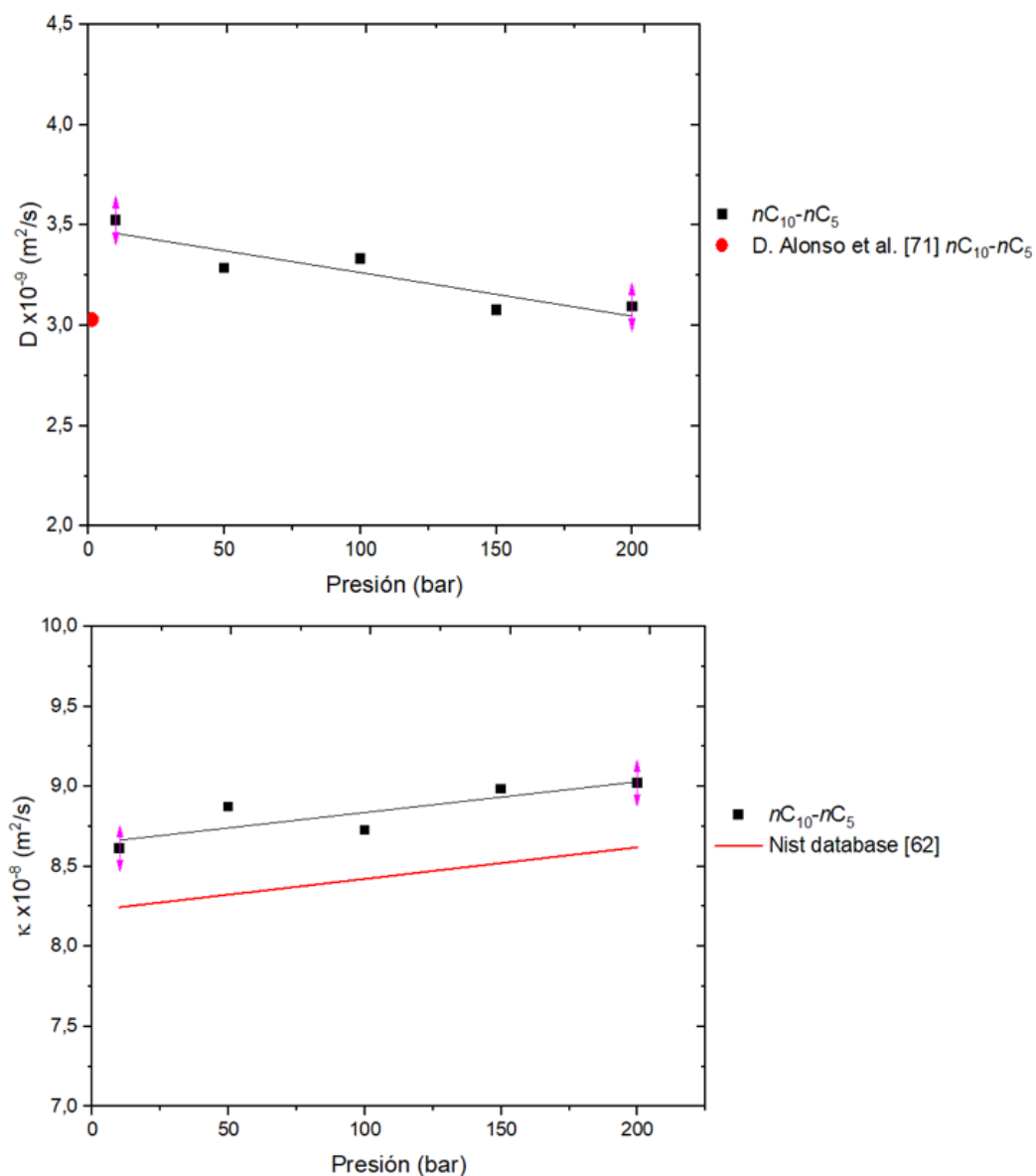


Figura 5.13: Coeficiente de a) Difusión molecular  $D$  y b) Difusividad térmica  $\kappa$  de la mezcla equimásica  $n\text{C}_{10}\text{-}n\text{C}_5$  en función de la presión y a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura media, aplicando un gradiente  $\Delta T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ ; junto con el valor de referencia del coeficiente de difusión molecular de D. Alonso et al. [71] (•)



Alonso de Mezquía et al. [71]. Esta discrepancia valida la hipótesis para la interpretación de los modelos de medir la función de dispersión intermedia, es decir, la teoría de que las fluctuaciones térmicas son más rápidas y que las fluctuaciones de concentración son más lentas [54].

En la figura 5.13, se observa un comportamiento lineal del coeficiente de difusión molecular en función de la presión. Tal y como demuestra el trabajo de Alonso de Mezquía et al. [71], el coeficiente de difusión molecular es proporcional a la inversa de la viscosidad dinámica. Por lo tanto, esta ligera bajada del coeficiente de difusión molecular en función de la presión se ajusta al hecho de que la viscosidad dinámica aumenta con el incremento de la presión.

Asimismo, mediante el análisis de la función de la correlación temporal de las fluctuaciones térmicas (ecuación 3.6), se ha podido determinar el coeficiente de difusividad térmica a una temperatura media de 25 °C y bajo condiciones de alta presión (figura 5.14). Los valores de referencia del coeficiente de difusividad térmica se han recogido de la base de datos NIST [62] y se han presentado con una línea roja continua. Los valores obtenidos, claramente se sobreestiman a los valores de referencia. Sin embargo, durante todo el rango de presión impuesta al sistema, la discrepancia entre ambos valores no excede del 5 %. A diferencia del coeficiente de difusión molecular, el coeficiente de difusividad térmica aumenta con la presión; lo cual tiene coherencia puesto que tal y como se ha demostrado en el apartado 5.1.1, la densidad de un alcano normal aumenta con la presión.

Determinado el coeficiente de difusión molecular y difusividad térmica a altas presiones (hasta 200 bar) y a temperatura media de 25 °C, se ha analizado el comportamiento de estos dos coeficientes en función de la temperatura media del sistema. Bajo una presión constante de 200 bar y un gradiente de temperatura  $\Delta T = 30$  °C, se ha incrementado la temperatura media del sistema en intervalos de 5 °C y 10 °C hasta llegar a los 50 °C de temperatura media.

Tal y como demuestra la figura 5.14, el valor del coeficiente de difusión molecular aumenta con el incremento de la temperatura media; no obstante, el coeficiente de difusividad térmica decrece con el incremento de la temperatura media del sistema. El comportamiento de ambos se debe a la disminución de la viscosidad dinámica con la temperatura y a la bajada de la densidad en función de la temperatura. La sobreestimación del valor del coeficiente de difusividad térmica en comparación al valor de referencia (base de datos NIST [62]) es visible en la figura 5.14 y son del orden de 8 %. Las pendientes de ambas líneas decrecientes son semejantes.

Con el fin de aproximarse a las temperaturas internados de un pozo petrolífero, se ha

determinado el coeficiente de difusión molecular bajo condiciones de 50 °C y a altas presiones. La figura 5.15 muestra el comportamiento del coeficiente de difusión molecular

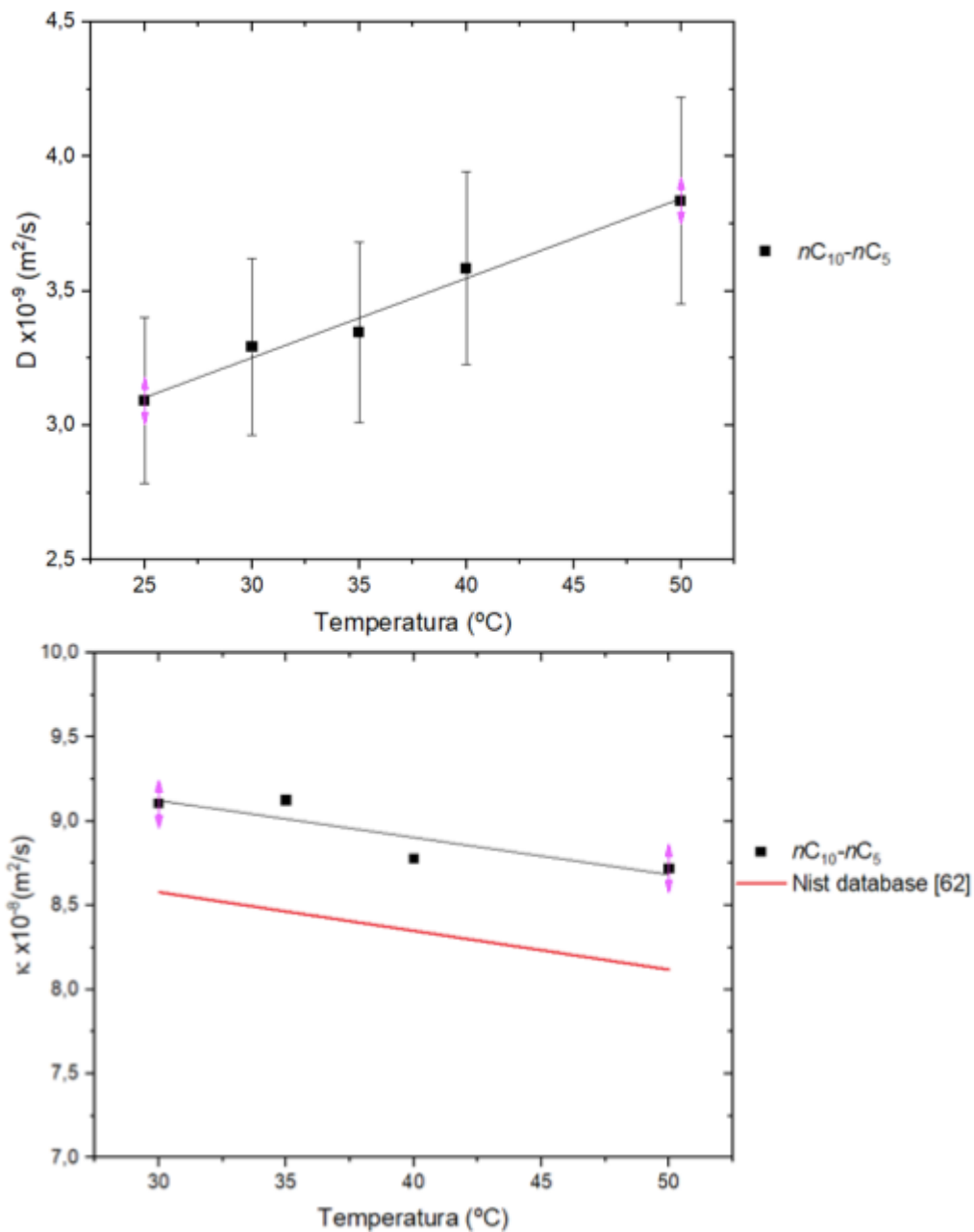


Figura 5.14: Coeficiente de a) Difusión molecular  $D$  y b) Difusividad térmica  $\kappa$  de la mezcla equimásica  $nC_{10}-nC_5$  en función de la temperatura media y condiciones de  $P=200 \text{ bar}$  y  $\Delta T=30 \text{ }^\circ\text{C}$

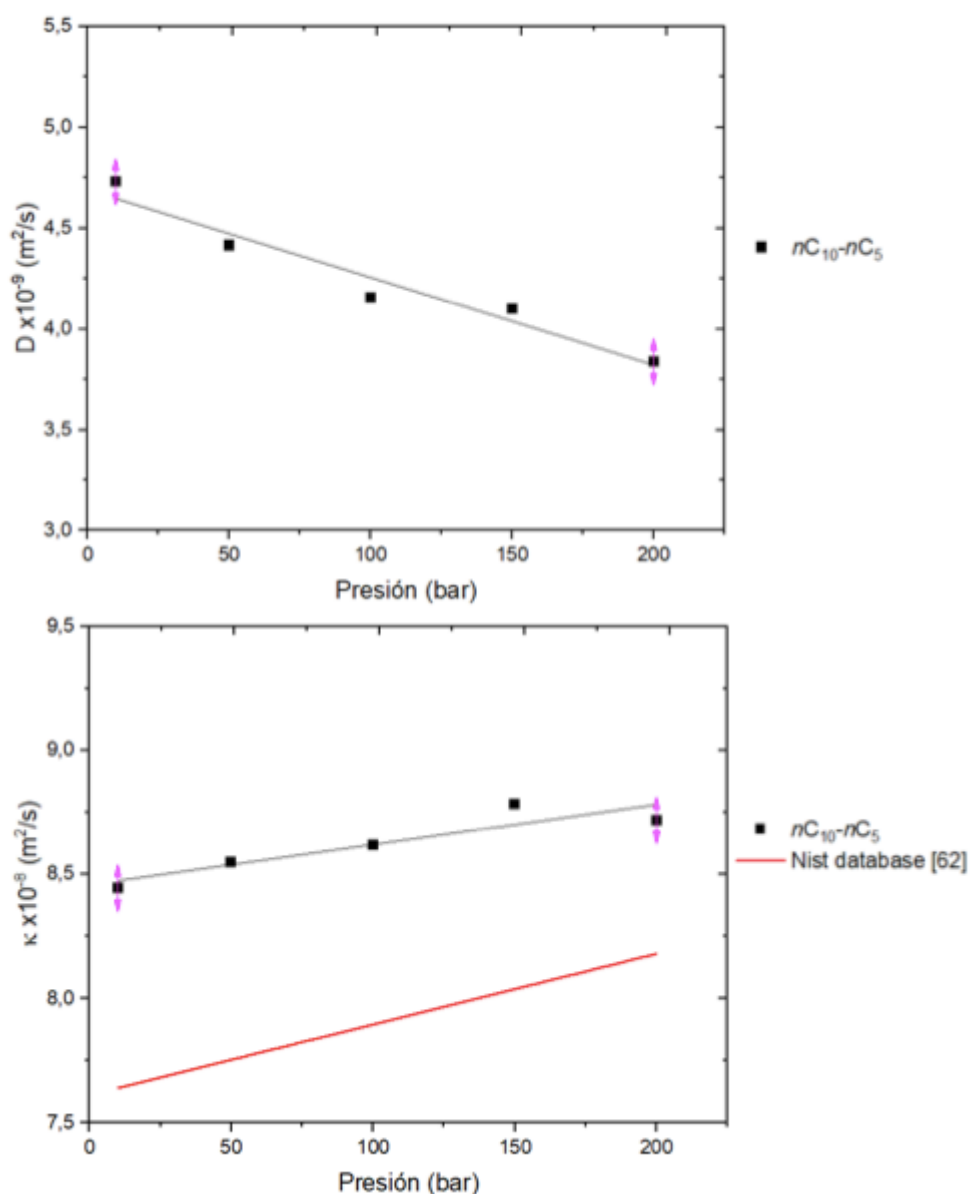


Figura 5.15: Coeficiente de a) Difusión molecular  $D$  y b) Difusividad térmica  $\kappa$  de la mezcla equimásica  $nC_{10}-nC_5$  en función de la presión y  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura media y  $\Delta T=30 \text{ }^\circ\text{C}$

junto con el coeficiente de difusividad térmica en intervalos de 5 bar. Ambos coeficientes muestran el mismo comportamiento lineal presentada en la figura 5.15: disminución del coeficiente de difusión molecular e incremento del coeficiente de difusividad térmica en función de la presión. Sin embargo, la discrepancia entre los valores de la bibliografía

Tabla 5.14: Valores de los coeficientes de difusión molecular y difusividad térmica de la mezcla binaria  $nC_{10}-nC_5$  a diferentes presiones y 25 °C de temperatura media

Presión (bar)	$D \times 10^{-9}$ (m <sup>2</sup> /s)	$\kappa \times 10^{-8}$ (m <sup>2</sup> /s)
10	3,524	8,612
50	3,286	8,871
100	3,332	8,727
150	3,077	8,983
200	3,093	9,020

Tabla 5.15: Valores de los coeficientes de difusión molecular y difusividad térmica de la mezcla binaria  $nC_{10}-nC_5$  a 200 bar y a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	$D \times 10^{-9}$ (m <sup>2</sup> /s)	$\kappa \times 10^{-8}$ (m <sup>2</sup> /s)
25	3,093	9,020
30	3,292	9,103
35	3,347	9,124
40	3,584	8,777
50	3,836	8,719

Tabla 5.16: Valores de los coeficientes de difusión molecular y difusividad térmica de la mezcla binaria  $nC_{10}-nC_5$  a diferentes presiones y a 50 °C de temperatura media

Presión (bar)	$D \times 10^{-9}$ (m <sup>2</sup> /s)	$\kappa \times 10^{-8}$ (m <sup>2</sup> /s)
10	4,730	8,445
50	4,415	8,550
100	4,155	8,619
150	4,100	8,784
200	3,836	8,719

[62] y los experimentales de la difusividad térmica es más pronunciada. Esto se puede derivar a la suposición de que quizás la señal óptica de la técnica tiene una intensidad limitada de análisis o el gradiente de temperatura aplicado es demasiado grande para lograr definir la propiedad determinada a su temperatura media correspondiente.

Los resultados obtenidos del coeficiente de difusión molecular y la difusividad térmica de la mezcla equimásica  $nC_{10}-nC_5$  se resumen en las tablas 5.14, 5.15 y 5.16.

De acuerdo con la necesidad de generar una base de datos que predigan el comportamiento de alcanos normales en condiciones de alta presión, se ha determinado el

coeficiente de difusión molecular de la mezcla binaria  $nC_{12}-nC_6$  para una concentración másica  $c=0,5$  y a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatura media en función de la presión (hasta 200 bar).

Con el objetivo de verificar y corroborar el comportamiento de la difusión molecular en función de la presión en mezclas binarias compuestas por alcanos normales, se ha procedido a determinar el coeficiente de difusión molecular de la mezcla  $nC_{12}-nC_6$  a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  mediante la técnica óptica NFS. El gradiente vertical de temperatura que se ha impuesto sobre la célula óptica es de  $\Delta T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con una estabilidad entorno a 1 mK durante más de 24 horas.

Al igual que en el estudio de la  $nC_{10}-nC_5$ , en el presente análisis del coeficiente de difusión másica de la mezcla  $nC_{12}-nC_6$ , se han ejecutado también, 10 secuencias de imágenes donde se recoge información sobre las fluctuaciones dentro de la célula. El tiempo de demora entre cada adquisición de imagen es de  $\Delta t = 0,35$  ms. Cada secuencia de imágenes se ha procesado de manera independiente proporcionando 10 diferentes valores del coeficiente de difusión molecular para una presión dada.

Los valores determinados del coeficiente de difusión molecular, así como del coeficiente de difusividad térmica en función de la presión se representan en la figura 5.17. La incertidumbre presentada en cada punto, es la media de la desviación con respecto al valor principal de las 10 medidas realizadas por cada presión. En coherencia con los resultados obtenidos de la mezcla  $nC_{10}-nC_5$  (apartado 5.3), el coeficiente de difusividad térmica aumenta ligeramente con la presión. La diferencia de los valores determinados con los tomados como referencia de la base de datos NIST [62], es de entorno al 10 %; una discrepancia visiblemente grande. En el caso del coeficiente de difusión molecular, tal y como se muestra en la figura 5.17, el coeficiente de difusión disminuye linealmente con la presión; lo cual corresponde al comportamiento de la mezcla  $nC_{10}-nC_5$  del apartado 5.3.

Como punto de referencia para el coeficiente de difusión molecular a presión atmosférica, se ha tomado el valor presentado en el trabajo de D. Alonso et al. [72]. Se observa una discrepancia de más de 20 % entre el valor obtenido mediante el ajuste de los resultados de difusión mediante la técnica óptica NFS y el valor obtenido por Alonso de Mezquía et al. [72] mediante la técnica Sliding Symmetric Tubes (SST) [75, 76]. Esta discrepancia se debe a la escasa amplitud que se ha obtenido en la función de estructura del trabajo Lizarraga et al. [77]) (ver figura 5.17). La baja señal de la función de estructura se debe principalmente al bajo valor del contraste óptico obtenido de las imágenes y al bajo valor del coeficiente Soret [78–82]. Por otra parte, hay que tener en cuenta que una de las limitaciones de la técnica óptica NFS es la frecuencia de la cámara a la hora de adquirir las imágenes. Los valores del coeficiente de difusión molecular

de la mezcla equimásica  $nC_{12}-nC_6$  bajo 25 °C de temperatura media y condiciones de presión se muestran en la tabla 5.17.

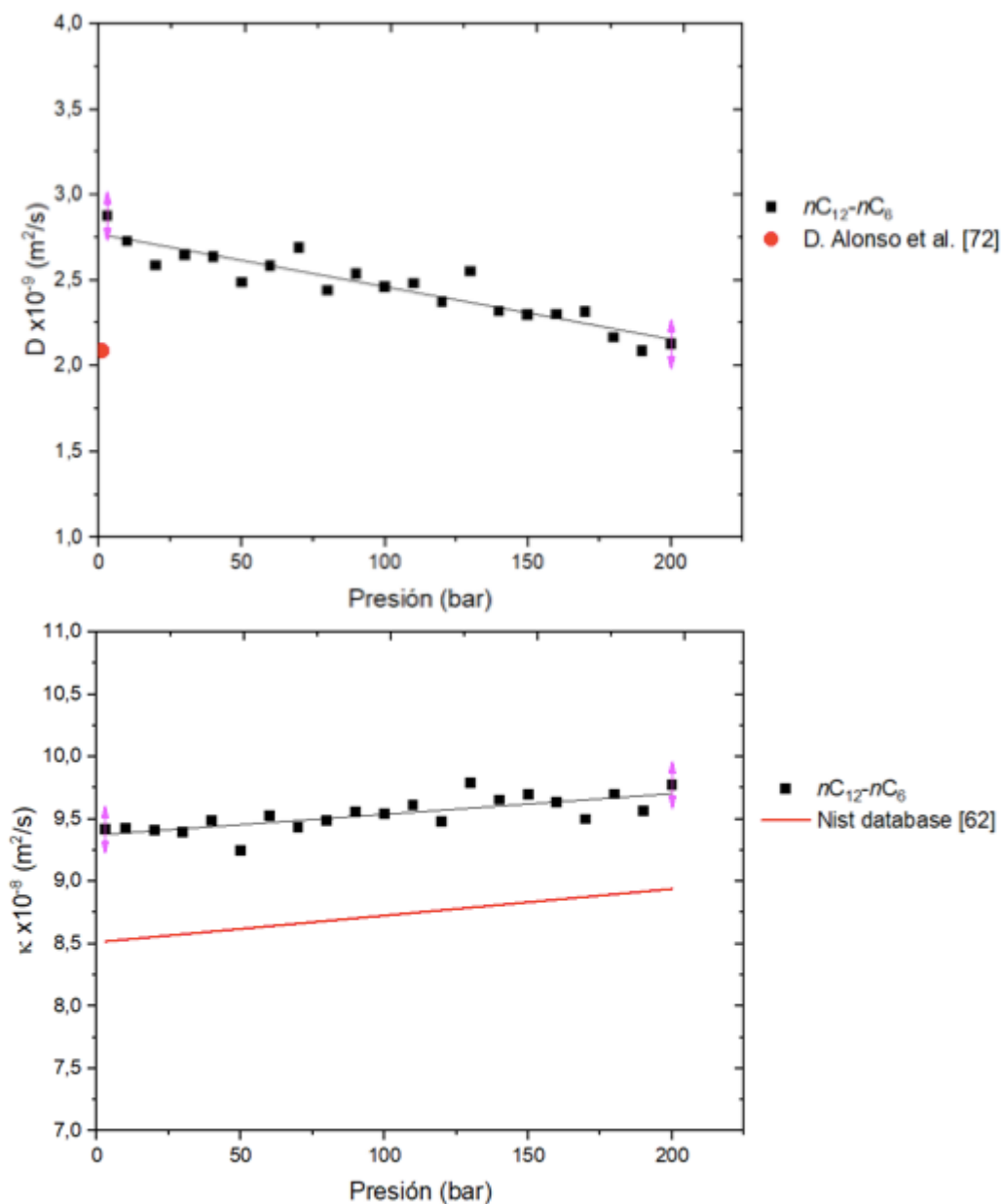


Figura 5.16: Coeficiente de a) Difusión molecular  $D$  y b) Difusividad térmica  $\kappa$  de la mezcla equimásica  $nC_{12}-nC_6$  en función de la presión y bajo 25 °C de temperatura media y  $\Delta T=20$  °C; junto con el valor de referencia del coeficiente de difusión molecular  $D$ . Alonso et al. [72] (●)

Tabla 5.17: Valores de los coeficientes de difusión molecular y difusividad térmica de la mezcla binaria  $nC_{12}$ - $nC_6$  a diferentes presiones y a 25 °C temperatura media

Presión (bar)	$D \times 10^{-9}$ (m <sup>2</sup> /s)	$\kappa \times 10^{-8}$ (m <sup>2</sup> /s)
3	2,876	9,414
10	2,727	9,426
20	2,586	9,407
30	2,648	9,390
40	2,636	9,483
50	2,487	9,243
60	2,583	9,527
70	2,688	9,433
80	2,441	9,485
90	2,536	9,557
100	2,461	9,541
110	2,481	9,609
120	2,373	9,476
130	2,551	9,787
140	2,317	9,652
150	2,297	9,695
160	2,300	9,634
170	2,316	9,497
180	2,166	9,699
190	2,087	9,566
200	2,128	9,774

## 5.4 Coeficiente Soret

De acuerdo a la ecuación 1.3 mencionada en el apartado Enmarque Científico Tecnológico (1), el coeficiente Soret se determina mediante la relación entre el coeficiente de termodifusión y el coeficiente de difusión molecular. En esta tesis doctoral ha sido posible obtener el valor del coeficiente Soret de varias mezclas gracias a la combinación de dos procedimientos experimentales: Técnica Termogravitacional, empleada en Mondragon Unibertsitatea y Near Field Scattering Technique, empleada en la Universidad de Pau et Pays de l'Adour.

Las mezclas en las que se ha determinado el coeficiente Soret en función de la presión son:  $nC_{10}$ - $nC_5$  y  $nC_{12}$ - $nC_6$ ; ambas mezclas a una concentración equimásica y a 25 °C de temperatura media. En la tabla 5.18 y 5.19 encontramos los valores del coeficiente Soret en función de la presión analizada. Asimismo, en la figura 5.17 se observa la

variación del coeficiente Soret en función de la presión. No obstante, los resultados del coeficiente Soret obtenidos en la presente tesis no son robustos, ya que la desviación del valor obtenido a presión atmosférica en comparación con la bibliografía [72] es de 19 %. Esta variación se debe a la suma de errores experimentales a la hora de determinar el coeficiente de termodifusión y el coeficiente de difusión molecular.

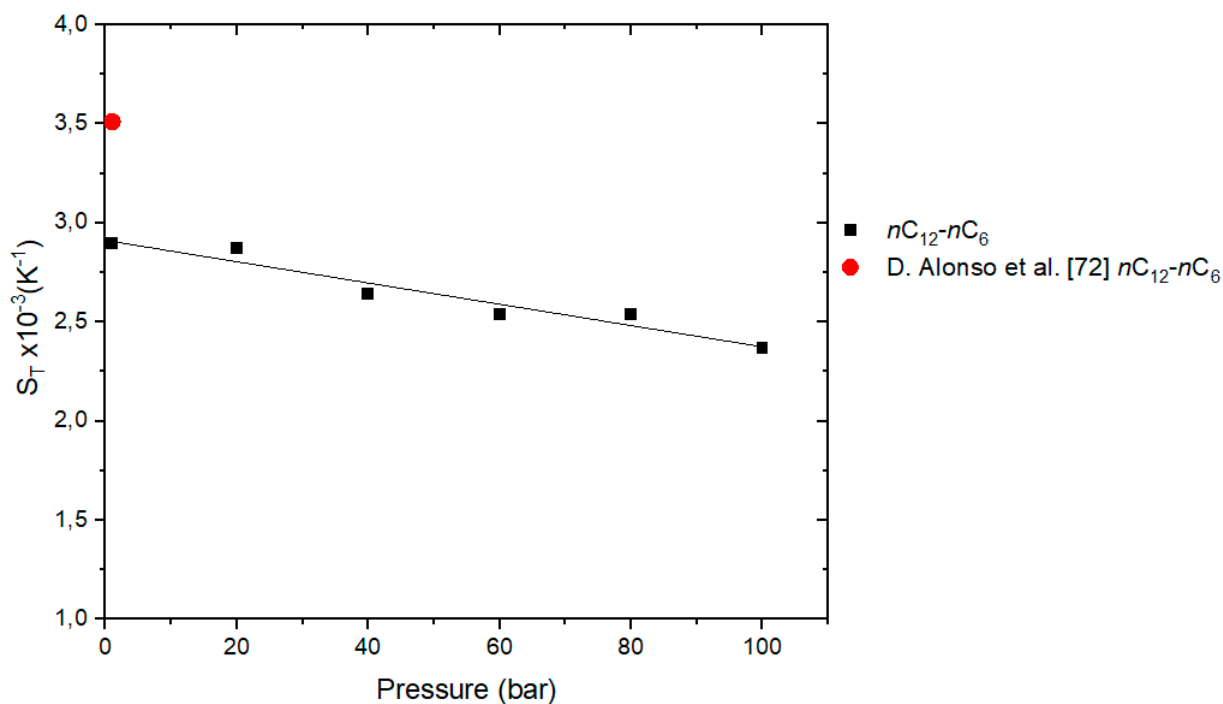


Figura 5.17: Coeficiente Soret de la mezcla equimásica  $nC_{12}-nC_6$  en función de la presión y a 25 °C junto con el valor de referencia de D. Alonso et al. [72] (●)

Tabla 5.18: Coeficiente Soret de la mezcla  $nC_{12}-nC_6$  en función de la presión a 25 °C temperatura media

Presión (bar)	$S_T \times 10^{-3} (K^{-1})$
1	2,897
20	2,869
40	2,640
60	2,540
80	2,540
80	2,369



Tabla 5.19: Coeficiente Soret de la mezcla  $nC_{10}-nC_5$  en función de la presión a 25 °C temperatura media

Presión (bar)	$S_T \times 10^{-3} (K^{-1})$
10	2,600
50	2,464
100	2,031





## CONCLUSIONES

De acuerdo con el resultados obtenidos en la presente tesis doctoral, se pueden resaltar las siguientes conclusiones:

- Se han determinado las propiedades termofísicas de componentes puros y mezclas binarias compuestas por alcanos normales a diferentes condiciones de presión.
  - Se ha puesto a punto el método experimental para la determinación experimental de diferentes propiedades como la densidad, el coeficiente de expansión térmica y el coeficiente de expansión másica bajo condiciones de presión.
  - Se ha puesto a punto el procedimiento experimental para la determinación de la viscosidad dinámica en función de la presión.
- Mediante la técnica termogravitacional, se ha determinado el coeficiente de termodifusión de la mezcla binaria  $nC_{12}$ - $nC_6$  en función de la presión y a una temperatura media de 25 °C para diferentes concentraciones. Los resultados muestran un comportamiento lineal en función de la presión.
  - Se ha desarrollado una correlación cuantitativa que calcula el coeficiente de termodifusión de la mezcla  $nC_{12}$ - $nC_6$  a cualquier fracción másica y bajo condiciones de alta presión (hasta 100 bar), a partir de los valores de la concentración del  $nC_{12}$  y la presión.

- Se ha determinado el coeficiente de termodifusión de las mezclas binarias  $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$  a una concentración equimásica, 25 °C de temperatura media y bajo condiciones de alta presión.
  - Mediante los resultados obtenidos, se ha desarrollado una correlación cuantitativa que determina el coeficiente de termodifusión de mezclas binarias equimásicas compuestas por alcanos normales a partir de los datos de las masas moleculares de los componentes, del coeficiente de expansión térmica y la viscosidad dinámica de la mezcla.
- Se ha determinado el coeficiente de difusión molecular de las mezclas equimásicas  $nC_{10}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$  en condiciones de alta presión. Los resultados muestran que el coeficiente de difusión molecular decrece linealmente en función de la presión.
- Se ha analizado el comportamiento del coeficiente Soret de las mezclas equimásicas  $nC_{10}-nC_5$  y  $nC_{12}-nC_6$  a altas presiones y a 25 °C. Los resultados muestran un comportamiento lineal en función de la presión.



## APÉNDICE

En el siguiente apartado se presentan:

- Artículos publicados durante la tesis doctoral
- Descripción del proceso de montaje de la columna termogravitacional cilíndrica
- Proceso de calibración del densímetro de alta presión
- Resultados de las propiedades termofísicas como la densidad  $\rho$ , el coeficiente de expansión térmica  $\alpha$ , el coeficiente de expansión másica  $\beta$  y la viscosidad dinámica  $\mu$  en función de la presión



## ARTÍCULOS

# Mass Diffusion and Thermal Diffusivity of the Decane-pentane Mixture Under High Pressure as a Ground-based Study for SCCO Project

Ion Lizarraga<sup>1</sup> · Cédric Giraudet<sup>2</sup> · Fabrizio Croccolo<sup>2</sup> · M. Mounir Bou-Ali<sup>1</sup> · Henri Bataller<sup>2</sup>

Received: 30 January 2016 / Accepted: 27 May 2016  
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2016

**Abstract** Thermodiffusion experiments on isomassic binary mixture of decane and pentane in the liquid phase have been performed between 25 °C and 50 °C and for pressures from 1MPa until 20MPa. By dynamic analysis of the light scattered by concentration non-equilibrium fluctuations in the binary mixture we obtained the mass diffusion coefficients of the mixture at each temperature and pressure. For the first time we were able to apply similar analysis to thermal fluctuations thus getting a simultaneous measurement of the thermal diffusivity coefficient. While mass diffusion coefficients decrease linearly with the pressure, thermal diffusivity coefficients increase linearly. In principle the proposed method can be used also for measuring the Soret coefficients at the same time. However, for the present mixture the intensity of the optical signal is limited by the optical contrast factor. This affects our capability of providing a reliable estimate of the Soret coefficient

by means of dynamic Shadowgraph. Therefore the mass diffusion coefficients measurements would need to be combined with independent measurements of the thermodiffusion coefficients, e.g. thermogravitational column, to provide Soret coefficients. The obtained values constitute the on-ground reference measurements for one of the mixture studied in the frame of the project SCCO-SJ10, which aims to measure the Soret coefficients of multicomponents mixtures under reservoir conditions. Microgravity experiments will be performed on the Chinese satellite SJ10 launched in April 2016.

**Keywords** Mass diffusion · Thermal diffusivity · Decane-pentane mixture · Non-equilibrium fluctuations · High pressure · SCCO · SJ10

## Introduction

The precise modelling of the distribution of chemical species in oil and gas reservoirs remains a topical issue for the oil industry, especially now that the reserves of fossil fuels are getting more difficult to extract. It is known that not only gravitational segregation, but also thermodiffusion due to geothermal gradients, are two physical phenomena determining the vertical distribution of species in hydrocarbon reservoirs on Earth (Lira-Galeana et al. 1994, Høier et al. 2001, Ghorayeb et al. 2003, Montel et al. 2007). Thermodiffusion, or Soret effect, is a phenomenon that couples heat and mass fluxes (de Groot and Mazur 1984) and can also lead to convective unstable conditions in particular cases (Galliero et al. 2009). The contribution of thermodiffusion is difficult to quantify, mainly due to a lack of

---

This article belongs to the Topical Collection: Advances in Gravity-related Phenomena in Biological, Chemical and Physical Systems

Guest Editors: Valentina Shevtsova, Ruth Hemmersbach

---

✉ Henri Bataller  
henri.bataller@univ-pau.fr

<sup>1</sup> MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Mechanical and Industrial Manufacturing Department, Loramendi 4 Apdo. 23, 20500 Mondragon, Spain

<sup>2</sup> Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs, UMR-5150, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1 Allée du Parc Montaury, Anglet, France



experimental data as well as accurate modeling for multi-component mixtures. Although noticeable progresses have been made during the last twenty years, (Assael et al., 2014 and references therein) especially on ternary mixtures both theoretically (Firoozabadi et al., 2000; Kempers, 2001; Galliero et al., 2003) and experimentally (Leahy-Dios et al., 2005; Larrañaga et al., 2015; Gebhardt et al., 2015), more work is necessary. Micro-gravity experiments, to avoid gravity-induced convection, are one possible way to provide further data on thermodiffusion in multicomponent mixtures (Georis et al., 1998; Van Vaerenbergh et al., 2009; Touzet et al., 2011; Bou-Ali et al., 2015). The Soret Coefficients in Crude Oil (SCCO) project aims at producing values of Soret coefficients of mixture of petroleum interest and in reservoirs conditions. In a first phase carried out in 2007 microgravity experiments were performed on board the Russian satellite FOTON-M3. One binary, two ternaries and one quaternary mixtures were studied (Van Vaerenbergh et al., 2009; Srinivasan et al., 2009; Touzet et al., 2011). The measurements were compared with molecular dynamics simulations and with theoretical calculations based on the Thermodynamics of Irreversible Processes. However, the conclusions were incomplete because of difficulties encountered during post flight analysis at the laboratories (Touzet et al., 2011). Now, on the occasion of the China Sea well explorations, a second phase of the SCCO space experiment has been scheduled. The thermodiffusion behaviour of the binary mixture decane-pentane, the ternary mixture decane-heptane-pentane and the quaternary mixture decane-heptane-pentane-methane, at two pressures and at 50 °C, will be studied on-board the Shijian-10 (SJ-10) Chinese satellite during 2016 (Galliero et al., 2016). To assure the success of this new mission, both validating ground measurements and numerical simulations have been planned. In this paper we present results on the isomassic binary mixture decane-pentane based on the measurement of non-equilibrium (NE) fluctuations.

In general, from the analysis of the dynamics of concentration NE fluctuations by light-scattering it is possible to measure the fluid transport properties coefficients, including the mass diffusion and Soret coefficients, as demonstrated for binary mixtures (Croccolo et al., 2012, 2014). The technique has been adapted to high pressure (Giraudet et al., 2014). In this work we extend the technique to the analysis of thermal fluctuations thus including the possibility of measuring the thermal diffusivity coefficient of the mixture. Conversely, due to the limited amplitude of the optical signal obtained for this system, we were not able here to measure the Soret coefficient.

The remainder of the paper is organized as follows: Section “**Methodology**” reports the methodology, in Section “**Results and Discussion**” we provide results and discussion, and in Section “**Conclusions**” conclusions are drawn.

## Methodology

**Theoretical background** In a homogeneous multicomponent mixture a temperature gradient induces heat transfer as well as segregation of the components along the temperature gradient by means of the Soret effect (de Groot and Mazur, 1984). The segregation induces then Fickian diffusion and the combination of the two phenomena results in a steady concentration gradient which is convection-free only in microgravity conditions or in particular cases on ground. A thermodiffusion experiment on ground is typically performed by applying a stabilizing thermal gradient to a multicomponent fluid mixture, thus obtaining a superposition of the mentioned phenomena. Even if there is no total mass flux in the steady state, thermal and concentration NE fluctuations are always present. NE fluctuations are strictly related to the transport properties of the fluid. That is why from NE fluctuations analysis one can determine in principle all transport coefficients, like viscosity, thermal diffusivity and solutal diffusion and thermodiffusion coefficients. A detailed description of the theory of NE fluctuations can be found in the book by Ortiz de Zárate and Sengers (2006). Here we briefly recall the essential equations that will be used in the following.

In a binary mixture, the temporal correlation function of NE concentration fluctuations induced by the Soret effect is expected to be a single exponential decay for all wave vectors, with time constants  $\tau_S(q)$  varying as a function of the wave vector  $q$ . For wave vectors much larger than a characteristic value  $q_s^*$ , the decay time is the solutal diffusive one:

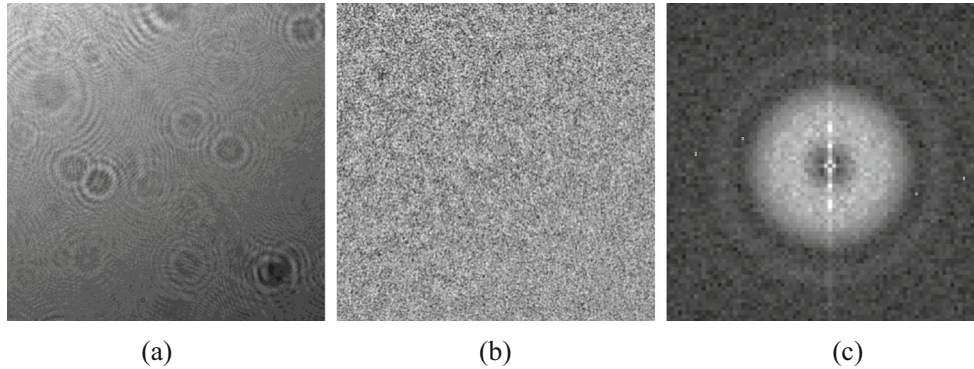
$$\tau_S(q) = 1/(Dq^2), \quad (1)$$

where  $D$  is the mass diffusion coefficient. NE thermal fluctuations are faster and overlap to the solutal ones. For wave vectors larger than a thermal characteristic wave vector  $q_T^*$ , the decay time is the thermal diffusive one:

$$\tau_T(q) = 1/(\kappa q^2), \quad (2)$$

where  $\kappa$  is the thermal diffusivity coefficient.

**Experimental set-up** Our thermodiffusion cell (Fig. 1 of Giraudet et al., 2014) is specifically designed for applying a vertical temperature gradient with excellent thermal homogeneity and stability to a horizontal slab of a multicomponent fluid under high pressure while providing vertical optical access to a central area of the cell. The cell core consists of a stainless steel annulus of internal/external diameter 30/75mm with high pressure inlet and outlet at its opposite sides. This part accommodates Teflon® -coated Viton® O-rings for sealing, and square sapphire plates kept at a distance  $L = 5\text{mm}$  by the annulus itself, thus defining the sample thickness. In order to minimize the contact between



**Fig. 1** Results of a near field scattering experiment (shadowgraph layout) on the isomassic binary of decane and pentane stressed by a thermal gradient ( $T_{mean} = 50$  °C,  $P = 20$  MPa,  $\Delta T = 30$  °C ). (a)  $768 \times 768$  pix<sup>2</sup> near field image of the sample,  $I(\vec{x}, t)$  (b) image

difference,  $\Delta I(\vec{x}, \Delta t) = I(\vec{x}, t + \Delta t) - I(\vec{x}, t)$ , having a correlation time of  $\Delta t = 0.35$  s and (c) 2D Fast Fourier Transform squared  $|I(\vec{q}, t + \Delta t) - I(\vec{q}, t)|^2$  of (b)

the liquid sample and the conductive metal a Teflon annulus (internal/external diameter 19.8/30mm) with two thin holes (diameter 1mm) for inlet/outlet of the fluid has been inserted in the inner part of the stainless annulus zone.

The external sides of the sapphire windows are in thermal contact with two aluminium plates with a central circular aperture ( $d = 13$ mm), where two thermistors (Wavelength Electronics, TCS651) are installed to monitor the sapphire temperatures. External to the aluminium plates, two Peltier elements (Kryotherm, TB-109-1.4-1.5 CH) with central circular aperture ( $d = 13$ mm) provide/remove the heat necessary to maintain the set-point temperature as driven by two temperature controllers (Wavelength Electronics, LFI-3751) maintaining the temperature of the internal side of each Peltier device with a stability better than 1mK RMS over 1 day. Finally, external to the Peltier elements, two aluminium plates are flushed with water coming from a thermostatic bath (Huber, ministat 125) to remove the excess heat of the Peltiers.

