



Universidad de Valladolid

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ENERGÉTICA Y FLUIDOMECÁNICA

TESIS DOCTORAL:

**“DESARROLLO DE UN VISCOSÍMETRO DE HILO
VIBRANTE PARA LA CARACTERIZACIÓN TERMOFÍSICA A
ALTA PRESIÓN DE NUEVOS BIOCOMBUSTIBLES”**

Presentada por
JOHNNY ROBINSON ZAMBRANO CARRANZA
para optar al grado de doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:
DRA. MARÍA DEL CARMEN MARTÍN GONZÁLEZ
DR. JOSÉ JUAN SEGOVIA PURAS

Valladolid, Noviembre 2014



AGRADECIMIENTOS

Deseo manifestar mi agradecimiento:

A los profesores Dr. D. José Juan Segovia Puras y Dra. Dña. María del Carmen Martín González, del Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica de la Universidad de Valladolid, que han dirigido el desarrollo de este trabajo, por su contante dedicación, apoyo, ayuda y amistad.

A los profesores Dr. D. César Chamorro Camazín, Dra. Dña. Rosa María Villamañán y Dr. D. Miguel Ángel Villamañán Olfos, del Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica de la Universidad de Valladolid, por brindarme su amistad y total colaboración.

A D. Ángel Gómez por su compañerismo y disposición ante cualquier problema en el funcionamiento de los equipos.

A mis compañeros de muchas horas de trabajo, María Engracia, Geraldine, Fernando, Alejandro, Manuel, Roberto y Eduardo, por esos pocos momentos de esparcimiento en el café.

A todos los miembros del Grupo de Investigación TERMOCAL por su apoyo en el desarrollo de esta investigación.

Agradecimiento especial al Profesor Martin Trusler del Imperial College de Londres por su gentileza al facilitar el sensor del hilo vibrante y los programas para determinar la viscosidad.

Valladolid, Noviembre 2014



Este trabajo se ejecutó con el apoyo de:

La Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación (SENESCYT), Ecuador, a través de una beca para realizar estudios doctorales.

El Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) a través del proyecto ENE2009-14644-C02-01.



RESUMEN

La viscosidad, propiedad termodinámica y de transporte de los fluidos, es clave para la caracterización de compuestos puros y de mezclas, así como en el tratamiento de información para el diseño de procesos industriales o para la medición de caudal; su exactitud es necesaria para garantizar la calidad de muchos productos. La mayoría de las técnicas para obtener la viscosidad de los fluidos exige una calibración con un fluido de referencia apropiado, a la temperatura y presión de medición; lo que impone un límite superior a la precisión alcanzable ante la escasez de fluidos de referencia, especialmente a presiones y temperaturas elevadas.

Estudios recientes sobre viscosidad giran en torno a tres ejes de gran interés para los investigadores. Primero, la construcción de equipos capaces de determinar el comportamiento viscoso de líquidos de manera absoluta en amplios rangos de temperatura, presión y viscosidad, segundo, la búsqueda de fluidos que puedan servir de referencia para calibrar los viscosímetros relativos, y tercero, la modelización del comportamiento en presión y temperatura de esta propiedad de transporte con ecuaciones precisas y con sentido físico.

El Grupo de Investigación TERMOCAL, Universidad de Valladolid, concibió la idea de desarrollar un viscosímetro de hilo vibrante que sirva de viscosímetro absoluto en amplios rangos de temperatura, presión y viscosidad. El equipo emplea un sensor con hilo de tungsteno anclado en ambos extremos, con longitud de 50 mm y radio nominal de 75 μm ; la teoría del viscosímetro de hilo vibrante se basa en las vibraciones transversales de un hilo tensionado, las frecuencias de vibración permiten medir la viscosidad del fluido que rodea al hilo vibrante.

El radio R utilizado es normalmente el radio promedio del hilo, que se obtiene de valores conocidos de viscosidad y densidad. Empleando tolueno con una pureza de 99.8 % libre de agua, se determinó que el radio del hilo, R_w , es de 75.0793 μm a 293.15 K y 0.1 MPa. Tanto en vacío y como en aire ambiente, el decremento logarítmico natural del hilo, Δ_o , es de $44.8 \cdot 10^{-6}$.

Con los resultados de la calibración del hilo vibrante se verifica la η del tolueno a 293.15 K y 0.1 MPa de 0.5907 mPa·s. La técnica se validó con tolueno como fluido de referencia en el intervalo de 293.15 - 373.15 K hasta 140 MPa, con un máximo de respuesta del sensor (hilo vibrante) de 35 mPa·s, la incertidumbre expandida relativa con factor de cobertura $k = 2$ (nivel de confianza del 95% distribución normal) en la medida de la η es 0.011 mPa·s ($\pm 0.8 \%$).

Como soporte a la puesta a punto de la técnica se empleó un densímetro de tubo vibrante automatizado que permite realizar medidas de la densidad en fluidos comprimidos, en un amplio rango de temperaturas (273.15 a 413.15) K y presiones (0.1 a 140) MPa. El equipo se calibró con agua a temperaturas y presiones por debajo de su punto de ebullición, con



dodecano para temperaturas igual y superiores a 373.15 K a bajas presiones, y al vacío a todas las temperaturas. La incertidumbre expandida relativa ($k = 2$) es inferior a $\pm 0.06 \%$ para temperaturas menores a 373.15 K y presiones de 0.1 – 140 MPa.

Con ambas técnicas se obtuvieron datos experimentales de densidad y viscosidad dinámica de varios fluidos de interés, tanto como puros o como mezclas a varias fracciones molares; centrándose en la caracterización termodinámica de nuevas mezclas de hidrocarburos con 1-butanol o 2-butanol (biocombustibles de segunda generación) para contribuir al esfuerzo internacional hacia el desarrollo y uso de combustibles sostenibles para el medio ambiente.

Los hidrocarburos son componentes representativos de la gasolina: parafinas (heptano, iso-octano), cicloparafinas (ciclohexano), olefinas (1-hexeno) y aromáticos (tolueno), además del pentano, dodecano y pseudocumeno. De los alcoholes se empleó: 1-alcohol (etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol) y 2-alcohol (2-propanol, 2-butanol y 2-pentanol). Las mezclas binarias fueron: 1-hexeno + 1-butanol, ciclohexano + 1-butanol, iso-octano + 1-butanol, iso-octano + 2-butanol, pseudocumeno + 1-butanol, pseudocumeno + 2-butanol. Una muestra de crudo pesado (21 °API) y de tres muestras de biodiésel (colza, soja y colza + soja).