Experiments have been performed with the isomassic binary mixture of decane (Sigma-Aldrich,  $\geq 99$  %) and pentane (Sigma-Aldrich,  $\geq 99$  %). Components were used without further purification. The mixture is prepared in a bottle by weighting on a balance (Sartorius, TE313S, resolution  $10^{-2}$ g/200g) first the decane and then the pentane. The bottle is carefully closed by cover with Teflon sealing. Error in mass fraction is estimated less than  $\pm 0.0001$ .

The filling system consists of: a rotary vacuum pump able to evacuate most of the air from the cell before filling operations down to a residual pressure of about 10Pa; a fluid vessel at atmospheric pressure; a manual volumetric pump and a number of valves to facilitate the procedure. Briefly, after a low vacuum is made inside the cell, the mixture to be studied is transferred to the cell by acting on the volumetric pump. Visual check allows avoiding bubbles during the injection procedure. After that, the cell is abundantly

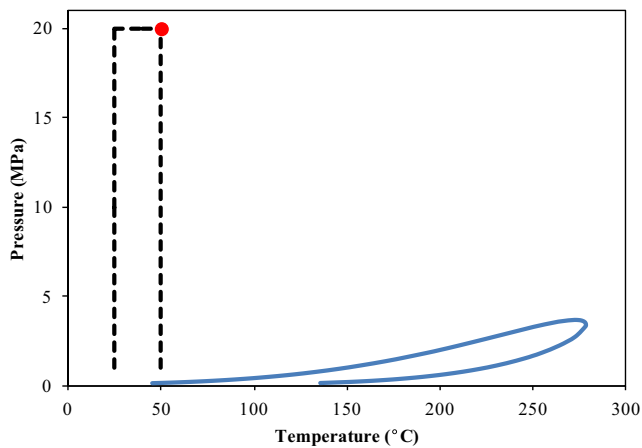
fluxed with the fluid mixture. At the end of the procedure a valve is closed and the volumetric pump is operated to modify the liquid pressure within the cell. A manometer (Keller, PAA-33X, pressure range: 0.1÷100MPa, precision  $\pm 0.04$ MPa) is connected between the volumetric pump and the cell to measure the pressure of the fluid mixture. A second identical manometer is connected to the outlet of the cell. The manometer signals are transferred using an acquisition card (National Instruments, NI 9215) interfaced to a computer.

We perform our experiments by imposing a difference of temperature  $\Delta T$  on the horizontally positioned thin cell, previously filled with the homogenous fluid mixture.

In order to investigate NE fluctuations, it is common to use a scattering in the near field technique as the Shadowgraph (Wu et al. 1995), for which the physical optics treatment was given by Trainoff and Cannell (2002) and Croccolo and Brogioli (2011). The shadowgraph optical setup involves a low coherence light source (Super Lumen, SLD-MS-261-MP2-SM,  $\lambda = 675 \pm 13$ nm) that illuminates the bottom of the cell through a single-mode fiber. The diverging beam exiting from the fiber end is collimated by an achromatic doublet lens ( $f = 150$ mm,  $\varphi = 50.8$ mm) and then passes through a linear film polarizer. In combination with a second linear polarizer after the cell the latter allows us to adapt the average light intensity.

The detection plane is located at about  $z = 95$ mm from the sample plane. As a sensor, we use a charge coupled device (AVT, PIKE-F421B) with  $2048 \times 2048$  square pixels each of size  $7.4 \times 7.4 \mu\text{m}^2$  and a dynamic range of 14-bit. Images were cropped within a  $768 \times 768$ pix<sup>2</sup> in order to reach the maximum acquisition frame rate of the camera of about 30Hz.

**Dynamic near-field imaging** Images acquired by means of a near-field scattering setup consist of an intensity map



**Fig. 2** Phase diagram of the isomassic binary mixture decane-pentane: the continuous line represents the biphasic envelop. The dashed lines represent the values of pressure and temperature investigated for the reported thermodiffusion experiments. The red point indicates the thermodynamic conditions of the thermodiffusion experiment shown in Figs. 1, 3 and 4 ( $T_{mean} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 20\text{ MPa}$ )

$I(\vec{x}, t)$  generated by the interference on the CCD plane between the portion of the incident beam that has passed undisturbed through the sample and the beams scattered by refractive index fluctuations occurring within the sample (Trainoff and Cannell, 2002; Crococo and Brogioli, 2011). Statistical analysis involving fast Fourier transforms provides accurate measurements of the intensity  $I_s(\vec{q}, t)$  of light scattered at each wave vector  $\vec{q}$  grabbed by the optical setup and for all the times  $t$  of the acquisition sequence. Different setups show different responses to the acquired signal as a function of the wave number  $q$ , which is described by the so-called transfer function  $T(q)$ .

Details of the quantitative dynamic analysis can be found elsewhere (Crococo et al., 2006a; Crococo et al., 2006b; Crococo et al., 2007; Cerchiari et al., 2012). Here we just recall that the quantity directly obtained from the experiments is the so-called structure function  $C_m(q, \Delta t) =$

$\langle |\Delta I_m(q, \Delta t)|^2 \rangle$ , that is obtained by averaging (over all available times  $t$  in each image dataset and over the wave vector  $\vec{q}$  azimuthal angle) the individual spatial Fourier transforms of the shadowgraph image differences, like the one shown in the example of Fig. 1. This experimental structure function is theoretically related to the temporal correlation function of NE composition fluctuations, also called intermediate scattering function (ISF), by:

$$C_m(q, \Delta t) = 2 \{ S(q) T(q) [1 - ISF(q, \Delta t)] + B(q) \}, \quad (3)$$

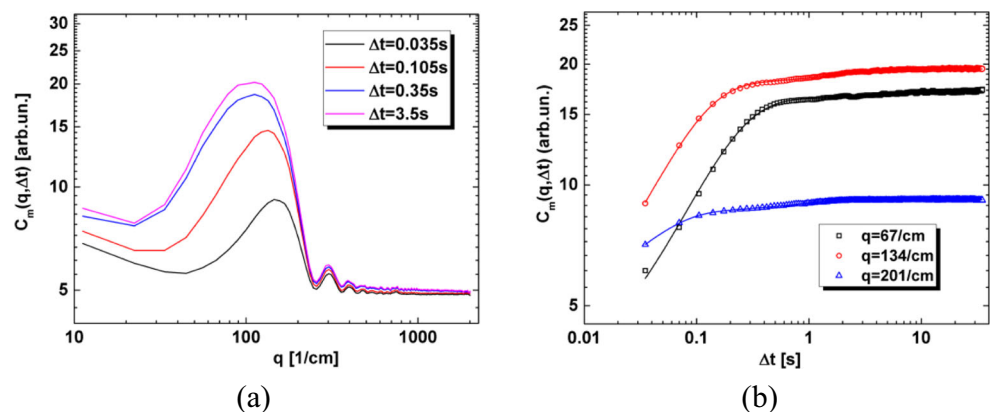
with  $ISF(q, 0) = 1$ . In Eq. 3,  $S(q)$  is the static power spectrum of the sample,  $T(q)$  is the optical transfer function and  $B(q)$  the background noise of the measurement. It is implicitly assumed in Eq. 3 that the linear response of the CCD detector and any other electronic or electromagnetic proportionality parameters are aggregated inside  $T(q)$  and/or  $B(q)$ .

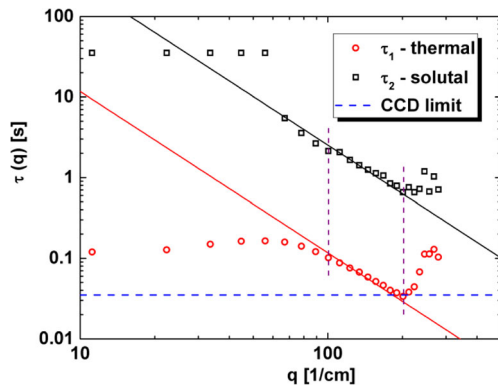
## Results and Discussion

**Thermodynamic conditions** To determine the thermodynamic conditions of the study, we have calculated, with TOTAL S.A. company BEST software, the biphasic envelop and critical coordinates of the isomassic binary mixture of decane and pentane. For a given pressure  $P$  and a given temperature  $T$ , the software calculates the possible molar volumes  $v$  from the PPR78 equation of state (Peng and Robinson, 1976). In Fig. 2 we report the calculated biphasic envelop.

In Fig. 2 the dashed line represents the values of pressure and temperature investigated for the present thermodiffusion experiments, the temperature of  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  being imposed by the microgravity experimental conditions of the SCCO project, and the temperature of  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  being selected as the experimental data references for mass diffusion coefficients

**Fig. 3** Experimental structure function  $C_m(q, \Delta t)$  (a) as a function of the wave vector  $q$  for different correlation times  $\Delta t$  and (b) as a function of the correlation time  $\Delta t$  for different wave vectors ( $T_{mean} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 20\text{ MPa}$ ,  $\Delta T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ )





**Fig. 4** Experimental decay times of NE fluctuations as obtained by fitting through Eqs. 3 and 4, as a function of the wave number  $q$ .  $\circ$ : fast mode,  $\square$ : slow mode ( $T_{mean} = 50^\circ\text{C}$ ,  $P = 20\text{MPa}$ ,  $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ ). The black solid line represents the theoretical relaxation times  $1/Dq^2$  of Eq. 1 and the red solid line represents the theoretical relaxation times  $1/\kappa q^2$  of Eq. 2

only exist at this temperature. Initially, a temperature difference of  $20^\circ\text{C}$  was applied to the system. To increase the optical signal, which remains low as revealed by Fig. 1b-c, we applied a temperature difference of  $30^\circ\text{C}$ . In all the investigated conditions the mixture was in its liquid state, even at low pressure and for temperature differences of  $\Delta T = 20$  and  $30^\circ\text{C}$ . The red point in Fig. 2 indicates the thermodynamic conditions of the thermodiffusion experiment shown in Figs. 1, 3 and 4 ( $T_{mean} = 50^\circ\text{C}$ ,  $P = 20\text{MPa}$ ).

**Structure function** At each investigated temperature  $T$  and pressure  $P$ , 10 different image acquisition runs have been performed with a delay time  $dt_{min} = 35\text{ms}$  between two consecutive images. Each set, containing 2000 images, has then been processed on a dedicated PC by means of a custom-made CUDA/C++ software (Cerchiarì et al., 2012), in order to perform a fast parallel processing of the images to obtain the structure functions  $C_m(q, \Delta t)$ , for all

the wave numbers and for all the correlation times accessible within the image datasets. In each experiment the temperature gradient is applied via two distinct temperature controllers, so that a linear temperature gradient sets up in some tens of seconds. The image acquisition is started about five hours later, to be sure that the concentration gradient due to the Soret effect is fully developed within the cell.

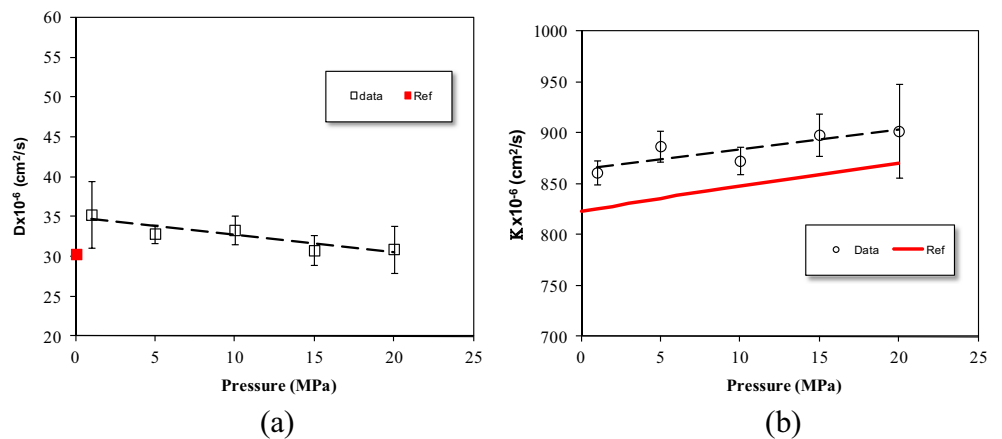
In Fig. 3 we present the mean structure function  $C_m(q, \Delta t)$  of the 10 runs a) as a function of the wave number for different correlation times and b) as a function of the correlation time for different wave numbers, for mean temperature  $T_{mean} = 50^\circ\text{C}$ , pressure  $P = 20\text{MPa}$  and a difference of temperature  $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ . The oscillatory behavior shown in Fig. 3a is due to the optical transfer function  $T(q)$  (see Eq. 3). It is typical of shadowgraph experiments and it corresponds to the ring pattern shown in Fig. 1c.

Figure 3a shows that for wave numbers  $q > 400\text{cm}^{-1}$ , the signal is completely lost in the background noise. For intermediate wave numbers, Fig. 3b shows that the time dependence of the structure function cannot be totally assumed mono-exponential, as it is visible for wave numbers  $q = 134\text{cm}^{-1}$  and  $201\text{cm}^{-1}$ . To account for the solutal relaxation mode plus the thermal relaxation mode, we therefore decided to perform a quantitative analysis of the experimental structure functions by modeling the *ISF* as a double exponential decay, namely:

$$ISF(q, \Delta t) = a \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_1(q)}\right) + (1 - a) \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_2(q)}\right), \quad (4)$$

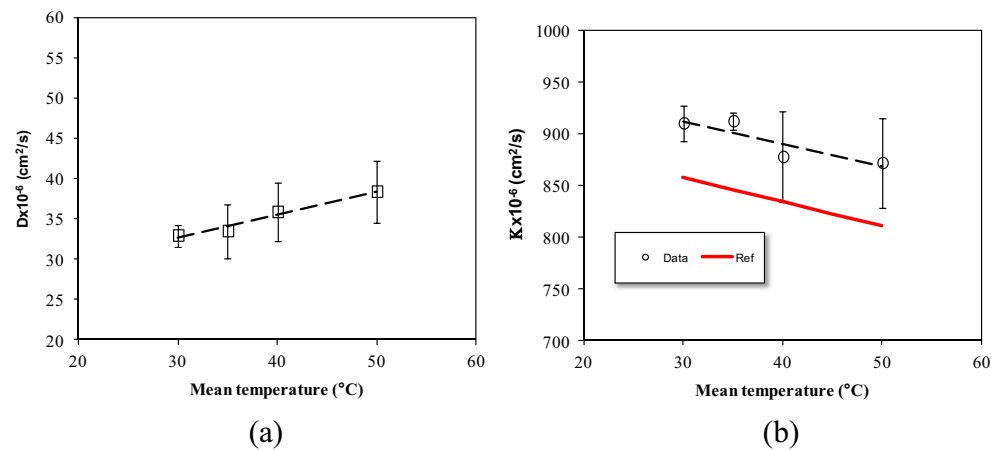
where  $\tau_1$  and  $\tau_2$  are two relaxation times. Hence, we performed fittings of the experimental  $C_m(q, \Delta t)$  as a function of  $\Delta t$  (see Fig. 3b) by substituting Eq. 4 into Eq. 3 and adopting as fitting parameters: the product  $S(q)T(q)$ , the background  $B(q)$ , the relative amplitude  $a$ , and the two decay times,  $\tau_1$  and  $\tau_2$ . For the fitting procedure we used

**Fig. 5** Mass diffusion  $D$  and thermal diffusivity  $\kappa$  coefficients as a function of the pressure at  $T_{mean} = 25^\circ\text{C}$  and for a temperature difference of  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$





**Fig. 6** Mass diffusion  $D$  and thermal diffusivity  $\kappa$  coefficients as a function of the mean temperature at  $P=20\text{MPa}$  and for a temperature difference of  $\Delta T = 30^\circ\text{C}$



a Levenberg-Marquardt Non-Linear Least Square fitting algorithm.

In Fig. 4 we show the two decay times obtained from modeling the *ISF* by Eq. 4, as a function of the wave number. The horizontal dashed blue line corresponds to  $dt_{\min} = 35\text{ms}$ , which is the physical limit of our experimental recording equipment.

Intuitively, we assumed that the fastest mode was associated with a thermal mode and the slowest to a solutal mode.

In the range of wave numbers  $100\text{cm}^{-1} \leq q \leq 200\text{cm}^{-1}$  (vertical dotted lines are plotted in Fig. 4 to guide the reader) the slowest mode was fitted with Eq. 1 using  $D$  as free parameter and the fastest was fitted with Eq. 2 using  $\kappa$  as free parameter. The results of the adjustments are reported by continuous lines in Fig. 4. For example, referring to the conditions of Fig. 4 ( $P = 20\text{MPa}$ ,  $T_{\text{mean}} = 50^\circ\text{C}$ ) the two values obtained by fitting are  $D = (38 \pm 4) \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$  and  $\kappa = (870 \pm 40) \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ . Uncertainties are the average of the deviations respect to the mean value of the 10 measurements.

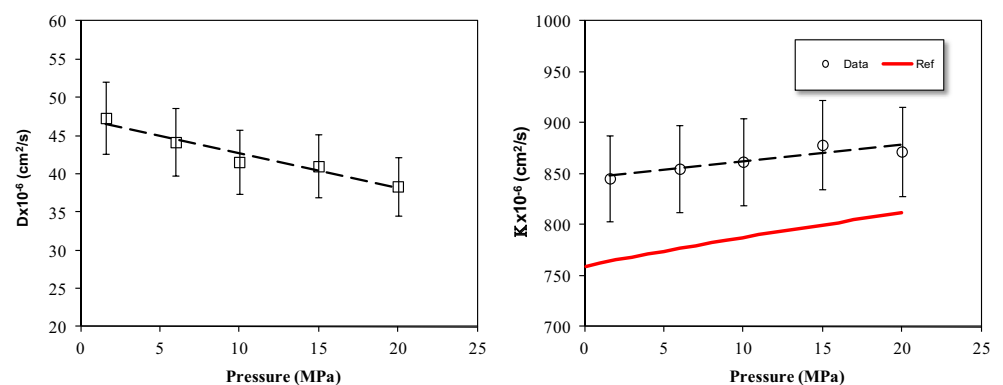
**Mass diffusion and thermal diffusivity coefficients** In Fig. 5 we report the values of mass diffusion and thermal diffusivity coefficients as a function of the pressure obtained

for the isomassic binary mixture of decane and pentane, at  $T_{\text{mean}} = 25^\circ\text{C}$  and for a temperature difference  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ .

We found only one reference value of the mass diffusion coefficients at atmospheric pressure (Alonso De Mezquia et al., 2012) that we reported in Fig. 5a as a red point. The thermal diffusivity coefficients were compared with values found in NIST data base (NIST website: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>) and reported by a red continuous line in Fig. 5b. Our values slightly overestimate reference values. However, over the entire pressure range studied, the relative deviation of the thermal diffusivity coefficients values does not exceed 5%. These results validate our hypothesis for the interpretation of the modes of the measured intermediate scattering function, namely that the fastest mode is the thermal relaxation mode of NE fluctuations and the slowest a mass relaxation mode.

In Fig. 5a we can notice a slight linear decrease in the mass diffusion coefficient with pressure that is consistent with an increase of the viscosity with pressure (mass diffusion coefficient being proportional to the inverse of the viscosity), as it has been shown in Alonso De Mezquia et al., (2012). Also in Fig. 5b we can see a linear increase in the thermal diffusivity coefficients with pressure that is consistent with an increase of the density with pressure.

**Fig. 7** Mass diffusion  $D$  and thermal diffusivity  $\kappa$  coefficients as a function of the pressure at  $T_{\text{mean}} = 50^\circ\text{C}$  and for a temperature difference of  $\Delta T = 30^\circ\text{C}$



In Fig. 6 we report the values of mass diffusion and thermal diffusivity coefficients as a function of the mean temperature obtained for the isomassic binary mixture of decane and pentane, at  $P = 20\text{MPa}$  and for a temperature difference  $\Delta T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ .

In Fig. 6a we can see that the mass diffusion coefficient increases with the mean temperature, which is consistent with a decrease of the viscosity of the system with the mean temperature. In Fig. 6b we can see that the thermal diffusivity coefficient decreases with the mean temperature. Again an overestimate of the reference values is detected.

In Fig. 7 we report the values of mass diffusion and thermal diffusivity coefficients as a function of the pressure obtained for the isomassic binary mixture of decane and pentane, at  $T_{\text{mean}} = 50\text{ }^\circ\text{C}$  and for a temperature difference  $\Delta T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ . The same trends as for Fig. 5 are observed.

## Conclusions

Thermodiffusion experiments on isomassic binary mixture of decane and pentane, in the liquid phase, have been performed between  $25\text{ }^\circ\text{C}$  and  $50\text{ }^\circ\text{C}$  and for pressures from  $1\text{MPa}$  until  $20\text{MPa}$ . By means of dynamic analysis of the light scattered by concentration NE fluctuations of the binary mixture we obtained the values of the mass diffusion coefficient  $D$  at each temperature and pressure. The shadowgraph set-up and its acquisition chain enabled us to achieve a minimum delay time between two successive images of  $35\text{ms}$ . We were thus able to investigate for the first time temperature NE fluctuations, which let us model the ISF as the sum of two decreasing exponentials. This procedure allowed obtaining simultaneously the values of the thermal diffusivity coefficient  $\kappa$ . Mass diffusion coefficients  $D$  decrease with the pressure while thermal diffusivity coefficients  $\kappa$  increase with the pressure. For the investigated mixture, due to a limited intensity of the optical signal, it was not possible to obtain a reliable measurement of the Soret coefficients  $S_T$ . Therefore the obtained values of the mass diffusion coefficients  $D$  must be combined with thermodiffusion coefficients  $D_T$  measurements obtained by an independent experiment, such as thermogravitational column. The resulting values at  $50\text{ }^\circ\text{C}$  can be directly compared to measurements made in microgravity in the frame of the SCCO-SJ10 project.

**Acknowledgments** This work has been supported by the European Space Agency through the SCCO project. Support from the French space agency CNES is also acknowledged. We thank TOTAL S.A. for allowing the use of the BEST software and Research Groups (No. IT1009-16) and TERDISOMEZ (No. FIS2014-58950-C2-1-P) of MINECO.

## References

- Alonso de Mesquia, D., Bou-Ali, M.M., Larrañaga, M., Madariaga, J.A., Santamaria, C.: Determination of molecular diffusion coefficient in n-alkane binary mixtures: Empirical correlations. *J. Phys. Chem. B* **116**, 2814–2819 (2012)
- Assael, M.J., Goodwin, A.R.H., Vesovic, V., Wakeham, W.A.: Experimental thermodynamics volume IX: advances in transport properties of fluids. Royal Society of Chemistry, London (2014)
- Bou-Ali, M.M., Ahadi, A., Alonso de Mezquia, D., Galand, Q., Gebhardt, M., Khlybov, O., Köhler, W., Larrañaga, M., Legros, J.C., Lyubimova, T., Mialdun, A., Ryzhkov, I., Saghir, M.Z., Shevtsova, V., Van Vaerenbergh, S.: Benchmark values for the Soret, thermodiffusion and molecular diffusion coefficients of the ternary mixture tetralin+isobutylbenzene+n-dodecane with 0.8-0.1-0.1 mass fraction. *Eur. Phys. J. E* **38**, 30 (2015)
- Cerchiari, G., Crococolo, F., Cardinaux, F., Scheffold, F.: Quasi-real-time analysis of dynamic near field scattering data using a graphics processing unit. *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 106101 (2012)
- Crococolo, F., Brogioli, D., Vailati, A., Giglio, M., Cannell, D.S.: Use of the dynamic Schlieren to study fluctuations during free diffusion. *App. Opt.* **45**, 2166–2173 (2006a)
- Crococolo, F., Brogioli, D., Vailati, A., Giglio, M., Cannell, D.S.: Effect of gravity on the dynamics of non equilibrium fluctuations in a free diffusion experiment. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1077**, 365 (2006b)
- Crococolo, F., Brogioli, D., Vailati, A., Giglio, M., Cannell, D.S.: Non-diffusive decay of gradient driven fluctuations in a free-diffusion process. *Phys. Rev. E* **76**, 41112 (2007)
- Crococolo, F., Brogioli, D.: Quantitative Fourier analysis of schlieren masks: the transition from shadowgraph to schlieren. *App. Opt.* **50**, 3419–3427 (2011)
- Crococolo, F., Bataller, H., Scheffold, F.: A light scattering study of non equilibrium fluctuations in liquid mixtures to measure the Soret and mass diffusion coefficient. *J. Chem. Phys.* **137**, 234202 (2012)
- Crococolo, F., Bataller, H., Scheffold, F.: Static versus dynamic analysis of the influence of gravity on concentration non equilibrium fluctuations. *Eur. Phys. J. E* **37**, 105 (2014)
- De Groot, S.R., Mazur, P.: Nonequilibrium Thermodynamics. Dover, New York (1984)
- Firoozabadi, A., Ghorayeb, K., Shukla, K.: Theoretical model of thermal diffusion factors in multicomponent mixtures. *AIChE J.* **46**, 892–900 (2000)
- Galliero, G., Duguay, B., Caltagirone, J.P., Montel, F.: On thermal diffusion in binary and ternary mixtures by non-equilibrium molecular dynamics. *Phil. Mag.* **83**, 2097–2108 (2003)
- Galliero, G., Montel, F.: Understanding compositional grading in petroleum reservoirs thanks to molecular simulations, p. 121902. Society of Petroleum Engineers Paper, Amsterdam (2009)
- Galliero, G., Bataller, H., Crococolo, F., Vermorel, R., Artola, P.-A., Rousseau, B., Vesovic, V., Bou-Ali, M., Ortiz de Zárate, J.M., Xu, S., Zhang, K., Montel, F.: Impact of Thermodiffusion on the initial distribution of Species in hydrocarbon reservoirs. *Microgravity Science Technology* **28**, 79–86 (2016)
- Gebhardt, M., Köhler, W.: Soret, thermodiffusion, and mean diffusion coefficients of the ternary mixture ndodecane+isobutylbenzene+1,2,3,4 tetrahydronaphthalene. *J. Chem. Phys.* **143**, 164511 (2015)
- Georis, P., Montel, F., Van Vaerenbergh, S., Decoly, Y., Legros, J.C.: *Proc. Eur. Pet. Conf.* **1**, 57–62 (1998)
- Ghorayeb, K., Firoozabadi, A., Anraku, T.: Interpretation on the unusual fluid distribution in the Yufutsu gas-condensate field. *SPE J.* **8**, 114–123 (2003)
- Giraudet, C., Bataller, H., Crococolo, F.: High-pressure mass transport properties measured by dynamic near-field scattering of non-equilibrium fluctuations. *Eur. Phys. J. E* **37**, 107 (2014)

- Høier, L., Whitson, C.H.: Compositional grading-theory and Practice. *SPE Reserv. Eval. Eng.* **4**, 525–532 (2001)
- Kempers, L.J.T.M.: A comprehensive thermodynamic theory of the Soret effect in a multicomponent gas, liquid, or solid. *J. Chem. Phys.* **115**, 6330–6341 (2001)
- Larrañaga, M., Bou-Ali, M., Lizarraga, I., Madariaga, J.A., Santamaría, S.: Soret Coefficients of the Ternary Mixture 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene + Isobutylbenzene + N-Dodecane. *J. Chem. Phys.* **143**, 024202 (2015)
- Leahy-Dios, A., Bou-Ali, M.M., Platten, J.K., Firoozabadi, A.: Measurements of molecular and thermal diffusion coefficients in ternary mixtures. *J. Chem. Phys.* **122**, 234502 (2005)
- Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A., Prausnitz, J.M.: Computation of compositional grading in hydrocarbon reservoirs. Application of continuous thermodynamics. *Fluid Phase Equilib.* **102**, 143–158 (1994)
- Montel, F., Bickert, J., Lagisquet, A., Galliero, G.: Initial state of petroleum reservoirs: a comprehensive approach. *J. Pet. Sci. Eng.* **58**, 391–402 (2007)
- Ortiz de Zárate, J.M., Sengers, J.V.: *Hydrodynamic fluctuations in fluids and fluid mixtures*. Elsevier, Amsterdam (2006)
- Peng, D.Y., Robinson, D.B.: A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15**, 59–64 (1976)
- Srinivasan, S., Saghir, M.Z.: Measurements on thermodiffusion in ternary hydrocarbon mixtures at high pressure. *J. Chem. Phys.* **131**, 124508 (2009)
- Trainoff, S.P., Cannell, D.S.: Physical optics treatment of the shadow-graph. *Phys. Fluids* **14**, 1340–1363 (2002)
- Touzet, M., Galliero, G., Lazzeri, V., Saghir, M.Z., Montel, F., Legros, J.C.: Thermodiffusion: from microgravity experiments to the initial state of petroleum reservoirs. *Comptes Rendus - Mécanique* **339**, 318–323 (2011)
- VanVaerenbergh, S., Srinivasan, S., Saghir, M.Z.: Thermodiffusion in multicomponent hydrocarbon mixtures: Experimental investigations and computational analysis. *J. Chem. Phys.* **131**, 114505 (2009)
- Wu, M., Ahlers, G., Cannell, D.S.: Thermally induced fluctuations below the onset of the Rayleigh-Bénard convection. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 17432–1746 (1995)

# EPJ E

Soft Matter and  
Biological Physics

EPJ.org  
your physics journal

Eur. Phys. J. E (2017) 40: 36

DOI 10.1140/epje/i2017-11520-x

## Soret coefficient of the n-dodecane–n-hexane binary mixture under high pressure

Ion Lizarraga, Fabrizio Croccolo, Henri Bataller and M. Mounir Bou-Ali

edp sciences



 Springer



# Soret coefficient of the *n*-dodecane–*n*-hexane binary mixture under high pressure<sup>\*</sup>

Ion Lizarraga<sup>1</sup>, Fabrizio Croccolo<sup>2,3</sup>, Henri Bataller<sup>2</sup>, and M. Mounir Bou-Ali<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Mechanical and Industrial Manufacturing Department, Loramendi 4, Apartado 23, 20500 Mondragon, Spain

<sup>2</sup> Univ. Pau & Pays Adour, CNRS, TOTAL, LFCR-IPRA, UMR5150, 1 allée du Parc Montaury, 64600 Anglet, France

<sup>3</sup> CNES Centre National d'Études Spatiales, 2 place Maurice Quentin, 75 039 Paris Cedex 01, France

Received 30 September 2016 and Received in final form 4 January 2017

Published online: 31 March 2017 – © EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag 2017

**Abstract.** In the present work, the Soret coefficient has been determined at high pressure for a binary hydrocarbon mixture by combining the thermogravitational column and the dynamic near-field imaging techniques. The analyzed mixture is an iso-massic *n*-dodecane–*n*-hexane mixture at 298.15 K. The molecular diffusion coefficient has been measured up to 20 MPa by means of the dynamic analysis of the light scattered by non-equilibrium concentration fluctuations. With a cylindrical thermogravitational column the thermodiffusion coefficient was determined from 0.1 MPa to 10 MPa. Density, as well as, mass expansion and thermal expansion have been measured with a high pressure densimeter. Dynamic viscosity at up to 20 MPa has been determined with a high pressure viscometer. This work shows the decreasing tendency of both the molecular diffusion and the thermodiffusion coefficient with increasing pressure.

## 1 Introduction

Thermodiffusion, or Soret effect, is a transport phenomenon that couples heat and mass fluxes [1] and can also lead to convective unstable conditions in particular cases [2]. At constant pressure, a temperature gradient in a binary fluid induces thermal diffusion and, thus, a component separation by means of the Soret effect. The segregation induces then Fickian diffusion and the combination of the two phenomena results in a steady concentration gradient, which is convection-free only in microgravity conditions, or in particular cases on ground. Restricting our interest to the binary mixtures, in the framework of (linear) non-equilibrium thermodynamics, one can write the total mass flux of the denser component  $\vec{j}$  as

$$\vec{j} = -\rho[D\nabla c + D_T c_0(1 - c_0)\nabla T], \quad (1)$$

where  $\rho$  is the fluid density,  $D$  the mass diffusion coefficient,  $\nabla c$  the concentration gradient (of the denser component),  $D_T$  the thermodiffusion coefficient,  $c_0$  the mass fraction and  $\nabla T$  the temperature gradient. This expression gives the value and the direction of the relative separation of the molecules along the temperature gradient.

<sup>\*</sup> Contribution to the Topical Issue “Non-isothermal transport in complex fluids”, edited by Rafael Delgado-Buscalioni, Mohamed Khayet, José María Ortiz de Zárate and Fabrizio Croccolo.

<sup>a</sup> e-mail: mbouali@mondragon.edu

At the steady state, the flux vanishes and the resulting ratio of concentration and temperature gradients is often quantified by the so-called Soret coefficient,  $S_T$ , namely

$$\nabla c = -S_T c_0(1 - c_0)\nabla T \quad (2)$$

with

$$S_T = \frac{D_T}{D}. \quad (3)$$

A thermodiffusion experiment on ground is typically performed by applying a stabilizing thermal gradient to a multicomponent mixture. Thermodiffusion coefficients can also be measured in convective thermo-gravitational columns.

Thermodiffusion coefficient is an important transport property that has to be well understood from both experimental and theoretical points of view, in particular its dependence on pressure, where scarce research has been done so far. Moreover, thermodiffusion at high pressure (HP) is of relevance in several practical engineering problems, as for instance to describe the vertical distribution of the species in hydrocarbon reservoirs [2–5]. Indeed, in oil wells temperature and pressure increase considerably with depth. These conditions make the Soret coefficient to have strong impact in the species segregation and distribution [4–6]. HP thermodiffusion at pressures near to or above thermodynamic critical point (or *locus*) is also of great significance for combustion research [7, 8].

However, the contribution of thermodiffusion is difficult to quantify in these problems, mainly due to a lack of experimental HP data. In the last years, only one work describing the thermodiffusion coefficient at high pressure has been published [9], plus two works describing mass diffusion [10, 11] and one describing the Soret coefficient [11]. Those works were developed independently and the mixtures were different. We conclude that, despite the mentioned works, there is a lack of experimental data on transport properties under reservoir [12] or high pressure combustion [7] conditions.

Our purpose here is to contribute to the experimental database of HP diffusion and thermal diffusion coefficients. By using a HP thermogravitational column we have measured the thermodiffusion coefficient  $D_T$  up to 10 MPa. By dynamic near-field imaging in a convection-free HP Soret cell, we have measured the mass diffusion coefficient  $D$  up to 20 MPa. By combining these two coefficients (eq. (3)), we have estimated the value of the Soret coefficient as a function of the pressure  $S_T$ .

The studied system is the binary  $n$ -dodecane ( $nC_{12}$ ) –  $n$ -hexane ( $nC_6$ ) mixture at 50% mass fraction and at 298.15 K mean temperature. The choice of the system was driven by having this alkane mixture already well characterized at atmospheric pressure [13], at which it has a strong Soret effect. In addition, we recently presented an investigation similar to the current one for the isomassic  $n$ -decane– $n$ -pentane system [9], and we find convenient to investigate a series of alkane mixtures keeping constant the ratio between the numbers of carbons of the two components, while increasing the molecular mass of the individual species.

There have been many attempts in the literature at theoretically modeling diffusion and thermodiffusion coefficients of hydrocarbon mixtures and their temperature and pressure dependence, a review can be found in the paper by Shukla and Firoozabadi [14] and also in ref. [7], where it is discussed how accurate property information is critical to successful computational fluid dynamics studies. Despite the clear importance of theoretical modeling, the purpose of this paper is just to present the experimental methods and results, we shall not compare with diffusion or thermal diffusion models and we left this issue for future investigations. In addition, the validation of models by experiments requires the use of thermophysical property data that not always is available.

The remainder of this paper is organized as follows: in sect. 2 the thermogravitational and near-field-scattering techniques are briefly described, in sect. 3 the experimental results and discussion are shown, finally conclusions are provided in sect. 4.

## 2 Experimental techniques

### 2.1 Thermogravitational column

Thermogravitational column (TGC) was first used by Clusius and Dickel in 1938 to study thermodiffusion in gas

mixtures [15]. This first column was made of two concentric vertical cylinders whose gap was filled with the gas mixture to study while the inner cylinder was heated. In this configuration, the horizontal temperature gradient induced convection and due to the Soret effect, separation of the fluid components. A theory called Furry-Jones-Onsager [16] was developed for isotope separation in a TGC which is nowadays used as a basic equation for thermogravitational measurements of transport properties in multicomponent fluids [17].

The thermogravitational column used in this work has cylindrical configuration and stainless steel concentric tubes compose it. The width of the gap is  $1.000 \pm 0.005$  mm. For the design of the column it is important to consider the validity limits of Furry, Jones and Onsager (FJO) theory [18, 19]. The column is able to work in a range of 0.1–50 MPa and it allows all type of fluids in different phases: liquid and liquefied gases. In this work, we have limited the thermogravitational column to liquid mixtures up to 10 MPa.

The liquid mixture inside the high pressure column is introduced from the bottom part. The insertion of the fluid from the bottom reduces the presence of bubbles in the gap. To introduce the mixture inside the column in ambient conditions, it is required compressed air. The air is free from humidity and any impurity dust in order not to contaminate the fluid. Therefore the air is filtered and dried. The compressed air is the responsible to pushes up the mixture that is inside a beaker in constant velocity. A pressure generator system makes the pressurization of the mixture inside the column. It generates pressure up to 50 MPa. This installation is composed by a pressure intensifier of  $120 \text{ cm}^3$  fluid storage capacity. The pressurization is given through a hydraulic system with proportional valves that make possible to control the pressure inside the column.

The theory of thermogravitational columns establishes a relation between the steady state of the mixture inside the system and the thermogravitational coefficient [20]:

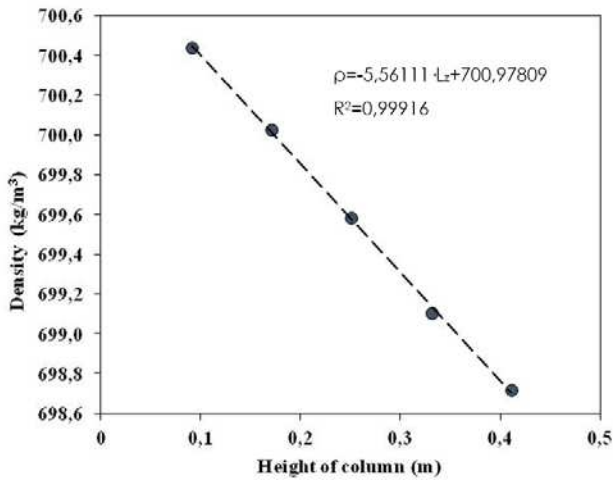
$$D_T = \frac{g \cdot L_x^4}{504} \frac{\alpha}{c_0(1-c_0)\beta \cdot \mu} \frac{\partial \rho}{\partial z}, \quad (4)$$

where  $L_x$  is the dimension of the gap,  $g$  the gravitational acceleration,  $\alpha$  the thermal expansion coefficient,  $\beta$  mass expansion coefficient,  $c_0$  the mass fraction of the reference component in the initial homogeneous mixture,  $\mu$  the dynamic viscosity and  $\partial \rho / \partial z$  the variation of the density along the height of the column in stationary state.

The time necessary to reach to the stationary state in a thermogravitational column is five times the relaxation time  $t_r$  given by the following expression [18]:

$$t_r = \frac{9!(L_z v)^2 D}{(g \pi \alpha \Delta T L_x^3)^2}, \quad (5)$$

where  $L_z$  is the vertical size of the column,  $v$  is the kinematic viscosity ( $v = \mu / \rho$ ),  $D$  the molecular diffusion coefficient and  $\Delta T$  the applied temperature difference. The applied temperature difference in this work is 10 K. However, at the stationary state the separation is independent



**Fig. 1.** Density ( $\rho$ ) variation through the height of the column ( $L_z$ ) for  $nC_{12}$ - $nC_6$  50 at 298.15 K and 5 MPa at steady state.

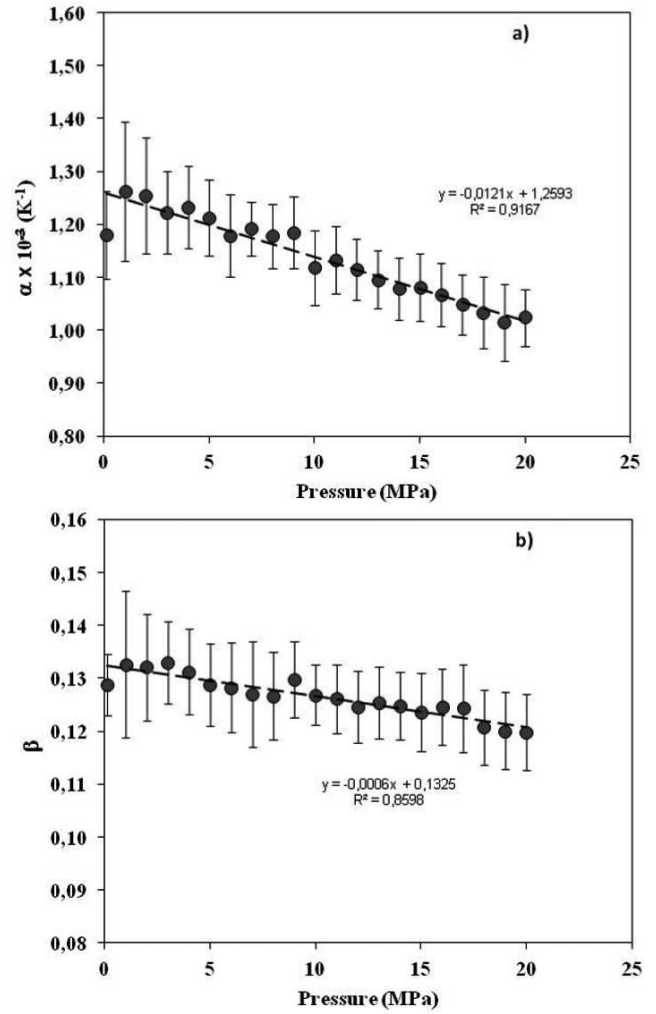
of the applied temperature difference. When the relaxation time is over, in the steady state of the mixture, five samples are extracted through the holes that are distributed all of them equidistantly along the height of the column. Measuring each sample in the densimeter, we determine the variation of the density along the height of the column ( $\partial\rho/\partial z$ ) (fig. 1). To make sure that the results are satisfactory, each test is repeated three times. The same procedure is repeated at different pressure conditions: from 0.1 MPa to 10 MPa.

The density, as well as the mass and thermal expansion properties of the mixture are determined by a high pressure (HP) densimeter (Anton Paar, DMA 512P). The system measures up to 70 MPa with a resolution of  $10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup> and a repeatability of  $10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>.

The temperature is set by means of an external thermal bath (Lauda, RC6) and monitored by means of a K-type thermocouple with a resolution of 0.1 K. The total internal volume of the HP densimeter is 50 ml of liquid mixture. The HP densimeter functionality is based on the relation between the harmonic vibration period and the mass of the system. The instrument provides a vibration period  $\tau$ . By the following equation, the density of the fluid at a specific pressure and temperature is determined:

$$\rho(P_i, T_i) = \rho_{ref1}(P_i, T_i) + \frac{\rho_{ref1}(P_i, T_i) - \rho_{ref2}(P_i, T_i)}{\tau_{ref1}^2(P_i, T_i) - \tau_{ref2}^2(P_i, T_i)} \times [\tau^2(P_i, T_i) - \tau_{ref1}^2(P_i, T_i)], \quad (6)$$

where  $\rho(P_i, T_i)$  is the density and  $\tau(P_i, T_i)$  the vibration period of the analysed mixture at a given pressure and temperature. The precision of the densimeter depends on the reference fluid taken for the calibration. Each mixture under study requires a previous calibration. Depending on the mixture, the reference fluids taken to the calibration changes. The calibration depends on the density range of the study fluid as well as on the study conditions (temperature and pressure) of the mixture. Therefore, as eq. (6) demonstrates, each reference fluid requires previous den-



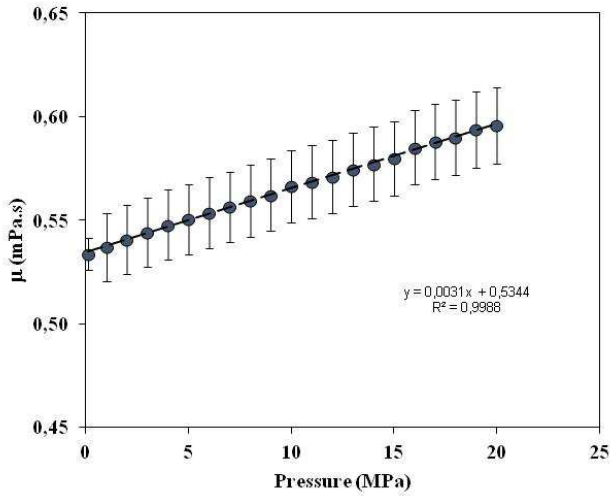
**Fig. 2.** Mass expansion coefficient (a) thermal expansion coefficient (b) as a function of the pressure for the iso-massic  $nC_{12}$ - $nC_6$  binary mixture at 298.15 K.

sity and vibration period values. The density value of the reference fluid at a given pressure and temperature condition are taken from NIST Standard Reference Database 23 (Version 8.0).

The mass fraction of the mixture is always close to the initial mass fraction ( $c_0 \pm 0.002$ ). A linear relationship between the density and the mass fraction is observed in all cases. From the obtained calibration line, we can get the mass expansion coefficient  $\beta = (1/\rho)(\partial\rho/\partial c)$ . Repeating the density measurements at different temperatures (296.15, 297.15, 298.15, 299.15 and 300.15 K), we determined the thermal expansion coefficient  $\alpha = -(1/\rho)(\partial\rho/\partial T)$ . Similarly, we calculate  $\alpha$  from the calibration relation.

In fig. 2, mass expansion and thermal expansion coefficients are plotted as a function of pressure. Both figures show a linear decreasing tendency of  $\alpha$  and  $\beta$  as a function of the pressure.

Dynamic viscosity ( $\mu$ ) has been determined by a commercial HP viscometer (VISCOlab PVT). The device is



**Fig. 3.** Dynamic viscosity behaviour as a function of the pressure for the iso-massic  $nC_{12}$ - $nC_6$  binary mixture at 298.15 K.

based on Stokes' law, in which a piston goes up and down due to magnetic forces induced by two magnetized coils inside a stainless steel body. At the same time, the device takes the timing of each stroke determining  $\mu$ . The viscosity varies considerably with the temperature; hence the temperature needs to be precisely controlled. Therefore, each experimental test is repeated five times for each mixture and the experimental data is stored and processed by VISCOLab PVT Software.

In HP densimeter and viscometer devices, the temperature is controlled by external baths. Thus, the room temperature alters the system temperature resulting in measurement errors larger than those for the corresponding atmospheric devices, which regulate the temperature by Peltier elements. As a further check, we therefore first analyze the mixture at atmospheric pressure in order to compare the obtained value with literature data and eventually perform HP measurements on the same samples.

In fig. 3 we plot the dynamic viscosity as a function of the pressure. It demonstrates that this property increases linearly with the pressure.

## 2.2 Dynamic near-field imaging

Whenever a temperature gradient is applied to a fluid mixture thermal and concentration non-equilibrium (NE) fluctuations appear. Theory and experiments have shown that NE fluctuations are long-ranged or non-local. These fluctuations are visible at first sight [21]. Moreover, even if their intensity scales as a power-law recently it has been shown that the fronts of diffusion are not fractal [22]. NE fluctuations are strictly related to the transport properties of the fluid. For this reason NE fluctuations analysis can allow determining transport coefficients like viscosity, thermal diffusivity and mass diffusion as well as thermodiffusion coefficients [10, 11, 23, 24]. Ortiz de Zárate and

Sengers book [21] describes elegantly NE fluctuations theory. Temperature and concentration fluctuations result in refractive index fluctuations in the fluid, which are responsible for the light scattered by the sample [25]. Near-field imaging is a family of optical techniques [26–31] in which the light scattered by an illuminated sample is collected by a pixilated detector together with the (much more intense) transmitted beam in the near field, *i.e.* sufficiently close to the sample to overlap on the detector providing interference. In this way, the refractive index fluctuations that are not visible at the sample plane, are transformed into detectable intensity fluctuations and can be recorded in the form of series of images. The main difference of Near-Field Scattering [26, 27], Shadowgraph [32, 33] and Schlieren [33, 34] techniques is the  $\vec{q}$  wave vector range. In our experimental procedure, a series of such image maps are statistically analyzed by Fourier transform. As stated, spatial and temporal fluctuations of the refractive index inside the sample are related to its temperature and concentration fluctuations. Here we apply the Differential Dynamic Algorithm [10, 11, 23, 24, 30, 35–40], in order to extract the temporal correlation function of NE fluctuations.

Details of the quantitative dynamic analysis can be found elsewhere [28, 35, 36, 41, 42]. We simply recall that the result of the image analysis is the experimental structure function obtained by averaging over all available times contained in each image dataset and over all the wave vectors with equal modulus. In fig. 4, a sample image, an image difference and a 2D-spatial Fourier transform of the difference image are shown.

The obtained experimental structure function is theoretically related to the temporal correlation function of NE fluctuations, also called intermediate scattering function (*ISF*), by

$$C_m(q, t) = 2 \{S(q)T(q)[1 - ISF(q, \Delta t)] + B(q)\} \quad (7)$$

with  $ISF(q, 0) = 1$ .  $S(q)$  is the static power spectrum of the sample,  $T(q)$  the optical transfer function and  $B(q)$  the background noise of the measurement. In eq. (7) the linear response of the CCD detector and any other electronic or electromagnetic proportionality parameters are implicitly included into  $T(q)$  and/or  $B(q)$ .

In a binary mixture, the temporal correlation function of NE concentration fluctuations induced by the Soret effect is expected to be a single exponential decay for all wave vectors, with time constants  $\tau_S(q)$  varying as a function of the wave vector  $q$ . For wave vectors much larger than a characteristic value  $q_s^*$ , the decay time is the solutal diffusive one:

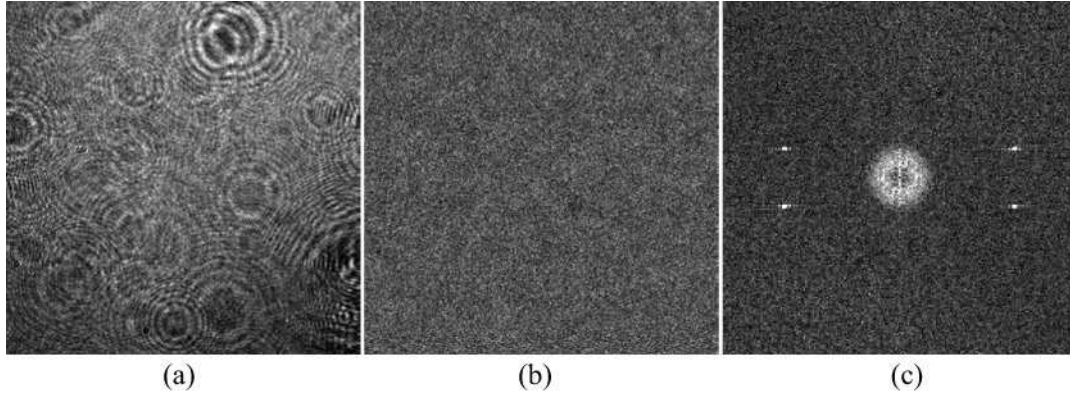
$$\tau_S(q) = 1/(Dq^2) \quad (8)$$

NE thermal fluctuations are faster and overlap to the solutal ones. For wave vectors larger than a thermal characteristic wave vector  $q_T^*$ , the decay time is the thermal diffusive one:

$$\tau_T(q) = 1/(\kappa q^2), \quad (9)$$

where  $\kappa$  is the thermal diffusivity coefficient.

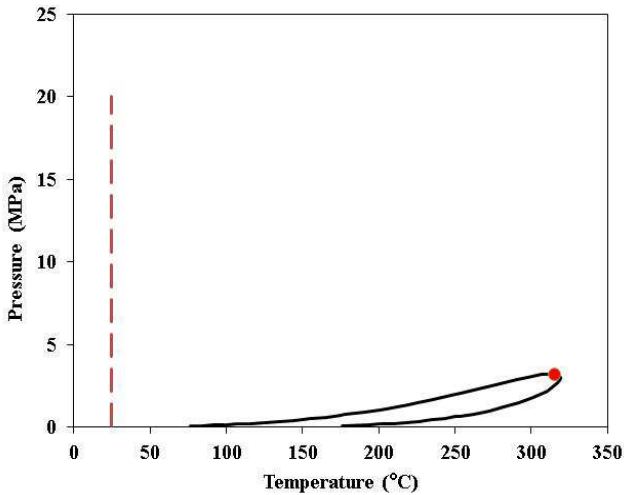




**Fig. 4.** Results of a near-field scattering experiment (shadowgraph layout) on the iso-massic binary *n*-dodecane–*n*-hexane mixture stressed by a thermal gradient ( $T_{\text{mean}} = 323.15$  K,  $P = 20$  MPa,  $\Delta T = 30$  K): (a)  $768 \times 768$  pixel near-field image of the sample,  $I(\vec{x}, t)$ ; (b) image difference,  $\Delta I(\vec{x}, \Delta t) = I(\vec{x}, t + \Delta t) - I(\vec{x}, t)$ , having a correlation time of  $\Delta t = 0.35$  s and; (c) 2D Fast Fourier Transform squared  $\Delta I(\vec{x}, \Delta T) = I(\vec{x}, t + \Delta T) - I(\vec{x}, t)$  of (b).

**Table 1.** Density  $\rho$ , thermal  $\alpha$  and mass  $\beta$  expansion coefficients, dynamic viscosity  $\mu$  and density vertical gradient values in the thermogravitational column for *n*C<sub>12</sub>–*n*C<sub>6</sub> 50 wt.% at 298.15 K as a function of the pressure.

Pressure (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\alpha \times 10^{-3}$ (K <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\mu$ (mPa s)	$\delta\rho/\delta z$ (kg/m <sup>4</sup> )
0.1	699.037	$1.180 \pm 0.083$	$0.129 \pm 0.006$	$0.534 \pm 0.008$	$5.973 \pm 0.131$
2	700.959	$1.25 \pm 0.078$	$0.132 \pm 0.008$	$0.540 \pm 0.017$	$5.689 \pm 0.058$
4	702.737	$1.213 \pm 0.072$	$0.131 \pm 0.008$	$0.547 \pm 0.017$	$5.549 \pm 0.053$
6	704.562	$1.179 \pm 0.069$	$0.128 \pm 0.009$	$0.553 \pm 0.017$	$5.416 \pm 0.069$
8	706.198	$1.178 \pm 0.051$	$0.126 \pm 0.010$	$0.559 \pm 0.017$	$5.219 \pm 0.081$
10	707.908	$1.118 \pm 0.070$	$0.127 \pm 0.006$	$0.566 \pm 0.017$	$5.117 \pm 0.068$



**Fig. 5.** Phase diagram of the isomassic *n*C<sub>12</sub>–*n*C<sub>6</sub> binary mixture. The 298.15 K mean temperature and the pressure range used in the experiments is indicated.

### 3 Experimental results and discussion

The overall objective of this study is to determine the transport properties of the iso-massic *n*C<sub>12</sub>–*n*C<sub>6</sub> binary mixture at high pressure and 298.15 K by combining the

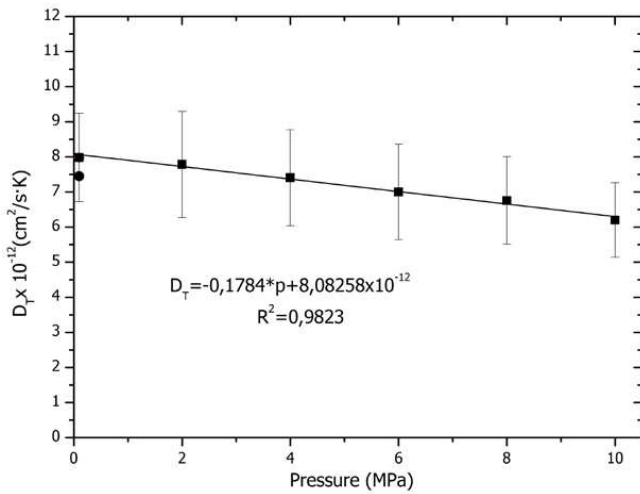
thermogravitational column and the dynamic near-field imaging techniques.

#### 3.1 Thermodynamic conditions

By means of TOTAL S.A. company BEST software, we have determined the thermodynamic conditions for the investigated mixture in order to ensure that we are working in a monophasic area (fig. 5). The phase diagram for hydrocarbon mixtures is based on the modified Peng-Robinson equation of state (EoS) PPR78 [42,43]. This EoS is widely used in the field of petroleum engineering to predict fluid in equilibrium properties [44]. In fig. 5 we can appreciate monophasic and biphasic ranges. The X-axis represents the temperature and the Y-axis represents the pressure. The vertical line represents the conditions of our experiments. In all the investigation conditions (temperature of 298.15 K and pressures from atmospheric up to 20 MPa) the mixture is in the liquid state.

#### 3.2 Thermodiffusion coefficient

For the determination of the thermodiffusion coefficient, according to eq. (4), it is necessary to know the required thermophysical properties at the desired temperature and pressure conditions. Table 1 shows data for density, thermal and mass expansion coefficients and dynamic viscosity at different pressure conditions. Values of the variation



**Fig. 6.** Thermodiffusion coefficient *versus* pressure for  $nC_{12}$ - $nC_6$  50 wt.% at 298.15 K. ■: high pressure measurements; ●: reference value from Alonso de Mezquía *et al.* [13].

of the density along the height of the column ( $\partial\rho/\partial z$ ) in steady state are also presented up to 10 MPa.

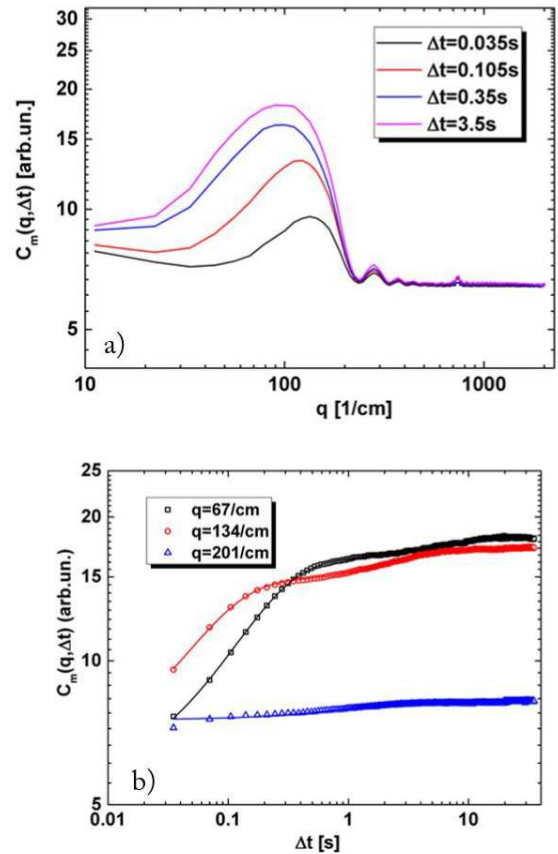
In fig. 6 we report the values of the thermodiffusion coefficient  $D_T$  as a function of the pressure. We can notice a slight linear decrease with pressure, similar to the behavior obtained for the binary mixtures of  $n$ -dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4 tetrahydronaphthalene by Urteaga *et al.* [9]. In comparison with the mentioned work, we can note that the pressure effect is larger for mixtures of alkanes.

The black spot at 0.1 MPa represents the atmospheric value from Alonso de Mezquía *et al.* [13]. This variance between both values is due to the fact that in the HP densimeter and HP viscometer, the temperature control is not totally steady. The inaccuracy of the temperature comes from the tempering of the external thermostatic bath as well as from the variation of the temperature of the room. The density value from the reference pure fluids required for the calibration of the HP densimeter is another factor that alters the value of  $D_T$ .

### 3.3 Mass diffusion coefficient and thermal diffusivity

For the measurement of the mass diffusion coefficient we made use of the same HP thermodiffusion cell with a shadowgraph setup as in previous experiments [10,11]. Experiments have been performed with the iso-massic binary mixture of  $n$ -dodecane and  $n$ -hexane. The average temperature of the sample is set to 298.15 K, so that the system is liquid at any pressure utilized in the present study, from atmospheric to HP.

We perform a series of shadowgraph experiments, by imposing a vertical temperature difference  $\Delta T = 20$  K to the horizontal fluid layer with a RMS stability of about 1 mK over 24 h. The thickness of the fluid inside the cell is  $L = 5$  mm. The vertical temperature gradient is applied via two distinct controllers, so that a linear temperature

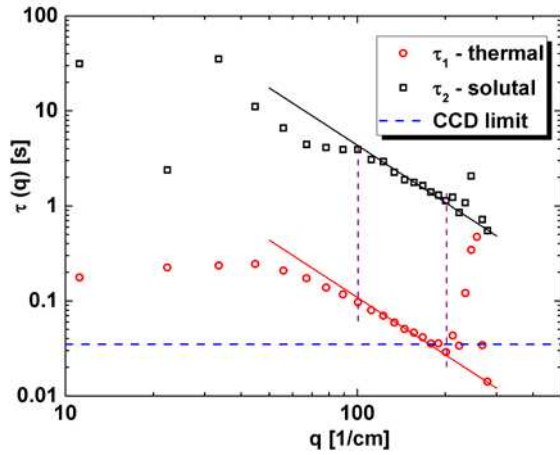


**Fig. 7.** Experimental structure function  $C_m(q, \Delta t)$  (a) as a function of wave vector ( $q$ ) for different correlation times ( $\Delta t$ ); and (b) as a function of the correlation time ( $\Delta t$ ) for different wave vectors ( $q$ ) ( $T_{\text{mean}} = 298.15$  K,  $P = 10$  MPa,  $\Delta T = 20$  K).

gradient sets up in some tens of seconds. The image acquisition starts about five hours later, to ensure that the concentration gradient generated by the Soret effect is fully developed in the cell, a sufficiently large time compared to a vertical diffusion time across the layer thickness  $L$  of  $\tau_d = L^2/\pi^2 D \approx 1200$  s, is calculated with the reference value of the diffusion coefficient at atmospheric pressure [42]. The pressure is changed from the atmospheric up to 20 MPa.

The detection plane is located at about  $z = 95$  mm from the sample plane. As a sensor, we use a charge coupled device (AVT, PIKE-F421B) with  $2048 \times 2048$  square pixels each of size  $7.4 \times 7.4 \mu\text{m}^2$  and a dynamic range of 14-bit. Images were cropped within a  $768 \times 768$  pix<sup>2</sup> area in order to reach the maximum acquisition frame rate of the camera of about 30 Hz.

At each investigated pressure  $P$ , 10 different image acquisition runs have been performed with a delay time  $dt_{\text{min}} = 35$  ms between two consecutive images. Each set, containing 2000 images, has then been processed on a dedicated PC by means of a custom-made CUDA/C++ software [41], in order to perform a fast parallel processing of the images to obtain the structure functions  $C_m(q, \Delta t)$ , for all the wave numbers and for all the correlation times accessible within the image datasets.



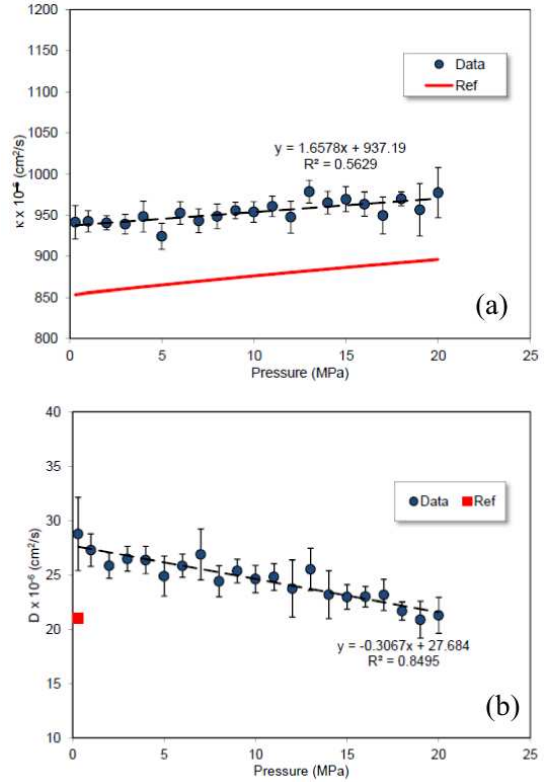
**Fig. 8.** Experimental decay times of NE fluctuations as obtained by fitting the structure function through eqs. (7) and (10), as a function of the wave number  $q$ .  $\circ$ : fast mode,  $\square$ : slow mode ( $T_{\text{mean}} = 298.15$  K,  $P = 10$  MPa,  $\Delta T = 20$  K). The black solid line represents the theoretical relaxation times  $1/Dq^2$  of eq. (8) and the red solid line represents the theoretical relaxation times  $1/\kappa q^2$  of eq. (9).

Experimental structure functions are shown in fig. 7, both as a function of the wave number ( $q$ ) and the correlation time ( $\Delta t$ ). They are further analyzed by fitting for each  $q$  as a function of the  $\Delta t$  by means of eq. (7) with an *ISF* including the two exponentials described by eqs. (8), (9). The *ISF* thus can be described as

$$ISF(q, \Delta t) = a \cdot e^{-\frac{\Delta t}{\tau_1(q)}} + (1 - a)e^{-\frac{\Delta t}{\tau_2(q)}}. \quad (10)$$

From this procedure, two decay times can be extracted for all the wave numbers. It is clearly visible from fig. 8 that the two decay times are well separated by a factor of about ten over the wave number range. The fastest mode is then attributed to the temperature fluctuations, while the slowest one to concentration fluctuations. For wave numbers larger than a given value (different for thermal and solutal modes), the time decay displays a power-law behavior compatible with eqs. (8), (9), *i.e.* they show diffusive behavior. Further fitting time decay data with eqs. (8), (9) thus provides the values of the thermal diffusivity and of mass diffusion coefficient for the temperature and concentration fluctuations, respectively. The fitting lines obtained at  $P = 10$  MPa are shown in fig. 8, too.

Measured values of thermal diffusivity and mass diffusion coefficient are reported in fig. 9 as a function of the pressure. Uncertainties are the average of the deviation with respect to the mean value of the 10 measurements. Thermal diffusivity displays a slight increase as a function of the pressure. Data points are somewhat scattered and a discrepancy of 10% is visible from the reference NIST data within the entire pressure range. Conversely, the mass diffusion coefficient shows a slight linear decrease as a function of the pressure. Data points are less scattered due to the fact that the concentration time decays are larger and thus more reliably captured by the optical setup. We



**Fig. 9.** Values of the (a) thermal diffusivity and (b) mass diffusion coefficient as a function of the pressure. Reference values are reported as (a) red line from NIST database and (b) red point from ref. [13].

remind here that one of the limits of our technique is the frame rate of the CCD camera (here about 30 Hz) that sets the minimum time decay that can be extracted. Data in fig. 9(b) are complemented with a reference value obtained at atmospheric pressure by Alonso de Mezquía *et al.* [13]. We note a discrepancy of about 20%, between our measurement and the reference point, as already observed in a previous study [10]. Given the small amplitude of the structure function for the *n*-dodecane/*n*-hexane mixture (appreciable at low and intermediate wave vectors in fig. 7(a), where the maximum *S/N* ratio is about 5). The poor signal is mainly due to a small value of the optical contrast factor of the mixture combined with a small Soret coefficient [26–30].

### 3.4 Soret coefficient

As a last point, we have determined the Soret coefficient by using eq. (3) as presented in the first section. In table 2, we report experimental  $S_T$  results at different pressures. The calculated values of  $S_T$  are determined using the values of  $D_T$  and  $D$  included in the table at each pressure condition.

The calculated values of the Soret coefficient show a relative error larger than 50%. Given the large uncertainty it is not possible to evidence any pressure effect on the Soret coefficient. However, this is not unexpected since

**Table 2.** Thermodiffusion, molecular diffusion, thermal diffusivity and Soret coefficients values for the binary mixture formed by  $nC_{12}$ - $nC_6$  50 wt.% at 298.15 K up to 10 MPa.

Pressure (MPa)	$D_T \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /sK)	$D \times 10^{-9}$ (m <sup>2</sup> /s)	$\kappa \times 10^{-8}$ (m <sup>2</sup> /s)	$S_T \times 10^{-3}$ (K <sup>-1</sup> )
0.1	7.98 ± 1.26	2.90 ± 0.30	–	2.78 ± 0.53
1	–	2.72 ± 0.15	9.43 ± 0.91	–
2	7.78 ± 1.51	2.59 ± 0.12	9.41 ± 0.86	3.01 ± 0.62
3	–	2.64 ± 0.12	9.39 ± 0.94	–
4	7.41 ± 1.37	2.63 ± 0.13	9.48 ± 0.63	2.81 ± 0.55
5	–	2.50 ± 0.20	9.24 ± 0.94	–
6	7.00 ± 1.36	2.58 ± 0.10	9.52 ± 0.80	2.71 ± 0.56
7	–	2.60 ± 0.20	9.43 ± 0.84	–
8	6.76 ± 1.25	2.44 ± 0.14	9.48 ± 0.89	2.77 ± 0.56
9	–	2.53 ± 0.11	9.56 ± 0.85	–
10	6.20 ± 1.06	2.46 ± 0.13	9.54 ± 0.90	2.52 ± 0.46

the thermodynamic conditions investigated in this paper are far from critical conditions as can be seen in fig. 5.

## 4 Conclusion

In this work, we have experimentally determined the transport properties of a binary alkane mixture at high pressure through a combination between near-field imaging and thermogravitational column. The analysed mixture is  $n$ -dodecane ( $nC_{12}$ )– $n$ -hexane ( $nC_6$ ) at 50% mass fraction and 298.15 K mean temperature. We have determined thermophysical properties such as density, mass expansion, thermal expansion and dynamic viscosity. At the same time, the cylindrical configuration column establishes the thermodiffusion coefficient at high pressure: from 0.1 MPa to 10 MPa. In turn, the thermal diffusivity and the molecular diffusion coefficient up to 20 MPa have been determined by the dynamic analysis of the light scattered by concentration and temperature non-equilibrium fluctuations. Both  $D$  and  $D_T$  decrease linearly with the increment of the pressure. As a result, the Soret coefficient ( $S_T$ ) is determined at high pressure combining the thermogravitational column and the dynamic near-field imaging.

This work is supported by the Research Groups (IT1009-16) and MICRO4FAB from the Basque government, TERDISOMEZ (FIS2014-58950-C2-1-P) of the MINECO, DCMIX (AO-2009-0858/1056) and SCCO from the European Space Agency. FC acknowledges support from the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES).

## Author contribution statement

Ion Lizarraga (PhD Student), Fabrizio Croccolo (Doctor), Henri Bataller (Doctor) and M. Mounir Bou-Ali (Professor) authors have equally participated to the redaction of the manuscript.

## References

1. D. de Groot, P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (Dover Publications, 1984).
2. G. Galliero, F. Montel, *Understanding compositional grading in petroleum reservoirs thanks to molecular simulations*, in *2009 SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition, Amsterdam, 2009*, SPE 121902 paper (Society of Petroleum Engineers, 2009) DOI: 10.2118/121902-MS.
3. C. Lira-Galeana, A. Firoozabadi, J.M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilib.* **102**, 143 (1994).
4. L. Høier, C.H. Whitson, *SPE Reserv. Eval. Eng.* **4**, 36 (2001).
5. F. Montel, J. Bickert, A. Lagisquet, G. Galliero, *J. Pet. Sci. Eng.* **58**, 391 (2007).
6. Y. Yusako, I. Tsuneeo, *Numerical investigation of pressure transient responses of a well penetrating a deep geothermal reservoir at super-critical conditions*, in *Twenty-Firts Whorshop on Geothermal Reservoir Engineering* (Stanford University, 1996) pp. 107–112.
7. S. Palle, R.S. Miller, *Combust. Flame* **151**, 581 (2007).
8. K.G. Harstad, J. Bellan, *J. Chem. Phys.* **120**, 5664 (2004).
9. P. Urteaga, M.M. Bou-Ali, D. Alonso De Mezquia, J. Santamaría, C. Santamaría, J.A. Madariaga, H. Bataller, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 074903 (2012).
10. I. Lizarraga, C. Giraudet, F. Croccolo, M.M. Bou-Ali, H. Bataller, *Micrograv. Sci. Technol.* **28**, 545 (2016).
11. C. Giraudet, H. Bataller, F. Croccolo, *Eur. Phys. J. E* **37**, 107 (2014).
12. W.M. Rutherford, J.G. Roof, *J. Phys. Chem.* **53**, 12506 (1959).
13. D. Alonso de Mezquia, Z. Wang, E. Lapeira, M. Klein, S. Wiegand, M.M. Bou-Ali, *Eur. Phys. J. E* **37**, 106 (2014).
14. K. Shukla, A. Firoozabadi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 3331 (1998).
15. K. Clusius, G. Dickel, *Naturwissenschaften* **26**, 546 (1938).
16. W.H. Furry, R.C. Jones, L. Onsager, *Phys. Rev.* **55**, 1083 (1939).
17. J. Valencia, M.M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J.A. Madariaga, C.M. Santamaría, *Therm. Nonequilib. Phenom. Fluid Mix.* **584**, 233 (2002).
18. J.J. Valencia, M.M. Bou-Ali, J.K. Platten, O. Ecenarro, J.M. Madariaga, C.M. Santamaría, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **32**, 299 (2007).
19. J.A. Madariaga, C. Santamaría, H. Barrutia, M.M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J.J. Valencia, *C.R. Mec.* **339**, 292 (2011).
20. M.M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J.A. Madariaga, C.M. Santamaría, J.J. Valencia, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 3321 (1999).
21. J.M. Ortiz de Zárate, J.V. Sengers, *Hydrodynamic Fluctuations in Fluids and Fluid Mixtures* (Elsevier, Amsterdam, 2006).
22. D. Brogioli, F. Croccolo, A. Vailati, *Phys. Rev. E* **94**, 022142 (2016).
23. F. Croccolo, H. Bataller, F. Scheffold, *J. Chem. Phys.* **137**, 234202 (2012).
24. F. Croccolo, F. Scheffold, H. Bataller, *C.R. Mec.* **341**, 378 (2013).
25. B.J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics* (Dover Publications, 2000).



26. M. Giglio, M. Carpineti, A. Vailati, Phys. Rev. **85**, 1416 (2000).
27. F. Ferri, D. Magatti, D. Pescini, M.A. Potenza, M. Giglio, Phys. Rev. E **70**, 41405 (2004).
28. F. Croccolo, D. Brogioli, A. Vailati, M. Giglio, D.S. Cannell, Appl. Opt. **45**, 2166 (2006).
29. F. Scheffold, R. Cerbino, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. **12**, 50 (2007).
30. A. Cerbino, R. Vailati, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. **14**, 416 (2009).
31. F. Giavazzi, R. Cerbino, J. Opt. **16**, 83001 (2014).
32. S.P. Trainoff, D.S. Cannell, Phys. Fluids **14**, 1340 (2002).
33. D. Croccolo, F. Brogioli, Appl. Opt. **50**, 3419 (2011).
34. D. Brogioli, A. Vailati, M. Giglio, Europhys. Lett. **63**, 220 (2003).
35. F. Croccolo, D. Brogioli, A. Vailati, M. Giglio, D.S. Cannell, Phys. Rev. E **76**, 41112 (2007).
36. F. Croccolo, D. Brogioli, A. Vailati, M. Giglio, D.S. Cannell, Ann. N.Y. Acad. Sci. **1077**, 365 (2006).
37. R. Cerbino, V. Trappe, Phys. Rev. Lett. **100**, 188102 (2008).
38. F. Giavazzi, D. Brogioli, V. Trappe, T. Bellini, R. Cerbino, Phys. Rev. E **80**, 031403 (2009).
39. A. Oprisan, A.L. Payne, Opt. Commun. **290**, 100 (2013).
40. A. Oprisan, S. Oprisan, A. Teklu, Appl. Opt. **49**, 86 (2010).
41. G. Cerchiari, F. Croccolo, F. Cardinaux, F. Scheffold, Rev. Sci. Instrum. **83**, 106101 (2012).
42. F. Croccolo, C. Giraudet, H. Bataller, R. Cerbino, A. Vailati, Micrograv. Sci. Technol. **28**, 467 (2016).
43. D.-Y. Peng, D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam. **15**, 59 (1976).
44. J.-N. Jaubert, R. Privat, F. Mutelet, AIChE J. **56**, 3225 (2010).



# Thermodiffusion Coefficient Analysis of *n*-Dodecane /*n*-Hexane Mixture at Different Mass Fractions and Pressure Conditions

Ion Lizarraga<sup>1</sup> · M. Mounir Bou-Ali<sup>1</sup> · C. Santamaría<sup>2</sup>

Received: 14 November 2017 / Accepted: 28 February 2018  
© Springer Science+Business Media B.V., part of Springer Nature 2018

## Abstract

In this study, the thermodiffusion coefficient of *n*-dodecane/*n*-hexane binary mixture at 25 °C mean temperature was determined for several pressure conditions and mass fractions. The experimental technique used to determine the thermodiffusion coefficient was the thermogravimetric column of cylindrical configuration. In turn, thermophysical properties, such as density, thermal expansion, mass expansion and dynamic viscosity up to 10 MPa were also determined. The results obtained in this work showed a linear relation between the thermophysical properties and the pressure. Thermodiffusion coefficient values confirm a linear effect when the pressure increases. Additionally, a new correlation based on the thermodiffusion coefficient for *n*C<sub>12</sub>/*n*C<sub>6</sub> binary mixture at 25 °C temperature for any mass fraction and pressures, which reproduces the data within the experimental error, was proposed.

**Keywords** High pressure · Thermophysical properties · Thermodiffusion coefficient · Binary mixtures

## Introduction

In a liquid mixture, a temperature gradient causes the separation of the components, known as thermodiffusion or Soret effect. In turn, the separation brings about a concentration gradient that generates an opposite flux due to the molecular diffusion. These phenomena have influence on different fields such as renewable energy generations (Moortgat et al. 2011), climate change (Grachev and Severinghaus 2003), new technologies (Jamialahmadi et al. 2008) and oil industry (Nasrabadi et al. 2012). Actually, there is a growing interest in both, experimental and numerical analysis (Saghir and Eslamian 2009; Srinivasan and Saghir 2011) of oilfield.

Petroleum reservoirs are complex multicomponent systems. Beside gravity and diffusion effects, temperature gradients together with Soret effect play a decisive role in understanding the distribution of the crude oil components (Montel et al. 2007). The thermodiffusion effect causes unstable situations from the convective point of view (Galliero and Montel 2009). Nonetheless, the main difficulties in knowing such influences are the nonexistent experimental data on thermodiffusion of multicomponent mixtures in petroleum reservoir conditions.

The interest of oil industry in knowing transport properties comes from the need to optimize the process of the oil well exploitation. Owing to the large number of components that are in oil well, to acquire knowledge about Soret effect is a laborious work. Nevertheless, some attempts were undertaken to model transport properties species and surface distribution using both, macroscopic models (Wilbois et al. 2003) and molecular dynamic simulations (Galliero et al. 2003). In turn, experimental studies were also fulfilled to understand the contribution of the Soret effect in multicomponent mixtures (Blanco et al. 2010; Bou-Ali et al. 2015).

Newly, an ambitious international project called SCCO SJ10 was developed with the main objective of determining transport properties at ground conditions (Galliero et al. 2016). SCCO SJ10 project was born few years ago from a partnership between the European Space Agency and

---

This article belongs to the Topical Collection: Interdisciplinary Science Challenges for Gravity Dependent Phenomena in Physical and Biological Systems  
Guest Editors: Jens Hauslage, Ruth Hemmersbach, Valentina Shevtsova

✉ M. Mounir Bou-Ali  
mbouali@mondragon.edu

<sup>1</sup> MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Mechanical and Industrial Manufacturing Department, Loramendi 4, Apartado 23, 20500 Mondragon, Spain

<sup>2</sup> Department of Applied Physics II, UPV Universidad del País Vasco, Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain

China's National Space Science. This project involves different academic institutions (Chinese Academy of Sciences –China-, Imperial College London –United Kingdom-, Mondragon Goi Eskola Politeknikoa –Spain-, Complutense Univ. –Spain-, Univ. of Pau –France- and Univ. of Paris-Sud –France-) and industrial companies like Riped and Total.

This project aimed at investigating Soret effect for six different multicomponent mixtures of petroleum interest under reservoir conditions. On April 2016, mixtures were placed on China's SJ10 Shi Jian spacecraft and they were analyzed free of convection effect, while simultaneously were also studied on earth. In order to mimic oil-well environment, mixtures were at high pressure (30–40 MPa) and high temperature (50 °C) conditions. Numerical and experimental results obtained were compared, to afterwards understand the contribution of Soret effect in the distribution of the components of crude oil and develop complex models that predict and optimize the oil field exploration and exploitation (Galliero et al. 2017).

Despite the large demand for understanding multicomponent behavior of transport properties under reservoir conditions, there is still a lack of a comprehensive database of binary and ternary mixtures at different temperature/pressure conditions. In fact, there are few publications that determine experimentally transport properties under the effect of the pressure (Lizarraga et al. 2017, 2016; Giraudett et al. 2014; Urteaga et al. 2012). Therefore, this work was motivated by the growth of interest in transport properties of binary mixtures at high pressure conditions and by the demand for experimental results to verify numerical codes, especially in the oil industry. This article presents experimental results of thermodiffusion coefficients of  $nC_{12}/nC_6$  binary mixture up to 10 MPa at different  $n$ -dodecane mass fractions ( $c = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$  and  $0.8$ ). One of the reasons for choosing this binary mixture was the representation of a hydrocarbon reservoir mixture.

This article is organized as follows. In Section “**Experimental Method**” the experimental method is described starting with the description of the equipment and the explanation of the working equations. Section “**Results and Discussion**” presents the results and a little discussion. Finally, the conclusions of this work are provided in Section “**Conclusions**”.

## Experimental Method

In this work, experimental tests were conducted with the cylindrical thermogravitational column (Urteaga et al. 2012). The technique employed in this study was successfully used in the determination of the thermodiffusion coefficient in binary (Lapeira et al. 2016; Alonso de Mezquia

et al. 2015) and ternary mixtures (Larrañaga et al. 2015) at atmospheric pressure condition.

## Determination of Thermophysical Properties

According to the theory of the thermogravitational column, there is a relation between the separation at steady state of a mixture inside the column and the thermodiffusion coefficient along with thermophysical properties (Bou-Ali et al. 1998): density, viscosity, thermal expansion and mass expansion coefficients.

Density, thermal expansion and mass expansion properties are determined under the effect of the pressure on a high pressure densimeter. The densimeter is composed of a high pressure Anton Paar 512P cell, a manual pressure generator and a set of high pressure tubes and valves. The device consists in a system that vibrates the mixture and relates the harmonic vibration period with the mass of the system. In accordance with Lizarraga et al. (2017), a previous calibration method of the installation is necessary. The precision of the densimeter depends on the reference fluid taken for the calibration. It is a thorough and long process since density and vibration period values of each reference fluid are required at different pressure and temperature conditions. The reference fluids selected for the calibration process coincide with the components of the mixture analysed in this work:  $n$ -hexane and  $n$ -dodecane. Accordingly, the experimental error appearing during the density determination was minimal. Nevertheless, despite the improvements in the calibration method comparing to a previous work (Lizarraga et al. 2017), there were still some experimental uncertainties. These experimental errors came from gross calibration values, the precision of the cell, the temperature control of the system and the accuracy of the manometer. The average of the experimental errors accumulated determining the density was less than 1%.

From a density calibration of several mixtures at constant temperature, different compositions and pressure conditions, mass expansion coefficient  $\beta$  (1) was determined. The composition difference varied  $c \pm 0.02$  from the mean mass fraction of the mixture. Thermal expansion coefficient  $\alpha$  (2) was obtained determining the density of the mixture at different temperatures (23, 24, 25, 26 and 27 °C) and pressure conditions (2). The experimental error in determining mass and thermal expansion was about 3%, even though errors about 5% could be found.

$$\beta = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial c} \quad (1)$$

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (2)$$

Dynamic viscosity  $\mu$  was measured in a commercial VISCOLab PVT viscometer which is able to work up to 140 MPa. The instrument takes the timing of each stroke of the ball and determines the viscosity of the fluid at the applied pressure and temperature conditions. A manual pressure generator applies pressure to the system and a thermal bath tempers it. Due to the lack of precision in the pressure

and temperature control, there are experimental errors when measuring viscosity. In addition, the filling of the mixture into the installation was modified in order to reduce the presence of air bubbles or impurity. The values proposed in this work for dynamic viscosity were the mean values of five tests. The results did not exceed the 2% of experimental error.