Los datos experimentales de las densidades (sustancias puras y mezclas) se correlacionaron con la ecuación de estado de Tammann-Tait modificada, y para las viscosidades dinámicas con la representación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) combinado con la ecuación de Tait. La predicción de la η se realizó con: el modelo de las esferas rígidas de Dymond-Assael, con nuestra modificación al modelo y con la Teoría de Eyring apoyado en leyes de mezclas.

Para la muestra de crudo, la temperatura de ebullición es 293.39 °C y la densidad a 20 °C es 921.95 kg/m³. Con la densidad del agua a 20 °C y p_{atm} (14.7 psia = 0.1013 MPa), se calcula que el petróleo es de 21.7 °API. Con el densímetro de tubo vibrante se obtuvo la ρ en el intervalo de 15.56 °C (60 °F) a 100 °C, de 0.1 MPa a 140 MPa. Con la técnica del viscosímetro de hilo vibrante se obtuvo η de la muestra para las isoterms de 353.15, 373.15, 393.15 y 403.15 K, de 0.1 MPa a 60 MPa.

Para los Hidrocarburos, en el ajuste de los datos experimentales de las densidades con la ecuación de Tammann-Tait modificada, la desviación máxima (MD) es menor que 0.35 % y las desviaciones estándares son menores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la ρ de 0.60 kg·m⁻³, a excepción del pentano con 0.64 kg·m⁻³. Para los Alcoholes, la MD es menor que 0.15 % y las desviaciones estándares son menores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la ρ de 0.60 kg·m⁻³, a excepción del 2-butanol con 0.62 kg·m⁻³. Para los Biodiésel, la MD es menor que el 0.20 % y las desviaciones estándares son menores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la ρ de 0.60 kg·m⁻³.



Para los Hidrocarburos, en el ajuste de los datos experimentales de las viscosidades dinámicas con la ecuación VFT, el máximo valor de AAD es 1.66 % para el heptano, la MD es variable hasta un valor máximo de 5.84 % también para el heptano, y las desviaciones estándares son menores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la η de 0.011 mPa·s a excepción del ciclohexano, pseudocumeno y dodecano (0.014, 0.015 y 0.030 mPa·s, respectivamente). El comportamiento variable de MD deriva de la marcada desviación entre los datos experimentales y los valores correlacionados con el modelo VFT basado en una fuerte dependencia de p y T . En el ajuste al modelo RHS según Assael et al. hay valores altos en la estadística de los compuestos 1-hexeno, ciclohexano, iso-octano y pseudocumeno; esto se debe a que el modelo RHS solo dispone de expresiones para los alcanos lineales (del C_1 al C_{16}) y para los aromáticos. La expresión propuesta por Assael et al. para los alcanos lineales no se adapta al iso-octano que es un isómero del C_8 , la expresión de los aromáticos tampoco se adapta al pseudocumeno (aromático con anillo de benceno y tres radicales metil) ni al ciclohexano o al 1-hexeno. La estadística del ajuste al modelo RHS propuesto en este trabajo exhibe mejor consistencia que con la ecuación VFT y que con modelo RHS según Assael et al.

Para los Alcoholes, el máximo valor de AAD es 4.39 % para el 2-pentanol, la MD es variable hasta un valor máximo de 14.99 % también para el 2-pentanol, y las desviaciones estándares son mayores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la η de 0.011 mPa·s. El comportamiento variable de MD deriva de la marcada desviación entre los datos experimentales y los valores correlacionados con el modelo VFT basado en una fuerte dependencia de p y T . No se usan las expresiones del modelo RHS según Assael et al. para n -Alcoholes ya que no generan un buen ajuste estadístico. La estadística del ajuste al modelo RHS propuesto en esta investigación exhibe mejor consistencia que con la ecuación VFT.

Para los Biodiéseles, los máximos valores de AAD y MD son 3.05 % y 10.62 %, respectivamente, para el biodiesel de Colza, y las desviaciones estándares son mayores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la η de 0.011 mPa·s. La estadística del ajuste al modelo RHS propuesto en esta investigación exhibe mejor consistencia que con ecuación VFT.

Para los compuestos puros, usando los coeficientes de las correlaciones de los datos experimentales de la ρ y η , se obtuvieron propiedades termodinámicas derivadas (α_p , κ_T , π) y $((\delta\eta/\delta T)_p$, $(\delta\eta/\delta p)_T$, $(\delta\eta/\delta p)_T$ vs. $\ln(\eta)$). Para las mezclas se obtuvieron propiedades termodinámicas derivadas (α_{pm} , κ_{Tm} , π_m , γ , $(\delta\eta/\delta T)_{pm}$, $(\delta\eta/\delta p)_{Tm}$, $(\delta\eta/\delta p)_{Tm}$ vs. $\ln(\eta_m)$), funciones termodinámicas de exceso (V_m^E , η^E , ΔG^{FE} ó ΔE_a) y propiedades derivadas de exceso (α_p^E , κ_T^E , π^E).



ÍNDICE

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1. ANTECEDENTES.....	3
1.2. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN	5
1.3. PROYECTOS RELACIONADOS CON LA INVESTIGACIÓN	7
1.4. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL	7
1.5. ALCANCE Y ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL.....	9
1.6. REFERENCIAS.....	10
Capítulo 2 DENSÍMETRO DE TUBO VIBRANTE.....	13
2.1. MEDIDAS DE DENSIDAD	15
2.1.1. Caracterización de los Fluidos	15
2.1.2. Técnicas de Medición de la Densidad.....	16
2.2. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DEL DENSÍMETRO DE TUBO VIBRANTE ..	16
2.2.1. Oscilación Mecánica: Movimiento Armónico Simple. Ecuación de trabajo.....	17
2.2.2. Descripción del densímetro del Laboratorio de Termocal	21
2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y DE MEDIDA.....	23
2.3.1. Calibración del Densímetro y Cálculo de Incertidumbre	25
2.3.2. Correlación de Datos Experimentales y Estadística del Ajuste.....	29
2.4. REFERENCIAS.....	38
Capítulo 3 VISCOSÍMETRO DE HILO VIBRANTE	43
3.1. MEDIDAS DE VISCOSIDAD.....	45
3.1.1. Concepto de Viscosidad.....	45
3.1.2. Unidades de Medida.....	47
3.1.3. Métodos de Medición de Viscosidad.....	47
3.2. TEORÍA DE UN HILO VIBRANTE Y ECUACIÓN DE TRABAJO.....	49
3.2.1. Movimiento Mecánico del Hilo	51
3.2.1.1. Vibración lateral del hilo	52
3.2.1.2. Efectos de la carga axial	53
3.2.1.3. Deformación de fuerza de corte y efecto de inercia de rotación.....	54
3.2.1.4. Efecto del fluido circundante.....	56
3.2.2. Mecánica del Fluido Circundante	57
3.2.3. Ecuaciones de Trabajo	61
3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	65
3.3.1. Sensor de Viscosidad.....	66
3.3.2. Campo Magnético.....	67



3.3.3.	Conexión Eléctrica	68
3.3.3.1.	Fuente de alimentación del sensor e interfaz.....	69
3.3.3.2.	Detección de señal	69
3.3.4.	Control de Temperatura	70
3.3.5.	Circuito de Presión	71
3.4.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	74
3.4.1.	Calibración del Viscosímetro y Cálculo de Incertidumbre.....	83
3.5.	REFERENCIAS.....	99
Capítulo 4	MODELOS DE VISCOSIDAD.....	105
4.1.	CORRELACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES.....	107
4.2.	MODELO DE LAS ESFERAS RÍGIDAS.....	108
4.2.1.	Compuestos Puros	109
4.2.2.	Mezcla de Compuestos	118
4.3.	TEORÍA DE EYRING.....	120
4.4.	REFERENCIAS.....	122
Capítulo 5	PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DERIVADAS Y FUNCIONES	
	TERMODINÁMICAS DE MEZCLA Y EXCESO	127
5.1.	PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DERIVADAS	129
5.1.1.	Propiedades Termodinámicas Derivadas de la Densidad	129
5.1.1.1.	Expansión Térmica Isobárica.....	130
5.1.1.2.	Compresibilidad Isotérmica.....	131
5.1.1.3.	Presión Interna.....	131
5.1.2.	Propiedades Termodinámicas Derivadas de la Viscosidad Dinámica	132
5.1.2.1.	Coficiente de Viscosidad-Temperatura.....	132
5.1.2.2.	Coficiente de Viscosidad-Presión.....	133
5.2.	FUNCIONES TERMODINÁMICAS DE MEZCLA Y DE EXCESO	133
5.2.1.	Funciones Termodinámicas de Exceso.....	134
5.2.2.	Propiedades Derivadas de Mezcla y de Exceso.....	143
5.3.	REFERENCIAS.....	145
Capítulo 6	VISCOSÍMETRO STABINGER Y CROMATOGRAFÍA	151
6.1.	MEDIDA DE LA VISCOSIDAD A PRESIÓN ATMOSFÉRICA	153
6.1.1.	Principio de Medición	154
6.1.2.	Calibración.....	155
6.2.	ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO	155
6.2.1.	Calibración.....	156
6.2.2.	Análisis SARA	156



6.2.3.	Caracterización de un Crudo por Pseudo-componentes.....	157
6.3.	REFERENCIAS.....	159
Capítulo 7 RESULTADOS EXPERIMENTALES.....		161
7.1.	CARACTERIZACIÓN DE UNA MUESTRA DE CRUDO	163
7.1.1.	Tipos de Petróleo	164
7.1.2.	Resultados del Análisis Cromatográfico.....	165
7.1.3.	Densidad de la Muestra de Crudo	168
7.1.3.1.	Propiedades termodinámicas derivadas de la densidad	171
7.1.4.	Viscosidad Dinámica de la Muestra de Crudo	174
7.1.4.1.	Propiedades termodinámicas derivadas de la viscosidad dinámica.....	178
7.2.	PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE HIDROCARBUROS, ALCOHOLES Y BIODIÉSELES.....	180
7.2.1.	Resultados Experimentales para la Densidad y su Correlación	189
7.2.2.	Propiedades Termodinámicas Derivadas a partir de la densidad, ρ	206
7.2.3.	Resultados Experimentales para la Viscosidad Dinámica y su Correlación	216
7.2.4.	Propiedades Termodinámicas Derivadas a partir de la η	240
7.3.	PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE MEZCLAS.....	247
7.3.1.	Resultados Experimentales para la Densidad, su Correlación y Propiedades Termodinámicas Derivadas.....	247
7.3.2.	Resultados Experimentales para la Viscosidad Dinámica, su Correlación y Propiedades Termodinámicas Derivadas.....	267
7.4.	REFERENCIAS.....	294
Capítulo 8 CONCLUSIONES.....		299



Capítulo 1 INTRODUCCIÓN



1.1. ANTECEDENTES

La investigación del comportamiento termodinámico de las mezclas fluidas es de gran interés para la industria. Operaciones de ingeniería como el diseño, la simulación y el control de procesos, que implican entre otros la realización de balances de energía, requieren de un conocimiento preciso de las propiedades termodinámicas y del comportamiento de las mezclas. Aun cuando se utilicen modelos que permitan evaluar propiedades termodinámicas sin ser medidas, los modelos deben contrastarse con datos experimentales. La obtención cuidadosa de datos experimentales es de gran importancia para el desarrollo y posterior verificación de las diferentes teorías del estado líquido y de su simulación por ordenador.

Por otro lado, el control del consumo de energía y el mayor uso de energía procedente de fuentes renovables, junto con el ahorro energético y una mayor eficiencia energética, constituyen una parte importante del paquete de medidas necesarias para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a nivel mundial. La concienciación de los gobiernos y los ciudadanos acerca de la necesidad de controlar las emisiones de gases de efecto invernadero, fundamentalmente el dióxido de carbono, han promovido el uso de combustibles renovables en el transporte. La industria petroquímica realiza un importante esfuerzo en la investigación y desarrollo de nuevos combustibles, gasolinas y gasóleos, en aras de obtener la sostenibilidad ambiental [1].

Sostenibilidad significa "hacer frente a las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las futuras generaciones de resolver sus propias necesidades". Tiene tres ejes interdependientes y mutuamente reforzadores: (a) el desarrollo económico, (b) el desarrollo social y (c) la protección ambiental. Pueden incorporarse a la sociedad a través de lo que comúnmente se llama "Infraestructura de la Calidad" que incluye como tres pilares fundamentales de la sostenibilidad:

- la normativa técnica
- la evaluación de la conformidad
- la metrología

Su ejecución efectiva permitirá la sostenibilidad y la creación de bienestar en la sociedad. Una herramienta esencial para garantizar todos estos aspectos requeridos para un desarrollo sostenible de las naciones es su capacidad de poder determinar medidas precisas y fiables.



La economía mundial es altamente dependiente de los combustibles fósiles derivados del petróleo; el uso de estos combustibles da lugar a preocupaciones por la seguridad de los suministros de energía, por su influencia en el cambio climático y, en general, por otros aspectos económicos, sociales y medioambientales. Además, en este sentido, es necesario conjugar las exigencias de calidad impuestas por las normativas reguladoras de las distintas administraciones [2-6] con los intereses del sector privado de los fabricantes del sector [7-9].