**Table 1** Thermophysical properties of nC<sub>12</sub>/nC<sub>6</sub> binary mixture at different pressures and 25 °C mean temperature

Pressure (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\alpha \times 10^{-3}$ (K <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\mu$ (mPa·s)	Pressure (MPa)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\alpha \times 10^{-3}$ (K <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\mu$ (mPa·s)
c=0.2									
0.1	672.671	1.306	0.134	0.390	6	678.576	1.208	0.128	0.420
1	673.564	1.291	0.133	0.398	7	679.549	1.202	0.128	0.424
2	674.509	1.276	0.131	0.402	8	680.558	1.183	0.127	0.427
3	675.535	1.245	0.130	0.405	9	681.544	1.170	0.126	0.432
4	676.543	1.239	0.129	0.409	10	682.517	1.160	0.125	0.435
5	677.592	1.229	0.129	0.414					
c=0.4									
0.1	689.828	1.219	0.131	0.443	6	695.487	1.143	0.125	0.464
1	690.711	1.207	0.130	0.448	7	696.378	1.134	0.124	0.467
2	691.632	1.195	0.129	0.451	8	697.288	1.120	0.123	0.470
3	692.606	1.173	0.128	0.454	9	698.300	1.112	0.123	0.474
4	693.586	1.167	0.126	0.458	10	699.185	1.104	0.121	0.476
5	694.513	1.157	0.126	0.461					
c=0.5									
0.1	698.747	1.176	0.129	0.523	6	704.369	1.110	0.124	0.553
1	699.785	1.165	0.129	0.530	7	705.245	1.100	0.123	0.558
2	700.731	1.154	0.127	0.535	8	706.166	1.089	0.121	0.562
3	701.625	1.138	0.126	0.540	9	706.992	1.083	0.121	0.565
4	702.569	1.130	0.125	0.544	10	707.889	1.076	0.119	0.570
5	703.461	1.121	0.125	0.549					
c=0.6									
0.1	707.862	1.132	0.128	0.605	6	713.007	1.078	0.123	0.670
1	708.688	1.123	0.127	0.636	7	713.901	1.066	0.121	0.676
2	709.541	1.114	0.126	0.643	8	714.705	1.057	0.119	0.682
3	710.408	1.102	0.125	0.651	9	715.673	1.054	0.118	0.687
4	711.251	1.094	0.124	0.656	10	716.492	1.048	0.117	0.695
5	712.122	1.089	0.124	0.663					
c=0.8									
0.1	726.303	1.045	0.125	0.868	6	731.207	1.012	0.120	0.935
1	727.136	1.039	0.124	0.875	7	732.026	0.997	0.118	0.939
2	727.928	1.033	0.123	0.883	8	732.847	0.995	0.116	0.953
3	728.727	1.031	0.122	0.899	9	733.650	0.996	0.115	0.964
4	729.536	1.021	0.121	0.907	10	734.496	0.992	0.113	0.973
5	730.410	1.013	0.121	0.919					

## Determination of Thermodiffusion Coefficient $D_T$

The thermogravitational column of cylindrical configuration was designed and constructed in Mondragon Goi Eskola Politeknikoa (Urteaga et al. 2012). The column works from atmospheric pressure up to 50 MPa. Nevertheless, every test performed in this work did not exceed 10 MPa. Each cylinder that confines the gap is regulated by a water thermostatic bath in order to produce temperature gradient between the walls of the gap. The horizontal temperature gradient makes the denser component migrate to the cold wall due to the thermodiffusion and at the same time, it goes to the bottom part of the gap because of the convection. The mixture reaches into stationary state when:

$$t_r = \frac{9!(L_z \nu)^2 D}{(g \pi \alpha \Delta T L_x^3)^2} \quad (3)$$

where  $t_r$  is the relaxation time,  $\Delta T$  the applied temperature difference between the two vertical walls,  $L_z$  the height column and  $L_x$  the size of the gap, which are 500 mm and  $1 \pm 0.005$  mm, respectively.  $\nu$  the kinematic viscosity,  $g$  the gravity acceleration and  $D$  the mass diffusion coefficient. The time for reaching a mixture into the stationary state

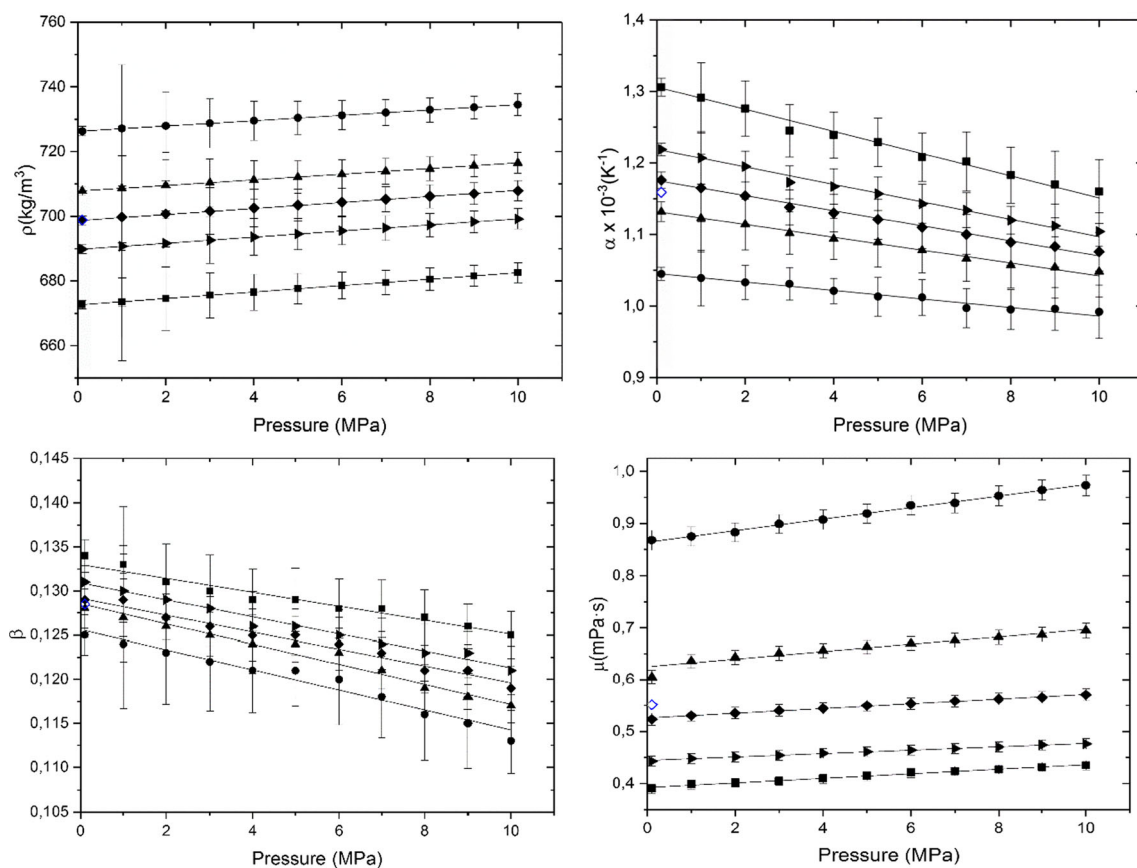
is five times the relaxation time. Consequently a vertical concentration gradient is generated inside the column. When the system is in stationary state, five examples extracted along the height of the column are analyzed at atmospheric pressure. Although the mass separation process happens at high pressure conditions, the analysis is in atmospheric pressure. In order to ensure the repeatability and the veracity of the mass separation determination at stationary state, each test is repeated at least three times. The stationary mass separation  $\Delta c$  between the two ends of the column is determined by the following expression:

$$\Delta c = \frac{L_z}{\beta \rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (4)$$

$\partial \rho / \partial z$  is the density gradient inside the column obtained from the five samples. The expression that defines thermodiffusion coefficient  $D_T$  is obtained by the following equation:

$$D_T = - \frac{g L_x^4}{504 L_z} \frac{\alpha \rho}{c_0 (1 - c_0) \mu} \Delta c \quad (5)$$

The experimental error of each parameter in Eq. 5 must be considered when analyzing the uncertainty of the thermodiffusion coefficients for different pressure conditions.



**Fig. 1** Thermophysical properties (density, thermal expansion, mass expansion and dynamic viscosity) at 25 °C mean temperature up to 10 MPa for the mixture  $nC_{12}/nC_6$  at  $c$  (■ = 0.2, ► = 0.4, ◆ = 0.5, ▲ = 0.6 and ● = 0.8) mass fraction concentrations. Reference data: Yu et al. (2008)

**Table 2** Mass separation of n-dodecane ( $\Delta c$ ) and density gradient along the height of the column  $\partial\rho/\partial z$  at different mass fractions and pressure conditions

Pressure (MPa)	$\partial\rho/\partial z(\text{kg/m}^4)$	$\Delta c \times 10^{-2}$	Pressure (MPa)	$\partial\rho/\partial z(\text{kg/m}^4)$	$\Delta c \times 10^{-2}$	Pressure (MPa)	$\partial\rho/\partial z(\text{kg/m}^4)$	$\Delta c \times 10^{-2}$
c=0.2								
0.1	$2.84 \pm 0.07$	$1.57 \pm 0.06$	4	$2.81 \pm 0.02$	$1.55 \pm 0.04$	8	$2.73 \pm 0.03$	$1.51 \pm 0.04$
2	$2.82 \pm 0.04$	$1.56 \pm 0.05$	6	$2.78 \pm 0.02$	$1.54 \pm 0.03$	10	$2.69 \pm 0.03$	$1.49 \pm 0.04$
c=0.4								
0.1	$4.99 \pm 0.05$	$2.76 \pm 0.07$	4	$4.70 \pm 0.04$	$2.60 \pm 0.07$	8	$4.40 \pm 0.08$	$2.43 \pm 0.08$
2	$4.77 \pm 0.07$	$2.64 \pm 0.05$	6	$4.58 \pm 0.10$	$2.54 \pm 0.09$	10	$4.34 \pm 0.11$	$2.40 \pm 0.10$
c=0.5								
0.1	$5.90 \pm 0.13$	$3.27 \pm 0.11$	4	$5.55 \pm 0.05$	$3.08 \pm 0.07$	8	$5.30 \pm 0.09$	$2.94 \pm 0.08$
2	$5.70 \pm 0.04$	$3.16 \pm 0.06$	6	$5.42 \pm 0.07$	$3.00 \pm 0.07$	10	$5.12 \pm 0.07$	$2.84 \pm 0.07$
c=0.6								
0.1	$6.20 \pm 0.05$	$3.42 \pm 0.10$	4	$5.76 \pm 0.08$	$3.18 \pm 0.11$	8	$5.32 \pm 0.04$	$2.94 \pm 0.08$
2	$5.98 \pm 0.14$	$3.30 \pm 0.14$	6	$5.68 \pm 0.03$	$3.13 \pm 0.08$	10	$5.18 \pm 0.13$	$2.86 \pm 0.13$
c=0.8								
0.1	$5.69 \pm 0.08$	$3.14 \pm 0.11$	4	$5.15 \pm 0.06$	$2.84 \pm 0.09$	8	$4.68 \pm 0.01$	$2.58 \pm 0.06$
2	$5.49 \pm 0.03$	$3.02 \pm 0.08$	4	$4.94 \pm 0.06$	$2.72 \pm 0.09$	10	$4.39 \pm 0.04$	$2.42 \pm 0.07$

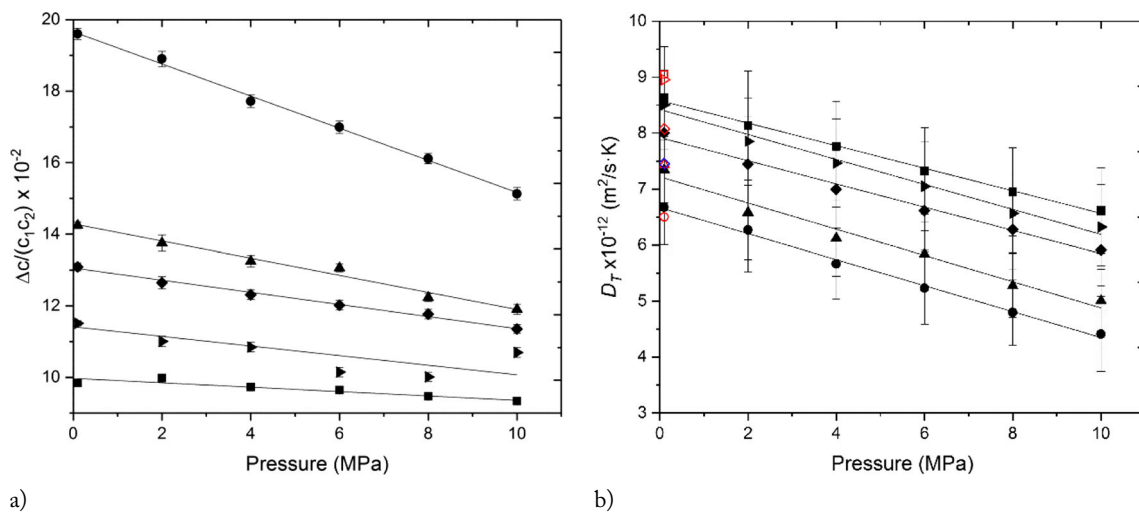
Along with the thermophysical properties errors, the geometric error of the width of the gap and the accuracy of the linear regressions of the density gradients in the column have an influence on thermodiffusion coefficient.

### Results and Discussion

The main objective of this work was to determine the thermodiffusion coefficient of the n-dodecane/n-hexane binary mixture for several mass fractions (c=0.2, 0.4, 0.5, 0.6 and 0.8) at high pressure conditions (up to 10

MPa) and 25 °C mean temperature. As eq. (5) shows, the thermodiffusion coefficient requires certain thermophysical properties such as density, thermal expansion, mass expansion and dynamic viscosity. These thermophysical properties were analysed from atmospheric pressure to 10 MPa with a step of 1 MPa. The density gradient of the thermogravitational column was also determined with a step of 2 MPa pressure. Table 1 presents values of the thermophysical properties.

Figure 1 shows thermophysical properties data and uncertainties for different pressures conditions at 25 °C mean temperature. In Fig. 1, reference values obtained from



**Fig. 2** Mass separation with the concentrations factor **a** and thermodiffusion coefficient **b** nC<sub>12</sub>/nC<sub>6</sub> binary mixture at different pressure conditions and different mass fractions c (■ =0.2, ►=0.4, ◆ =0.5,

▲ =0.6 and ●=0.8). Reference data: Yu et al. (2008) ◆; Madariaga et al. (2010) □=0.2, ▷=0.4, ◇=0.5, △=0.6 and ○=0.8



Yu et al. (2008) for equimassic mixtures at atmospheric pressure and 25 °C mean temperature are visible. The results present good agreement with reference values. Density and dynamic viscosity values increase linearly with the pressure. As might be expected, the increment in the mass fraction of the denser component in the mixture made density and dynamic viscosity values increase linearly. In the case of thermal and mass expansion coefficients, a decreasing linear relationship between the coefficients and pressure was appreciable.

In accordance with Eq. 4 and the density gradient in the thermogravitational column, mass separation coefficient was calculated for different mass fractions and pressure conditions (Table 2). Figure 2a represents the  $\Delta c/c_1c_2$  factor up to 10 MPa for different  $nC_{12}$  concentrations. The effect of the pressure on the mass separation with concentration factor decreased linearly (Fig. 2). The dependency of the pressure was much higher noticeable in the mixtures when the mass fraction of the denser component was  $c = 0.8$ . However, in the case where the concentration of  $nC_{12}$  was  $c = 0.2$ , the effect of the pressure was insignificant. This illustrates that the bigger is the carbon chain in alkane fluids, the more effective is the pressure.

According to the thermophysical properties and to Eq. 6, thermodiffusion coefficient for different mass fractions and pressure conditions (Fig. 2) was determined. As Madariaga et al. (2010) demonstrated, this work confirmed the increment of the thermodiffusion coefficient with the mass fraction of the lighter component. Additionally, Fig. 2b shows a linear declining relation between the thermodiffusion coefficient and the pressure, at least up to 10 MPa. The values of the thermodiffusion generated by these straight lines

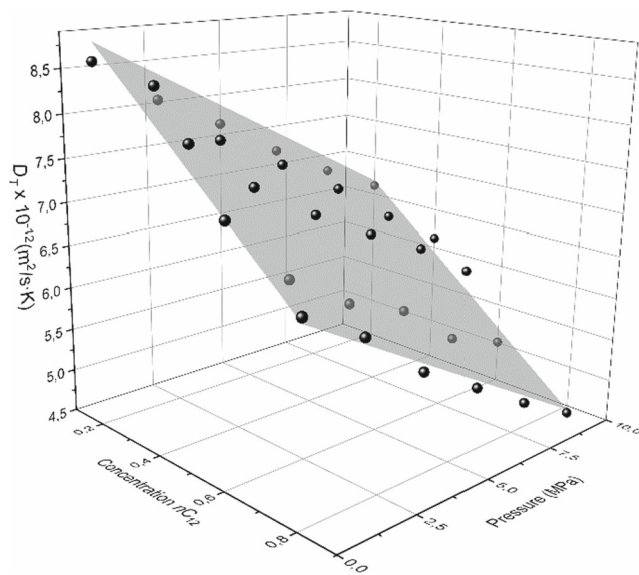


Fig. 3 Representation of thermodiffusion coefficient in function of the pressure and mass concentration of  $nC_{12}/nC_6$  binary mixture

Table 3 Experimental and correlation values of thermodiffusion coefficient and the relative uncertainty of  $nC_{12}/nC_6$  binary mixture at 25 °C mean temperature

Pressure (MPa)	$D_{T,exp.} \times 10^{-12} \text{ (m}^2\text{/s}\cdot\text{K)}$	$D_{T,corr.} \times 10^{-12} \text{ (m}^2\text{/s}\cdot\text{K)}$	$\delta_{relative} \text{ (%)}$	Pressure (MPa)	$D_{T,exp.} \times 10^{-12} \text{ (m}^2\text{/s}\cdot\text{K)}$	$D_{T,corr.} \times 10^{-12} \text{ (m}^2\text{/s}\cdot\text{K)}$	$\delta_{relative} \text{ (%)}$
$c=0.2$							
0.1	$8.63 \pm 0.83$	8.84	-2.4	6	$7.33 \pm 0.65$	7.56	-3.2
2	$8.14 \pm 0.80$	8.43	-3.6	8	$6.95 \pm 0.68$	7.12	-2.5
4	$7.76 \pm 0.68$	7.99	-2.9	10	$6.61 \pm 0.67$	6.69	-1.1
$c=0.4$							
0.1	$8.51 \pm 0.69$	8.10	4.8	6	$7.05 \pm 0.70$	6.81	3.3
2	$7.85 \pm 0.61$	7.68	2.1	8	$6.56 \pm 0.59$	6.38	2.8
4	$7.46 \pm 0.64$	7.25	2.9	10	$6.32 \pm 0.66$	5.94	6.0
$c=0.5$							
0.1	$8.01 \pm 0.73$	7.72	3.5	6	$6.61 \pm 0.59$	6.44	2.6
2	$7.44 \pm 0.68$	7.31	1.8	8	$6.27 \pm 0.60$	6.00	4.2
4	$6.99 \pm 0.57$	6.88	1.7	10	$5.91 \pm 0.52$	5.57	5.7
$c=0.6$							
0.1	$7.35 \pm 0.65$	7.35	-0.1	6	$5.83 \pm 0.54$	6.07	-4.0
2	$6.58 \pm 0.75$	6.93	-5.2	8	$5.27 \pm 0.51$	5.53	-4.8
4	$6.12 \pm 0.60$	6.50	-6.2	10	$5.01 \pm 0.58$	5.19	-3.7
$c=0.8$							
0.1	$6.67 \pm 0.61$	6.61	1.0	6	$5.24 \pm 0.50$	5.32	-1.7
2	$6.27 \pm 0.55$	6.19	1.2	8	$4.80 \pm 0.42$	4.89	-1.8
4	$5.66 \pm 0.49$	5.76	-1.6	10	$4.41 \pm 0.46$	4.45	-0.9

for 0.1 MPa concurred with the values of Yu et al. (2008) and the values calculated from the correlation of Madariaga et al. (2010). The maximum deviation between the obtained values and reference values was 5%. This agreement indicated the consistency of our values for the thermophysical properties and thermodiffusion coefficients for pressures superior to the atmospheric one.

From the results obtained for the *n*-dodecane/*n*-hexane binary mixture, a correlation that calculates thermodiffusion coefficient at any mass fraction and pressure conditions was obtained:

$$D_{T_{corr.}} = -3.7258c - 0.2177P + 9.6090 \quad (6)$$

where *c* is *n*-dodecane mass fraction and *P* is the applied absolute pressure of the system (MPa) from atmospheric pressure up to 10 MPa. Owing to the linear relation of thermodiffusion coefficient with the pressure and *n*-dodecane mass fraction, a three dimensional plane that describes the behavior of thermodiffusion coefficient in function of the pressure and mass fraction (Fig. 3) was obtained.

The thermodiffusion coefficient experimental values were well fitted to the correlation plane. Table 3 shows good agreement between the experimental and correlation results ( $\delta_{relative}$ ). The relative uncertainty  $\delta_{relative}$  was about 2.5%, even though there was a maximum of 6%. The relative uncertainty was calculated by the following expression according to the values of Table 3:

$$\delta_{relative} = \frac{D_{T_{exp.}} - D_{T_{corr.}}}{D_{T_{exp.}}} \quad (7)$$

## Conclusions

The aim of the present research was to determine the thermodiffusion coefficient of *n*C<sub>12</sub>/*n*C<sub>6</sub> alkane binary mixture at 25 °C mean temperature, different pressure conditions (up to 10 MPa) and 0.2, 0.4, 0.5, 0.6 and 0.8 mass fractions. Thermophysical properties required for the thermodiffusion coefficient, such as density, mass expansion, thermal expansion and dynamic viscosity were determined and analysed. The results present precise values owing to improvements in the calibration process and in the mixture filling. The results showed a linear effect up to 10 MPa.

Mass separation with the concentration factor proved decreasing linear relation with the pressure. A major effect of the pressure in the stationary mass separation was observed when the *n*-dodecane concentration is *c*=0.8. This fact demonstrated a relation between the mass fraction and the pressure: the higher is the mass fraction of the densest component, the bigger is the effect of the pressure.

Additionally, the thermodiffusion coefficient also declined linearly with the pressure for any mass fraction. The relation between the obtained results and the reference values at atmospheric pressure indicated good agreement. This concordance gave consistency to the results obtained at different pressure conditions. The results allowed us to obtain a new correlation of the thermodiffusion coefficient for the *n*C<sub>12</sub>/*n*C<sub>6</sub> binary mixture at 25 °C mean temperature, at any mass fraction and pressure that goes from atmospheric pressure up to 10 MPa.

**Acknowledgments** This work was supported by the Research Groups (IT1009-16) and MICRO4FAB from the Basque government, TERDISOMEZ (FIS2014-58950-C2-1-P) and MEZNAFLU (ESP2017-83544-C33-1-P) of the MINECO, DCMIX (AO-2009-0858/1056) and SCCO from the European Space Agency.

## References

- Alonso de Mezquia, D., Wang, Z., Lapeira, E., Klein, M., Wiegand, S., Mounir Bou-Ali, M.: Thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficient of binary and ternary mixtures of *n*-hexane, *n*-dodecane and toluene. *Eur. Phys. J. E* **38**(4), 24 (2015)
- Blanco, P., Bou-Ali, M.M., Platten, J.K., De Mezquia D.A., Madariaga, J.A., Santamaría, C.: Thermodiffusion coefficients of binary and ternary hydrocarbon mixtures. *J. Chem. Phys.* **132**(11), 1–6 (2010)
- Bou-Ali, M.M., Ecenarro, O., Madariaga, J.A., Santamaría, C.M., Valencia, J.J.: Thermogravitational measurement of the Soret coefficient of liquid mixtures. *J. Phys. C: Condens. Matter* **10**(15), 3321–3331 (1998)
- Bou-Ali, M.M., Ahadi, A., Alonso De Mezquia, D., Galand, Q., Gebhardt, M., Khlybov, O., Köhler, W., Larrañaga, M., Legros, J.C., Lyubimova, T., Mialdun, A., Ryzhkov, I., Saghir, M.Z., Shevtsova, V., Van Varenbergh, S.: Benchmark DCMIX1: Soret, thermodiffusion and molecular diffusion coefficients of the ternary mixture THN-IBB-*n*C<sub>12</sub>. *Eur. Phys. J. E* **38**(30), 4–9 (2015)
- Galliero, G., Duguay, B., Caltagirone, J.-P., Montel, F.: On thermal diffusion in binary and ternary Lennard-Jones mixtures by non-equilibrium molecular dynamics. *Philos. Mag.* **83**(17–18), 2097–2108 (2003)
- Galliero, G., Bataller, H., Crococolo, F., Vermorel, R., Artola, P.A., Rousseau, P., Vesovic, V., Bou-Ali, M.M., Ortiz de Zárate, J., Montel, F., Xu, S., Zhang, K.: Impact of thermodiffusion on the initial vertical distribution of species in hydrocarbon reservoirs. *Microgravity Sci. Technol.* **28**(2), 79–86 (2016)
- Galliero, G., Bataller, H., Bazile, J.-P., Diaz, J., Crococolo, F., Hoang, H., Vermorel, R., Pierre Arnaud, A., Rousseau, B., Vesovic, V., Bou-Ali, M.M., Ortiz de Zárate, J.M., Xu, S., Zhang, K., Montel, F., Verga, A., Minster, O.: Thermodiffusion in multicomponent *n*-alkane mixtures. *npj Microgravity* **3**(1), 20 (2017)
- Galliero, G., Montel, F.: Understanding compositional grading in petroleum reservoirs thanks to molecular simulations. *Soc. Pet. Eng.*, 121902 (2009)
- Giraudett, C., Bataller, H., Crococolo, F.: High-pressure mass transport properties measured by dynamic near-field scattering of non-equilibrium fluctuations. *Eur. Phys. J. E* **37**(11), 107 (2014)
- Grachev, A.M., Severinghaus, J.P.: Determining the thermal diffusion factor for Ar-40/Ar-36 in air to aid paleoreconstruction of abrupt climate change. *J. Phys. Chem. A* **107**(23), 4636–4642 (2003)



- Jamialahmadi, M., Emadi, M., Muller-Steinhagen, H.: Prediction of diffusion coefficients of hydrocarbon gases in hydrocarbon liquids at high pressure and temperature. *Oil Gas Eur. Mag.* **34**(2), 69 (2008)
- Lapeira, E., Bou-Ali, M.M., Madariaga, J.A., Santamaría, C.: Thermodiffusion coefficients of water/ethanol mixtures for low water mass fractions. *Microgravity Sci. Technol.* **28**(5), 553–557 (2016)
- Larrañaga, M., Bou-Ali, M.M., Lizarraga, I., Madariaga, J.A., Santamaría, C.: Soret coefficients of the ternary mixture 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene + isobutylbenzene + n-dodecane. *J. Chem Phys.* **143**(2), 24202 (2015)
- Lizarraga, I., Giraudet, C., Crococolo, F., Bou-Ali, M.M., Bataller, H.: Mass diffusion and thermal diffusivity of the decane-pentane mixture under high pressure as a ground-based study for SCCO project. *Microgravity - Sci. Technol.* **28**(5), 545–552 (2016)
- Lizarraga, I., Crococolo, F., Bataller, H., Bou-Ali, M.M.: Soret coefficient of the n-dodecane–n-hexane binary mixture under high pressure. *Eur. Phys. J. E* **40**(3), 36 (2017)
- Madariaga, J.a., Santamaría, C., Bou-Ali, M.M., Urteaga, P., Alonso De Mezquia, D.: Measurement of thermodiffusion coefficient in n-alkane binary mixtures: composition dependence. *J. Phys. C.em. B* **114**(20), 6937–6942 (2010)
- Montel, F., Bickert, J., Lagisquet, A., Galliero, G.: Initial state of petroleum reservoirs: A comprehensive approach. *J. Pet. Sci. Eng.* **58**(3–4), 391–402 (2007)
- Moortgat, J., Sun, S., Firoozabadi, A.: Compositional modeling of three- phase flow with gravity using higher-order finite element methods. *Water Resour. Res.* **47**, 5 (2011)
- Nasrabadi, H., Firoozabadi, A., Ahmed, T.: Complex flow and composition path in CO<sub>2</sub> injection schemes from density effects in 2 and 3D. *Energ. Fuels* **26**, 4590–4598 (2012)
- Saghir, M.Z., Eslamian, M.: A critical review of thermodiffusion models: Role and significance of the heat of transport and the activation energy of viscous flow. *J. Non-Equilibrium Thermodyn.* **34**(2), 97–131 (2009)
- Srinivasan, S., Saghir, M.Z.: Experimental approaches to study thermodiffusion - A review. *Int. J. Therm. Sci.* **50**(7), 1125–1137 (2011)
- Urteaga, P., Bou-Ali, M.M., Alonso De Mezquia, D., Santamaría, J., Santamaría, C., Madariaga, J.a., Bataller, H.: Measurement of thermodiffusion coefficient of hydrocarbon binary mixtures under pressure with the thermogravitational technique. *Rev. Sci. Instrum.* **83**(7), 74903 (2012)
- Wilbois, B., Galliero, G., Caltagirone, J.P., Montel, F.: Macroscopic model of multicomponent fluids in porous media. *Philos. Mag.* **83**(17–18), 2209–2219 (2003)
- Yu, Y., Blanco, P., Ziad Saghir, M., Mounir Bou-Ali, M.: An improved theoretical model for thermal diffusion coefficient in liquid hydrocarbon mixtures: Comparison between experimental and numerical results. *J. Chem. Phys.* **129**(19), 194507 (2008)

# Determining the Thermodiffusion Coefficient in Equimassic *n*-Alkane Binary Mixtures under high pressure conditions

I. Lizarraga<sup>1</sup>, M. M. Bou-Ali<sup>1</sup>, P. Urteaga<sup>1</sup> and C. Santamaría<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mech. and Manufacturing Dept., MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Loramendi 4 Apdo. 23, 20500 Mondragon, Spain

<sup>2</sup>Department of Applied Physics II, UPV Universidad del País Vasco, Apdo. 644, 48080, Bilbao, Spain

## Abstract

The thermodiffusion coefficient is one of the most important mechanisms in the displacement of hydrocarbon fluid components in an oil reservoir. Much research has been carried out in techniques in determining the thermodiffusion coefficient under atmospheric conditions, however little is known about the influence of pressure on thermodiffusion. This is critical importance to the oil industry, as crude oil in underground reservoirs is subject to high pressure. Therefore, there is a real need to determine the thermodiffusion coefficient under high pressure conditions to mimic as much as possible a reservoir. In this paper, the thermodiffusion coefficient of normal alkane binary mixtures at 25 °C mean temperature and high pressure conditions (up to 10 MPa) was determined. The mixtures analysed were:  $nC_{10}$ - $nC_5$ ,  $nC_{12}$ - $nC_6$  and  $nC_{12}$ - $nC_5$  and the technique employed for this study was the thermogravitational column. The results show a relationship between pressure and the molecular weight difference on the thermodiffusion coefficient. The experimental results demonstrate a quantitative correlation for the thermodiffusion coefficient as a function of the molecular weight difference and the pressure (up to 10 MPa) of the system. Additionally, relationship between thermal expansion coefficient, the dynamic viscosity was found for the determination of the thermodiffusion coefficient at high pressure of any binary equimassic normal alkanes mixtures.

**Keywords:** Thermodiffusion Coefficient, Binary Mixtures, High Pressure, Thermo-physical Properties

## 1. Introduction

Since the discovery of the thermodiffusion coefficient, numerous studies have investigated the transport properties of fluids. Research in transport properties is of great interest to the scientific community due to the wide range of applications in many industrial processes. The oil industry, in

29 particular, has paid close attention to the study of the thermodiffusion coefficient [1] due to the  
30 important role thermodiffusion plays in the distribution of components in hydrocarbon reservoirs [2].

31 The thermodiffusion coefficient, also called the Soret effect, has a significant impact on the  
32 composition grading throughout the depth of oil reservoirs. Previous research has demonstrated that  
33 the concentration of the heavier component is at its greatest at the bottom of the reservoir, and thus  
34 the components of the lighter density will be found at the top [3], [4]. The main phenomena which  
35 contribute to the vertical distribution of the components in a hydrocarbon reservoir are gravity force,  
36 the geothermal gradient and pressure difference [5]–[8]. An accurate compositional grading in a  
37 reservoir can help to predict the gas/oil contact zone and gain an overall picture of an oil well.

38 Thermodynamic models based on the thermodiffusion coefficient are required for an optimal  
39 exploitation of reservoirs. Nevertheless, it is difficult to quantify in absence of experimental data. As  
40 Furry et al. [9] stated in 1939, the main features that determine the thermodiffusion coefficient in  
41 fluids are the chemical interactions and physical properties of the components. These microscopic  
42 parameters include mass, moment of inertia, molecule size and their interactions. Numerous studies  
43 have attempted to measure these parameters at atmospheric pressure [10]–[13]. To this end, P. Blanco  
44 et al. [14] and J. A. Madariaga et al. [15] studied the effect of the thermodiffusion coefficient in  
45 association with the molecular weights of the components at atmospheric pressure and 25 °C mean  
46 temperature using the thermogravitational column technique. Both works demonstrated that there is a  
47 direct relationship between the molecular weight differences of *n*-alkane mixtures and the  
48 thermodiffusion coefficient. Nevertheless, none of the studies found in the literature explained the  
49 thermodiffusion coefficient under high pressure conditions.

50 Similarly, a survey of the literature revealed numerous macro-scale studies of the thermodiffusion  
51 coefficient of *n*-alkane binary mixtures [14], [16]–[18] and ternary mixtures [19]–[21] using different  
52 experimental techniques. Although many of these were conducted at atmospheric pressure, very little  
53 is known about the coefficient under high pressure conditions. Accordingly, there is a clear need to  
54 augment the experimental database on transport properties under high pressure conditions.

55 The present paper aims to increase the understanding of the thermodiffusion coefficient under  
56 reservoir conditions. To this end, a database of the thermodiffusion coefficient at high pressure  
57 conditions for several normal alkane mixtures was developed. The thermodiffusion coefficient as a  
58 function of the molecular weight difference and the pressure of the system (up to 10 MPa) was  
59 analysed using the thermogravitational column technique. In addition, we extended the analysis to  
60 equimassic binary mixtures of normal alkanes. The systems analysed in this work were: *n*-dodecane/*n*-

61 pentane, *n*-dodecane/*n*-hexane and *n*-decane/*n*-pentane. From here on, *n*-dodecane is referred as  
 62 *n*C<sub>12</sub>, *n*-decane as *n*C<sub>10</sub>, *n*-hexane as *n*C<sub>6</sub> and *n*-pentane as *n*C<sub>5</sub>. These systems were grouped by the  
 63 molecular weight difference of the components  $\Delta M$ .

## 64 2. Experimental method

### 65 A. Studied Mixtures

66 The products studied were normal alkane fluids from Merck KGaA with purity above 99%. The  
 67 mixtures analysed were: *n*C<sub>10</sub>-*n*C<sub>5</sub>, *n*C<sub>12</sub>-*n*C<sub>5</sub> and *n*C<sub>12</sub>-*n*C<sub>6</sub>.

68 Thermophysical properties such as density, thermal expansion, mass expansion and dynamic  
 69 viscosity were measured with the equipment described in section B.

70 The thermodiffusion coefficients were determined in the thermogravitational column at 25 °C  
 71 mean temperature and different pressure conditions (up to 10 MPa).

### 72 B. Thermogravitational Technique

73 The technique employed to determine the thermodiffusion coefficient at high pressure conditions  
 74 was the thermogravitational column. This technique consists of applying a temperature gradient in a  
 75 mixture that generates horizontal composition gradients. The resulting convective flow driven by  
 76 buoyancy forces causes a vertical flow. The horizontal separation of the components together with the  
 77 vertical convective flow facilitated a magnified separation between the top and the bottom of the  
 78 column.

79 The thermogravitational column used in this study has a cylindrical configuration and these are the  
 80 dimensions: height  $L_x=500$  mm and gap  $L_x=1\pm 0.005$  mm. Although the column is designed to work  
 81 up to 50 MPa [22], the experimental tests of this work were conducted until 10 MPa. The vertical  
 82 analysis of the distribution of the components in the column at stationary state allows the  
 83 determination of the thermodiffusion coefficient  $D_T$  [9]. Given that the present work analyses the  
 84 thermodiffusion coefficient at high pressure conditions  $D_T$  for binary mixtures, the following equation  
 85 determines the coefficient for any pressure conditions:

$$(D_T)_P = -\frac{gL_x^4}{504c_i c_j L_z} \left( \frac{\alpha\rho}{\mu} \Delta c \right)_P \quad (1)$$

86 where  $\Delta c$  is the stationary mass separation, i. e., the mass fraction difference between the top and the  
 87 bottom of the thermogravitational column,  $c_j$  is the mass fraction of the reference component in the  
 88 initial homogeneous mixture (denser component),  $c_i$  is the mass fraction of the lighter component,  $\mu$  is

89 the dynamic viscosity,  $\rho$  is the density of the mixture,  $\alpha$  is the thermal expansion coefficient and  $g$  is  
 90 the gravity acceleration. Every properties that is determined at high pressure conditions is represented  
 91 as follows: ( )<sub>p</sub>.

92 The thermodiffusion coefficient is considered to be positive  $D_T > 0$  when the reference component  
 93 migrates towards the cold region, therefore, the mass separation is negative  $\Delta c < 0$ . In the mixtures  
 94 analysed in this work, the denser component (having greater molecular weight) always moves towards  
 95 the cold regions. Consequently,  $D_T > 0$  for  $M_j > M_i$  and  $D_T < 0$  for  $M_j < M_i$ , where  $M_i$  and  $M_j$  are the  
 96 molecular weight of the reference component and the other components respectively.

97 The equation that defines the steady mass separation between the top and the bottom of the  
 98 thermogravitational column  $\Delta c$  under any pressure conditions is:

$$(\Delta c)_p = \frac{L_z}{\beta \rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_p \quad (2)$$

99 where  $\beta$  is the mass expansion coefficient and  $\partial \rho / \partial z$  is the vertical density gradient along the length of  
 100 the thermogravitational column at different pressure conditions.

101 The vertical density gradient  $\partial \rho / \partial z$  along the length of the column is determined by measuring the  
 102 density of five samples extracted along the height of the column. The steady mass separation of the  
 103 components  $\Delta c$  in the thermogravitational column is performed under high pressure conditions;  
 104 however, the sample extractions and their analysis are realized at atmospheric condition. The reason  
 105 why the measurement is performed at atmospheric pressure is because the value of the density gradient  
 106 along the height of the column does not depend on the working pressure.

107 Therefore, although the steady mass separation of the components  $\Delta c$  occurs under a given pressure  
 108 condition, the density variation along the height of the column at different pressure conditions  $\partial \rho / \partial z$   
 109 is analysed at atmospheric pressure. In consequence, and in accordance with Eq. (2), the mass  
 110 expansion,  $\beta$ , and the density,  $\rho$ , used for the determination of the mass separation were determined at  
 111 atmospheric condition.

112 The mass expansion coefficient,  $\beta$ , describes the variation of the density throughout the  
 113 concentration of one of the components of the mixture. The determination of the mass expansion  
 114 coefficient  $\beta$ , requires a preliminary calibration process that relates the mass fraction and the density of  
 115 the mixture:

$$b = \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial c} \quad (3)$$

116  $\partial\rho/\partial c$  is the density gradient along the variation of the concentration of the mixture. The work of I.  
 117 Lizarraga et al [23] demonstrates that the relationship between density and the mass fraction is linear.

118 Among the parameters described in Eq. (1), the group composed of  $\varphi=gL_x^4/504L_z$  depends on the  
 119 dimensional parameters of the thermogravitational column, whereas the group formulated by  $D_T$   
 120  $\mu/\alpha\rho\cdot c_i c_j$  solely depends on the components, temperature and pressure of the system. Therefore, the  
 121 Eq. (1) is simplified to:

$$\left( D_T \frac{\mu}{\alpha\rho} \right)_P c_i c_j = -(\Delta c)_P \varphi \quad (4)$$

122 These thermophysical properties were determined by equipment that are suitable for working  
 123 under high pressure conditions: a high pressure densimeter measures the density and the thermal  
 124 expansion coefficient, whereas a viscometer measures the dynamic viscosity and the  
 125 thermogravitational column the thermodiffusion coefficient.

126 The high pressure densimeter consists of a cell connected with tubes and valves to a manual  
 127 pressure generator and a bath temperature that tempers the fluid. The cell vibrates the mixture and  
 128 relates the harmonic vibration period with the mass of the fluid. Prior to implementation a thorough  
 129 calibration processes are performed, involving density and vibration period values of two reference  
 130 fluids. The density values are taken from the literature database, whereas the vibration period values  
 131 are determined by the high pressure densimeter. The temperature and pressure conditions of the  
 132 reference values must be in agreement with the working conditions of the analysis. The reference  
 133 values taken in the calibration process are critical to the accuracy of the densimeter, since the similarity  
 134 between the density of the reference fluids and the mixture improves the accuracy. Further  
 135 information about the high pressure densimeter is available in I. Lizarraga et al [24].

136 The determination of density and thermal expansion properties is a long and complex procedure  
 137 due to the wide range of pressure (up to 10 MPa in increments of 1 MPa) and the stabilization time  
 138 the mixture needs at each pressure condition. The thermal expansion coefficient,  $\alpha$ , analyses the  
 139 density variation of a mixture at different temperature and pressure conditions:

$$(\alpha)_P = -\left( \frac{1}{\rho} \frac{\partial\rho}{\partial T} \right)_P \quad (5)$$

140 The temperature always varies close to the mean temperature ( $T_{mean} \pm 2.0$  °C). In this work, we  
 141 determined the thermal expansion coefficient of each mixture from atmospheric pressure to 10 MPa in  
 142 increments of 1 MPa at 25 °C mean temperature.

143 Cambridge Viscometer [24] determined the dynamic viscosity  $\mu$ , of the mixture from atmospheric  
144 pressure to 10 MPa in increments of 1 MPa (Figure 2). This device is based on Stokes Law and is  
145 composed by a thermal bath that tempers the system and a manual pressure generator that applies the  
146 pressure. The installation has minor inaccuracies when measuring the viscosity due to the difficulty of  
147 controlling the pressure and the temperature of the system. For this reason, viscosity values presented  
148 in this paper are the mean values of several tests. An extensive explanation of this high pressure  
149 viscometer is available in I. Lizarraga et al. [24].

150 The time necessary for the mixture to reach the stationary state in a thermogravitational column is  
151 five times the relaxation time [25]:

$$(t_r)_P = \frac{9!L_z^2}{(g\pi\Delta TL_x^3)^2} \left( \frac{D\nu^2}{\alpha} \right)_P \quad (6)$$

152 where  $t_r$  is the relaxation time in function of the pressure,  $\Delta T$  is the applied temperature difference  
153 between the two vertical walls,  $D$  is the molecular diffusion coefficient of the mixture and  $\nu$  is the  
154 cinematic viscosity ( $\nu = \mu/\rho$ ) at different pressure conditions.

155 Previous studies suggest that the cinematic viscosity increases significantly when pressure increases,  
156 whereas the thermal expansion coefficient decreases [23]. For this reason and according to Eq. (2),  
157 cinematic viscosity and the thermal expansion coefficient squared cause a significant increment in the  
158 relaxation time under the effect of the pressure; and consequently, the testing time increases with the  
159 pressure.

160 Each experimental performed to determine the thermodiffusion coefficient under different pressure  
161 conditions was repeated at least three times to ensure the repeatability and veracity of the results.  
162 Considering the experimental errors made in the measurement of the thermophysical properties, the  
163 estimated uncertainty in the determination of the thermodiffusion coefficient can therefore be  
164 estimated at 5% (Table 1).