Los biocombustibles son una alternativa al petróleo que responden a las mencionadas preocupaciones. Diversos estudios reflejan este potencial, tanto en los países desarrollados como en los países en vías de desarrollo [10-14]. Para introducir esta alternativa de forma competitiva en el mercado internacional y asegurar su demanda global es necesario evaluar, predecir y responder a nivel mundial a las múltiples cuestiones en el mundo de la técnica, de la economía y el comercio y del impacto ambiental y sociológico. En este sentido, la consideración de total compatibilidad medioambiental de los biocombustibles ha sido puesta en cuestión por algunos autores [15].

El Consejo de Europa en marzo de 2007 se puso de acuerdo en el logro de un 20% de empleo de energías renovables sobre todo el consumo de energía de toda la UE en 2020, con el siguiente objetivo en biocombustibles:

- "...un objetivo mínimo vinculante del 10% deberá ser alcanzado por todos los Estados Miembros para la fracción de biocombustibles en el consumo total de gasóleo y gasolina para el transporte en 2020, de forma que se sea eficiente en costo. El carácter vinculante de este objetivo es apropiado y está supeditado a su producción sostenible, a la disponibilidad comercial de los biocombustibles de segunda generación y a que la Fuel Quality Directive sea enmendada consecuentemente para permitir adecuados niveles de 'blending' (mezcla)".

La propuesta de modificación de la Fuel Quality Directive 98/70/EC (Unión Europea 2007 [4]), que lo había sido parcialmente por la Directiva 2003/17/EC (Unión Europea 2003 [2]), tenía como objetivo contribuir a reducir la polución del aire y las emisiones de gases de efecto invernadero procedentes de los combustibles para transporte y aplicaciones estacionarias, así como a ayudar las estrategias de la UE respecto de la calidad del aire y del cambio climático.

Un paso más en la consideración de la importancia del uso de biocombustibles en la UE es la Directiva 2009/28/EC, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables (Unión Europea 2009) [16], que



- Establece un marco común para el fomento de la energía procedente de fuentes renovables.
- Fija objetivos nacionales obligatorios en relación con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía y con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el transporte.
- Establece normas relativas a las transferencias estadísticas entre Estados miembros, los proyectos conjuntos entre Estados Miembros y con terceros países, las garantías de origen, los procedimientos administrativos, la información y la formación, y el acceso a la red eléctrica para la energía procedente de fuentes renovables.
- Define criterios de sostenibilidad para los biocarburantes y biolíquidos.

La Directiva 2009/28/EC impulsa decididamente la promoción de criterios de sostenibilidad aplicables a los biocarburantes y el desarrollo de los biocarburantes de segunda y tercera generación en la Unión Europea y en el mundo, así como el refuerzo de la investigación agrícola y la creación de conocimientos en esos ámbitos. En coherencia con ello, y dada la creciente demanda mundial de biocarburantes y biolíquidos y los incentivos para su uso, se considera que estos incentivos no deben tener como efecto alentar la destrucción de suelos ricos en biodiversidad. Deben preservarse estos recursos agotables, cuyo valor para toda la humanidad se reconoce en diversos instrumentos internacionales.

Con la creciente adición de productos biológicos a la gasolina y al gasóleo, el aseguramiento de la calidad de estos productos y la adaptación a su uso en automoción y sistemas de transformación energética se hace más importante. Sin embargo, hasta ahora no hay un consenso internacional sobre las especificaciones técnicas de los biocombustibles.

1.2. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

La viscosidad, propiedad termodinámica y de transporte de los fluidos, es clave para la caracterización de los yacimientos de petróleo contribuyendo a una eficaz explotación de sus reservas, así como en el tratamiento de información para el diseño de procesos industriales o para la medición de caudal; su exactitud es necesaria para garantizar la calidad de muchos productos. La mayoría de las técnicas actuales para la medición de la viscosidad de los fluidos exige una calibración con un fluido de referencia apropiado, a la temperatura y presión de medición [17]. Esto impone un límite superior a la precisión alcanzable debido a la escasez de fluidos de referencia; especialmente a presiones y temperaturas elevadas. De hecho, todas las medidas de viscosidad acreditadas deben estar conformes a la viscosidad del agua a 20 °C, a



presión normal [18]. Pero existe considerable controversia sobre el valor de referencia estándar en estas condiciones, y se han realizado varias nuevas determinaciones de la propiedad desde su medición original en 1952 por Swindells et al. [19]. Sin embargo, el valor de la viscosidad usado como referencia se ha mantenido intacto, a pesar del aumento de la incertidumbre en torno a la limitación de su valor [19]. En adición, se ha realizado un análisis de la situación de metrología para la viscosidad de líquidos newtonianos, incluyendo los mejores métodos disponibles de medición, rangos aplicables, datos de referencia existentes, incertidumbres y trazabilidad de las mediciones para el Sistema Internacional (SI) [20].

Estudios recientes sobre viscosidad giran en torno a tres ejes de gran interés para los investigadores. Primero, la construcción de equipos capaces de determinar el comportamiento viscoso de líquidos de manera absoluta en amplios rangos de temperatura, presión y viscosidad, segundo, la búsqueda de fluidos que puedan servir de referencia para calibrar los viscosímetros relativos, y tercero, la modelización del comportamiento en presión y temperatura de esta propiedad de transporte con ecuaciones precisas y con sentido físico [21]. De allí el interés del Grupo de Investigación TERMOCAL de la Universidad de Valladolid en implementar un viscosímetro de hilo vibrante que sirva de viscosímetro absoluto. El equipo fue construido en el laboratorio de TERMOCAL, empleando como parte central un sensor con hilo de tungsteno anclado en ambos extremos, con longitud de 50 mm y radio nominal de 75 μm ; suministrado por el Prof. Martin Trusler del Imperial College London. Los datos experimentales de las viscosidades fueron correlacionados con la representación empírica de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) combinado con la ecuación de Tait, así como con el modelo de las esferas rígidas de Dymond y Assael y con la Teoría de Eyring apoyado en las leyes de mezclas. La teoría del viscosímetro de hilo vibrante (VW) se basa en las vibraciones transversales de un hilo tensionado, las frecuencias de vibración permiten medir la viscosidad del fluido que rodea al hilo vibrante.

Como apoyo a la puesta a punto de la técnica, se empleó un densímetro de tubo vibrante automatizado por el Grupo de Investigación de TERMOCAL que permite realizar medidas de la densidad en fluidos comprimidos, en un amplio rango de temperaturas (273.15 a 413.15) K y presiones (0 a 140) MPa.

Las incertidumbres en las medidas experimentales de la densidad y viscosidad se determinaron según el documento GUM 2008 [22], reconocido por las principales instituciones como referencia para el cálculo de incertidumbres.

Con ambas técnicas se han obtenido medidas precisas de la densidad y de la viscosidad dinámica, así como la determinación de propiedades termodinámicas y de transporte, de varios fluidos de interés, tanto como puros o como mezclas a varias fracciones molares.



1.3. PROYECTOS RELACIONADOS CON LA INVESTIGACIÓN

El trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) a través del proyecto ENE2009-14644-C02-01.

1.4. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

La investigación integral de las propiedades termodinámicas de fluidos de creciente uso en el mundo industrial, es uno de los temas de mayor interés en el dominio I+D. Se puede citar, por ejemplo, el Proyecto de Tablas Termodinámicas lanzado por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) para mejorar la fiabilidad de los datos experimentales en mezclas éter + alcohol + hidrocarburo, empleadas en los combustibles de automoción [23].

Estas mezclas son de gran importancia para la industria petroquímica, no sólo por su aplicación a las nuevas gasolinas, sino también en los procesos de refino, purificación y deposición.

En este sentido, la nueva reformulación de las gasolinas sin plomo con disminución en aromáticos y olefinas, y el empleo de aditivos oxigenados nuevos, exige un conocimiento experimental de sus propiedades, entre las que resulta clave el equilibrio líquido-vapor, la entalpía de mezcla, la densidad y viscosidad. Varias Directivas de la Unión Europea (Unión Europea 2003 [2]; Unión Europea 2009 [4]) refuerzan este enfoque de mejora del impacto de estos fluidos sobre el medio ambiente y sobre la salud humana, así como impulsan políticas energéticas de reducción del consumo de petróleo y a favor del empleo de biocarburantes, entre los que se encuentran, en el caso de las gasolinas, algunos compuestos oxigenados como el bioetanol, el biobutanol o el éter derivado del mismo, bio-dibutyl éter (DBE) [23].

La investigación de propiedades termodinámicas de mezclas binarias y ternarias formadas por aditivos oxigenados y distintos hidrocarburos de sustitución de gasolinas es una de las líneas de investigación que desarrolla el grupo de Termodinámica del Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica de la Universidad de Valladolid. Dentro de esta línea de investigación se enmarcan los estudios de mezclas binarias y ternarias formadas por aditivos oxigenados y distintos hidrocarburos de sustitución de las gasolinas en los trabajos de Villamañan [24], Montero [25], Segovia [26], Chamorro [27], Alonso [28] y Vega [29].

El objetivo del presente trabajo de Tesis Doctoral se enfoca hacia la determinación experimental de las propiedades termofísicas fundamentales, la densidad y la viscosidad dinámica, que conduzcan, mediante el uso de las ecuaciones de la Termodinámica, al conocimiento directo de las propiedades de los fluidos de interés, como datos de base para el diseño de procesos y productos de bajo impacto ambiental.



Los objetivos concretos del trabajo investigativo son:

- 1) Poner a punto (montaje y calibración) una técnica experimental para medir la viscosidad dinámica de fluidos a alta presión (hasta 140 MPa) en un amplio rango de temperaturas (288.15 a 423.15 K) y que sirva de viscosímetro absoluto.
- 2) Determinación experimental de la densidad a alta presión de sistemas líquidos mediante un densímetro de tubo vibrante marca ANTON PAAR, modelo DMA HPM (presión 0 - 140 MPa, temperatura 263.15 – 473.15 K).
- 3) Determinación experimental mediante un viscosímetro Stabinger de la densidad y viscosidad dinámica a presión atmosférica.
- 4) Adquirir datos experimentales de viscosidad en función de la presión (de 0.1 a 140 MPa) y de la temperatura (de 293.15 a 403.15 K) de hidrocarburos y alcoholes puros, incluidas sus mezclas.
- 5) Realizar la correlación de los datos experimentales de la densidad con la ecuación de Tammann-Tait modificada y de la viscosidad dinámica con ecuación Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) combinado con la ecuación de Tait.
- 6) Realizar la modelización de la viscosidad dinámica empleando el modelo de las esferas rígidas de Dymond-Assael, y el modelo de la Teoría de Eyring con apoyo de las leyes de mezclas.

Estos objetivos han permitido desarrollar la investigación termodinámica de sistemas binarios de hidrocarburos y alcoholes (conocidos como biocombustibles de segunda generación), apoyado en las tres técnicas experimentales descritas; cubriéndose los siguientes aspectos dentro de la investigación:

- a) Determinación de propiedades termodinámicas derivadas de la densidad y de la viscosidad dinámica a altas presiones de compuestos puros y de mezclas a alta presión.
- b) Determinación de funciones termodinámicas de mezcla y de exceso a altas presiones de mezclas líquidas binarias.
- c) Determinación de propiedades derivadas de mezcla y de exceso a altas presiones de mezclas líquidas binarias.
- d) Determinación experimental de la densidad y viscosidad dinámica de tres muestras de biodiésel y de sus propiedades termodinámicas derivadas a altas presiones.



- e) Caracterización de una muestra de petróleo crudo de un campo petrolero Ecuatoriano; medición experimental de la densidad y viscosidad dinámica y determinación de sus propiedades termodinámicas derivadas.

Para ello se han utilizado hidrocarburos tipo representativos de los distintos componentes de la gasolina, tales como parafinas (heptano, iso-octano), cicloparafinas (ciclohexano), olefinas (1-hexeno) y aromáticos (tolueno), además del pentano, dodecano y pseudocumeno, y alcoholes como el etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 2-propanol, 2-butanol y 2-pentanol. Las mezclas binarias a varias fracciones molares fueron: 1-hexeno + 1-butanol, ciclohexano + 1-butanol, iso-octano + 1-butanol, iso-octano + 2-butanol, pseudocumeno + 1-butanol, pseudocumeno + 2-butanol. Una muestra de un crudo de petróleo pesado (aproximadamente 20 °API) y de tres muestras de biodiésel (colza, soja y colza + soja).

1.5. ALCANCE Y ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL

En este capítulo se ha realizado una exposición del panorama actual de desarrollo de los biocombustibles, del planteamiento de la investigación y de los objetivos de la Tesis Doctoral.

En el capítulo 2 se expone el principio de funcionamiento del densímetro de tubo vibrante, descripción del equipo y, procedimiento experimental y de medida. Se presenta la forma de calibración y determinación de la incertidumbre del equipo, además de la correlación y el ajuste de los datos de la densidad en un amplio rango de temperaturas y presiones, así como validación de la técnica experimental mediante la medida de fluidos de referencia y comparación con valores de la literatura.

En el capítulo 3 se expone la teoría del hilo vibrante y el principio de funcionamiento de un viscosímetro de hilo vibrante con las principales características de la técnica experimental para determinar la viscosidad dinámica de los fluidos. Se describe el diseño experimental y procedimiento de montaje, así como la metodología experimental y de medición. Se detallan las pruebas de calibración y la determinación de la incertidumbre del equipo, así como la validación de la técnica experimental mediante la medida de fluidos de referencia y comparación con valores de la literatura.