165

166

167

168 **Table 1.** Thermophysical properties of the equimassic alkane binary mixtures at high pressure (10 MPa) and 25 °C mean  
 169 temperature  
 170

mixture	$\Delta M 10^{-3}$ kg/mol	Pressure (Mpa)	$\rho$ kg/m <sup>3</sup>	$\alpha 10^{-3}$ K <sup>-1</sup>	$\mu$ mPa·s	Pressure (Mpa)	$\rho$ kg/m <sup>3</sup>	$\alpha 10^{-3}$ K <sup>-1</sup>	$\mu$ mPa·s
<i>n</i> C <sub>10</sub> - <i>n</i> C <sub>5</sub>	70.14	0.1	672.369	1.305	0.391	6	678.284	1.225	0.416
		1	673.326	1.290	0.396	7	679.068	1.211	0.420
		2	674.375	1.294	0.398	8	680.171	1.194	0.425
		3	675.359	1.272	0.404	9	681.065	1.161	0.430
		4	676.308	1.258	0.408	10	682.943	1.152	0.434
		5	677.327	1.237	0.412				
<i>n</i> C <sub>12</sub> - <i>n</i> C <sub>5</sub>	98.19	0.1	680.749	1.259	0.462	6	686.643	1.201	0.505
		1	681.778	1.241	0.470	7	687.677	1.187	0.514
		2	682.787	1.232	0.483	8	688.679	1.173	0.518
		3	683.730	1.224	0.492	9	689.644	1.145	0.523
		4	684.677	1.220	0.499	10	690.590	1.143	0.534
		5	685.693	1.212	0.510				

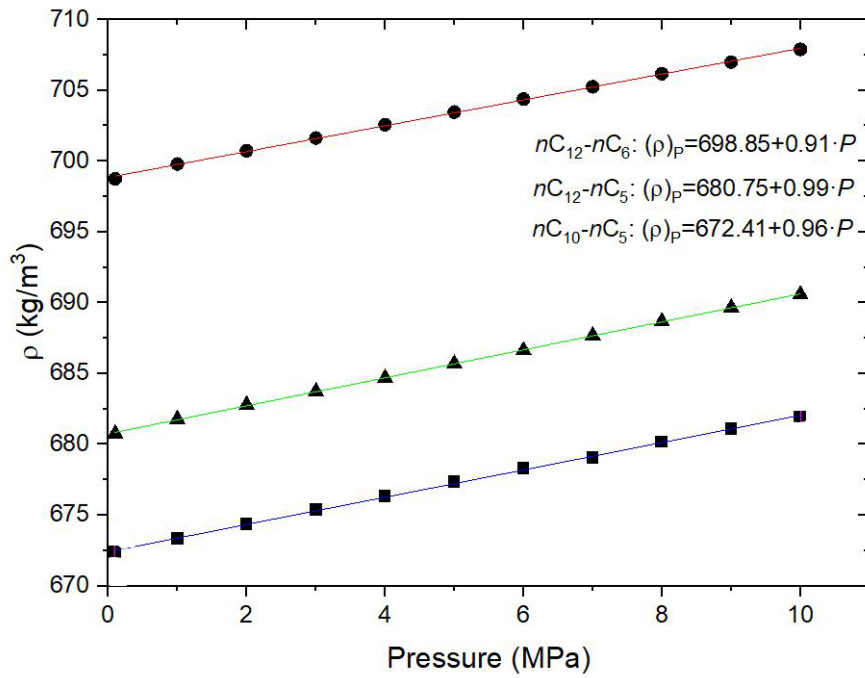
171 **1. Results and discussion**

172 The principal objective of this paper was to determine the thermodiffusion coefficient as a function  
 173 of the molecular weight difference for normal alkane binary mixtures under different pressure  
 174 conditions (up to 10 MPa).

175 According to the Eq. (1) and Eq. (2), thermodiffusion coefficient is obtained at different pressure  
 176 conditions by the determination of the thermophysical properties at the corresponding pressure  
 177 conditions and 25 °C mean temperature. Density, dynamic viscosity and thermal expansion coefficient  
 178 were analysed from atmospheric pressure to 10 MPa in steps of 1 MPa. Table 1 shows the values of  
 179 the thermophysical properties obtained up to 10 MPa.

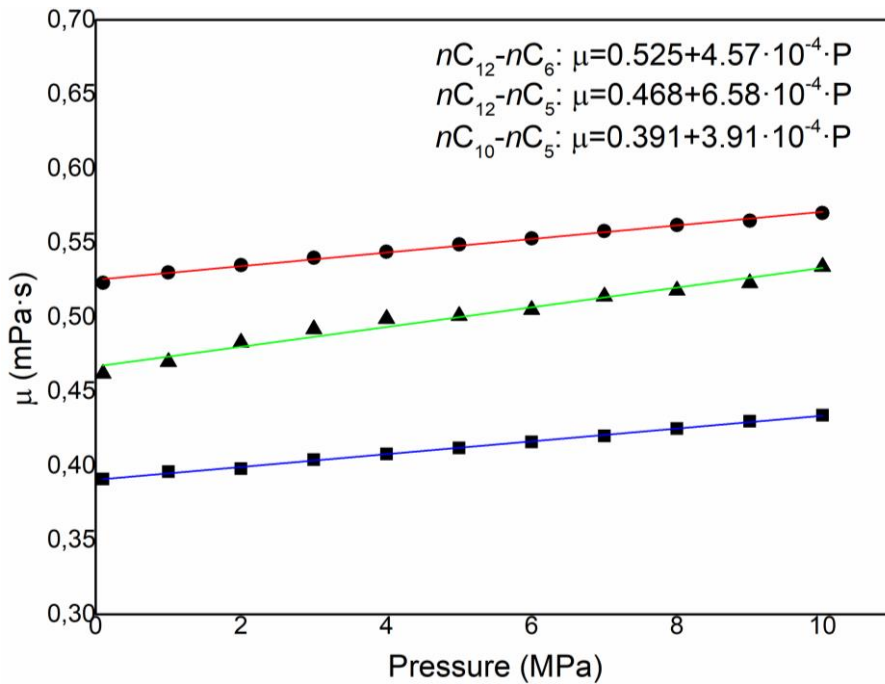
180 Figure 1 and Figure 2 show the density and dynamic viscosity data under different pressure  
 181 conditions and 25 °C. Values of *n*C<sub>12</sub>-*n*C<sub>6</sub> equimassic binary system were taken from the work I.  
 182 Lizarraga et al. [23]. Density and dynamic viscosity values increase linearly with pressure. In contrast,  
 183 the values of the thermal expansion coefficient decreased linearly with the pressure (Table 1).





184  
185  
186

Figure 1. Density values of binary equimassic  $\blacksquare$   $nC_{10}-nC_5$ ,  $\blacktriangle$   $nC_{12}-nC_5$  and  $\bullet$   $nC_{12}-nC_6$  [23] systems at 25 °C up to 10 MPa



187  
188  
189

Figure 2. Dynamic viscosity values of binary equimassic  $\blacksquare$   $nC_{10}-nC_5$ ,  $\blacktriangle$   $nC_{12}-nC_5$  and  $\bullet$   $nC_{12}-nC_6$  [23] systems at 25 °C up to 10 MPa

190 Combining thermophysical properties, such as  $\mu$ ,  $\rho$  and  $\alpha$ , together with the vertical density  
191 gradients throughout the height of the column  $\partial\rho/\partial z$ , by Eq. 4 for equimassic mixtures the  
192 thermodiffusion coefficient  $D_T$  at high pressure conditions was determined. The results obtained are  
193 shown in Table 2.

194 **Table 2.** Density gradient along the height of the column, mass separation, experimental thermal diffusion coefficient at  
 195 different pressure conditions for equimassic binary mixtures of  $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_6$  [23] and  $nC_{12}-nC_5$  at 25 °C mean  
 196 temperature

Mixture	Pressure (MPa)	$\partial\rho/\partial z$ (kg/m <sup>4</sup> )	$\Delta C \times 10^{-2}$	$D_{T_{exp}} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s·K)
$nC_{10}-nC_5$	0.1	5.82	2.74	9.43
	2	5.67	2.67	8.92
	4	5.54	2.61	8.29
	6	5.44	2.56	7.80
	8	5.34	2.51	7.32
	10	5.22	2.46	6.79
$nC_{12}-nC_6$ [23]	0.1	5.90	3.27	8.01
	2	5.70	3.16	7.44
	4	5.55	3.08	6.99
	6	5.42	3.00	6.55
	8	5.31	2.94	6.27
	10	5.12	2.84	5.91
$nC_{12}-nC_5$	0.1	9.19	3.73	10.77
	2	9.11	3.70	10.03
	4	9.03	3.67	9.55
	6	8.95	3.63	9.24
	8	8.87	3.60	8.74
	10	8.79	3.57	8.21

197  
 198 P. Blanco et al. [14] and J. A. Madariaga et al. [15] showed that the values of the  $D_T c_j c_i / (\alpha \rho)$   
 199 group for binary mixtures of alkanes at atmospheric pressure depends linearly on the mass difference of  
 200 the components and consequently can be used for  $D_T$  in the following correlation:

$$D_T = \frac{k(x)(M_1 - M_2) \alpha}{c_j c_i \mu} \quad (7)$$

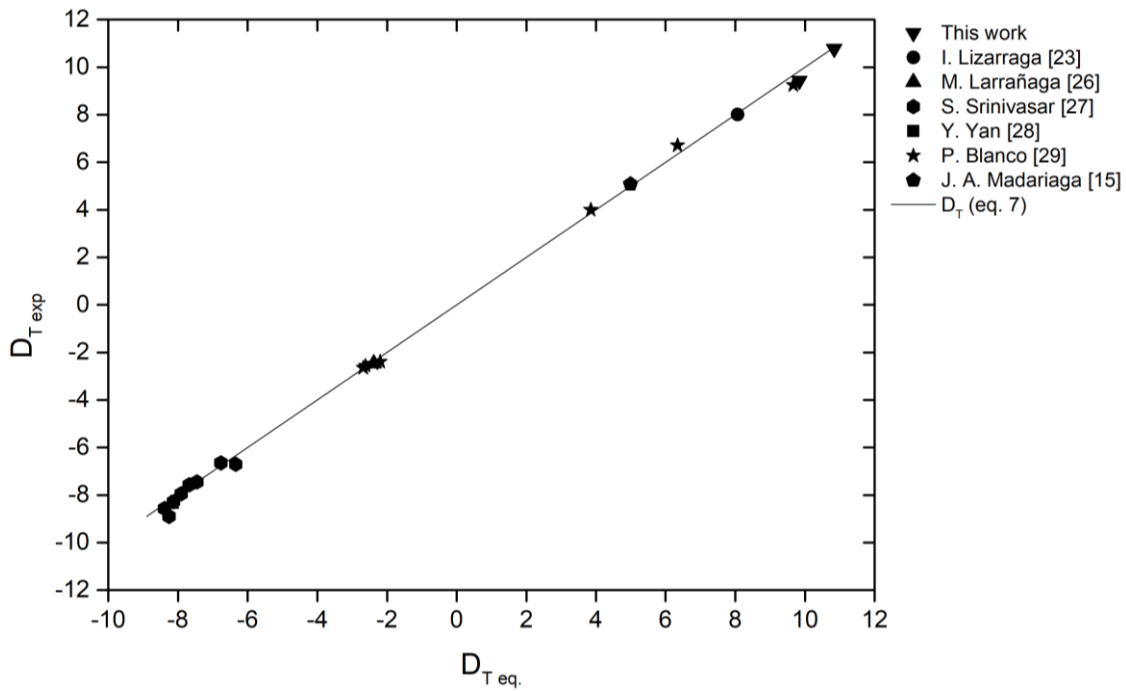
201  $k(x)$  is given by:  $k(x) = (5.34x_1 - 7.00x_1^2 + 1.65x_1^3) \cdot 10^{-11}$  where  $x_1$  is the molar fraction of the heaviest  
 202 component [15] and  $M_1$  is the molecular weight of the reference component in the initial  
 203 homogeneous mixture (denser component) and  $M_2$  is the molecular weight of the lighter component.

204 **Table 3.** Experimental  $D_{Texp}$  and correlation  $D_{Teq}$  values of the thermodiffusion coefficient and  $\delta$  relative uncertainty of  
 205  $nC_{12}-nC_5$ ,  $nC_{10}-nC_5$  and  $nC_{12}-nC_6$  equimassic binary mixtures at atmospheric pressure and 25°C

Mixture	Pressure (MPa)	$C_j$	$x_1$	$D_{Texp} \cdot 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s·K)	$D_{Teq} \cdot 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s·K) (eq. 7)	$\delta_{relative}$ (%)
$nC_{10}-nC_5$		0.5	0.336	9.43	9.83	-4.3
$nC_{12}-nC_6$	0.1	0.5	0.336	8.01	8.07	-0.8
$nC_{12}-nC_5$		0.5	0.297	10.80	10.83	-0.3

206  
 207 The values obtained for the thermodiffusion coefficient of the  $nC_{12}-nC_5$ ,  $nC_{10}-nC_5$  and  $nC_{12}-nC_6$   
 208 equimassic systems can be perfectly interpreted by this correlation (Table 3). In Table 3 we can see  
 209 that the maximum relative uncertainty between the experimental thermodiffusion coefficient  $D_{Texp}$  and  
 210 the thermodiffusion coefficient calculated by the correlation  $D_{Teq}$  (eq. 7) is less than 5 %.

211  
 212



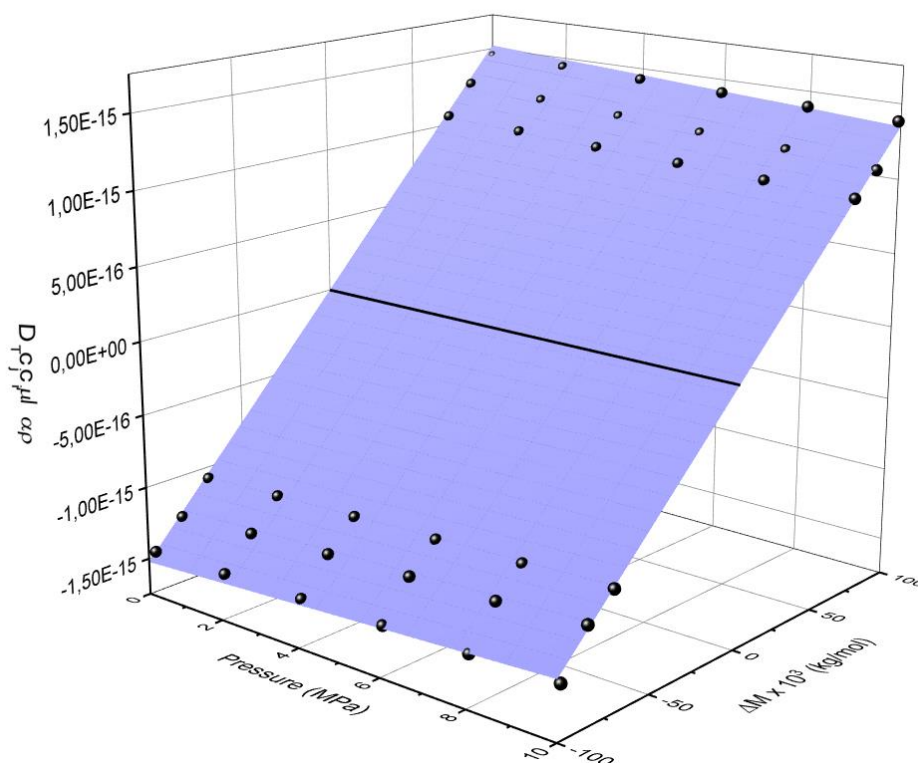
213  
 214 **Figure 3.**  $D_{Teq}$  in function of  $D_{Texp}$  for equimassic normal alkane binary mixtures at atmospheric pressure

215 In Figure 3 the experimental values of the thermodiffusion coefficient  $D_{Texp}$  for  $nC_{12}-nC_5$  and  
 216  $nC_{10}-nC_5$  mixtures are plotted against the linear relationship of the thermodiffusion coefficient  $D_{Teq}$   
 217 obtained by eq. (7) at atmospheric pressure. Additionally, the results previously published by I.  
 218 Lizarraga et al. [23], the values of equimassic mixtures  $nC_{10}-nC_{16}$ ,  $nC_6-nC_{16}$  obtained from M.  
 219 Larrañaga et al. [26], value of mixture  $nC_{12}-nC_7$  from J. A. Madariaga [15], values of mixtures  $nC_6-$

220  $nC_i$  (i=10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 and 18) from S. Srinivasan et al. [27], values of mixtures  $nC_{12}-nC_i$   
 221 (i=5, 6, 7, 8, 9, 17 and 18) from Y. Yan et al. [28] and values of mixtures  $nC_{10}-nC_i$  (i=5, 6, 7, 8, 15, 16,  
 222 17, 18 and 20) from Pablo et al. are also plotted.

223 After the successful demonstration of the linear association between the thermodiffusion coefficient  
 224 and the molecular weight difference in normal alkane binary equimassic mixtures at atmospheric  
 225 pressure, thermodiffusion coefficients were determined at different pressure conditions (up to 10  
 226 MPa) for equimassic binary mixtures of  $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_5$ .

227 The group represented by  $(D_T \mu / \alpha \rho)_{P \cdot c_i}$  as a function of the molecular weight difference  $\Delta M$  and  
 228 the pressure of the system at 25 °C mean temperature is shown in Figure 4. The experimental data of  
 229 the group  $(D_T \mu / \alpha \rho)_{P \cdot c_i}$  at 25 °C mean temperature are shown in Figure 4 as a function of the  
 230 molecular weight difference  $\Delta M$  and pressure of the system. The relationship between these three  
 231 parameters forms a three-dimensional plane in which the effect of the molecular weight difference  $\Delta M$   
 232 upon the group  $(D_T \mu / \alpha \rho)_{P \cdot c_i}$  is positive. Simultaneously, the group  $(D_T \mu / \alpha \rho)_{P \cdot c_i}$  decreases slightly  
 233 with the pressure. This is also represented as a black line that passes through the origin point between  
 234 the group  $(D_T \mu / \alpha \rho)_{P \cdot c_i}$  and the molecular weight difference  $\Delta M$ .



235  
 236 **Figure 4.** The group  $(D_T \mu / \alpha \rho)_{P \cdot c_i}$  in function of the molecular weight  $\Delta M$  and the pressure for  $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_6$  and  
 237  $nC_{12}-nC_5$  mixtures at 25 °C mean temperature

238

239 **Table 4.** Experimental  $D_{Texp}$  and correlation  $D_{Teq}$ , Eq. (9) values of the thermodiffusion coefficient and the relative  
 240 uncertainty  $\delta_{relative}$  between four equimassic binary mixtures under different pressure conditions and 25 °C mean temperature

Mixture	Pressure (MPa)	$D_{Texp} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s·K)	$D_{Teq} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s·K) (eq.9)	$\delta_{relative}$ (%)	Pressure (MPa)	$D_{Texp} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s·K)	$D_{Teq} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s·K) (eq.9)	$\delta_{relative}$ (%)
$nC_{10}-nC_5$	0.1	9.43	9.23	2.1	6	7.80	7.87	-0.9
	2	8.92	8.79	1.4	8	7.32	7.41	-1.3
	4	8.30	8.33	-0.4	10	6.79	6.95	-2.4
$nC_{12}-nC_6$ [23]	0.1	8.01	8.05	-0.5	6	6.55	6.69	-1.2
	2	7.44	7.61	-2.3	8	6.27	6.23	0.6
	4	6.99	7.15	-2.3	10	5.91	5.77	2.3
$nC_{12}-nC_5$	0.1	10.80	10.81	-0.1	6	9.25	9.46	-2.2
	2	10.02	10.38	-3.6	8	8.73	9.00	-3.1
	4	9.56	9.92	-3.7	10	8.21	8.54	-4.0

241

242 Figure 4 strongly demonstrates that there is a direct relationship between  $(D_T \mu / \alpha \rho)_{P, c_j c_i}$  group, the  
 243 molecular weight difference and the pressure of the system for these mixtures. Additionally, Figure 4  
 244 shows the dependence of the thermal diffusion on the pressure.

245 As we previously observed in Figure 4, the behaviour of the thermodiffusion coefficient  $D_T$  with  
 246 pressure is linear and its value decreases when increasing pressure. Assuming this dependence, the  
 247 value of this coefficient can be known from its value at atmospheric pressure. Consequently, a  
 248 mathematical expression that determines the thermodiffusion coefficient  $(D_T)_P$  up to 10 MPa was  
 249 obtained:

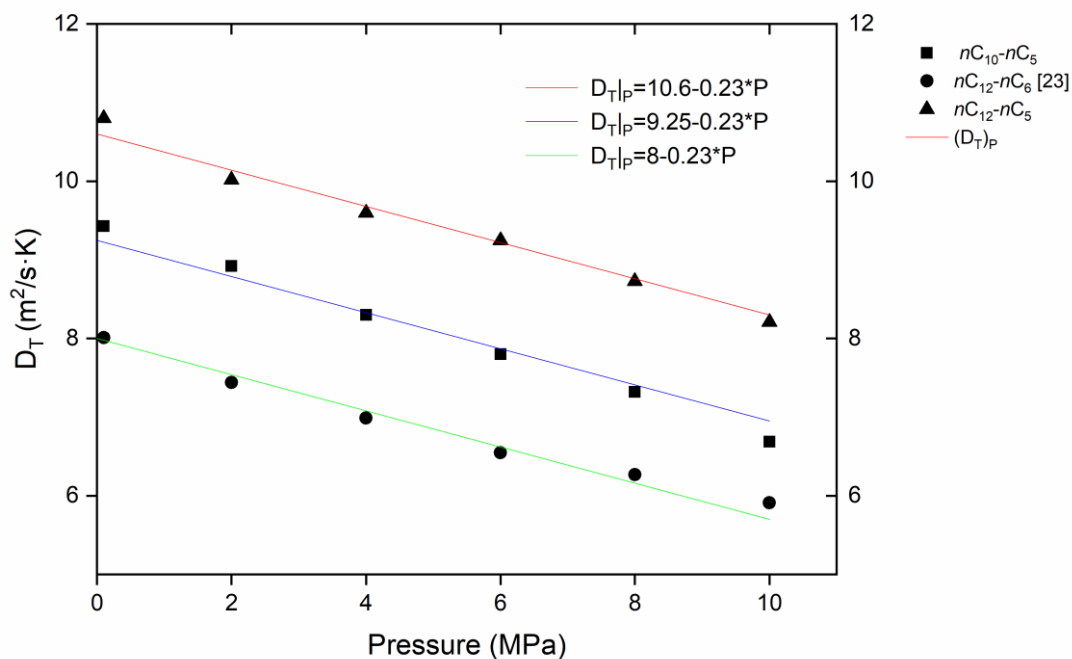
$$(D_T)_P = D_T - 0.23P \quad (8)$$

250 where  $P$  is the pressure of the system in MPa from 0.1 MPa and 10 MPa. According to Eq. (7) and  
 251 Eq. (8), we obtained the following correlation:

$$(D_T)_P = \frac{k(x)(M_1 - M_2)\alpha}{c_j c_i \mu} - 0.23P \quad (9)$$

252 As we can see in Eq. (9), by means of thermal expansion coefficient and dynamic viscosity at  
 253 atmospheric pressure condition, we can obtain the thermodiffusion coefficient up to 10 Mpa of any  
 254 binary equimassic mixtures composed by normal alkanes.

255 In Figure 5, thermodiffusion coefficient values are plotted and fitted to a regression line obtained  
 256 from the mathematical expression Eq. (9). Both, Figure 5 and Table 4 show good agreement between  
 257 the experimental values and results determined by Eq. (9). The deviations between them are smaller  
 258 than the experimental error.



259  
 260 **Figure 5.** Experimental thermodiffusion coefficient  $D_{Texp}$ , as function of the pressure (10 MPa) together with their  
 261 respective correlation line  $(D_T)_P$  Eq. (9)

## 262 2. Conclusions

263 The present study set out to determine the thermodiffusion coefficient of binary equimassic  
 264 mixtures under high pressure conditions and 25 °C mean temperature using the cylindrical  
 265 configuration thermogravitational column. The mixtures analysed in this work are classified as normal  
 266 alkane mixtures:  $nC_{10}-nC_5$ ,  $nC_{12}-nC_6$  and  $nC_{12}-nC_5$ . The pressure range applied to the system varied  
 267 from atmospheric condition to 10 MPa.

268 The findings highlighted the effect of the molecular weight difference and the pressure of the  
 269 system on the thermodiffusion coefficient. The results show that the thermodiffusion coefficient  
 270 depends heavily on the molecular weight difference up to 10 MPa: the greater the molecular weight  
 271 difference, the higher the thermodiffusion coefficient. In addition, it is clearly demonstrated that the  
 272 pressure decreases the thermodiffusion coefficient.

273 An interesting correlation on the thermodiffusion coefficient as a function of the molecular weight  
274 difference, pressure and thermophysical properties at 25 °C mean temperature were obtained. The  
275 correlation shows that the thermodiffusion coefficient is proportional to the inverse of the dynamic  
276 viscosity and proportional to the density, to the thermal expansion and to the molecular weight  
277 difference of the mixture. This correlation helps to quantitatively determine the thermal diffusion  
278 coefficient of any binary mixtures of normal alkanes.

279 Finally, a linear behaviour of the thermodiffusion coefficient up to 10 MPa was demonstrated.  
280 Additionally, by the combination of Eq. (7) and Eq. (8), a mathematical expression Eq. (9) enables  
281 the determination of the thermodiffusion coefficient at high pressure conditions throughout the  
282 thermal expansion coefficient and the dynamic viscosity of any binary equimassic mixture from normal  
283 alkanes.

#### 284 Acknowledgements

285 This work is supported by the Research Groups (IT1009-16) and MMMfavIN (KK-2020/00099)  
286 from the Basque government, MEZNAFLU (ESP2017-83544-C33-1-P) of the MINECO, DCMIX  
287 (AO-2009-0858/1056) and SCCO from the European Space Agency.

288

- 290 [1] H. Nasrabadi, A. Firoozabadi, and T. Ahmed, "Complex flow and composition path in CO<sub>2</sub>  
291 injection schemes from density effects in 2 and 3D," *Energy and Fuels*, vol. 26, pp. 4590–  
292 4598, 2012.
- 293 [2] M. Touzet, G. Galliero, V. Lazzeri, M. Saghir, F. Montel, and J. C. Legros, "Thermodiffusion:  
294 From microgravity experiments to the initial state of petroleum reservoirs," *Comptes Rendus -  
295 Mec.*, vol. 339, no. 5, pp. 318–323, 2011.
- 296 [3] B. H. Sage and W. N. Lacey, "Gravitational concentration gradients in static columns of  
297 hydrocarbon fluids," *Trans. AIME*, vol. 132, no. 1, pp. 120–131, 1939.
- 298 [4] A. M. Schulte, "Compositional variations within a hydrocarbon column due to gravity," *Proc.  
299 SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.*, 1980.
- 300 [5] K. Ghorayeb, A. Firoozabadi, and T. Anraku, "Interpretation of the Unusual Fluid Distribution  
301 in the Yufutsu Gas-Condensate Field," *SPE J.*, pp. 114–123, 2003.
- 302 [6] C. Lira-Galeana, A. Firoozabadi, and J. M. Prausnitz, "Computation of compositional grading  
303 in hydrocarbon reservoirs. Application of continuous thermodynamics," *Fluid Phase Equilib.*,  
304 vol. 102, no. 2, pp. 143–158, 1994.
- 305 [7] F. Montel, J. Bickert, A. Lagisquet, and G. Galliéro, "Initial state of petroleum reservoirs: A  
306 comprehensive approach," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 58, no. 3–4, pp. 391–402, 2007.
- 307 [8] G. Galliero and F. Montel, "Understanding compositional grading in petroleum reservoirs  
308 thanks to molecular simulations," *Soc Pet Eng*, p. 121902, 2009.
- 309 [9] W. H. Furry, R. Clark Jones, and L. Onsager, "On The Theory Of Isotope Separation By  
310 Thermal Diffusion," *Phys. Rev.*, vol. 55, pp. 1083–1095, 1939.
- 311 [10] G. Wittko and W. Köhler, "Universal isotope effect in thermal diffusion of mixtures containing  
312 cyclohexane and cyclohexane-d<sub>12</sub>," *J. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 1, p. 14506, 2005.
- 313 [11] P. Polyakov, M. Zhang, F. Müller-Plathe, and S. Wiegand, "Thermal diffusion measurements  
314 and simulations of binary mixtures of spherical molecules," *J. Phys. Chem. B*, vol. 127, no.  
315 14502, 2007.
- 316 [12] C. Debuschewitz and W. Köhler, "Molecular origin of thermal diffusion in  
317 benzene+cyclohexane mixtures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 5, pp. 55901-1-55901-4, 2001.
- 318 [13] S. Wiegand, "Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions," *J. Phys. Condens.  
319 Matter*, vol. 16, no. 10, pp. 357–379, 2004.
- 320 [14] P. Blanco, M. Mounir Bou-Ali, J. K. Platten, P. Urteaga, J. a Madariaga, and C. Santamaria,  
321 "Determination of thermal diffusion coefficient in equimolar n-alkane mixtures: Empirical  
322 correlations," *J. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 17, p. 174504, 2008.
- 323 [15] J. A. Madariaga, C. Santamaría, M. M. Bou-Ali, P. Urteaga, and D. Alonso De Mezquia,  
324 "Measurement of thermodiffusion coefficient in n-alkane binary mixtures: composition  
325 dependence," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 20, pp. 6937–6942, 2010.
- 326 [16] J. K. Platten, M. M. Bou-Ali, P. Costesèque, J. F. Dutrieux, W. Köhler, C. Leppla, S. Wiegand,  
327 and G. Wittko, "Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of  
328 three binary organic liquid mixtures," *Philos. Mag.*, vol. 83, no. 17–18, pp. 1965–1971, 2003.
- 329 [17] D. Alonso De Mezquia, M. M. Bou-Ali, M. Larrañaga, J. A. Madariaga, and C. Santamaría,



- 330 "Determination of Molecular Diffusion Coefficient in n-Alkane Binary Mixtures: Empirical  
331 Correlations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 9, pp. 2814–2819, 2012.
- 332 [18] P. Blanco, M. M. Bou-Ali, J. K. Platten, J. A. Madariaga, P. Urteaga, and C. Santamaría,  
333 "Thermodiffusion Coefficient for Binary Liquid Hydrocarbon Mixtures," *J. Non-Equilibrium*  
334 *Thermodyn.*, vol. 32, no. 3, pp. 309–317, 2007.
- 335 [19] M. M. Bou-Ali, A. Ahadi, D. Alonso De Mezquia, Q. Galand, M. Gebhardt, O. Khlybov, W.  
336 Köhler, M. Larrañaga, J. C. Legros, T. Lyubimova, A. Mialdun, I. Ryzhkov, M. Z. Saghir, V.  
337 Shevtsova, and S. Van Varenbergh, "Benchmark DCMIX1: Soret, thermodiffusion and  
338 molecular diffusion coefficients of the ternary mixture THN-IBB-nC12," *Eur. Phys. J. E*, pp.  
339 4–9, 2014.
- 340 [20] P. Blanco, M. M. Bou-Ali, J. K. Platten, D. Alonso De Mezquia, J. A. Madariaga, and C.  
341 Santamaría, "Thermodiffusion coefficients of binary and ternary hydrocarbon mixtures," *J.*  
342 *Chem. Phys.*, vol. 132, no. 11, pp. 1–6, 2010.
- 343 [21] M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, I. Lizarraga, J. A. Madariaga, and C. Santamaría, "Soret  
344 coefficients of the ternary mixture 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene + isobutylbenzene + n-  
345 dodecane," *J. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 2, p. 24202, 2015.
- 346 [22] P. Urteaga, M. M. Bou-Ali, D. Alonso De Mezquia, J. Santamaría, C. Santamaría, J. A.  
347 Madariaga, and H. Bataller, "Measurement of thermodiffusion coefficient of hydrocarbon  
348 binary mixtures under pressure with the thermogravitational technique," *Rev. Sci. Instrum.*, vol.  
349 83, no. 7, 2012.
- 350 [23] I. Lizarraga, M. M. Bou-Ali, and J. Santamaría, "Thermodiffusion Coefficient analysis of n-  
351 dodecane/ n-hexane mixture at different mass fractions and pressure conditions," *Microgravity*  
352 *Sci. Technol.* 2018.
- 353 [24] I. Lizarraga, M. M. Bou-Ali, and J. Santamaría, "Thermodiffusion and molecular diffusin in  
354 binary n-alkane mixtures: experiments and numerical analysis," *Philosophical Magazine*, vol.  
355 91, p. 4332-4344, 2011.
- 356 [25] M. M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J. A. Madariaga, C. M. Santamaría, and J. J. Valencia,  
357 "Thermogravitational measurement of the Soret Coefficient of liquid mixtures," *J. Phys.*  
358 *Condens. Matter*, vol. 10, no. 15, pp. 3321–3331, 1998.
- 359 [26] M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, E. Lapeira, C. Santamaría, and J. A. Magariaga, "Effect of  
360 Thermophysical Properties and Morphology of the Molecules on Thermodiffusion Coefficient  
361 of Binary Mixtures," *Microgravity Sci. Technol.* 2014.
- 362 [27] S. Srinivasan, D. Alonso de Mezquia, M. M. Bou-Ali, and M. Z. Saghir, "Thermodiffusion and  
363 molecular diffusion in binary n-alkane mixtures: experiments and numerical analysis,"  
364 *Phylosophical Magazine*, 91:34, 4332-4344. 2011.
- 365 [28] P. Blanco, P. Polyakov, M. M. Bou-Ali, and S. Wiegand, "Thermal diffusion and molecular  
366 diffusion values for some alkane mixtures: A comparison between thermogravitational column  
367 and thermal diffusion forced Rayleigh scattering," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 28, pp.  
368 8340–8345, 2008.
- 369 [29] Y. Yu, P. Blanco, M. Ziad Saghir, and M. Mounir Bou-Ali, "An improved theoretical model  
370 for thermal diffusion coefficient in liquid hydrocarbon mixtures: Comparison between  
371 experimental and numerical results," *J. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 19, p. 194507, 2008.

372

## Soret coefficients of the ternary mixture 1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalene + isobutylbenzene + n-dodecane

Miren Larrañaga,<sup>1</sup> M. Mounir Bou-Ali,<sup>1,a)</sup> Ion Lizarraga,<sup>1</sup> Jose Antonio Madariaga,<sup>2</sup> and Carlos Santamaría<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Mechanical and Industrial Manufacturing Department, Loramendi 4 Apdo. 23, 20500 Mondragon, Spain*

<sup>2</sup>*Department of Applied Physics II, University of Basque Country, Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain*

(Received 29 April 2015; accepted 30 June 2015; published online 13 July 2015)

In this work, the transport coefficients of the ternary mixtures of the diffusion coefficient measurements in ternary mixtures 1 project were determined. The analyzed ternary mixtures are formed by 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, isobutylbenzene, and dodecane ( $nC_{12}$ ) at different compositions. In all cases, the analysis was carried out at 25 °C. The thermodiffusion coefficients were measured by a new thermogravitational column, and the molecular diffusion coefficients were determined by the sliding symmetric tubes technique. Finally, the Soret coefficients were ascertained from the measurements of the thermodiffusion and molecular diffusion coefficients. In addition, two new quantitative correlations which enable the prediction of the thermodiffusion and Soret coefficients of a ternary mixture are presented. The comparison between the experimental and the predicted data shows a good agreement. The presented results help to complete the lack of experimental data in ternary mixtures. In addition, this work improves the fundamental understanding of multicomponent mixtures. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4926654>]

### I. INTRODUCTION

The study of thermodiffusion phenomenon in multicomponent mixtures has awakened a great level of interest in the scientific community. This is due to their involvement in different fields such as the oil industry,<sup>1</sup> biology,<sup>2</sup> or engineering,<sup>3,4</sup> where the knowledge and understanding of these phenomena can help to optimize many processes and to create new applications. The diffusive mass flux,  $\mathbf{J}_i$ , may be generated by a temperature and a concentration gradient. Regarding to the linear laws of irreversible thermodynamics, the mass flux equations for components 1 and 2 in a ternary mixture may be written as<sup>5</sup>

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D_{11} \nabla c_1 - \rho D_{12} \nabla c_2 - \rho D'_{T,1} \nabla T, \quad (1)$$

$$\mathbf{J}_2 = -\rho D_{21} \nabla c_1 - \rho D_{22} \nabla c_2 - \rho D'_{T,2} \nabla T, \quad (2)$$

where  $\rho$  is the density of the mixture,  $c_1$  and  $c_2$  are the two independent mass fractions,  $D_{11}$ ,  $D_{12}$ ,  $D_{21}$ , and  $D_{22}$  are the molecular diffusion coefficients, and  $D'_{T,1}$  and  $D'_{T,2}$  are the thermodiffusion phenomenological coefficients. The third diffusive mass flux,  $\mathbf{J}_3$ , is defined from the condition that the fluxes of all the components must sum zero.

Within the last decade, significant progress has been made in the understanding of the thermodiffusion phenomenon in binary mixtures. Currently, there are several experimental techniques that allow us to determine reliably these transport coefficients.<sup>6–8</sup>

However, mixtures with scientific or technological interest are generally formed by more than two components.

As the number of components in the mixture increases, the complexity of the problem also increases considerably. With the purpose of achieving a better understanding of the thermodiffusion phenomenon in ternary mixtures, several works<sup>9–15</sup> have been published in recent years.

The most recent breakthrough has been the establishment of the first benchmark in ternary mixtures<sup>16</sup> developed, thanks to the international collaboration project DCMIX (Diffusion Coefficient measurements in ternary MIXtures). This benchmark incorporates the results of six independent teams utilizing different experimental techniques and both in microgravity and ground conditions. Moreover, this serves to validate the different techniques used in the study,<sup>17–22</sup> amongst which are included the two techniques used in this work: thermogravitational (TG) technique and Sliding Symmetric Tubes (SST) technique.

Nevertheless, there is still uncertainty that makes it difficult to identify the results that can be reliably extracted. This happens especially with the determination of the molecular diffusion coefficients, as it was shown by Gebhardt and Köhler,<sup>23</sup> Larrañaga *et al.*,<sup>22</sup> and Bou-Ali *et al.*<sup>16</sup> Therefore, a wide database of reliable experimental results obtained by different techniques and for different types of mixtures is still necessary. This database may be helpful for validating theoretical models that nowadays still do not agree completely.<sup>24–26</sup> Moreover, it is valid for developing numerical models and correlations that enable the prediction of the thermodiffusion coefficients.<sup>27–29</sup>

The aim of this work is to contribute to the experimental database in multicomponent mixtures. For that purpose, new experimental results for five ternary mixtures are provided. These mixtures correspond to the ones of the project DCMIX,

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: mbouali@mondragon.edu

which are formed by 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (THN), isobutylbenzene (IBB), and dodecane ( $nC_{12}$ ) at different mass concentrations. In all the cases, the analysis has been completed at 25 °C. In this work, THN is considered as component 1, IBB as component 2, and  $nC_{12}$  as component 3 in the mixture.

The thermodiffusion coefficients were measured by the thermogravitational technique, by the new long thermogravitational column (LTC) presented and validated by Larrañaga *et al.*<sup>22</sup> The results were compared with the ones published by Alonso de Mezquía *et al.*<sup>10</sup> The molecular diffusion coefficients were determined by the SST technique. Finally, Soret coefficients were determined by the combination of the measurements of thermodiffusion and molecular diffusion. In addition, two new quantitative correlations that allow predicting the thermodiffusion and Soret coefficients of a ternary mixture from the thermodiffusion and Soret coefficients of the corresponding binary mixtures were developed.

## II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The ternary mixtures analyzed in this work are all composed of THN, IBB, and  $nC_{12}$ . We obtained new results of transport coefficients for the first four compositions shown in Table I. In the case of the equimass mixture, we show new results of the thermodiffusion coefficient measured by the LTC and calculate the Soret coefficients from them and from the diffusion coefficients published by Larrañaga *et al.*<sup>9</sup>

Before determining mass transport coefficients in a mixture, it is necessary to define some thermophysical properties of it. To measure the density, we used an Anton Paar DMA 5000 vibrating quartz U-tube densimeter with an accuracy of  $5 \times 10^{-3}$  kg/m<sup>3</sup>. The density measurements also provide the thermal expansion coefficient. Coupled to the densimeter, there is an Anton Paar RXA 156 refractometer with accuracy of  $2 \times 10^{-5}$  RIU, which measures the refractive index. Finally, an Anton Paar AMVn microviscometer with an accuracy of  $\pm 0.002$  s was used for the determination of the dynamic viscosity.

To analyze a ternary mixture, it is also necessary to make a calibration that enables the determination of the concentrations of each component from the measurements of the density and the refractive index, as detailed by Larrañaga *et al.*<sup>22</sup> So as to validate the calibration, the corresponding concentrations to each mixture are calculated by the calibration parameters and the measured densities and refractive indices, and they are compared to the experimental ones. The precision of this procedure is very important for the accuracy of the measurements of the transport coefficients.

TABLE I. Analyzed compositions of the mixture THN-IBB- $nC_{12}$ .

$c_1$ (THN)	$c_2$ (IBB)	$c_3$ ( $nC_{12}$ )
0.10	0.10	0.80
0.45	0.10	0.45
0.40	0.20	0.40
0.10	0.80	0.10
0.33	0.33	0.33

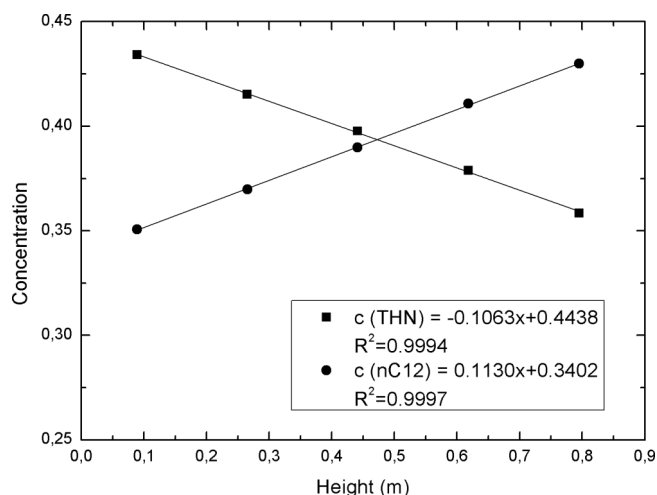


FIG. 1. Variation of the concentration of THN and  $nC_{12}$  with the height of the column, for the mixture formed by THN-IBB- $nC_{12}$  at concentration of 0.40-0.20-0.40 and at 25 °C.

### A. Thermogravitational technique

The thermogravitational technique was used to determine the thermodiffusion coefficient. This technique has been successfully used in other works, both in binary<sup>29,30</sup> and ternary mixtures.<sup>10,22,31</sup> In this procedure, we measure the variation of the concentration of the mixture along the height of the column. Figure 1 shows the variation of the concentrations of components 1 and 3, that is, THN and  $nC_{12}$ , in the stationary state. The concentration of component 2 (IBB) may be easily calculated from the statement that the concentrations of the three components must sum unity. These concentration gradients are used to ascertain the thermodiffusion coefficient for each component, by the following equation:

$$D'_{T,i} = -\frac{L_x^4}{504} \frac{g\alpha\rho}{\mu} \frac{\partial c_i}{\partial z}, \quad (3)$$

where  $L_x$  is the gap width;  $g$  is gravity;  $\alpha$  is the thermal expansion coefficient;  $\mu$  is the dynamic viscosity; and  $\partial c_i/\partial z$  is the vertical concentration gradient of component  $i$  in the height of the column.

In this work, the new thermogravitational plane column (LTC) presented by Larrañaga *et al.*<sup>22</sup> was used. The gap of the column is  $1.02 \pm 0.005$  mm wide and 980 mm high.

As was explained by Larrañaga *et al.*,<sup>22</sup> the experimental error in each of the parameters in Eq. (3) must be considered when analyzing the uncertainty of the determination of the thermodiffusion coefficients by the thermogravitational technique.

### B. SST technique

The SST technique was used to determine the molecular diffusion coefficients. It has been successfully used in several works in both binary<sup>28</sup> and ternary mixtures.<sup>9,22</sup> In this technique, we measure the variation of the concentration of each component with time, an example of which is shown in Figure 2.