En el capítulo 4 se presentan las ecuaciones para modelar el comportamiento de los datos experimentales de las viscosidades dinámicas de los compuestos puros y de las mezclas binarias estudiadas.

En el capítulo 5 se presentan las ecuaciones de las propiedades termodinámicas derivadas a partir de la densidad y de la viscosidad dinámica. Se realiza una introducción a la



Termodinámica de mezclas y de exceso, y se obtienen las funciones termodinámicas de mezcla y de exceso, así como propiedades derivadas de mezcla y de exceso a partir de las correlaciones de los datos experimentales de la densidad y viscosidad dinámica de los compuestos puros y sus mezclas binarias.

En el capítulo 6 se expone el funcionamiento y principio de medición del viscosímetro Stabinger para la medición de la viscosidad y densidad a presión atmosférica. Se hace una descripción de la técnica de análisis cromatográfico, exposición del análisis SARA y caracterización de petróleos crudos por Pseudo-componentes.

El capítulo 7, que recoge todos los resultados experimentales de la investigación para la Tesis Doctoral, inicia con la caracterización de una muestra de crudo con resultados del análisis cromatográfico y datos experimentales de densidad y viscosidad dinámica, con la generación de las respectivas correlaciones y sus propiedades termodinámicas derivadas. Se presentan tabulados los datos experimentales de las densidades y viscosidades dinámicas de los compuestos puros (ocho (8) hidrocarburos puros, siete (7) alcoholes, tres (3) biodiésel) y de las mezclas binarias (seis (6) mezclas binarias: cuatro hidrocarburos con dos alcoholes; biocombustibles de segunda generación) a varias fracciones molares, en el intervalo de $T = 288.15 - 403.15$ K y $P = 0.1 - 140$ MPa; según los fluidos y composiciones de las mezclas. Se muestran gráficamente los datos experimentales y se acompañan los ajustes a las correspondientes ecuaciones de correlación de la densidad, viscosidad y propiedades termodinámicas derivadas. Se incluyen los resultados de los ajustes a las ecuaciones para modelar el comportamiento de la viscosidad de los compuestos puros y de las mezclas binarias. Finalmente, mediante gráficos, los resultados de las funciones termodinámicas de mezcla y de exceso y de las propiedades derivadas de exceso, cuando proceda.

En el capítulo 8 se recogen las Conclusiones generadas por la investigación.

Todos los capítulos se acompañan de un apartado dedicado a las referencias bibliográficas consultadas.

1.6. REFERENCIAS

- [1] Worldwatch Institute, Biofuels for Transport: Global Potential and Implications for Sustainable Energy and Agriculture, Worldwatch Institute-Earthscan. 2008.
- [2] Unión Europea, Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte. 2003.



- [3] Petillion F., VIEWLS Project. Report on the Legal Issues Regarding Biofuels for Transport. Brussels, Belgium, Comisión Europea. 2005.
- [4] Unión Europea, Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and the introduction of a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emissions from the use of road transport fuels. 2007.
- [5] Unión Europea, Regulation 2007/715/EC of the European Parliament and of the Council on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information. 2007.
- [6] Ministerio de Industria, T. y C., ORDEN ITC/2877/2008 por la que se establece un mecanismo de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte. Madrid, Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. 2008.
- [7] Worldwide Fuel Charter, Worldwide biofuels harmonisation. 2006.
- [8] Worldwide Fuel Charter, Worldwide biofuels harmonisation: Biodiesel Guidelines. 2008.
- [9] Worldwide Fuel Charter, Worldwide biofuels harmonisation: Ethanol Guidelines. 2008.
- [10] Girard P., Fallot A., Review of Existing and Emerging Technologies for the Production of Biofuels in Developing Countries. Energy for Sustainable Development 2006; 2(X): 92-108.
- [11] Unión Europea, Biofuels in the European Union: A Vision for 2030 and Beyond, Biofuels Research Advisory Council. 2006.
- [12] United Nations, Sustainable Bioenergy: A Framework for Decision Makers. UN-Energy/FAO. 2007.
- [13] Comisión Europea Joint Research Center, Biofuels in the European Context: Facts and Uncertainties. Geel, Belgium, Comunidad Europea. 2008.
- [14] Hoekman, S. K. (2009). "Biofuels in the U.S.: Challenges and Opportunities." Renewable Energy 34: 14-22.
- [15] Searchinger, T. D. e. a. (2009). "Fixing a Critical Climate Accounting Error." Science 326: 527-528.
- [16] Unión Europea (2009). Directiva 2009/28/EC del parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables.
- [17] Wakeham W.A., Nagashima A., Sengers J.V., eds. Experimental Thermodynamics, Vol. III: Measurement of Transport Properties of Fluid. Oxford, UK: Blackwell Sc. Pubs. 1991.
- [18] ISO/TR 3666. Viscosity of Water. 1998.
- [19] Swindells J.F., Coe J.R., Godfrey T.B., Absolute Viscosity of Water at 20°C. J. Res. NBS, 1952, vol. 48, pp. 1-31.



- [20] Nieto de Castro C.A., Santos F.J.V., Fareleira J.M.N.A., Wakeham W.A., Metrology of Viscosity: Have We Learned Enough? *J. Chem. Eng. Data* 2009; 54(2): 171-178.
- [21] Paredes X., Comportamiento viscoso de lubricantes a altas presiones [Tesis Doctoral]. Santiago de Compostela, España: Universidade de Santiago de Compostela; 2012.
- [22] Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement. BIPM. 2008.
- [23] Aguilar F., Puesta en marcha de una Técnica de Equilibrio Líquido Vapor Isóbaro e Investigación termodinámica de equilibrios binarios y ternarios de aditivos oxigenados en hidrocarburos de sustitución de gasolinas sin plomo [Tesis Doctoral]. Burgos, España: Universidad de Burgos; 2010.
- [24] Villamañan M.A., Estudio termodinámico de mezclas líquidas Alcohol + Éter [Tesis Doctoral]. Valladolid; España: Universidad de Valladolid; 1979.
- [25] Montero E.A., Bases termodinámicas para el desarrollo de nuevas fluidas de mezclas combustibles conteniendo compuestos oxigenados [Tesis Doctoral]. Valladolid; España: Universidad de Valladolid; 1996.
- [26] Segovia J. J., Investigación experimental del equilibrio de fases fluidas de mezclas ternarias constituidas por los aditivos oxigenados MTBE y Metanol con hidrocarburos de sustitución para el desarrollo de nuevas gasolinas sin plomo [Tesis Doctoral]. Valladolid; España: Universidad de Valladolid; 1997.
- [27] Chamorro C.R., Investigación experimental de las propiedades termodinámicas del equilibrio de fases fluidas de mezclas ternarias de los aditivos oxigenados para gasolinas sin plomo DIPE y TAME con hidrocarburos tipo y con alcoholes Metanol e Iso-propanol [Tesis Doctoral]. Valladolid; España: Universidad de Valladolid; 1998.
- [28] Alonso C., Investigación experimental de propiedades termodinámicas de aditivos oxigenados tipo éter y alcohol e mezclas líquidas binarias y ternarias de hidrocarburos de sustitución para el desarrollo de nuevas gasolinas sin plomo [Tesis Doctoral]. Valladolid; España: Universidad de Valladolid; 2002.
- [29] Vega D., Caracterización termodinámica de combustibles líquidos de nueva generación con componentes renovables mediante un nuevo calorímetro isobárico de alta presión y medidas densitométricas [Tesis Doctoral]. Valladolid; España: Universidad de Valladolid; 2009.