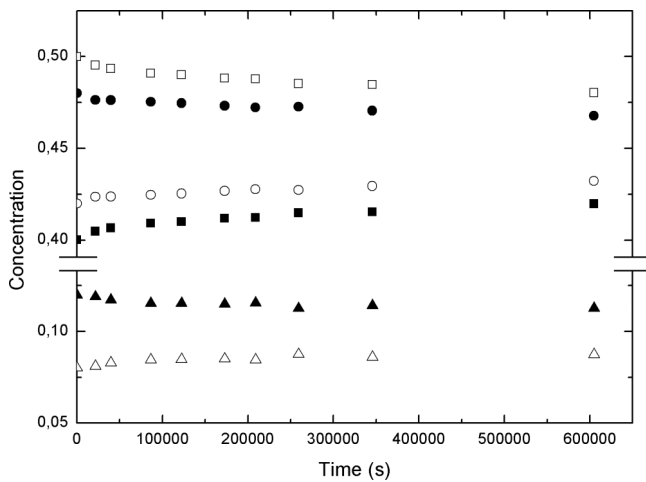


FIG. 2. Variation of the concentration of THN, IBB, and  $nC_{12}$  with time, for the mixture with mass fraction 0.45-0.10-0.45, at 25 °C, in the upper and the lower tubes of the SST technique. Squares represent THN, triangles represent IBB, and circles represent  $nC_{12}$ ; in the three cases, filled symbols represent the upper tubes and empty symbols represent the lower tubes.

The variation of the concentration of each component with the square root of the time gives a linear distribution (Figure 3) which enables us to determine the molecular diffusion coefficients. It is important to take into account that the analytical procedure used for the determination of the molecular diffusion coefficients in ternary mixtures is only valid for relatively short times, that is, when the diffusion front has not reached the far ends of the tubes.

As is described in more detail by Larrañaga *et al.*,<sup>9</sup> two experiments with different initial concentrations are needed to determine the molecular diffusion coefficients of one ternary mixture. Thus, we have four equations and four unknowns: the four molecular diffusion coefficients. In order to solve the system, the Newton-Raphson method is used, where the fitting parameters are the four diffusion coefficients.

The uncertainty in the determination of the diffusion coefficients by the SST technique is given by three factors:

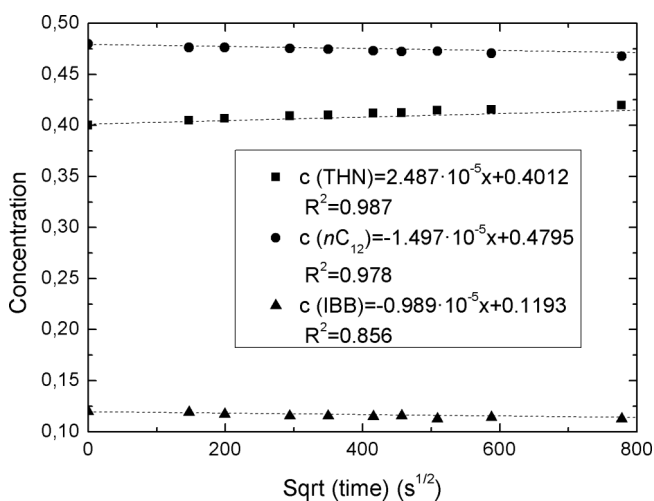


FIG. 3. Variation of the concentration of each component with the square root of time for the mixture formed by THN-IBB- $nC_{12}$  at mass fraction of 0.45-0.10-0.45, at 25 °C, in the upper tubes of the SST technique.

the Newton-Raphson fitting error, the linear regressions fitting error, and the calibration error.

### C. Soret effect

The Soret coefficients for each component are determined by Eq. (4),<sup>16</sup> which relates the thermodiffusion and molecular diffusion coefficients with them. Thus, we determine the Soret coefficients by the results obtained by two independent experimental techniques,

$$S'_{T,1} = \frac{D'_{T,1}D_{22} - D'_{T,2}D_{12}}{D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21}}, \quad (4)$$

$$S'_{T,2} = \frac{D'_{T,2}D_{11} - D'_{T,1}D_{21}}{D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21}}.$$

To measure the experimental error accumulated in the indirect determination of the Soret coefficient, the rules of error propagation were used, taking into account Eq. (4).

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Thermodiffusion coefficients

The calibration parameters and the thermophysical properties needed to determine the thermodiffusion coefficients have been taken from Blanco *et al.*<sup>31</sup> for the equimass mixture and from Alonso de Mezquía *et al.*<sup>10</sup> for the other compositions. So as to show the repeatability of the experiment, we performed three independent runs for each mixture.

Table II shows first the results obtained for the density and refractive index gradients,  $\partial\rho/\partial z$  and  $\partial n_D/\partial z$ , by the thermogravitational column with a length of 980 mm (LTC). In the same table, the concentration gradients for components 1 and 3,  $\partial c_1/\partial z$  and  $\partial c_3/\partial z$ , are given. From the measured concentration gradients and the thermophysical properties, we determined the thermodiffusion coefficients for components 1 and 3 by Eq. (3). As may be observed in Table II, the maximum deviation between the different runs was around 4%. The thermodiffusion coefficient for component 2 can be easily calculated from the condition that the sum of the three thermodiffusion coefficients is zero.

The thermodiffusion coefficients presented in this work were already measured by our team by the short thermogravitational column (STC) with length of 500 mm and gap of  $1 \pm 0.005$  mm by Blanco *et al.*<sup>31</sup> for the equimass composition and by Alonso de Mezquía *et al.*<sup>10</sup> for the other compositions. Table III shows the comparison between the mean values of the thermodiffusion measurements made by the LTC in this work and the measurements made by the STC in those two previous works.<sup>10,31</sup>

As may be observed, results obtained by the two columns are similar, as expected. Although the uncertainties are sometimes smaller in the STC, the reproducibility is better in LTC. In some of the measurements made by the STC, we needed to discard one of the points in the height of the column to fit the linear regression, and we also needed to do more experiments to obtain the results. In the LTC, we avoid

TABLE II. Thermodiffusion coefficients for the five compositions analyzed of the ternary mixture THN-IBB-*n*C12 at 25 °C.  $\partial\rho/\partial z$ ,  $\partial n_D/\partial z$ ,  $\partial c_1/\partial z$ , and  $\partial c_3/\partial z$  are the density, refractive index, and concentration gradients along the height of the column, respectively. Component 1 is THN and component 3 is *n*C12.

Composition ( $c_1$ - $c_3$ )	$\partial\rho/\partial z$ (kg/m <sup>4</sup> )	$\partial n_D/\partial z$ (10 <sup>-2</sup> m <sup>-1</sup> )	$\partial c_1/\partial z$ (m <sup>-1</sup> )	$\partial c_3/\partial z$ (m <sup>-1</sup> )	$D'_{T,1} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /sK)	$D'_{T,3} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /sK)
0.10-0.80	-9.52	-0.523	-0.0420	0.0613	0.50	-0.72
	-9.99	-0.548	-0.0443	0.0640	0.52	-0.76
	-10.20	-0.560	-0.0451	0.0655	0.53	-0.77
0.45-0.45	-27.59	-1.500	-0.1254	0.1282	1.39	-1.42
	-26.85	-1.458	-0.1233	0.1237	1.37	-1.37
	-27.22	-1.479	-0.1243	0.1259	1.38	-1.40
0.40-0.40	-24.30	-1.326	-0.1097	0.1125	1.30	-1.34
	-24.02	-1.314	-0.1061	0.1130	1.26	-1.34
	-23.94	-1.301	-0.1114	0.1079	1.32	-1.28
0.10-0.10	-5.83	-0.331	-0.0204	0.0300	0.33	-0.48
	-5.81	-0.332	-0.0195	0.0307	0.31	-0.49
	-5.77	-0.329	-0.0200	0.0301	0.32	-0.48
0.33-0.33	-20.35	-1.118	-0.0906	0.0963	1.14	-1.21
	-20.55	-1.127	-0.0922	0.0965	1.16	-1.21
	-20.44	-1.121	-0.0914	0.0964	1.15	-1.21

these procedure problems because due to its height, the relative separation of the concentration is nearly two times higher than in the STC. This better sensitivity is very interesting for the analysis of ternary mixtures, where the separation is usually smaller than in binary mixtures. Therefore, in future works about ternary mixtures, the measurements will be made by the LTC column.

On the other hand, we have deduced an approximation expression to calculate the thermodiffusion coefficients of a ternary mixture from the thermodiffusion coefficients of its corresponding binaries. Figure 4 shows the experimental results of  $D'_{T,1}$  versus the concentrations of components 1 and 3, for the compositions analyzed. The surface  $D'_{T,1} = D'_{T,1}(c_1, c_3)$  which contains the experimental points has been drawn taking into account the following boundaries:

$$\begin{aligned} c_1 = 0 &\rightarrow D'_{T,1} = 0, \\ c_1 = 1 &\rightarrow D'_{T,1} = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

and the intersection lines of this surface with the planes  $c_3 = 0$  and  $c_1 + c_3 = 1$  correspond to the values of  $D'_{T,1}$  of the binary mixtures 1-2 and 1-3, respectively. By assuming that the intersection lines of the surface with the planes  $c_1 = \text{constant}$  are approximately straight lines. Therefore, we can tentatively

determine  $D'_{T,1}$  by the interpolation of each value of  $c_1$  between the boundary values of the thermodiffusion coefficient of component 1 corresponding to the binary mixtures  $c_3 = 0$  and  $c_3 = 1 - c_1$ . Thus, we have the following expression (see the marked triangle in Fig. 4(a)):

$$D'_{T,1} = D'_{T,1-2} + \frac{D'_{T,1-3} - D'_{T,1-2}}{(1 - c_1)} c_3, \quad (6)$$

where  $c_1$  and  $c_3$  are the concentrations of components 1 and 3 in the ternary mixture, and  $D'_{T,1-2}$  and  $D'_{T,1-3}$  are the thermodiffusion coefficient of the component 1 in the binary mixtures formed by components 1-2 and 1-3, respectively.

In terms of the thermodiffusion coefficients in binary mixtures  $D'_{T,i-j}$  and  $D_{T,i-j}$  are related by

$$D'_{T,i-j} = D_{T,i-j} c_i (1 - c_i), \quad (7)$$

and Eq. (6) can be written as

$$D'_{T,1} = D_{T,1-2} c_1 c_2 + D_{T,1-3} c_1 c_3, \quad (8)$$

where  $c_1$ ,  $c_2$ , and  $c_3$  are the concentrations of components 1, 2, and 3 in the ternary mixture. This combination rule can be generalized for any  $D'_{T,i}$ ,

$$D'_{T,i} = D_{T,i-j} c_i c_j + D_{T,i-k} c_i c_k. \quad (9)$$

TABLE III. Thermodiffusion coefficients determined by the thermogravitational technique by two different columns. LTC: 980 mm high column and STC: 500 mm high column.

Composition ( $c_1$ - $c_3$ )	$D'_{T,THN} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /sK)			$D'_{T,nC12} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /sK)		
	LTC	STC	Difference %	LTC	STC	Difference %
0.10-0.80	0.52 ± 0.02	0.47 ± 0.04 <sup>a</sup>	9.61	-0.75 ± 0.03	-0.75 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.02
0.45-0.45	1.38 ± 0.07	1.33 ± 0.04 <sup>a</sup>	3.62	-1.40 ± 0.05	-1.44 ± 0.02 <sup>a</sup>	2.85
0.40-0.40	1.30 ± 0.05	1.23 ± 0.04 <sup>a</sup>	5.38	-1.32 ± 0.04	-1.33 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.75
0.10-0.10	0.32 ± 0.02	0.33 ± 0.02 <sup>a</sup>	3.12	-0.49 ± 0.02	-0.45 ± 0.03 <sup>a</sup>	8.16
0.33-0.33	1.15 ± 0.06	1.10 ± 0.02 <sup>b</sup>	4.34	-1.21 ± 0.05	-1.23 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.65

<sup>a</sup>Results published by Alonso de Mezquía *et al.*<sup>10</sup>

<sup>b</sup>Results published by Blanco *et al.*<sup>31</sup>



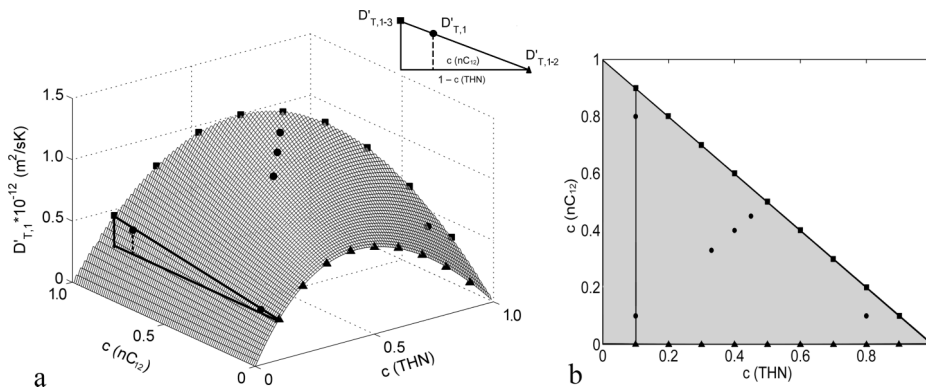


FIG. 4. Thermodiffusion coefficient of component 1 (THN) in function of the mass fractions of components 1 and 3 at 25 °C. Triangles correspond to the binary mixture THN-IBB ( $D'_{T,1-2}$ ), squares correspond to the binary THN- $nC_{12}$  ( $D'_{T,1-3}$ ), and circles correspond to the ternary mixture THN-IBB- $nC_{12}$  ( $D'_{T,1}$ ). (a) 3D view. (b) Top view.

This expression is similar to the one developed by Larre *et al.*,<sup>26</sup> but in this case, the thermodiffusion coefficients of the binary mixtures are the corresponding ones to the concentration  $c_i$ .

The thermodiffusion coefficients for the ternary mixtures studied in this work were calculated with the new combination rule (Eq. (9)). Table IV provides the comparison between the calculated results and the experimental ones. We include also the results for the benchmark composition, reported by Larrañaga *et al.*<sup>22</sup> To determine the coefficients for the suitable binary compositions, the polynomials presented by Gebhardt *et al.*<sup>7</sup> were used.

As can be observed, the agreement is quite good in general, and the maximum difference with our results is around 12%. The results given by Gebhardt and Köhler<sup>23</sup> for the equimass composition are also in good agreement with our results, within the experimental error. The results obtained by the correlation depend strongly on the prediction polynomials developed by Gebhardt *et al.*;<sup>7</sup> thus, we may conclude that the agreement obtained is very convincing.

## B. Molecular diffusion coefficients

Table V shows the results for the eigenvalues of the diffusion matrix for the four ternary mixtures analyzed in this work. Table VI shows the results corresponding to the molecular diffusion coefficients for the mixtures formed by THN-IBB- $nC_{12}$  (in this order) at different compositions. In these tables are presented also the results for the equimass composition. After a deeper analysis of the time limits valid for the analytical methodology used, the results of molecular diffusion and Soret for this mixture have changed slightly

from the ones presented by Larrañaga *et al.*<sup>9</sup> However, the new results for the eigenvalues of the diffusion matrix and for the Soret coefficients are still within the experimental error.

The eigenvalues have proved to be a more reliable parameter when comparing diffusion results in ternary mixtures by Bou-Ali *et al.*<sup>16</sup> As was noted in that work also, there is still uncertainty in the determination of the molecular diffusion coefficients. It seems that there may be more than one possible combination of results. In addition, it was shown by Larrañaga *et al.*<sup>22</sup> that in spite of the differences in the individual coefficients, their influence in the Soret coefficients was the same.

## C. Soret coefficients

In Table VII, the Soret coefficients for the five ternary mixtures analyzed are shown. They have been indirectly determined by the Eq. (4) from the values of thermodiffusion (Table III) and molecular diffusion (Table VI) measured in this work.

As noted previously, Soret coefficients were obtained from the measurements made independently by two different techniques. Thus, the comparison of these results with the ones obtained directly by other techniques is very interesting. By the time, there are published results measured by other techniques only for the benchmark composition (Bou-Ali *et al.*<sup>16</sup>) and only one result for the equimass composition measured by the Optical Beam Deflection (OBD) technique, so we still cannot compare the results for the other four compositions.

In addition, in the same way as was done for thermodiffusion coefficients, a combination rule was developed for the prediction of Soret coefficients. It was observed that

TABLE IV. Comparison between the results obtained by the combination rule and the experimental ones.

Composition ( $c_1$ - $c_3$ )	$D'_{T,THN} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /sK)			$D'_{T,nC_{12}} \times 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /sK)		
	Expt.	Eq. (9)	Difference %	Expt.	Eq. (9)	Difference %
0.10-0.80	0.52	0.53	2.96	-0.75	-0.75	0.14
0.45-0.45	1.38	1.33	3.35	-1.40	-1.37	1.95
0.40-0.40	1.30	1.20	7.60	-1.32	-1.27	3.99
0.10-0.10	0.32	0.36	12.34	-0.49	-0.45	6.90
0.33-0.33	1.15	1.02	11.30	-1.21	-1.12	7.04
0.80-0.10 <sup>a</sup>	0.67	0.65	2.96	-0.49	-0.50	2.48

<sup>a</sup>Results published by Larrañaga *et al.*<sup>22</sup>

TABLE V. Eigenvalues of the diffusion matrix for the ternary mixtures formed by THN-IBB- $nC_{12}$  determined by the SST technique, at 25 °C.

Composition ( $c_1$ - $c_3$ )	$\widehat{D}_1 \times 10^{-10}$ (m <sup>2</sup> /s)	$\widehat{D}_2 \times 10^{-10}$ (m <sup>2</sup> /s)
0.10-0.80	9 ± 1	11 ± 2
0.45-0.45	7 ± 1	7 ± 1
0.40-0.40	4 ± 1	7 ± 2
0.10-0.10	9 ± 2	12 ± 3
0.33-0.33	5 ± 1	10 ± 3

TABLE VI. Molecular diffusion coefficients for the ternary mixtures formed by THN-IBB- $nC_{12}$  determined by the SST technique, at 25 °C.

Composition ( $c_1$ - $c_3$ )	$D_{11} \times 10^{-10}$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{12} \times 10^{-10}$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{21} \times 10^{-10}$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{22} \times 10^{-10}$ (m <sup>2</sup> /s)
0.10-0.80	10.00 ± 1.00	-0.80 ± 0.10	-1.50 ± 0.20	10.00 ± 1.00
0.45-0.45	7.00 ± 1.00	0.32 ± 0.06	-0.14 ± 0.03	7.00 ± 1.00
0.40-0.40	8.00 ± 2.00	1.30 ± 0.40	-1.30 ± 0.40	4.00 ± 1.00
0.10-0.10	10.00 ± 3.00	-0.21 ± 0.06	-1.70 ± 0.40	7.00 ± 2.00
0.33-0.33	8.00 ± 2.00	-2.30 ± 0.60	-2.00 ± 0.50	6.00 ± 2.00

TABLE VII. Soret coefficients determined indirectly for the ternary mixtures formed by THN-IBB- $nC_{12}$  at 25 °C.

Composition ( $c_1$ - $c_3$ )	$S'_{T,THN} \times 10^{-3}$ (K <sup>-1</sup> )	$S'_{T,nC12} \times 10^{-3}$ (K <sup>-1</sup> )
0.10-0.80	0.54 ± 0.07	-0.90 ± 0.20
0.45-0.45	1.90 ± 0.20	-2.00 ± 0.30
0.40-0.40	1.50 ± 0.40	-2.10 ± 0.60
0.10-0.10	0.31 ± 0.06	-0.60 ± 0.20
0.33-0.33	1.60 ± 0.40	-2.20 ± 0.70

Soret coefficients have a similar distribution to those of the thermodiffusion coefficients in function of the concentrations of their components,

$$S'_{T,i}(c_i, c_j, c_k) = c_i c_j S'_{T,i-j}(c_i) + c_i c_k S'_{T,i-k}(c_i). \quad (10)$$

The Soret coefficients predicted by Eq. (10) are shown in Figure 5, compared to the experimental values obtained in this work. We have included also the experimental point for the equimass composition measured by the OBD technique and given in the most recent paper (Gebhardt and Köhler<sup>23</sup>). This team had published different results for this mixture in a previous paper (Königer *et al.*<sup>11</sup>), but this difference is due to the new contrast factor matrix they have used in the new work (Gebhardt and Köhler<sup>23</sup>). For these values, we have included an experimental error bar of a 7%, which is the experimental error provided by this team for the benchmark mixture (Bou-Ali *et al.*<sup>16</sup>). The binary coefficients that are needed in Eq. (10) were calculated from the prediction polynomials presented by Gebhardt *et al.*<sup>7</sup>

As can be observed, the agreement between experimental and predicted results is good in general, especially if we take into account that the calculated coefficients come from two approximations (the prediction polynomials (Gebhardt *et al.*<sup>7</sup>) and Eq. (10)). In the case of the equimass mixture, we can observe also the acceptable agreement between the new

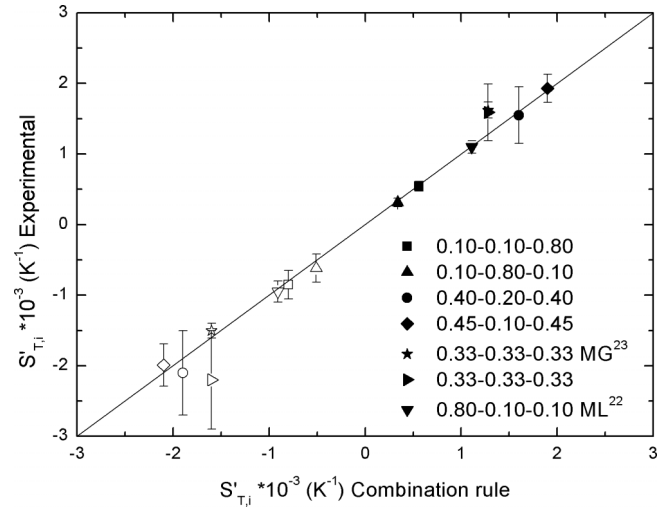


FIG. 5. Comparison between the Soret coefficients obtained experimentally in this work and the ones determined by the combination rule shown in Eq. (10). In all the cases, filled symbols represent the Soret coefficient for component 1, and empty symbols represent the Soret coefficients for component 3.

experimental results obtained by the OBD technique and the combination of the thermogravitational and SST techniques.

#### IV. CONCLUSIONS

Thermodiffusion, molecular diffusion, and Soret coefficients were determined for the ternary mixtures formed by THN-IBB- $nC_{12}$  at mass fractions of 0.10-0.80-0.10, 0.10-0.10-0.80, 0.45-0.10-0.45, and 0.40-0.20-0.40, at 25 °C in all cases. We have achieved the objectives of the project DCMIX1, and we have developed the TG and SST techniques for the analysis of ternary mixtures, so new ternary mixtures will be analyzed in the near future.

Soret coefficients have been determined by the combination of the measurements made by two independent techniques, so it will be very interesting to compare these results with the ones measured directly by other techniques such as OBD, ODI (Optical Digital Interferometry), or SODI (Selectable Optical Diagnostic Instrument), as it was done for the benchmark composition (Bou-Ali *et al.*<sup>16</sup>). By the time, there is only one result published: the Soret coefficients for the equimass composition measured by the OBD technique. The comparison of our experimental results with these ones has shown an acceptable agreement.

In the comparison between the measurements of thermodiffusion made by the two columns, the results were similar, as expected. However, the experimental procedure becomes more complicated in the STC due to the small separation of the ternary mixtures. Therefore, from now on, we will use the column with length of 980 mm in ternary mixtures, in order to obtain more accurate results.

We have developed two combination rules that enable the prediction of the thermodiffusion and Soret coefficients of the ternary mixture analyzed in this work at any mass fraction, from the results of the corresponding binary mixtures. The results of the binary mixtures needed were easily calculated by the polynomials presented by Gebhardt *et al.*<sup>7</sup> Therefore, we

can predict with an acceptable reliability the thermodiffusion and Soret coefficients of the ternary mixture THN-IBB- $nC_{12}$  for any composition. This may be very interesting especially for numerical and theoretical works, in order to compare and prove their models based on non-equilibrium thermodynamics and/or molecular dynamics. In addition, in future works, this combination rule may be extended to other systems to compare the behavior of mixtures of different natures.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work has been carried out in the framework of the projects: MicroCHEAP (No. IE14-391), Research Groups (No. IT557-10), Research Fellowship (No. BFI-2011-295), and MICROXOM (No. PI 2014\_1\_70) of the Basque Government; DCMIX (No. AO-2009-0858/1056) from the European Space Agency; and TERDISOMEZ (No. FIS2014-58950-C2-1-P) of MINECO.

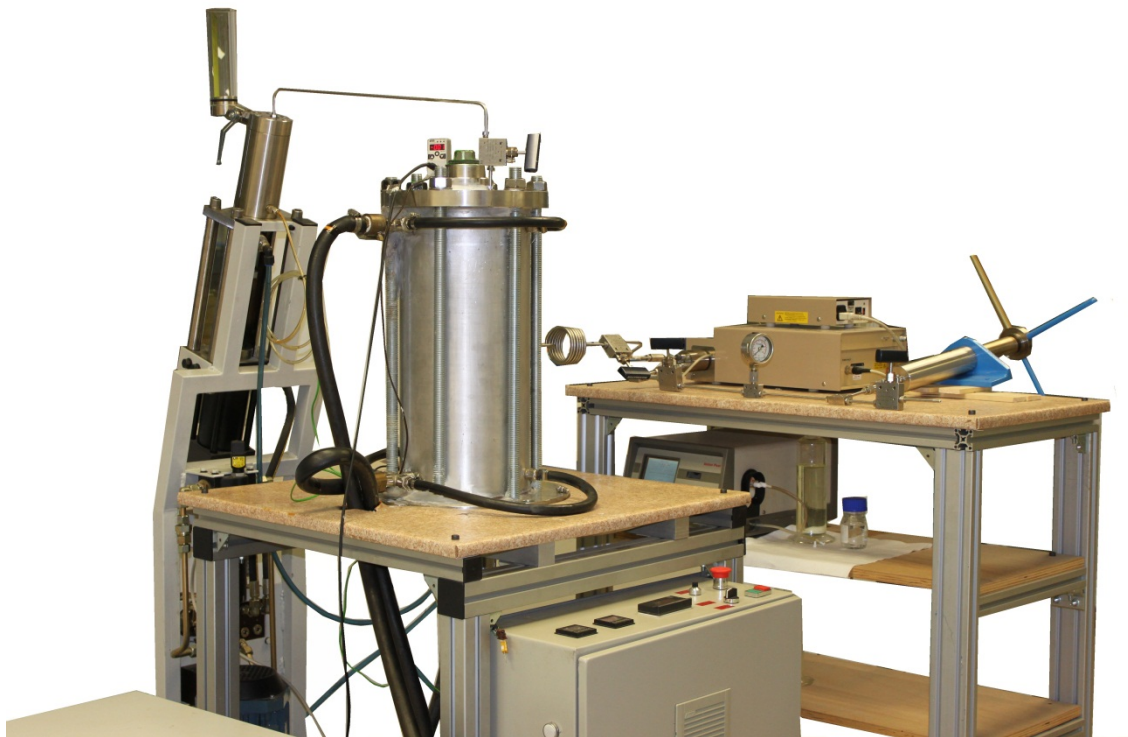
- <sup>1</sup>S. Van Vaerenbergh, A. Shapiro, G. Galliero, F. Montel, J. C. Legros, J. P. Caltagirone, J. L. Daridon, and Z. Saghir, Eur. Space Agency, [Spec. Publ.] **SP 1290**, 202–213 (2005).
- <sup>2</sup>F. Capuano, L. Paduano, G. D'Errico, G. Mangiapia, and R. Sartorio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 3319–3327 (2011).
- <sup>3</sup>T. Takahashi and Y. Minamino, *J. Alloys Compd.* **545**, 168–175 (2012).
- <sup>4</sup>H. Tello Alonso, A. C. Rubiolo, and S. E. Zorrilla, *J. Food Eng.* **109**, 490–495 (2011).
- <sup>5</sup>M. M. Bou-Ali and J. K. Platten, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **30**, 385–399 (2005).
- <sup>6</sup>A. Mialdun, V. Yasnou, V. Shevtsova, A. Königer, W. Köhler, D. Alonso de Mezquia, and M. M. Bou-Ali, *J. Chem. Phys.* **136**, 244512 (2012).
- <sup>7</sup>M. Gebhardt, W. Köhler, A. Mialdun, V. Yasnou, and V. Shevtsova, *J. Chem. Phys.* **138**, 114503 (2013).
- <sup>8</sup>J. K. Platten, M. M. Bou-Ali, P. Costeséque, J. F. Dutrieux, W. Köhler, C. Leppla, S. Wiegand, and G. Wittko, *Philos. Mag.* **83**, 1965–1971 (2003).

- <sup>9</sup>M. Larrañaga, D. A. S. Rees, and M. M. Bou-Ali, *J. Chem. Phys.* **140**, 054201 (2014).
- <sup>10</sup>D. Alonso de Mezquia, M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, J. A. Madariaga, C. Santamaría, and J. K. Platten, *Int. J. Therm. Sci.* **92**, 14–16 (2015).
- <sup>11</sup>A. Königer, H. Wunderlich, and W. Köhler, *J. Chem. Phys.* **132**, 174506 (2010).
- <sup>12</sup>A. Mialdun, V. Sechenyh, J. C. Legros, J. M. Ortiz de Zárate, and V. Shevtsova, *J. Chem. Phys.* **139**, 104903 (2013).
- <sup>13</sup>A. Mialdun and V. Shevtsova, *J. Chem. Phys.* **138**, 161102 (2013).
- <sup>14</sup>Q. Galand, S. Van Vaerenbergh, and F. Montel, *Energy Fuels* **22**, 770–774 (2008).
- <sup>15</sup>M. Eslamian and M. Z. Saghir, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **37**, 329–351 (2012).
- <sup>16</sup>M. M. Bou-Ali, A. Ahadi, D. Alonso de Mezquia, Q. Galand, M. Gebhardt, O. Khlybov, W. Köhler, M. Larrañaga, J. C. Legros, T. Lyubimova, A. Mialdun, I. Ryzhkov, M. Z. Saghir, V. Shevtsova, and S. Van Vaerenbergh, *Eur. Phys. J. E* **38**, 30 (2015).
- <sup>17</sup>M. Gebhardt and W. Köhler, *Eur. Phys. J. E* **38**, 24 (2015).
- <sup>18</sup>A. Mialdun, J.-C. Legros, V. Yasnou, V. Sechenyh, and V. Shevtsova, *Eur. Phys. J. E* **38**, 27 (2015).
- <sup>19</sup>A. Ahadi and M. Z. Saghir, *Eur. Phys. J. E* **38**, 25 (2015).
- <sup>20</sup>Q. Galand and S. Van Vaerenbergh, *Eur. Phys. J. E* **38**, 26 (2015).
- <sup>21</sup>O. A. Khlybov, I. I. Ryzhkov, and T. P. Lyubimova, *Eur. Phys. J. E* **38**, 29 (2015).
- <sup>22</sup>M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, D. Alonso de Mezquia, D. A. S. Rees, J. A. Madariaga, C. Santamaría, and J. K. Platten, *Eur. Phys. J. E* **38**, 28 (2015).
- <sup>23</sup>M. Gebhardt and W. Köhler, *J. Chem. Phys.* **142**, 084506 (2015).
- <sup>24</sup>K. Ghorayeb and A. Firoozabadi, *AIChE* **46**, 883–891 (2000).
- <sup>25</sup>L. Kempers, *J. Chem. Phys.* **90**, 6541 (1989).
- <sup>26</sup>J. P. Larre, J. K. Platten, and G. Chavepeyer, *Int. J. Heat Mass Transfer* **40**, 545 (1997).
- <sup>27</sup>S. Srinivasan and M. Z. Saghir, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **36**, 243–258 (2011).
- <sup>28</sup>D. Alonso de Mezquia, M. M. Bou-Ali, M. Larrañaga, J. A. Madariaga, and C. Santamaría, *J. Phys. Chem. B* **116**, 2814–2819 (2012).
- <sup>29</sup>P. Blanco, M. M. Bou-Ali, J. K. Platten, P. Urteaga, J. A. Madariaga, and C. Santamaría, *J. Chem. Phys.* **129**, 174504 (2008).
- <sup>30</sup>M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, E. Lapeira, C. Santamaría, and J. A. Madariaga, *Microgravity Sci. Technol.* **26**, 29–35 (2014).
- <sup>31</sup>P. Blanco, M. M. Bou-Ali, J. K. Platten, D. A. De Mezquia, J. A. Madariaga, and C. Santamaría, *J. Chem. Phys.* **132**, 114506 (2010).



**MONTAJE Y DESMONTAJE DE LA COLUMNA  
TERMOGRAVITACIONAL**

# DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE MONTAJE DE LA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL CILINDRICA



## DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE MONTAJE DE LA MÁQUINA COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL

Este documento representa una breve descripción del proceso de desmontaje y montaje de la columna termogravitacional cilíndrica. Se describen brevemente los pasos a seguir y los puntos a tener en cuenta. Este documento persigue ser una ayuda a la hora de realizar este proceso de desmontaje y montaje de la columna termogravitacional.

Previo a desmontar los tubos que componen la columna termogravitacional, en primer lugar se sueltan las tomas de agua desde los racores (Figura 1). Antes de comenzar a soltar los racores hay que asegurar que la columna se encuentra vacía de agua. Con la ayuda de un destornillador se aflojan las abrazaderas de las tomas de agua; lo que permite que los tubos se puedan girar para desenroscar los racores. Para ello, en primer lugar se sueltan los racores superiores facilitando de esa manera el vaciado de la columna; posteriormente se sueltan los racores inferiores. Al soltar los inferiores es probable que salga algo de agua que no haya podido salir antes, por lo que habrá que tomar precauciones para que no llegue a formarse un charco de agua sobre en el suelo.

Una vez desconectado las tomas de agua, se procede a desconectar el grupo de multiplicación de presión y el transductor de presión. Es importante asegurarse que el cilíndrico hidráulico esté exento de líquidos antes de desconectarlo. A la hora de desconectar las tomas de extracción, es importante que se enumeren las tomas para que luego se puedan volver a colocar en las mismas posiciones. Adicionalmente, verificaremos el estado de las arandelas y de las juntas. Probablemente estas juntas se encuentren en mal estado, por lo que habrá que cambiarlas (IMPORTANTE tener en stock de estas juntas).

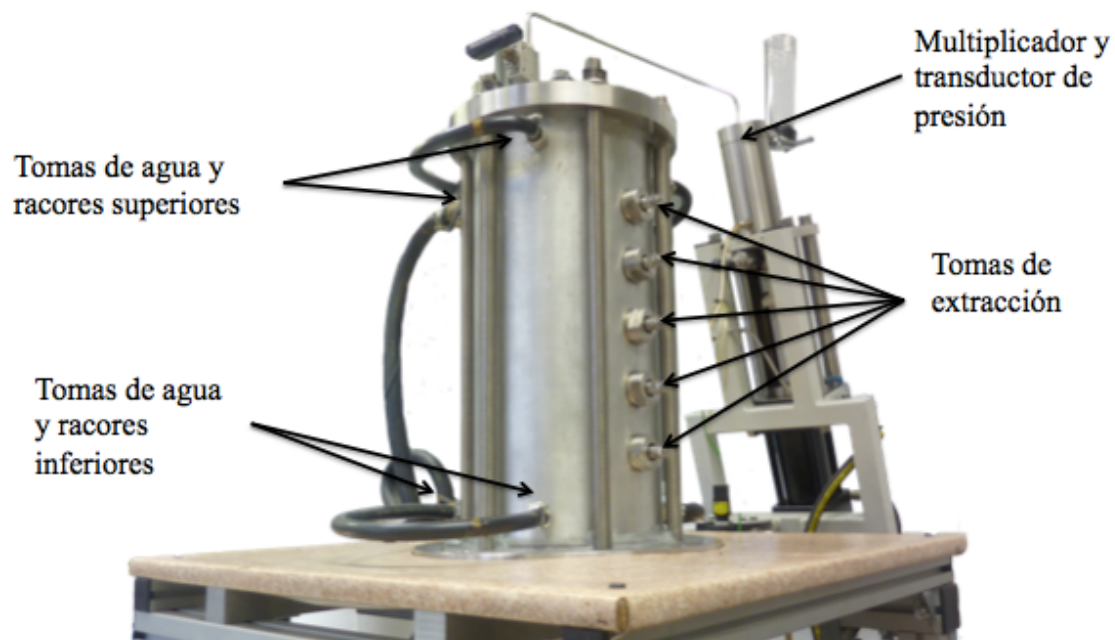
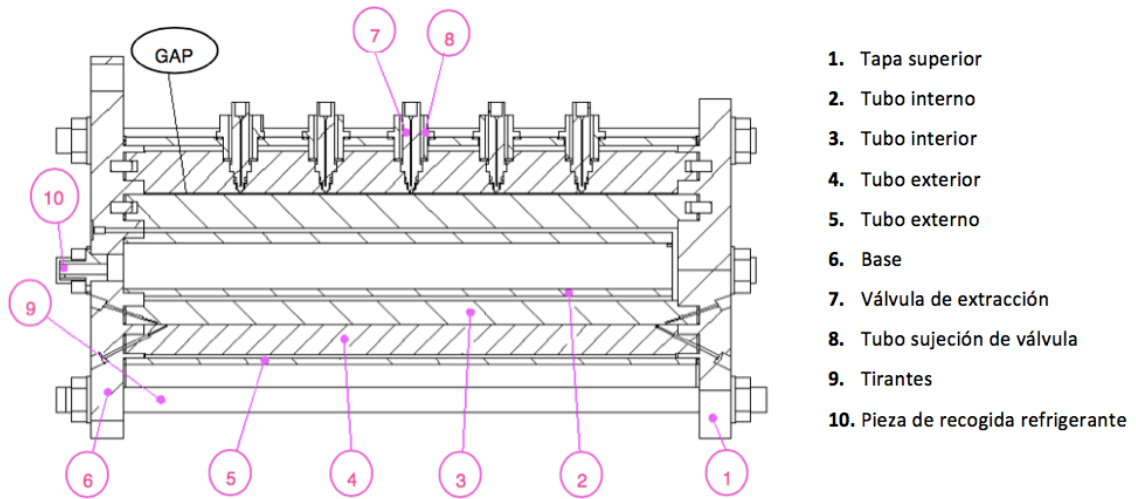


Figura 1. Columna cilíndrica junto con los diferentes componentes



**Figura 2.** Componentes de la columna termogravitacional

En la Figura 2 podemos ver los componentes con los se constituye la columna termogravitacional de configuración cilíndrica.

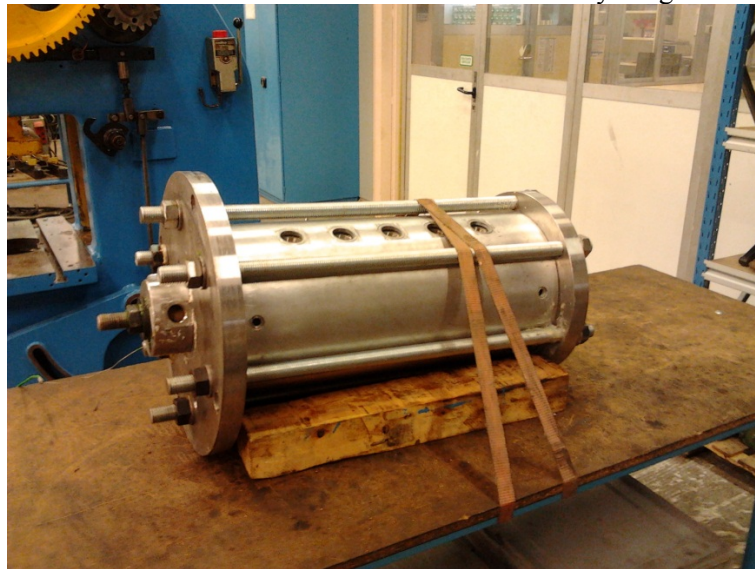
Las operaciones a seguir para el desmontaje y montaje de la columna son las siguientes:

**Operación 1:** con la ayuda de una cincha, unas eslingas y la transpaleta, procederemos a trasladar la columna a la mesa de trabajo del taller. Una vez en la mesa, con la ayuda de la grúa tumbaremos la columna sobre la mesa y colocaremos unos tacos que impida el movimiento de la columna. Mediante la cincha, atamos la columna a la mesa.

**Nº operación: 1**



Amarre de la columna mediante una cincha y eslingas



Columna tumbada sobre la mesa del taller

**Herramientas especiales utilizadas**

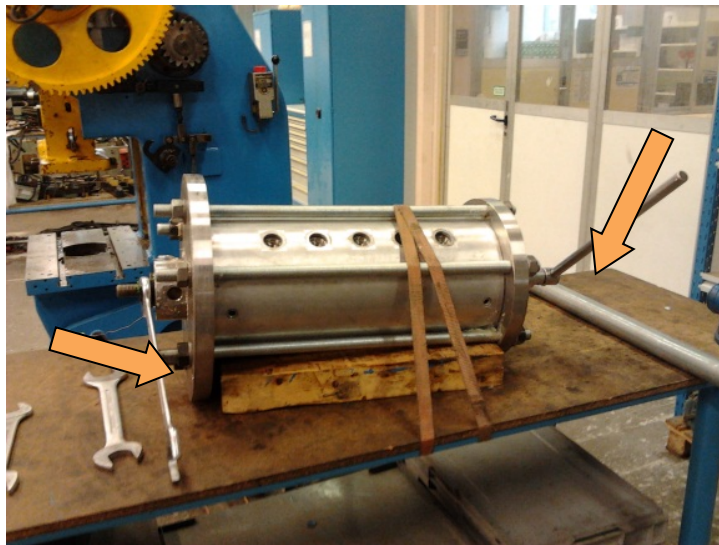
- Cincha
- Tacos de madera
- Eslingas
- Grúa
- Transpaleta



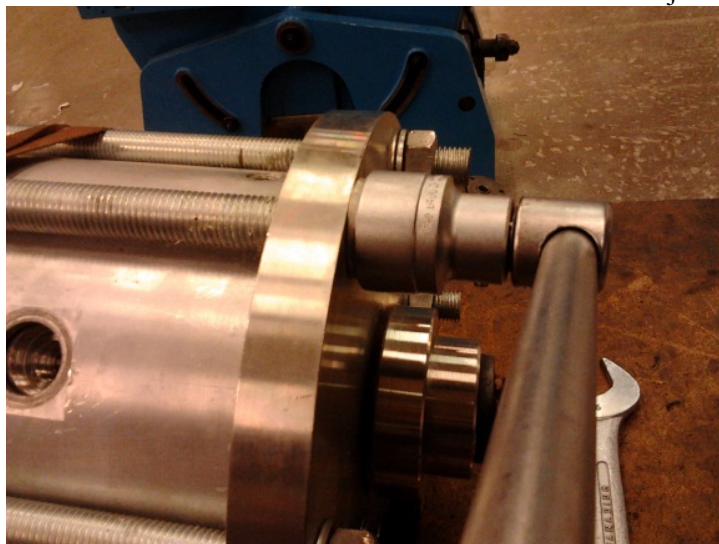
**Operación 2.** Una vez fijada la columna se comienzan a soltar todas las tuercas de los tirantes transversales. El orden es el siguiente:

1. Soltar la barra central. Desamar la tuerca de arriba con la ayuda de dos llaves fijas (una para girar la tuerca –tuerca de abajo- y otra para evitar el giro de la tuerca opuesta – cuyo giro se bloquea con la mesa). El desamarre de la barra se agiliza con la ayuda de un tubo que hace como palanca.
2. Soltar los 6 tirantes exteriores mediante una llave fija y un tubo que hace como palanca y facilita el desamarre de ellas.