Capítulo 2 DENSÍMETRO DE TUBO VIBRANTE



2.1. MEDIDAS DE DENSIDAD

La densidad, ρ , de una sustancia es la relación (2.1) que existe entre su masa, m , y el volumen ocupado por ésta, V .

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.1)$$

Magnitud física ampliamente usada para caracterizar las sustancias puras y sus mezclas, y factor determinante para el cálculo de algunas magnitudes físicas derivadas [1] o para expresar varias funciones termodinámicas de mezcla y de exceso.

A partir de medidas de la $\rho(p, T)$ se pueden determinar propiedades derivadas como el coeficiente de compresibilidad isoterma, κ_T , y el coeficiente de expansión isobárica, α_p ; ambas propiedades varían con la presión, temperatura y estructura molecular, y en función de estos dos coeficientes, determinar la presión interna, π , que suministra información sobre las energías de interacciones atractivas y repulsivas entre moléculas [2].

Respecto a las funciones termodinámicas de mezcla y de exceso, por ejemplo, el volumen molar de exceso, V_m^E , se puede expresar en función de las densidades medidas de los compuestos puros y de sus mezclas, así como para las propiedades derivadas de las funciones termodinámicas de exceso ($(\partial V_m^E / \partial T)_p$, $(\partial H^E / \partial p)_T = V_m^E - T \cdot (\partial V_m^E / \partial T)_p$, κ_T^E , α_p^E , π^E ; entre otras).

2.1.1. Caracterización de los Fluidos

La determinación de la viscosidad dinámica de los compuestos puros y sus mezclas con la técnica del viscosímetro de hilo vibrante, requiere del conocimiento de la densidad de los fluidos seleccionados para el desarrollo de la investigación.

No siendo el eje central del trabajo el estudio de esta propiedad termodinámica (ρ) como tal, es necesario su conocimiento para realizar la obtención de la η con la técnica del viscosímetro de hilo vibrante, así como para el cálculo de propiedades termodinámicas derivadas y de funciones termodinámicas de mezcla y de exceso (tratadas en este documento), es pertinente describir la técnica empleada para medir la ρ con un equipo automatizado por el Grupo de Trabajo de Termocal y que está integrado por un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HPM conectado a una unidad de evaluación externa mPDS 2000V3 Anton Paar para leer el periodo de vibración. En la descripción del principio de funcionamiento del densímetro se exponen las ecuaciones empleadas por la técnica, la calibración y el cálculo de la



incertidumbre del equipo, la ecuación para la correlación de los datos experimentales y el análisis estadístico para la validación del ajuste.

2.1.2. Técnicas de Medición de la Densidad

Se han desarrollado diferentes métodos para medir las densidades de las sustancias puras y sus mezclas, los que han sido agrupados en dos grandes familias de técnicas: métodos directos y métodos indirectos. Entre los primeros, las mediciones se realizan siguiendo distintas técnicas experimentales, como para la picnometría (método clásico basado en la comparación de la masa de un determinado volumen de una sustancia con la masa del mismo volumen de otra sustancia tomada como término de comparación), la densimetría de flotador magnético (técnica basada en el equilibrio entre los efectos opuestos de la gravedad, empuje y campo magnético sobre un flotador) y la balanza hidrostática (se sustenta en el principio de Arquímedes); técnicas muy precisas pero exigentes y exhaustivas en el cálculo de la propiedad y requieren un riguroso control de la temperatura y desgasificación de los productos [3-6].

Entre los métodos indirectos, los refractómetros (método óptico de determinar la velocidad de propagación de la luz en un medio/compuesto/sustancia/cuerpo, la cual se relaciona directamente con la densidad de este medio/compuesto/sustancia/cuerpo) y los densímetros de oscilación mecánica (se fundamenta en las leyes que rigen el movimiento armónico simple), con equipos que relacionan propiedades de la materia con la densidad, por lo que requieren de sustancias patrones para su calibrado pero son técnicas muy precisas [7,8].

También se han desarrollado métodos experimentales para medir densidades a alta presión [7,9], como los picnómetros (particularmente hidrómetros) o las células de volumen variable. En la bibliografía se puede encontrar un gran número de publicaciones que presentan adaptaciones de diferentes métodos a volumen constante para medir la densidad a presión de saturación y a alta presión; destacando los que emplean la técnica de densimetría de oscilación [10-24], cuyo principio general de funcionamiento está descrito, entre otros, en los trabajos de [13,15,16,18,25-27].

2.2. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DEL DENSÍMETRO DE TUBO VIBRANTE

El principio de funcionamiento del equipo se fundamenta en las leyes que rigen el movimiento armónico simple [28-30], y consiste en medir el periodo natural de vibración de un tubo que contiene el líquido cuya densidad se quiere conocer, y que es función de la masa del tubo y de la masa del líquido que contiene en su interior. El oscilador es un tubo hueco con forma de



diapasón construido en material sólido e inerte. La dirección de oscilación es perpendicular al plano, lo que elimina posibles vibraciones elípticas que pudieran surgir, y se facilitan las operaciones de llenado y limpieza del equipo.

Apoyado en estas ideas, Kratky [28,31] diseñó el primer densímetro usando como vibrador un tubo de vidrio vacío en forma de "U". En 1974, Picker et al. [32] diseñaron un densímetro con el mismo principio empleando como oscilador un tubo de acero inoxidable en forma de V; alcanza el equilibrio térmico más rápido que el vidrio. Para medidas analíticas, Henning et al. [33] diseñaron un densímetro para obtener medidas automáticamente. Un densímetro basado en el diseño de Kratky ha sido comercializado por la casa Anton Paar (Graz, Austria); uno de sus modelos está disponible en el Laboratorio de Termocal y presenta las ventajas de requerir poco volumen de muestra, amplios intervalos de operación de temperatura y presión, alta precisión en la medida, fácil manejo, rapidez en la medida, visualización digital del período y escaso mantenimiento.