**Nº operación 2**



1. Desamarre de la barra central mediante dos llaves fijas



2. Desamarre de los tirantes exteriores mediante la una llave fija y un tubo que hace de palanca

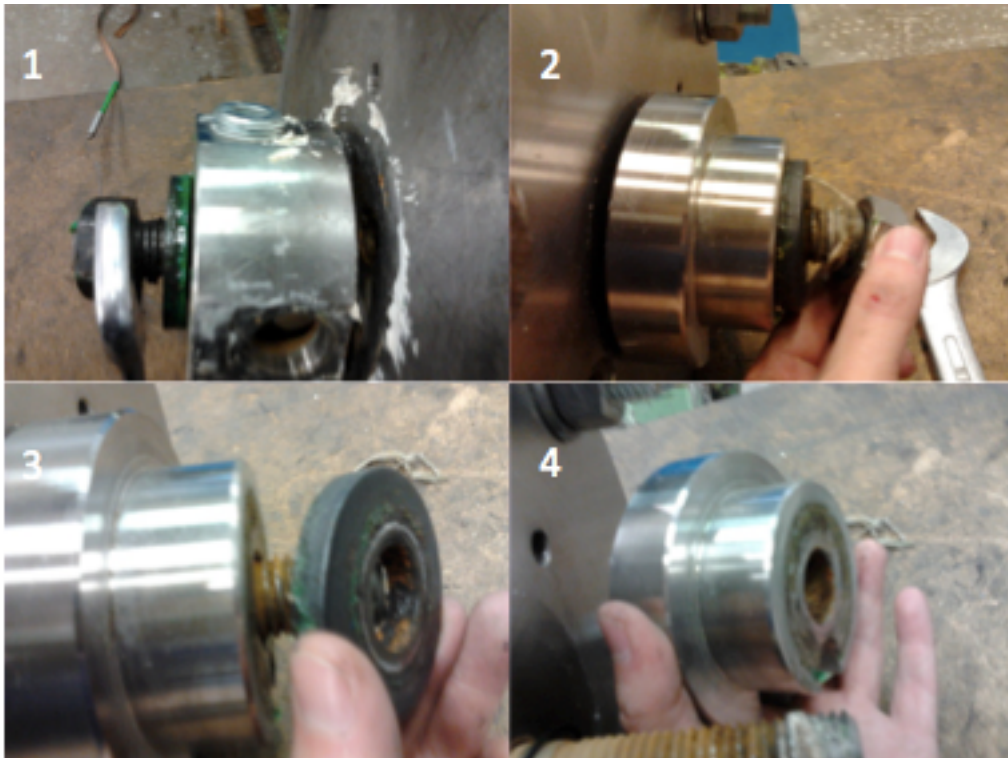
**Herramientas especiales utilizadas**

- Llaves fijas
- Tubo

### Operación 3.

1. Retirar las piezas de la parte superior e inferior que hacen de guía a la barra central de la columna. Durante el proceso hay que tener cuidado con:
  - 1.1 El diámetro de la barra central de la columna, ya que el diámetro de ella varía: el resalte de esta barra se observa en la mitad-inferior de la columna. Por lo tanto, a la hora de extraer esta barra, deberemos sacarla por la parte inferior.
2. Las juntas de vitón que tienen las que guían la barra central. Habrá que verificar el estado de estas juntas y sustituirlas por unas nuevas si fuera necesario.

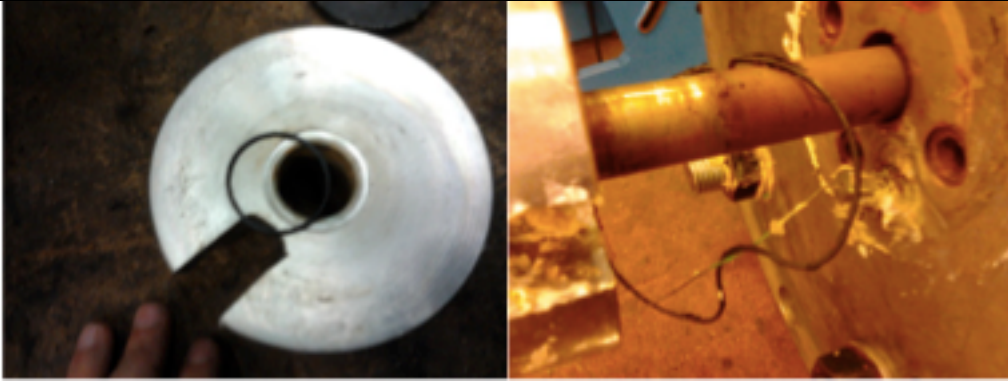
#### Nº operación 3



1. Orden en el que se desmontan las piezas que guían la barra central de la columna



1.1. Sacar la barra central desde la parte inferior de la columna



2. Observar las juntas de vitón y sustituirlas por unas nuevas si es necesario

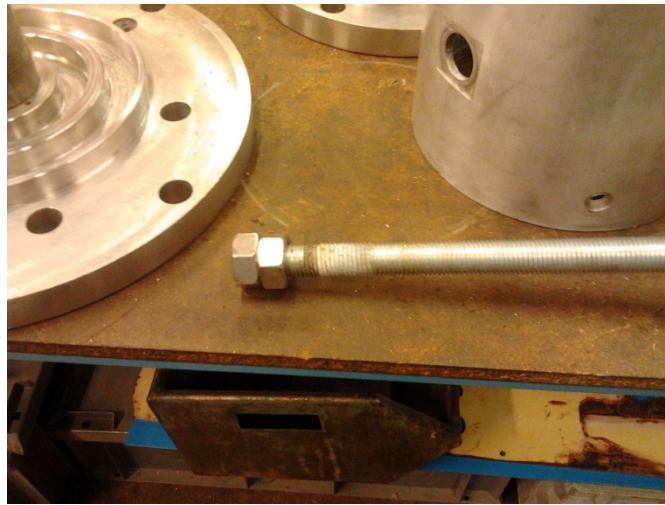
**Herramientas  
especiales utilizadas**

3. Llaves fijas



**Operación 4.** Una vez retiradas las piezas de la parte superior e inferior que guían la columna, se aflojamos del el resto de tuercas de los 6 tirantes exteriores. Es posible que estos tirantes tengan silicona en las roscas. Con el fin de eliminar los restos de silicona que quedan en los tirantes, podemos pasar una de las tuercas por toda la longitud de la barra roscada. Es aconsejable el uso de tres tuercas: dos de ellas se utilizan para poner un sistema de tuerca-contratuerca en un extremo de la barra. Esto permite impedir el giro de la barra con la ayuda de una llave fija apoyada en la mesa. De esta forma se puede utilizar otra llave fija para el desplazamiento de la tuerca por las zonas con más material en las roscas.

**Nº operación 4**



Dos tuercas en el extremo de los tirantes que impiden el giro de la barra



Llave fija que impide el giro de la barra cuando se deslice la tuerca sobre la barra

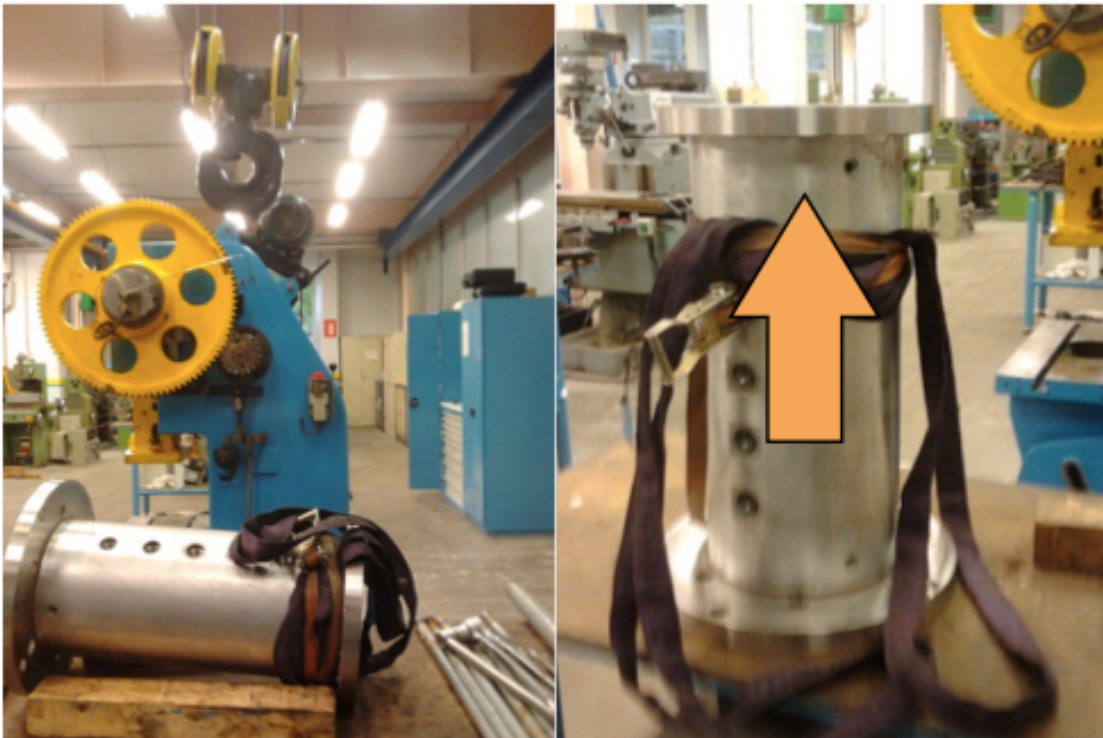
**Herramientas  
especiales utilizadas**

- 4. Llave Fija
- 5. Tuercas

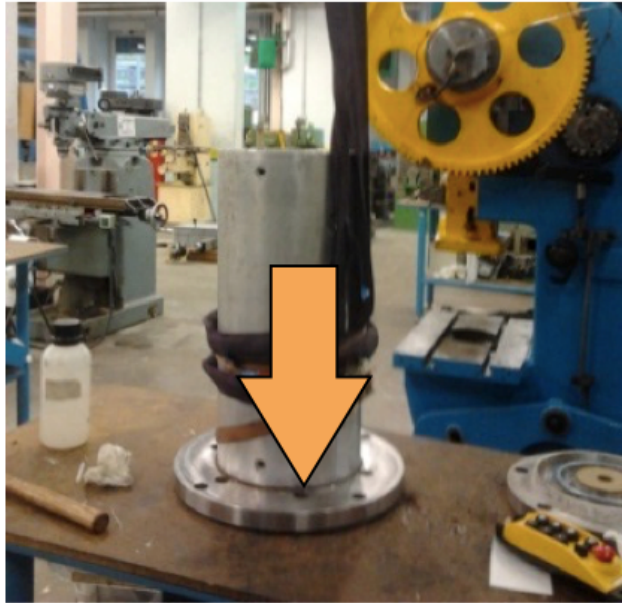
**Operación 5.** Con la ayuda de una cincha y la grúa puente colocamos la columna en posición vertical y apoyamos la columna sobre la mesa de trabajo:

1. Con un martillo de goma, a base de golpes quitaremos la tapa superior de la columna.
2. Una vez quitada esta tapa, extraeremos uno por uno todos los tubos interiores de acero que conforman la columna termogravitacional:
  - 2.1 Tubo externo. Mediante una cincha se ata la columna y se eleva cuidadosamente mediante la grúa. Mediante golpes suaves, soltaremos el tubo externo del resto de la columna.
  - 2.2 Tubo exterior. El siguiente tubo en extraer es tubo exterior. Con el objetivo de proteger la superficie del gap ante ralladuras y golpes, forraremos con papel de envolver marrón el tubo exterior. Mediante la cincha y grúa, elevaremos la columna y mediante suaves martillazos sobre la tapa inferior de la columna, extraeremos el tubo exterior.
  - 2.3 Cuando hayamos extraído tubo exterior, envolveremos con papel de envolver el tubo interior, y repetiremos el proceso de amarrar con unas cinchas y elevar para poder liberar de la tapa inferior a base de martillazos suaves.
3. Durante el proceso de desmontaje de los tubos, comprobaremos el estado de las juntas e intentaremos determinar la causa de la fuga de la columna. Una vez desmontada toda la columna se procede a la limpieza de todas las partes.

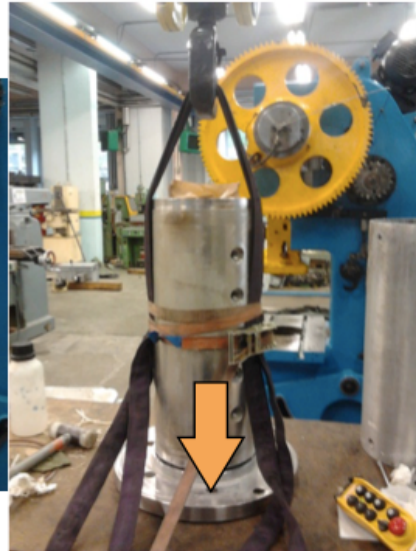
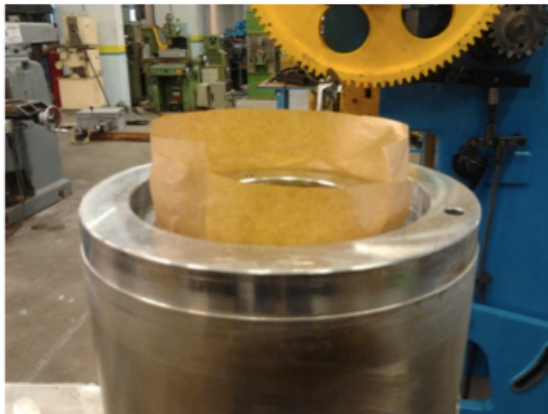
#### Nº operación 5



1. Posicionar verticalmente la columna y extraer la tapa superior mediante martillazos



2.1. Soltar el tubo exterior mediante pequeños golpes sobre la tapa inferior



2.2. Proteger la superficie del gap con papel marrón y soltar el tubo exterior con martillazos





2.3. E

illazos

Verificar el estado de las juntas y analizar la causa de tu degradado (si es el caso)

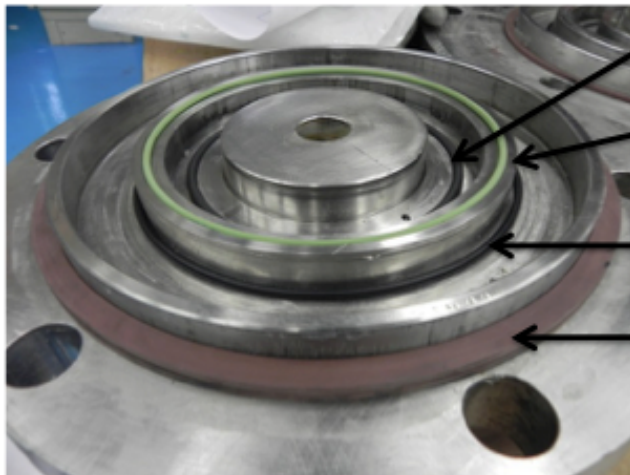
**Herramientas  
especiales utilizadas**

6. Cincha, Eslinga, grúa puente
7. Martillo de goma
8. Papel de embalar (del marrón)

Una vez, hayamos desmontado y limpiado todos componentes que forman la columna termogravitacional, procedemos cuidadosamente al montaje de la columna. Este proceso se realiza de forma análoga al anterior pero repitiendo los pasos de forma inversa.

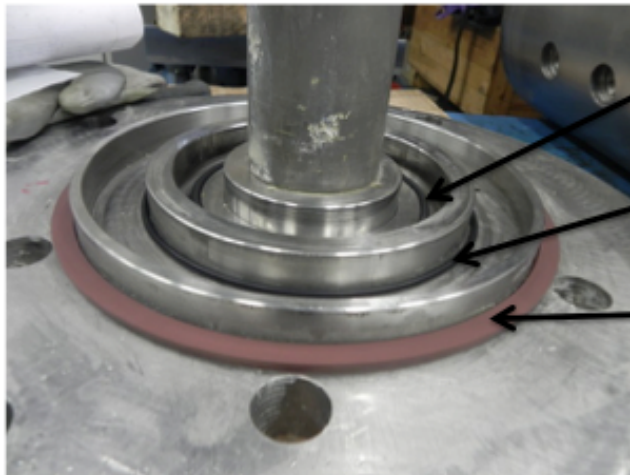
**Operación 6.** Previo al montaje de los tubos que componen la columna termogravitacional, se posicionan todas las juntas sobre la tapa inferior y superior de la columna con el fin de evitar que se muevan a la hora de ensamblar la columna.

**Nº operación 6**



- OR5714930-V70
- OR5015000-V70
- OR5016930-V70
- ARANDELA VITON (234x253x2.5 )

Descripción de juntas en tapa inferior



- OR5014930-V70
- OR5016930-V70
- ARANDELA VITON (234x253x2.5 )

Descripción de juntas en tapa superior

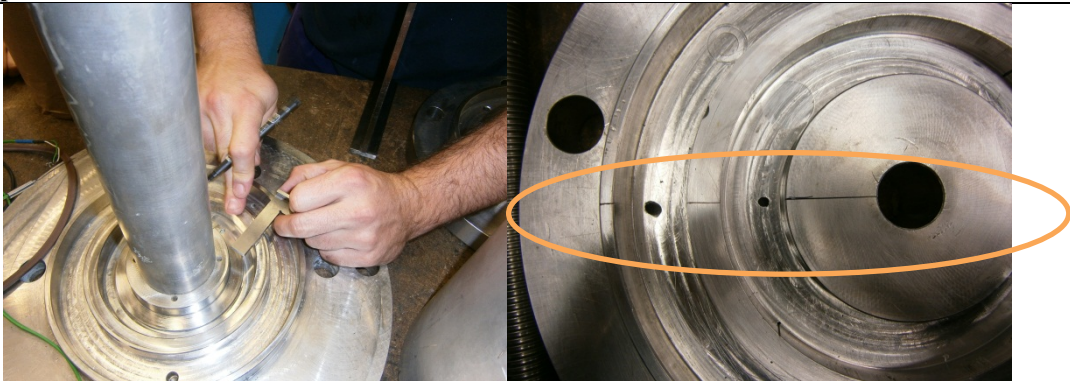
**Herramientas  
especiales utilizadas**

1. Juntas
2. Silicona

**Operación 7.** Comenzaremos el montaje de la columna termogravitacional con la zona inferior de ella.

1. Colocamos la arandela metálica sobre la tapa inferior. Si se quiere colocar el termopar en el montaje (opcional puesto que no utilizamos los termopares), se deben de alinear los diferentes orificios de los componentes de la columna. Para ayudar con este proceso, se dibujan líneas de referencia en las diferentes piezas. Para ayudar a que la arandela no se mueva es recomendable darle unos puntos de silicona a la arandela.
2. Con la ayuda de la grúa, posicionamos el tubo interior sobre la tapa. Es un proceso minucioso, ya que debemos asegurar que toda la superficie del tubo toca la tapa de la columna y por tanto evitamos fugas. Mediante pequeños golpes de martillo de goma, ayudaremos a que el tubo interior toque la tapa.

**Nº operación 7**



1. Alinear los orificios en caso de que queramos introducir el termopar



2. Posicionar el tubo interior sobre la tapa inferior de la columna

**Herramientas especiales utilizadas**

3. Rotulador permanente
4. Escuadra
5. Cincha, Eslinga, grúa puente
6. Martillo de goma



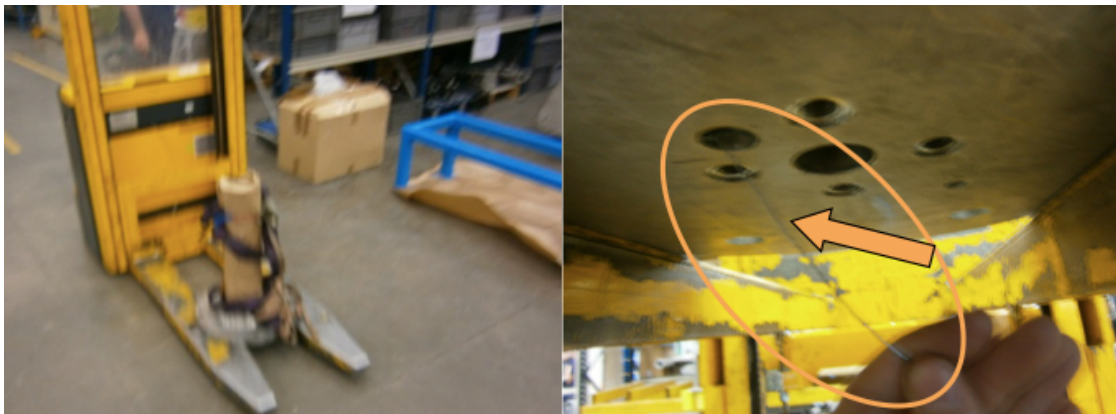
**Operación 8.** Una vez se ha conseguido el posicionamiento del tubo interior y la tapa, se procede al apriete de los mismos:

1. Este proceso se realiza utilizando la prensa Gamei, con el programa de “caída libre”. Para ello, se usa la transpaleta que transportar la columna hasta la prensa. Una vez en la prensa, se sitúa la columna en una posición lo más central posible y se coloca una placa en la parte superior para que haga de sufridera. Cuando la columna está en posición se realiza el apriete mediante varios “golpes” de prensa, hasta que las dos piezas hayan alcanzado la posición correcta.
2. Con el fin de comprobar el correcto posicionamiento de las piezas, se coloca la columna en la transpaleta y se eleva para poder introducir el termopar hasta la posición correcta.

**Nº operación 8**



1. Apriete del tubo interior con la tapa mediante una prensa



2. Elevación de la columna para su comprobar el correcto posicionamiento del tubo interior

**Herramientas especiales utilizadas**

7. Transpaleta
8. Termopar
9. Prensa Gamei

**Operación 9.** Para la colocación del tubo exterior se sigue un proceso análogo al anterior. En el que en primer lugar se marca en la pieza la posición que deben de tener, y posteriormente se coloca en posición con la ayuda de la grúa puente y se baja suavemente hasta posicionar sobre la tapa inferior. Una vez el tubo exterior se posiciona sobre la tapa, con la ayuda del martillo de goma se da un ligero apriete a las piezas; posteriormente el conjunto se traslada a la prensa para realizar un mejor ajuste y apriete de las piezas.

Este proceso se realiza con el papel puesto en el tubo interior. Esto lo protege de posibles golpes. Este papel debe retirarse una vez realizado el montaje, por lo que es importante asegurarse de que no se atrapa el mismo con el fondo del cilindro que se está colocando. Adicionalmente una vez apretado la columna, utilizando un trozo de transparencia, se asegura que ambos cilindros se encuentran en la posición correcta (es decir el trozo de transparencia entra por todo el perímetro). Una vez asegurado esto se retira el papel (con cuidado de no romperlo). Con la ayuda de una escuadra aseguramos el correcto posicionamiento del tubo exterior.

**Nº operación 9**



Posición del tubo externo sobre la tapa inferior y verificación del correcto espacio del GAP entre el tubo interno y externo

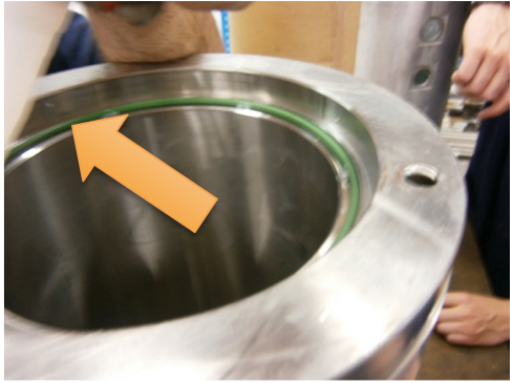
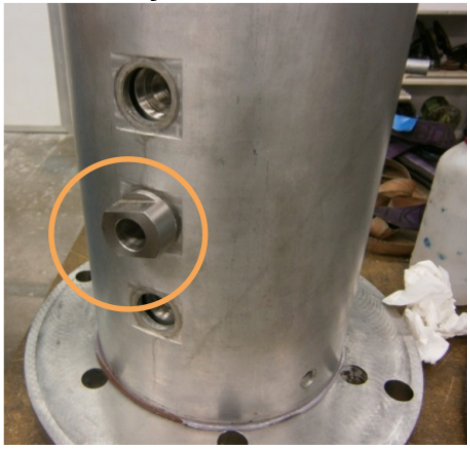
**Herramientas especiales utilizadas**

- 10. Rotulador permanente
- 11. Escuadra
- 12. Cincha, Eslinga, transpaleta, grúa puente
- 13. Martillo de goma
- 14. Transparencias
- 15. Prensa Gamei



**Operación 10.** En el siguiente paso se coloca el cilindro exterior de la columna. Para ello:

1. Primeramente, se posiciona junta OR5015000-V70 en la columna exterior y se encola con el objetivo de evitar el movimiento de la misma. Por otro lado hay que recordar que hay que colocar una segunda junta de estanqueidad (ARANDELA VITON: 234x253x2.5 ) sobre la misma junta de tapa inferior para conseguir la altura adecuada para las tomas.
2. Se coloca el cilindro exterior de la columna sobre la tapa inferior. Es importante tener en cuenta es el correcto alineamiento de las tomas del cilindro interior y del cilindro exterior. Para asegurar el correcto posicionamiento de estas tomas se puede introducir los tubos de sujeción de válvula en las tomas. Estos se dejan en la columna con el fin de evitar posibles movimientos relativos de los cilindros durante el resto del proceso de montaje.
3. Posteriormente, la columna se mueve a la prensa y se realiza el apriete mediante varios “golpes” de prensa; hasta que el cilindro exterior ha alcanzado la posición correcta

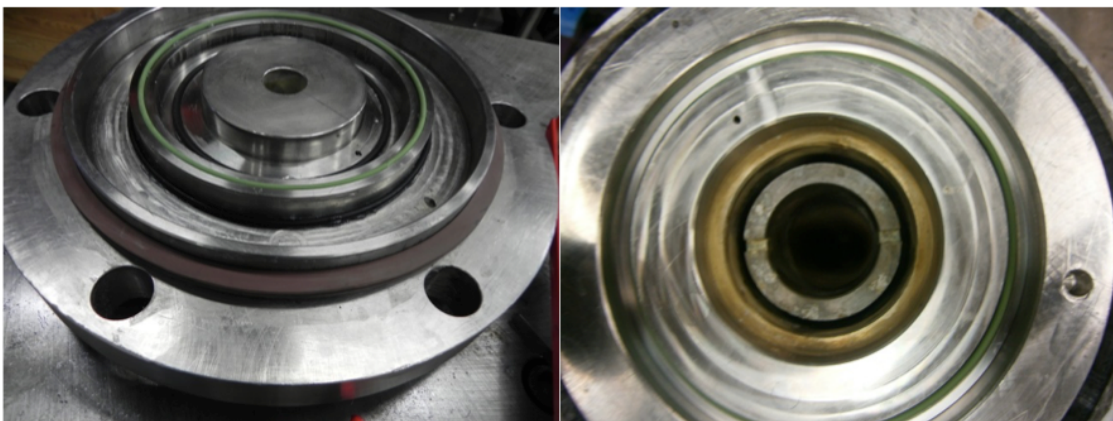
<b>Nº operación 10</b>	
	 <p>1. Encolar la junta sobre el tubo exterior</p>  <p>2. Introducción de los tubos de sujeción de válvula</p>
<b>Herramientas especiales utilizadas</b>	16. Rotulador permanente 17. Escuadra 18. Cincha, Eslinga, transpaleta, grúa puente 19. Martillo de goma 20. Transparencias 21. Prensa Gamei

**Operación 11.** El último punto del montaje es la colocación de la tapa. Siguiendo una vez más los procesos anteriores, se alinean las diferentes partes y se marca su correcta posición con un rotulador permanente. Una vez está todo colocado en su sitio, se da un primer ajuste con la ayuda de un martillo de goma y posteriormente se realiza un mejor apriete con ayuda de la prensa Gamei. Para comprobar el correcto posicionamiento de la tapa, se introduce el termopar para asegurarse de que se posiciona correctamente.

Una vez se tiene montada toda la columna, se lleva otra vez de vuelta a la mesa de trabajo. En ella se colocan en la columna las tomas y las válvulas de la parte superior e inferior. En la zona donde va situado el transductor de presión se coloca un racor con un enchufe rápido. Estando las válvulas cerradas y las tomas colocadas se introduce aire a presión de este racor, pudiendo comprobar de esta manera la estanqueidad del gap de la columna. Para facilitar este proceso de comprobación se usa agua con jabón. Esta mezcla se aplica en los posibles orificios de salida y de este modo se comprueba que si existen fugas.

En caso negativo, se continua con el proceso de montaje. En este proceso se colocan la barra central y los tirantes roscadas exteriores. Antes de la colocación de la barra central es importante recordar colocar los termopares interiores tanto inferior como superior, ya que de otro modo se hace imposible su montaje sin desmontar esta parte de la columna. Una vez se tienen todos los elementos montados se aprietan las tuercas de forma progresiva y en orden. Una vez apretadas todas las tuercas se vuelve a comprobar la estanqueidad de la columna. En este punto no se debe de localizar ninguna fuga desde el gap al aplicar el aire a presión. En caso contrario se debe desmontar y volver a montar la columna.

**Nº operación 11**



Montaje de la tapa superior de la columna con el conjunto



Conjunto de cilindros de la columna y su apriete en la prensa

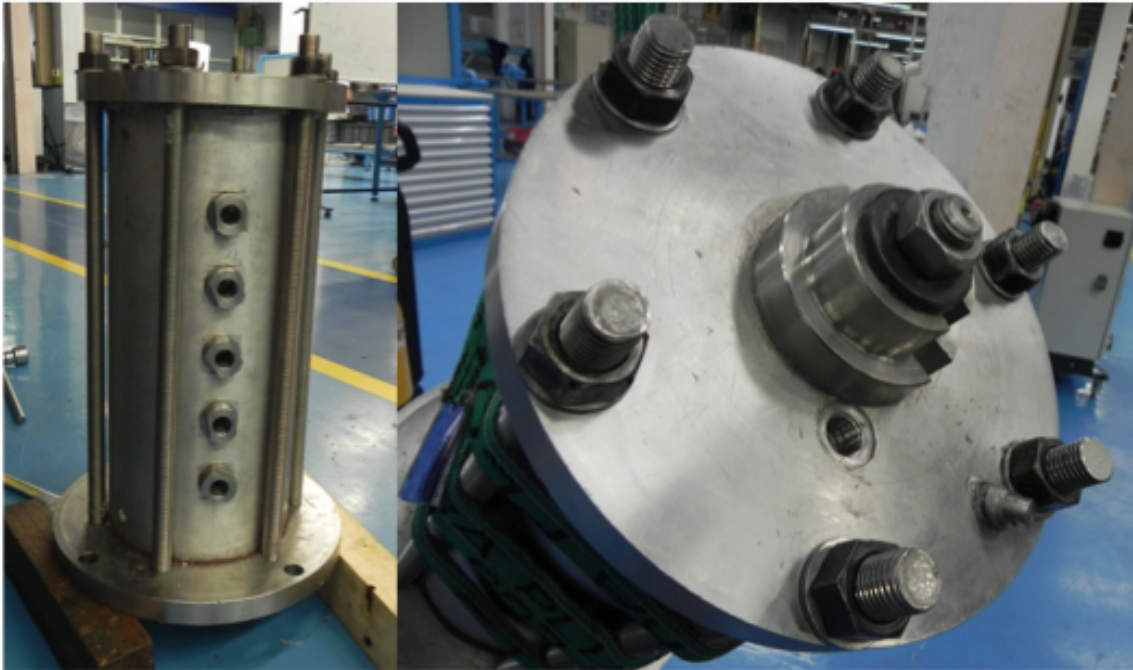
**Herramientas  
especiales utilizadas**

- 22. Rotulador permanente
- 23. Escuadra
- 24. Cincha, Eslinga, transpaleta, grúa puente
- 25. Martillo de goma
- 26. Termopar
- 27. Prensa Gamei
- 28. Agua + Jabón

**Operación 12.** Una vez comprobada la estanquidad de la columna, se utiliza la transpaleta para colocar la columna nuevamente en su tapa. Una vez allí se montan el resto de elementos (tomos de agua, transductor de presión, etc.). En este punto también se aplica una capa de silicona para asegurar la estanquidad del agua. Esta capa se da en las posibles zonas donde se prevé que se puede producir una fuga de agua (parte superior e inferior del cilindro central y zonas de la barra central, por ejemplo). En este punto es importante dejar secar el tiempo suficiente la silicona, ya que en caso contrario únicamente se consigue que el agua desplace la silicona todavía fresca y de este modo encuentre una salida hasta el exterior.

Una vez comprobado que no hay fugas de agua, se enfría la columna ( $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), para de este modo dar un último apriete a las tuercas. Esto asegura que se consigue el máximo apriete en la columna. Una vez realizada esta operación se procede a la limpieza del gap de la columna (mediante tolueno por norma general) y a la realización del proceso de calibración para asegurar la medida del gap.

**Nº operación 12**



Montaje del resto de elementos (tomos de agua, transductor de presión, etc.)





Apriete a las tuercas mediante el enfriamiento de la columna

<b>Herramientas especiales utilizadas</b>	29. Llaves fijas 30. Transpaleta, cinchas 31. Silicona 32. Tolueno
---	---

## JUNTAS -AUXHI

OR5015000-V70	Diámetro interior=150mm
OR5714930-V70	Diámetro interior=149.30mm
OR5716930-V70	Diámetro interior=169.30mm
ARANDELA VITON	234x253x2.5

## CALIBRACIÓN

**E**n el siguiente apartado de apéndice, se desarrolla el proceso de calibración del densímetro de alta presión. Previo a la calibración, es muy importante asegurarnos de que el llenado de estas instalaciones está exenta de burbujas de aire e impurezas que perturben el proceso de calibración. Para es necesario asegurarnos que:

- La instalación de alta presión esté limpia (sin purezas)
- La célula de alta presión esté bien atemperada
- La posición del cilindro de alta presión esté en el punto inicial (cerrado)
- Las válvulas estén abiertas con el fin de introducir la mezcla que se analice sobre el sistema

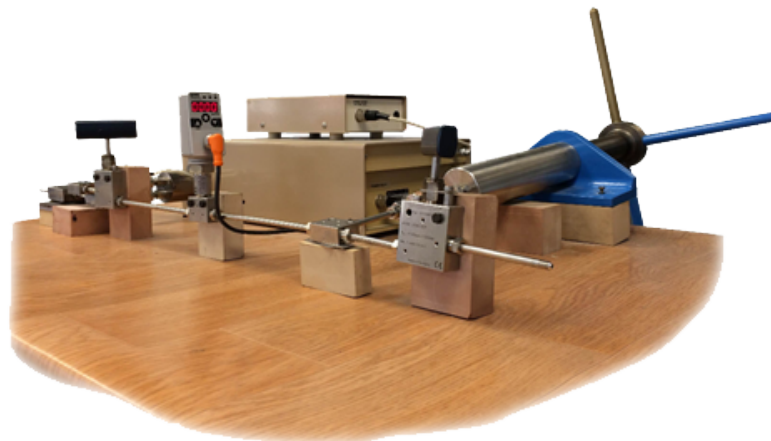


Figura 7.1: Densímetro de alta presión

Para realizar la calibración de la célula ANTON PAAR 512P mediante el método de calibración de dos fluidos de referencia, es necesario emplear dos fluidos cuyas densidades a las condiciones de presión y temperatura a las que se va a realizar el ensayo sean conocidas, además de acotar las mismas el rango de densidades que se van a medir.

A fin de cumplimentar dichas premisas, se emplean como fluidos de referencia alcanos normales como  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$ , ya que son los componentes de la mayoría de las mezclas analizadas en la presente tesis y además son perfectamente documentados en la bibliografía y sus densidades delimitan el campo de las densidades de los fluidos con los que se trabaja. Mencionar que para la obtención de la ecuación que determina la densidad en todo el rango de presiones, se han extraído de la database NIST [62]. Los valores del periodo de vibración se han determinado mediante la célula de alta presión en las condiciones de temperatura y presión deseadas.

En las siguientes tablas se presentas los datos de calibración del densímetro de alta presión.



Tabla 7.1: Valores del periodo de vibración de los componentes  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  a 23 °C de temperatura media y en función de la presión

Presión (bar)	$\tau$ ( $\mu s$ )			
	$nC_5$	$nC_6$	$nC_{10}$	$nC_{12}$
1	4009.682	4016.662	4031.360	4035.276
10	4009.958	4016.923	4031.540	4035.435
20	4010.225	4017.161	4031.717	4035.598
30	4010.495	4017.387	4031.893	4035.761
40	4010.755	4017.610	4032.063	4035.910
50	4011.030	4017.844	4032.236	4036.075
60	4011.259	4018.059	4032.400	4036.238
70	4011.504	4018.291	4032.576	4036.383
80	4011.764	4018.492	4032.751	4036.551
90	4012.024	4018.709	4032.910	4036.711
100	4012.245	4018.932	4033.086	4036.857
110	4012.480	-	4033.243	4037.010
120	4012.727	-	4033.399	4037.169
130	4012.955	-	4033.565	4037.323
140	4013.188	-	4033.737	4037.472
150	4013.418	-	4033.895	4037.633
160	4013.637	-	4034.050	4037.774
170	4013.840	-	4034.213	4037.912
180	4014.053	-	4034.352	4038.060
190	4014.274	-	4034.496	4038.215
200	4014.490	-	4034.667	4038.349

Tabla 7.2: Valores del periodo de vibración de los componentes  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  a 24 °C de temperatura media y en función de la presión

Presión (bar)	$\tau$ ( $\mu s$ )			
	$nC_5$	$nC_6$	$nC_{10}$	$nC_{12}$
1	4010.013	4017.057	4031.791	4035.713
10	4010.307	4017.275	4031.975	4035.878
20	4010.573	4017.492	4032.139	4036.039
30	4010.847	4017.730	4032.310	4036.208
40	4011.111	4017.961	4032.483	4036.354
50	4011.382	4018.191	4032.647	4036.525
60	4011.641	4018.398	4032.830	4036.679
70	4011.895	4018.629	4033.004	4036.841
80	4012.137	4018.842	4033.164	4037.002
90	4012.393	4019.058	4033.324	4037.151
100	4012.635	4019.277	4033.501	4037.304
110	4012.865	-	4033.649	4037.452
120	4013.103	-	4033.808	4037.609
130	4013.339	-	4033.981	4037.758
140	4013.567	-	4034.137	4037.904
150	4013.789	-	4034.296	4038.057
160	4014.022	-	4034.466	4038.207
170	4014.248	-	4034.625	4038.341
180	4014.453	-	4034.777	4038.487
190	4014.681	-	4034.922	4038.632
200	4014.910	-	4035.097	4038.782

Tabla 7.3: Valores del periodo de vibración de los componentes  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  a 25 °C de temperatura media y en función de la presión

Presión (bar)	$\tau$ ( $\mu s$ )			
	$nC_5$	$nC_6$	$nC_{10}$	$nC_{12}$
1	4010.431	4017.354	4032.160	4036.074
10	4010.707	4017.594	4032.351	4036.233
20	4011.018	4017.825	4032.517	4036.398
30	4011.279	4018.050	4032.685	4036.557
40	4011.562	4018.274	4032.858	4036.719
50	4011.827	4018.504	4033.036	4036.885
60	4012.119	4018.743	4033.202	4037.041
70	4012.370	4018.945	4033.362	4037.189
80	4012.645	4019.162	4033.531	4037.341
90	4012.894	4019.377	4033.696	4037.519
100	4013.153	4019.589	4033.861	4037.654
110	4013.387	-	4034.036	4037.813
120	4013.629	-	4034.196	4037.962
130	4013.857	-	4034.374	4038.110
140	4014.099	-	4034.528	4038.265
150	4014.336	-	4034.686	4038.427
160	4014.564	-	4034.845	4038.581
170	4014.782	-	4034.988	4038.726
180	4015.011	-	4035.138	4038.876
190	4015.215	-	4035.287	4039.002
200	4015.433	-	4035.469	4039.161

Tabla 7.4: Valores del periodo de vibración de los componentes  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  a 26 °C de temperatura media y en función de la presión

Presión (bar)	$\tau$ ( $\mu s$ )			
	$nC_5$	$nC_6$	$nC_{10}$	$nC_{12}$
1	4010.842	4017.735	4032.532	4036.487
10	4011.118	4017.975	4032.707	4036.668
20	4011.405	4018.205	4032.891	4036.810
30	4011.684	4018.429	4033.068	4036.982
40	4011.959	4018.669	4033.242	4037.143
50	4012.212	4018.892	4033.421	4037.301
60	4012.479	4019.129	4033.592	4037.461
70	4012.765	4019.337	4033.772	4037.620
80	4013.017	4019.568	4033.930	4037.786
90	4013.268	4019.774	4034.107	4037.941
100	4013.513	4019.984	4034.284	4038.099
110	4013.771	-	4034.427	4038.248
120	4014.014	-	4034.595	4038.404
130	4014.253	-	4034.750	4038.563
140	4014.494	-	4034.913	4038.713
150	4014.727	-	4035.078	4038.867
160	4014.958	-	4035.231	4039.017
170	4015.171	-	4035.371	4039.154
180	4015.388	-	4035.544	4039.299
190	4015.599	-	4035.684	4039.442
200	4015.848	-	4035.849	4039.592

Tabla 7.5: Valores del periodo de vibración de los componentes  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  a 27 °C de temperatura media y en función de la presión

Presión (bar)	$\tau$ ( $\mu s$ )			
	$nC_5$	$nC_6$	$nC_{10}$	$nC_{12}$
1	4011.370	4018.052	4032.903	4036.874
10	4011.677	4018.297	4033.088	4037.041
20	4011.949	4018.531	4033.264	4037.206
30	4012.252	4018.771	4033.430	4037.375
40	4012.524	4019.004	4033.614	4037.532
50	4012.811	4019.234	4033.787	4037.696
60	4013.092	4019.464	4033.956	4037.858
70	4013.319	4019.688	4034.129	4038.022
80	4013.610	4019.907	4034.298	4038.176
90	4013.866	4020.144	4034.460	4038.334
100	4014.129	4020.360	4034.634	4038.493
110	4014.378	-	4034.803	4038.643
120	4014.630	-	4034.983	4038.792
130	4014.878	-	4035.149	4038.942
140	4015.118	-	4035.320	4039.094
150	4015.357	-	4035.472	4039.253
160	4015.603	-	4035.636	4039.404
170	4015.824	-	4035.773	4039.547
180	4016.060	-	4035.939	4039.693
190	4016.282	-	4036.099	4039.839
200	4016.483	-	4036.256	4039.969

Tabla 7.6: Valores de la densidad de los componentes  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  a 23 °C de temperatura media y en función de la presión

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )			
	$nC_5$	$nC_6$	$nC_{10}$	$nC_{12}$
1	622.803	656.616	728.079	747.212
10	623.946	657.633	728.798	747.869
20	625.192	658.747	729.589	748.593
30	626.414	659.843	730.371	749.309
40	627.614	660.922	731.145	750.018
50	628.792	661.984	731.912	750.721
60	629.949	663.031	732.670	751.417
70	631.087	664.062	733.420	752.106
80	632.206	665.079	734.164	752.789
90	633.306	666.081	734.899	753.465
100	634.389	667.070	735.628	754.136
110	635.455	-	736.350	754.800
120	636.505	-	737.065	755.459
130	637.540	-	737.773	756.112
140	638.559	-	738.475	756.760
150	639.563	-	739.170	757.402
160	640.553	-	739.859	758.038
170	641.531	-	740.542	758.670
180	642.494	-	741.219	759.296
190	643.445	-	741.890	759.917
200	644.384	-	742.555	760.534

Tabla 7.7: Valores de la densidad de los componentes  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  a 24 °C de temperatura media y en función de la presión

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )			
	$nC_5$	$nC_6$	$nC_{10}$	$nC_{12}$
1	621.816	655.698	727.302	746.471
10	622.969	656.723	728.025	747.132
20	624.226	657.845	728.821	747.860
30	625.459	658.949	729.608	748.580
40	626.669	660.036	730.387	749.293
50	627.858	661.106	731.157	750.000
60	629.025	662.161	731.919	750.699
70	630.172	663.199	732.674	751.392
80	631.299	664.223	733.421	752.078
90	632.408	665.232	734.161	752.759
100	633.500	666.228	734.894	753.433
110	634.574	-	735.619	754.101
120	635.631	-	736.338	754.763
130	636.673	-	737.05	755.419
140	637.700	-	737.755	756.070
150	638.711	-	738.454	756.715
160	639.709	-	739.146	757.355
170	640.692	-	739.833	757.989
180	641.662	-	740.513	758.619
190	642.620	-	741.188	759.243
200	643.564	-	741.856	759.862

Tabla 7.8: Valores de la densidad de los componentes  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  a 25 °C de temperatura media y en función de la presión

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )			
	$nC_5$	$nC_6$	$nC_{10}$	$nC_{12}$
1	620.826	654.779	726.525	745.730
10	621.990	655.812	727.253	746.395
20	623.259	656.943	728.053	747.127
30	624.503	658.055	728.845	747.851
40	625.724	659.150	729.628	748.569
50	626.922	660.228	730.403	749.279
60	628.099	661.290	731.169	749.982
70	629.255	662.336	731.928	750.679
80	630.392	663.366	732.679	751.369
90	631.509	664.382	733.423	752.052
100	632.609	665.384	734.160	752.730
110	633.691	-	734.809	753.401
120	634.757	-	735.611	754.067
130	635.806	-	736.327	754.726
140	636.840	-	737.036	755.380
150	637.859	-	737.738	756.029
160	638.863	-	738.434	756.672
170	639.853	-	739.124	757.309
180	640.830	-	739.808	757.942
190	641.793	-	740.485	758.569
200	642.744	-	741.157	759.191



Tabla 7.9: Valores de la densidad de los componentes  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  a 26 °C de temperatura media y en función de la presión

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )			
	$nC_5$	$nC_6$	$nC_{10}$	$nC_{12}$
	c5	c6	c10	c12
1	619.834	653.859	725.748	744.990
10	621.009	654.899	726.48	745.659
20	622.289	656.039	727.285	746.395
30	623.544	657.160	728.082	747.123
40	624.776	658.263	728.869	747.844
50	625.984	659.349	729.648	748.558
60	627.171	660.418	730.419	749.265
70	628.337	661.471	731.106	749.966
80	629.482	662.509	731.938	750.659
90	630.609	663.532	732.686	751.347
100	631.717	664.541	733.426	752.028
110	632.808	-	734.159	752.703
120	633.881	-	734.885	753.371
130	634.938	-	735.604	754.034
140	635.979	-	736.317	754.692
150	637.005	-	737.023	755.343
160	638.016	-	737.722	755.989
170	639.013	-	738.416	756.630
180	639.997	-	739.103	757.265
190	640.967	-	739.784	757.896
200	641.923	-	740.391	758.521

Tabla 7.10: Valores de la densidad de los componentes  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  a 27 °C de temperatura media y en función de la presión

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )			
	$nC_5$	$nC_6$	$nC_{10}$	$nC_{12}$
1	618.839	652.937	724.971	744.250
10	620.025	653.986	725.708	744.922
20	621.318	655.134	726.518	745.663
30	622.584	656.264	727.318	746.395
40	623.826	657.375	728.110	747.120
50	625.045	658.469	728.894	747.838
60	626.242	659.545	729.669	748.549
70	627.417	660.606	730.437	749.253
80	628.572	661.651	731.196	749.951
90	629.707	662.681	731.948	750.641
100	630.824	663.697	732.692	751.326
110	631.923	-	733.429	752.004
120	633.004	-	734.159	752.677
130	634.069	-	734.882	753.343
140	635.118	-	735.598	754.003
150	636.151	-	736.308	754.658
160	637.169	-	737.011	755.307
170	638.173	-	737.708	755.951
180	639.163	-	738.398	756.590
190	640.139	-	739.082	757.223
200	641.103	-	739.760	757.851

## RESULTADOS

**E**n el siguiente apartado de apéndice, se muestran todos los valores que se han determinado y no se han mostrado en la memoria para las propiedades termofísicas en función de la presión.

Tabla 7.11: Densidad de los alcanos normales  $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_7$ ,  $nC_8$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  bajo condiciones de alta presión y a 25 °C

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )					
	$nC_5$	$nC_6$	$nC_7$	$nC_8$	$nC_{10}$	$nC_{12}$
1	621,230	655,400	679,931	698,530	726,230	745,460
10	622,390	656,430	680,811	699,370	726,950	746,130
20	623,660	657,560	681,781	700,290	727,750	746,860
30	624,900	658,680	682,741	701,200	728,540	747,580
40	626,120	659,770	683,691	702,100	729,330	748,300
50	627,380	660,850	684,623	702,990	730,100	749,010
60	628,560	662,070	685,543	703,780	730,870	749,710
70	629,710	663,120	686,453	704,730	731,630	750,410
80	630,850	664,150	687,353	705,590	732,380	751,100
90	631,970	665,160	688,243	706,430	733,120	751,780
100	633,070	666,160	689,113	707,270	733,860	752,460
110	634,150	667,150	689,854	708,090	734,590	753,130
120	635,220	667,970	690,714	708,910	735,310	753,800
130	636,270	668,852	691,554	709,680	736,030	754,460
140	637,300	669,802	692,393	710,480	736,740	755,110
150	638,320	670,742	693,224	711,280	737,440	755,760
160	639,320	671,662	693,977	712,060	738,130	756,400
170	640,310	672,582	694,781	712,840	738,820	757,040
180	641,290	673,482	695,582	713,600	739,510	757,670
190	642,250	674,372	696,370	714,360	740,190	758,300
200	643,200	675,340	697,157	715,120	740,860	758,920
210	-	-	-	-	741,647	-
220	-	-	-	-	742,307	-
230	-	-	-	-	742,967	-
240	-	-	-	-	743,617	-
250	-	-	-	-	744,255	-
260	-	-	-	-	744,897	-
270	-	-	-	-	745,536	-
280	-	-	-	-	746,166	-
290	-	-	-	-	746,786	-
300	-	-	-	-	747,406	-
310	-	-	-	-	748,016	-
320	-	-	-	-	748,596	-
330	-	-	-	-	749,206	-
340	-	-	-	-	749,803	-
350	-	-	-	-	750,400	-
360	-	-	-	-	750,987	-

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )					
	<i>n</i> C <sub>5</sub>	<i>n</i> C <sub>6</sub>	<i>n</i> C <sub>7</sub>	<i>n</i> C <sub>8</sub>	<i>n</i> C <sub>10</sub>	<i>n</i> C <sub>12</sub>
370	-	-	-	-	751,574	-
380	-	-	-	-	752,151	-
390	-	-	-	-	752,728	-
400	-	-	-	-	753,305	-

Tabla 7.12: Viscosidad dinámica de los alcanos normales *n*C<sub>5</sub>, *n*C<sub>6</sub>, *n*C<sub>8</sub>, *n*C<sub>10</sub> y *n*C<sub>12</sub> bajo condiciones de alta presión y a 25 °C

Presión (bar)	$\mu$ (mPa·s)				
	<i>n</i> C <sub>5</sub>	<i>n</i> C <sub>6</sub>	<i>n</i> C <sub>8</sub>	<i>n</i> C <sub>10</sub>	<i>n</i> C <sub>12</sub>
1	0.218	0.294	0.512	0.848	1.359
10	0.220	0.299	0.515	0.857	1.383
20	0.223	0.304	0.520	0.868	1.400
30	0.226	0.308	0.526	0.878	1.417
40	0.229	0.313	0.532	0.888	1.435
50	0.232	0.317	0.537	0.899	1.453
60	0.234	0.322	0.543	0.909	1.470
70	0.237	0.326	0.549	0.920	1.488
80	0.240	0.331	0.554	0.930	1.506
90	0.243	0.335	0.560	0.941	1.524
100	0.246	0.340	0.566	0.952	1.542
110	0.248	0.344	0.572	0.962	1.561
120	0.251	0.349	0.578	0.973	1.579
130	0.254	0.353	0.583	0.984	1.597
140	0.257	0.358	0.589	0.995	1.616
150	0.260	0.362	0.595	1.005	1.634
160	0.262	0.366	0.601	1.016	1.653
170	0.265	0.371	0.607	1.027	1.672
180	0.268	0.375	0.613	1.038	1.691
190	0.270	0.380	0.619	1.049	1.710
200	0.273	0.384	0.625	1.060	1.729

Tabla 7.13: Densidad de la mezcla binaria equimásica  $nC_{10}$ - $nC_6$  bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )				
	23 °C	24 °C	25 °C	26 °C	27 °C
0	690.667	690.245	689.946	689.462	688.898
50	695.606	695.310	695.021	694.393	693.934
100	700.647	700.177	699.811	699.287	698.973
150	705.228	704.998	704.765	704.204	703.707
200	709.750	709.348	708.955	708.482	708.337

Tabla 7.14: Densidad de la mezcla binaria equimásica  $nC_{12}$ - $nC_6$  bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )				
	23 °C	24 °C	25 °C	26 °C	27 °C
0	699.595	699.196	698.747	698.352	697.986
50	704.122	703.779	703.461	703.103	702.642
100	708.362	708.160	707.889	707.435	707.089
150	713.022	712.730	712.528	712.192	711.616
200	717.746	717.320	717.088	716.764	716.653

Tabla 7.15: Densidad de la mezcla binaria equimásica  $nC_{14}$ - $nC_6$  bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )				
	23 °C	24 °C	25 °C	26 °C	27 °C
0	705.991	705.739	705.344	704.837	704.476
50	710.506	710.265	709.836	709.267	709.072
100	715.105	714.824	714.478	714.046	713.633
150	720.076	719.747	719.353	718.939	718.653
200	724.495	724.013	723.720	723.371	723.080

Tabla 7.16: Densidad de la mezcla binaria equimásica  $nC_{16}-nC_6$  bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )				
	23 °C	24 °C	25 °C	26 °C	27 °C
0	711.309	710.806	710.332	709.760	709.149
50	717.677	717.120	716.568	716.043	715.606
100	721.906	721.609	721.013	720.535	720.106
150	725.989	725.616	725.146	724.750	724.009
200	729.845	729.450	729.013	728.677	728.063

Tabla 7.17: Densidad de la mezcla binaria equimásica  $nC_{18}-nC_6$  bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )				
	23 °C	24 °C	25 °C	26 °C	27 °C
0	714.988	714.477	714.061	713.410	712.901
50	721.653	721.280	720.002	719.567	720.020
100	725.784	725.475	724.500	723.866	724.297
150	729.748	729.277	729.019	728.470	727.845
200	733.609	733.172	732.779	731.770	732.021

Tabla 7.18: Densidad de las mezclas binarias equimolares  $nC_{12}-nC_5$ ,  $nC_{10}-nC_7$  y  $nC_{16}-nC_5$  bajo condiciones de alta presión y a 25 °C

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )		
	$nC_{12}-nC_5$	$nC_{10}-nC_7$	$nC_{16}-nC_5$
1	706.184	707.463	737.623
10	707.074	708.361	738.435
20	708.006	709.226	739.201
30	708.866	710.104	739.960
40	709.728	710.976	740.746
50	710.609	711.817	741.516
60	711.508	712.652	742.347
70	712.376	713.462	743.107
80	713.268	714.286	743.848
90	714.132	715.189	744.658
100	714.933	715.960	745.469

Tabla 7.19: Coeficiente de Expansión térmica de las mezclas binarias equimolares  $nC_{12}-nC_5$ ,  $nC_{10}-nC_7$  y  $nC_{16}-nC_5$  bajo condiciones de alta presión y a 25 °C

Presión (bar)	$\alpha \cdot 10^{-3}$ (K <sup>-1</sup> )		
	$nC_{12}-nC_5$	$nC_{10}-nC_7$	$nC_{16}-nC_5$
1	1.276	1.138	1.027
10	1.246	1.127	1.022
20	1.250	1.111	1.016
30	1.235	1.114	1.008
40	1.232	1.101	1.001
50	1.203	1.094	0.995
60	1.195	1.079	0.970
70	1.207	1.058	0.963
80	1.184	1.054	0.961
90	1.168	1.036	0.945
100	1.164	1.031	0.929



Tabla 7.20: Densidad de la mezcla binaria equimolar  $nC_{10}-nC_7$  bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )				
	23 °C	24 °C	25 °C	26 °C	27 °C
0	693.96	693.139	692.313	691.486	690.659
10	694.869	694.067	693.251	692.415	691.590
20	695.778	694.995	694.189	693.344	692.521
30	696.687	695.923	695.127	694.273	693.452
40	697.596	696.851	696.065	695.201	694.383
50	698.505	697.779	697.003	696.130	695.314
60	699.414	698.707	697.941	697.059	696.245
70	700.323	699.635	698.879	697.988	697.177
80	701.231	700.563	699.817	698.917	698.108
90	702.140	701.491	700.755	699.846	699.039
100	703.049	702.419	701.692	700.774	699.970

Tabla 7.21: Coeficiente de Expansión térmica de la mezclas binaria equimolar  $nC_{10}-nC_7$  bajo condiciones de alta presión y a 25 °C

Presión (bar)	$\alpha$ 10 <sup>-3</sup> (K <sup>-1</sup> )
	$nC_{10}-nC_7$
0	1.192
10	1.184
20	1.176
30	1.168
40	1.160
50	1.152
60	1.144
70	1.136
80	1.128
90	1.120
100	1.112

Tabla 7.22: Viscosidad dinámica de la mezclas binaria equimolar  $nC_{16}$ - $nC_5$  bajo condiciones de alta presión y a 25 °C

$\mu$ (mPa·s)	
Presión (bar)	$nC_{16}$ - $nC_5$
0	0.611
10	0.617
20	0.623
30	0.631
40	0.639
50	0.647
60	0.655
70	0.662
80	0.668
90	0.675
100	0.681

Tabla 7.23: Propiedades termofísicas de la mezcla binaria equimolar  $x=0,2$   $nC_{16}-nC_5$  bajo condiciones de alta presión y a  $25\text{ }^\circ\text{C}$

Presión (bar)	$nC_{16}-nC_5$ ( $x=0,2$ )		$\beta$	$\mu$ (mPa·s)
	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\alpha$ 10 <sup>-3</sup> (K <sup>-1</sup> )		
1	691.131	1.228	0.217	0.574
10	692.092	1.225	0.217	0.581
20	693.066	1.215	0.216	0.585
30	694.001	1.194	0.215	0.596
40	694.977	1.186	0.213	0.597
50	695.942	1.172	0.212	0.606
60	696.914	1.159	0.211	0.611
70	697.833	1.160	0.209	0.618
80	698.741	1.162	0.206	0.619
90	699.661	1.128	0.205	0.631
100	700.565	1.128	0.205	0.643

Tabla 7.24: Propiedades termofísicas de la mezcla binaria equimolar  $x=0,4$   $nC_{16}-nC_5$  bajo condiciones de alta presión y a  $25\text{ }^\circ\text{C}$

Presión (bar)	$nC_{16}-nC_5$ ( $x=0,4$ )		$\beta$	$\mu$ (mPa·s)
	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\alpha$ 10 <sup>-3</sup> (K <sup>-1</sup> )		
1	725.658	1.086	0.192	1.074
10	726.511	1.088	0.132	1.085
20	727.321	1.075	0.130	1.108
30	728.123	1.058	0.129	1.108
40	728.926	1.055	0.128	1.122
50	729.769	1.046	0.128	1.135
60	730.566	1.039	0.126	1.149
70	731.411	1.031	0.127	1.160
80	732.193	1.043	0.126	1.175
90	733.032	1.027	0.126	1.199
100	733.752	1.011	0.124	1.193

Tabla 7.25: Propiedades termofísicas de la mezcla binaria equimolar  $x=0,5$   $nC_{16}-nC_5$  bajo condiciones de alta presión y a  $25\text{ }^\circ\text{C}$

Presión (bar)	$nC_{16}-nC_5$ ( $x=0,5$ )		$\beta$	$\mu$ (mPa·s)
	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\alpha$ $10^{-3}$ (K <sup>-1</sup> )		
1	737.623	1.027	0.198	1.377
10	738.435	1.022	0.130	1.376
20	739.201	1.016	0.127	1.391
30	739.960	1.008	0.128	1.407
40	740.746	1.001	0.126	1.422
50	741.516	0.995	0.127	1.444
60	742.347	0.970	0.125	1.467
70	743.107	0.963	0.123	1.484
80	743.848	0.961	0.122	1.509
90	744.658	0.945	0.122	1.537
100	745.469	0.929	0.121	1.556

Tabla 7.26: Propiedades termofísicas de la mezcla binaria equimolar  $x=0,6$   $nC_{16}-nC_5$  bajo condiciones de alta presión y a  $25\text{ }^\circ\text{C}$

Presión (bar)	$nC_{16}-nC_5$ ( $x=0,6$ )		$\beta$	$\mu$ (mPa·s)
	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\alpha$ $10^{-3}$ (K <sup>-1</sup> )		
1	746.189	0.986	0.126	1.711
10	746.948	0.981	0.125	1.751
20	747.652	0.975	0.125	1.785
30	748.391	0.965	0.123	1.781
40	749.149	0.955	0.121	1.829
50	749.928	0.953	0.122	1.847
60	750.694	0.939	0.121	1.867
70	751.392	0.938	0.119	1.899
80	752.197	0.928	0.117	1.905
90	752.880	0.935	0.118	1.956
100	753.672	0.931	0.115	1.979

Tabla 7.27: Propiedades termofísicas de la mezcla binaria equimolar  $x=0,8$   $nC_{16}-nC_5$  bajo condiciones de alta presión y a 25 °C

Presión (bar)	$nC_{16}-nC_5$ ( $x=0,8$ )		
	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\alpha$ 10 <sup>-3</sup> (K <sup>-1</sup> )	$\mu$ (mPa·s)
1	759.755	0.943	2.149
10	760.548	0.935	2.168
20	761.228	0.922	2.208
30	761.925	0.932	2.239
40	762.621	0.913	2.257
50	763.328	0.903	2.278
60	764.046	0.891	2.314
70	764.713	0.886	2.319
80	765.435	0.876	2.338
90	766.155	0.886	2.360
100	766.857	0.851	2.402

Tabla 7.28: Densidad de la mezcla binaria equimolar  $nC_{10}-nC_7$  bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )				
	23 °C	24 °C	25 °C	26 °C	27 °C
1	709.100	708.247	707.463	706.622	705.888
10	710.110	709.103	708.361	707.538	706.790
20	710.823	710.057	709.226	708.422	707.701
30	711.676	710.907	710.104	709.225	708.562
40	712.527	711.739	710.976	710.107	709.429
50	713.360	712.573	711.817	710.949	710.277
60	714.175	713.468	712.652	711.760	711.133
70	714.946	714.261	713.462	712.636	711.986
80	715.779	715.118	714.286	713.503	712.822
90	716.577	715.934	715.189	714.364	713.659
100	717.395	716.667	715.960	715.176	714.451

Tabla 7.29: Coeficiente de Expansión térmica de la mezclas binaria equimolar  $nC_{10}$ - $nC_7$  bajo condiciones de alta presión y a 25 °C

$\alpha 10^{-3} \text{ (K}^{-1}\text{)}$	
Presión (bar)	$nC_{10}$ - $nC_7$
1	1.138
10	1.127
20	1.111
30	1.114
40	1.101
50	1.094
60	1.079
70	1.058
80	1.054
90	1.036
100	1.031

Tabla 7.30: Densidad de la mezcla binaria equimolar  $nC_{10}$ - $nC_5$  bajo condiciones de alta presión y a diferentes temperaturas

Presión (bar)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )				
	48 °C	49 °C	50 °C	51 °C	52 °C
1	690.664	689.662	688.723	687.996	687.236
100	699.466	698.485	697.798	696.928	696.258

Tabla 7.31: Coeficiente de Expansión térmica de la mezclas binaria equimolar  $nC_{10}$ - $nC_5$  bajo condiciones de alta presión y a 50 °C

Presión (bar)	$\alpha$ 10 <sup>-3</sup> (K <sup>-1</sup> )
	$nC_{10}$ - $nC_5$
1	1.237
100	1.143





## BIBLIOGRAPHY

- [1] C. Ludwig.  
Sitz. Ber. Akad. Wiss.  
*Wien Math-Naturw. Kl.*, 20, 539 pp, (1856).
- [2] C. Soret.  
*Acad. Sci.*, Paris 91, 289 pp, (1880).
- [3] M. M. Bou-Ali and J. K. Platten.  
Metrology of the thermodiffusion coefficients in a ternary system  
*J. Non-Equilibrium Thermodyn.*, 30, 385 ??(2005??).
- [4] P. Baaske, F. M. Weinert, S. Duhr, K. H. Lemke, M. J. Russell, and D. Braun.  
Extreme accumulation of nucleotides in simulated hydrothermal pore systems  
*Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*,  
104(22):9346–9351, 2007.
- [5] A. Martin, M. M. Bou-Ali, H. Barrutia, and D. Alonso de Mezquía.  
Microfluidic separation process by the Soret effect in biological fluids.  
*Comptes Rendus - Mecanique*, 339(5):342–348, 2011.
- [6] M. Eslamian.  
Advances in thermodiffusion and thermophoresis (Soret effect) in liquid mixtures.  
*Frontiers in Heat and Mass Transfer*, 2(4):1–20, 2011.
- [7] S. Duhr, S. Arduini, and D. Braun.  
Thermophoresis of dna determined by microfluidic fluorescence.  
*European Physical Journal E*, 15(3):277–286, 2004.
- [8] F. J. Bonner and L. O. Sundelöf.  
Thermal diffusion as a mechanism for biological transport.  
*Zeitschrift fur Naturforschung. Teil C: Biochemie, Biophysik, Biologie, Virologie*, 39(6):656–  
661, 1984.

- [9] A. Halder, A. Dhall, and A.K. Datta.  
Modeling transport in porous media with phase change: Applications to food processing.  
*J. Heat Transfer*, 133(3):031010, 2011.
- [10] F. H. Shehadi, M. Mseddi, and M. Baccar.  
Numerical simulation of heat transfer and fluid flow in a salt gradient pond.  
*Lebanese Science Journal*, 8(2):127–134, 11 2007.
- [11] L. K. Rebaï, A. K. Mojtabi, M. J. Safi, and A. A. Mohamad.  
A linear stability study of the grandien zone of a solar pond.  
*Journal of Solar Energy Engineering*, 128:282, 8 2006.
- [12] C. Angeli and E. Leonardi.  
The effect of the thermodiffusion on stability of a salinity gradient solar pond.  
*International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48(21-22):4633–4639, 2005.
- [13] J. Spelling, D. Favrat, A. Martin, and G. Augsburger.  
Thermoeconomic optimization of a combined-cycle solar tower power plant.  
*Energy*, 41(1):113–120, 2012.
- [14] A.M. Grachev and J.P. Severinghaus.  
Determining the thermal diffusion factor for Ar-40/Ar-36 in air to aid paleoreconstruction of abrupt climate change.  
*Journal of Physical Chemistry A*, 107(23):4636–4642, 2003.
- [15] A. W. Thomtom, T. Hilder, and A. J. Hill.  
Predicting gas diffusion regime within pores of different size, shape and composition.  
*Journal of Membrane Science*, 336, 2009.
- [16] H. Davarzani, M. Marcoux, P. Costeseque, and M. Quintard.  
Experimental measurement of the effective diffusion and thermodiffusion coefficients for binary gas mixture in porous media.  
*Chemical Engineering Science*, 65, 2010.
- [17] S. Uemura, S. Tsushima, and S. Hirai.  
Super-atomization of liquid CO<sub>2</sub> for stable geological storage.  
*Energy Procedia*, 1, 2009.

- [18] M. Nazeri, A. Chapoy, R. Burgass, and B. Tohidi.  
Viscosity of CO<sub>2</sub>-rich mixtures from 243 K to 423 K at pressures up to 155 MPa: New experimental viscosity data and modelling.  
*Journal of Chemical Thermodynamics*, 118:100–114, 3 2018.
- [19] G. Galliero, H. Bataller, F. Croccolo, R. Vermorel, P. A. Artola, B. Rousseau, V. Vesovic, M. M. Bou-Ali, J. M. Ortiz de Zárate, S. Xu, K. Zhang, and F. Montel.  
Impact of thermodiffusion on the initial vertical distribution of species in hydrocarbon reservoirs.  
*Microgravity Science and Technology*, 28(2):79–86, 2016.
- [20] F. Montel.  
Phase equilibria needs for petroleum exploration and production industry.  
*Fluid Phase Equilibria*, 81:343–367, 1993.
- [21] M. Touzet, G. Galliero, V. Lazzeri, M. Z. Saghir, F. Montel, and J.C. Legros.  
Thermodiffusion: From microgravity experiments to the initial state of petroleum reservoirs.  
*Comptes Rendus - Mécanique*, 339(5):318–323, 2011.
- [22] A. A. Mikhnovskaya, M. I. Krasavchenko, I. D. Obukhovich, V. K. Solodkov nad I. A. Matveyeva, and A. A. Petrov.  
Separation of saturated petroleum hydrocarbons by thermal diffusion.  
*Petroleum Chemistry U.S.S.R.*, 8(3):159–166, 1968.
- [23] S. Antoun, M. Z. Saghir, , and S. Srinivasan.  
An improved molecular dynamics algorithm to study thermodiffusion in binary hydrocarbon mixtures.  
*The Journal of Chemical Physics*, 148(104507), 2018.
- [24] L. Zhou, W.Y. Chen, X.L. Zhang, and T.Y. Qi.  
Simulation and economic analysis of indirect coal-to-liquid technology coupling carbon capture and storage.  
*Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(29):9871–9878, 07 2013.
- [25] Y. Huang, S. Rebennack, and Q.P. Zheng.  
Techno-economic analysis and optimization models for carbon capture and storage: a survey.  
*Energy Systems*, 4(4):315–353, 12 2013.

- [26] F. Montel.  
Importance de la Thermodiffusion en Exploration et Production Pétrolières.  
*Entropy*, 184/185, 1994.
- [27] A. Baylaucq, C. Boned, X. Canet, and C. K. Zéberg-Mikkelsen.  
High-Pressure (up to 140 MPa) Dynamic Viscosity of the Methane and Toluene System: Measurements and Comparative Study of Some Representative Models.  
*International Journal of Thermophysics*, 24(3):621–638, 2003.
- [28] H. Bataller, C. Miqueu, F. Plantier, J. L. Daridon, T. Jaber, A. Abbasi, M. Saghir, and M. M. Bou-Ali.  
Comparison between experimental and theoretical estimation of the thermal expansion, concentration expansion coefficients and viscosity for binary mixtures under pressure up to 20 mpa.  
*Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(6):1710–1715, 2009.
- [29] D. R. Caudwell, J. P M Trusler, V. Vesovic, and W. a. Wakeham.  
The viscosity and density of n-dodecane and n-octadecane at pressures up to 200 MPa and temperatures up to 473 K.  
*International Journal of Thermophysics*, 25(5):1339–1352, 2004.
- [30] G. A. Iglesias-Silva and A. Estrada-Baltazar.  
Experimental liquid viscosity of pentane + octane + decane mixtures from 298.15 to 373.15 k up to 25 mpa.  
*Journal of Chemical Engineering Data*, 44(6):1304–1309, October 1999.
- [31] T. B. Nguyen and V. Riesco, N. abd Vesovis.  
Predicting the viscosity of n-alkane liquid mixtures based on molecular description.  
*Fuel*, 208:363–376, November 2017.
- [32] M. Emadi M. Jamialahmadi and H. Muller-Steinhagen.  
Prediction of diffusion coefficients of hydrocarbon gases in hydrocarbon liquids at high pressure and temperature.  
*Oil Gas European Magazine*, 34, 2008.
- [33] J. Moortgat, S. Sun, and A. Firoozabadi.  
Compositional modeling of three- phase flow with gravity using higher-order finite element methods.  
*Water Resources Research*, 47(5), 2011.

- [34] T. Ahmed, H. Nasrabadi, and A. Firoozabadi.  
Complex flow and composition path in CO<sub>2</sub> injection schemes from density effects in 2 and 3D.  
*Energy and Fuels*, 26(7):4590–4598, 7 2012.
- [35] J. K. Platten, M. M. Bou-Ali, P. Costesèque, J. F. Dutrieux, W. Köhler, C. Leppla, S. Wiegand, and G. Wittko.  
Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures.  
*Philosophical Magazine*, 83(17-18):1965–1971, 2003.
- [36] G. Galliero, H. Bataller, J-P. Bazile, J. Diaz, F. Croccolo, H. Hoang, R. Vermorel, A. Pierre Arnaud, B. Rousseau, V. Vesovic, M.M Bou-Ali, J.M. Ortiz de Zárate, S. Xu, K. Zhang, F. Montel, A. Verga, and O. Minster.  
Thermodiffusion in multicomponent n-alkane mixtures.  
*npj Microgravity*, 3(1):20, 2017.
- [37] M. M. Bou-Ali, A. Ahadi, D. Alonso De Mezquia, Q. Galand, M. Gebhardt, O. Khlybov, W. Köhler, M. Larrañaga, J. C. Legros, T. Lyubimova, A. Mialdun, I. Ryzhkov, M. Z. Saghir, V. Shevtsova, and S Van Varenbergh.  
Benchmark DCMIX1: Soret, thermodiffusion and molecular diffusion coefficients of the ternary mixture THN-IBB-nC12.  
*European Physical Journal E*, 38(30):4–9, 2015.
- [38] S. Van Vaerenbergh, A. Shapiro, G. Galliero, F. Montel, J.C. Legros, J.P. Caltagirone, Daridon J.L., and Saghir Z.M.  
Multicomponent processes in crudes.  
*European Space Agency, Special Publication (ESA SP)*, 1290(1290):202–213, 2005.
- [39] A. Leahy-Dios, L. Zhuo, and A. Firoozabadi.  
New thermal diffusion coefficient measurements for hydrocarbon binary mixtures: Viscosity and composition dependency.  
*Journal of Physical Chemistry B*, 112(20):6442–6447, 2008.
- [40] H. Hoteit and A. Firoozabadi.  
Numerical Modeling of Diffusion in Fractured Media for Gas-Injection and - Recycling Schemes.  
*SPE Journal*, 14(2):323–337, 2009.

- [41] H. Hoteit, R. Banki, and A. Firoozabadi.  
Wax deposition and aging in flowlines from irreversible thermodynamics.  
*Energy and Fuels*, 22(4):2693–2706, 2008.
- [42] K. Shukla and A. Firoozabadi.  
A new model of thermal diffusion coefficients in binary hydrocarbon mixtures.  
*Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(97):3331–3342, 1998.
- [43] W. M. Rutherford and J. G. Roof.  
Thermal Diffusion in Methane-n-Butane Mixtures in the Critical Region.  
*Journal of Physical Chemistry*, 53(12506), 1959.
- [44] S. Srinivasan, M. Eslamian, and M. Z. Saghir.  
Estimation of the thermodiffusion coefficients for dodecane/n-butane/ methane mixtures and comparison with experimental data from foton m3 mission.  
In *60th International Astronautical Congress Proceedings*, number IAC-09-A2.3.1, Daejeon, Republic of Korea,, October 2009.
- [45] W. R. Hu, J. F. Zhao, M. Long, X. W. Zhang, Q. S. Liu, M. Y. Hou, Q. Kang, Y. R. Wang, S. H. Xu, W. J. Kong, H. Zhang, S. F. Wang, Y. Q. Sun, H. Y. Hang, Y. P. Huang, W. M. Cai, Y. Zhao, J. W. Dai, H. Q. Zheng, E. K. Duan, and J. F. Wang.  
Space program sj-10 of microgravity research.  
*Microgravity - Science and Technology*, 26(3):159–169, 10 2014.
- [46] T. Grant, D. Morgan, A. Poe, J. Valenstein, R. Lawrence, and J. Simpson.  
Which reservoir for low cost capture , transportation , and storage?  
*Energy Procedia*, 63:2663–2682, 2014.
- [47] W. H. Furry, R. C. Jones, and L. Onsager.  
On the theory of isotope separation by thermal diffusion.  
*Phys. Rev.*, 55:1083–1095, 1939.
- [48] R. C. Jones and W. H. Furry.  
The separation of iisotope by thermal diffusion.  
*Rev. Mod. Phys.*, 18(151), 1946.
- [49] J. J. Valencia, M. M. Bou-Ali, J. K. Platten, O. Ecenarro, J. M. Madariaga, and C. M. Santamaría.  
Fickian diffusion coefficient of binary liquid mixtures in a thermogravitational column.

- Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 32(3):299–307, 2007.
- [50] P. Urteaga, M. M. Bou-Ali, D. Alonso De Mezquia, J. Santamaría, C. Santamaría, J. A. Madariaga, and H. Bataller.  
Measurement of thermodiffusion coefficient of hydrocarbon binary mixtures under pressure with the thermogravitational technique.  
*Review of Scientific Instruments*, 83(7), 2012.
- [51] F. Croccolo, F. Scheffold, and A. Vailati.  
Effect of a marginal inclination on pattern formation in a binary liquid mixture under thermal stress.  
*Physical Review Letters*, 111:014502–5, July 2013.
- [52] B.J. Berne and R. Pecora.  
Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics, 2000.
- [53] J. M. Ortiz de Zárate and J. V. Sengers.  
*Hydrodynamic fluctuations in fluids and fluid mixtures*.  
Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [54] I. Lizarraga, C. Giraudet, F. Croccolo, M. M. Bou-Ali, and H. Bataller.  
Mass diffusion and thermal diffusivity of the decane-pentane mixture under high pressure as a ground-based study for SCCO project.  
*Microgravity - Science and Technology*, 2016.
- [55] C. Giraudet, H. Bataller, and F. Croccolo.  
High-pressure mass transport properties measured by dynamic near-field scattering of non-equilibrium fluctuations.  
*The European Physical Journal E*, 37(107), 2014.
- [56] F. Croccolo, H. Bataller, and F. Scheffold.  
A light scattering study of non equilibrium fluctuations in liquid mixtures to measure the Soret and mass diffusion coefficient.  
*Journal of Chemical Physics*, 137(23), 2012.
- [57] F. Croccolo, C. Giraudet, H. Bataller, R. Cerbino, and A. Vailati.  
Shadowgraph analysis of non-equilibrium fluctuations for measuring transport properties in microgravity in the GRADFLEX experiment.  
*Microgravity Science and Technology*, 28(467), 2016.

- [58] B. J. Berne and R. Pecora.  
Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology, and physics.  
*Journal of Chemical Education*, 54(10), 1977.
- [59] S. P. Trainoff and D. S. Cannell.  
Physical optics treatment of the shadowgraph.  
*Phys. Fluids*, 14(4):1340, 2002.
- [60] D. Croccolo and F. Brogiolo.  
Quantitative Fourier analysis of schlieren masks: The transition from shadowgraph to schlieren.  
*Appl. Opt.*, 50:3419, 2011.
- [61] G. Cerchiari, F. Croccolo, F. Cardinaux, and F. Scheffold.  
Note: Quasi-real-time analysis of dynamic near field scattering data using a graphics processing unit.  
*Rev. Sci. Instrum.*, 83(10):106101, 2012.
- [62] *National Institute of Standards and Technology*.  
NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/>.
- [63] D. Alonso de Mezquia, M. M. Bou-Ali, J. A. Madariaga, and C. Santamaría.  
Mass effect on the Soret coefficient in n-alkane mixtures.  
*The Journal of Chemical Physics*, 140(8):084503, 2014.
- [64] M. Larranaga, M. M. Bou-Ali, E. Lapeira, I. Lizarraga, and C. Santamaria.  
Thermomodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficients of aromatic+n-alkane binary mixtures.  
*Journal of Chemical Physics*, 145(13), 2016.
- [65] Miren Larrañaga, M. Mounir Bou-Ali, Ion Lizarraga, Jose Antonio Madariaga, and Carlos Santamaría.  
Soret coefficients of the ternary mixture 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene + isobutylbenzene + n-dodecane.  
*The Journal of Chemical Physics*, 143(2):024202, 2015.
- [66] P. Blanco, M. M. Bou-Ali, J. A. Madariaga, D. Alonso De Mezquia, J. A.. Madariaga, and C. Santamaría.  
Thermomodiffusion coefficients of binary and ternary hydrocarbon mixtures.  
*Journal of Chemical Physics*, 132(11):1–6, 2010.



- [67] A. Leahy-Dios, M. M. Bou-Ali, J. K. Platten, and A. Firoozabadi.  
Measurements of molecular and thermal diffusion coefficients in ternary mixtures.  
*Journal of Chemical Physics*, 122(23), 2005.
- [68] Q. Galand, S. Van Vaerenbergh, and F. Montel.  
Measurement of diffusion coefficients in binary and ternary mixtures by the open ended capillary technique.  
*Energy and Fuels*, 22(2):770–774, 2008.
- [69] C. Giraudet, F. Croccolo, G. Galliero, G. Pijaudier-Cabot, M. Van Vaerenbergh, S. and Ziad Saghir, F. Montel, and H. Bataller.  
Thermodiffusion of the tetrahydronaphthalene and dodecane mixture under high pressure and in porous medium.  
*Comptes Rendus - Mecanique*, 341(4-5):340–347, 2013.
- [70] J. A. Madariaga, C. Santamaría, M. M. Bou-Ali, P. Urteaga, and D. Alonso De Mezquia.  
Measurement of thermodiffusion coefficient in n-alkane binary mixtures: composition dependence.  
*The journal of physical chemistry. B*, 114(20):6937–6942, 2010.
- [71] D. Alonso De Mezquia, M. M. Bou-Ali, M. Larrañaga, J. A. Madariaga, and C. Santamaría.  
Determination of molecular diffusion coefficient in n-alkane binary mixtures: Empirical correlations.  
*Journal of Physical Chemistry. B*, 116(9):2814–2819, 2012.
- [72] D. Alonso de Mezquia, Z. Wang, E. Lapeira, M. Klein, S. Wiegand, and M. M. Bou-Ali.  
Thermodiffusion, molecular diffusion and soret coefficient of binary and ternary mixtures of n-hexane, n-dodecane and toluene.  
*European Physical Journal E*, 37(106), 2014.
- [73] D. Y. Peng and D. B. Robinson.  
A new two-constant equation of state.  
*Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1):59–64, 1976.
- [74] J.-N. Jaubert, R. Privat, and F. Mutelet.

- Predicting the phase equilibria of synthetic petroleum fluids with the PPR78 approach.  
*AIChE J.*, 56(12):3225–3235, 2010.
- [75] M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, D. Alonso de Mezquía, D. A. S. Rees, J. A. Madariaga, C. Santamaría, and J. K. Platten.  
Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Determination of solet coefficients by the thermogravitational and sliding symmetric tubes techniques.  
*The European Physical Journal E*, 38(28), 2015.
- [76] M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, D. Soler, M. Martinez-Agirre, A. Mialdun, and V. Shevtsova.  
Remarks on the analysis method for determining diffusion coefficient in ternary mixtures.  
*Comptes Rendus Mecanique*, 341:356–364, 2013.
- [77] I. Lizarraga, F. Croccolo, H. Bataller, and M.M. Bou-Ali.  
Solet coefficient of the n-dodecane ,Äin-hexane binary mixture under high pressure.  
*European Physical Journal E*, 40(3):36, 2017.
- [78] M. Giglio, M. Carpineti, and A. Vailati.  
Space intensity correlations in the near field of scattered light: A direct measurement of the density correlation function  $g(r)$ .  
*Physical review*, 85:1416–9, 2000.
- [79] F. Ferri, D. Magatti, D. Pescini, M.A.C Potenza, and M. Giglio.  
Heterodyne near-field scattering: A technique for complex fluids.  
*Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 70:041405, 2004.
- [80] F. Croccolo, D. Brogioli, A. Vailati, M. Giglio, and D. S. Cannell.  
Effect of gravity on the dynamics of nonequilibrium fluctuations in a free-diffusion experiment.  
*Annals of the New York Academy of Sciences*, 1077:365–379, 2006.
- [81] F. Scheffold and R. Cerbino.  
New trends in light scattering.  
*Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12(1):50–57, 2007.
- [82] R. Cerbino and A. Vailati.

- Near-field scattering techniques: Novel instrumentation and results from time and spatially resolved investigations of soft matter systems.  
*Curr. Opin. Colloid interface Sci.*, 14:416, 2009.
- [83] J. H. Dymond, J. Robertson, and J. D. Isdale.  
Transport properties of nonelectrolyte liquid mixtures iii. viscosity coefficients for noctane, ndodecane, and equimolar mixtures of noctane + ndodecane and nhexane + ndodecane from 25 to 100 °c at pressures up to the freezing pressure or 500 mpa.  
*International Journal of Thermophysics*, 2(2), 1981.
- [84] Y. Yu, P. Blanco, M. Ziad Saghir, and M. M. Bou-Ali.  
An improved theoretical model for thermal diffusion coefficient in liquid hydrocarbon mixtures: Comparison between experimental and numerical results.  
*Journal of Chemical Physics*, 129(19):194507, 2008.
- [85] P. Blanco, M. M. Bou-Ali, J. K. Platten, P. Urteaga, J. A. Madariaga, and C. Santamaria.  
Determination of thermal diffusion coefficient in equimolar n-alkane mixtures: Empirical correlations.  
*Journal of Chemical Physics*, 129(17):174504, 2008.
- [86] G. Wittko and W. Köhler.  
Universal isotope effect in thermal diffusion of mixtures containing cyclohexane and cyclohexane-d12.  
*J. Chem. Phys.*, 123(1):14506, 2005.
- [87] P. Polyakov, M. Zhang, F. Müller-Plathe, and Wiegand S.  
Thermal diffusion measurements and simulations of binary mixtures of spherical molecules.  
*Journal of Physical Chemistry*, 127(14502), 2007.
- [88] C. Debuschewitz and W. Köhler.  
Molecular origin of thermal diffusion in benzene+cyclohexane mixtures.  
*Physical Review Letters*, 87(5):55901–1–55901–4, 2001.
- [89] W. Köhler and K. I. Morozov.  
The soret effect in liquid mixtures.  
*Journal of Non-Equilibrium Thermodynamic*, 41(3):151–197, 2016.

- [90] A. Leahy-Dios and A. Firoozabadi.  
Molecular and thermal diffusion coefficients of alkane - alkane and alkane - aromatic binary mixtures : Effect of shape and size of molecules.  
*Journal of Physical Chemistry B*, 111(1):191–198, 2007.
- [91] P. Blanco, P. Polyakov, M. M. Bou-Ali, and S. Wiegand.  
Thermal diffusion and molecular diffusion values for some alkane mixtures: A comparison between thermogravitational column and thermal diffusion forced rayleigh scattering.  
*Journal of Physical Chemistry B*, 112(28):8340–8345, 2008.
- [92] E. Kiran and Y. L. Sen  
Viscosity and Density of Five Hydrocarbon Liquids at Pressures up to 200 MPa and Temperatures up to 473 K  
*J. Chem. Eng. Data*, 54, 359?366, 2009.
- [93] D. R. Caudwell, J. P. Martin Trusler, V. Vesovic and W. A. Wakeham  
High-Pressure Viscosity and Density of n-Alkanes  
*International Journal of Thermophysics*, Vol. 13, No. 3, 1992.