Varios grupos de trabajo han publicado descripciones y referencias de sistemas automáticos que tienen como base densímetros de tubo vibrante [24,34-39], y de manera similar a [40-42], el equipo de Termocal ha sido automatizado para obtener datos de $\rho(\rho, T, x)$ en un amplio rango de temperaturas y presiones; lo que permite modificar y controlar las condiciones del experimento y realizar la adquisición de datos con la mínima intervención del investigador. Además de obtener una sensible reducción en el tiempo de medida, que se traduce a una mayor repetibilidad y cantidad de medidas por unidad de tiempo; evitando en lo posible el riesgo de error en la medida y un aumento de la exactitud.

2.2.1. Oscilación Mecánica: Movimiento Armónico Simple. Ecuación de trabajo

La parte central del densímetro es la "celda de medida", un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HPM en un rango 0-3 g·cm⁻³, con una resolución de 10⁻⁵ g·cm⁻³, para mediciones en un rango de temperatura de 263.15 - 473.15 K y presión inferior a 140 MPa.

El módulo DMA HPM está integrado por una unidad mecánica y otra electrónica. En la unidad mecánica se encuentra el tubo oscilador en forma de "U", de Hastelloy C-276, dispuesto en el centro de un cilindro de pared doble (conjunto denominado celda del densímetro), y está rígidamente montado en un bloque de metal pesado que representa la contramasa del oscilador. La unidad electrónica, conectada por cables coaxiales a la célula de medida, excita el tubo vibrante en una dirección perpendicular al plano que contiene el tubo, hasta alcanzar la resonancia a su frecuencia natural de excitación; de este modo la amplitud de las oscilaciones no se ve amortiguada por ningún proceso disipativo. Los cables coaxiales suministran la

excitación electrónica al oscilador mediante dos bobinas y un circuito electrónico que mantiene constante la amplitud. La vibración se transmite a la célula por medio de una lámina metálica pegada en el tubo y es detectada ópticamente por la interrupción del rayo de luz entre el emisor y el receptor (perpendiculares al plano definido por el tubo); ver Figs. 2.1 y 2.2.

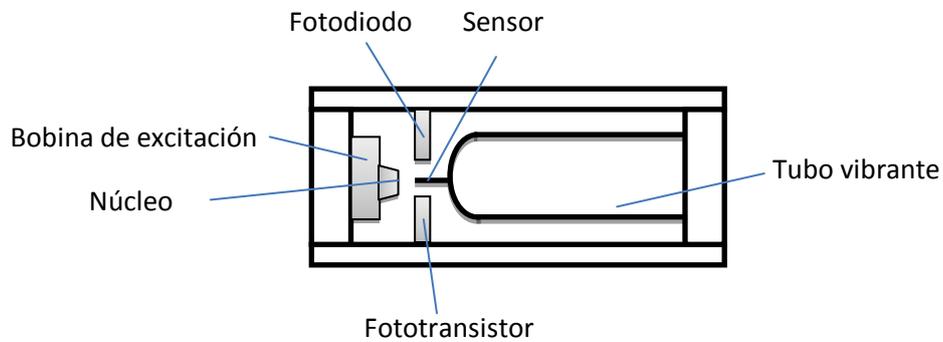


Fig. 2.1. Esquema del densímetro de tubo vibrante

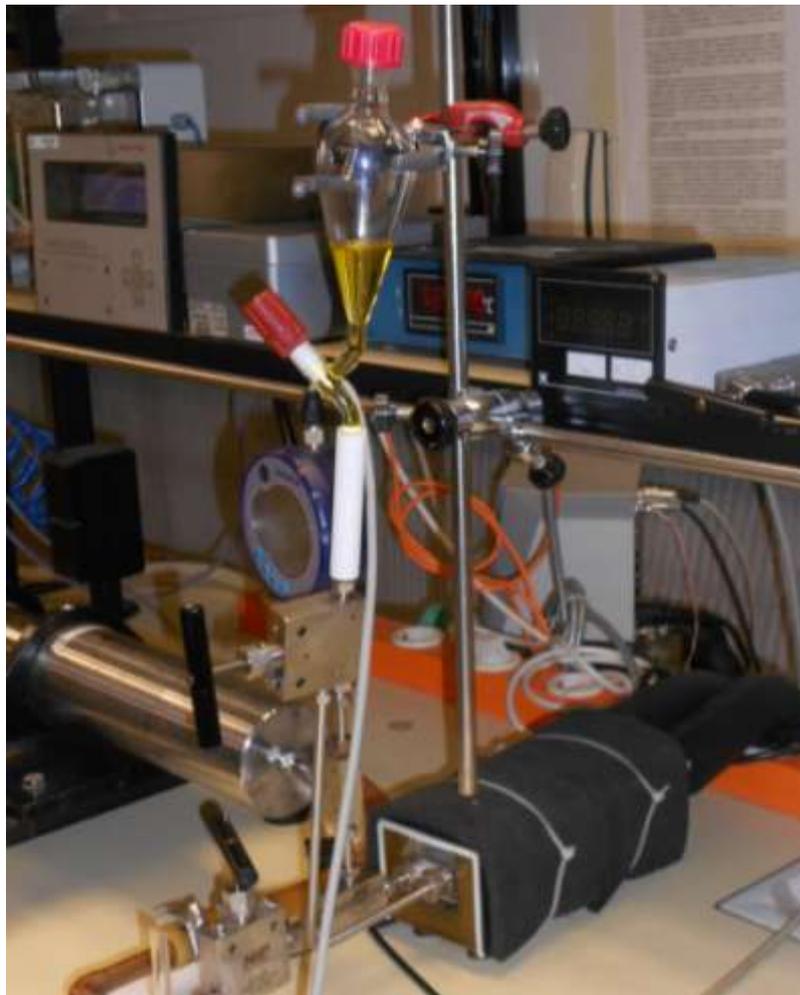


Fig. 2.2. Densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HPM y unidad de evaluación externa mPDS 2000V3 Anton Paar del Laboratorio de Termocal.



Mediante su unidad de proceso, el módulo interpreta la señal de salida de la célula de medida reproduciendo el valor del periodo de oscilación del tubo con la muestra a medir. La unidad de evaluación externa mPDS 2000V3 mide el periodo de vibración τ con incertidumbre de $1 \cdot 10^{-6}$ ms, teniendo periodos en torno a 2.6 ms, calcula la densidad con una ecuación de 9 coeficientes obtenidos de su calibración y mide la temperatura interior de la celda de medida. De la lectura anterior extraemos lo siguiente: el principio de medida se fundamenta en el cálculo de la frecuencia de resonancia del oscilador mecánico de masa m que ha sido excitado electrónicamente, con un líquido en su interior cuya densidad ρ se quiere determinar, la frecuencia del oscilador es dependiente únicamente de la masa de líquido que se encuentre en la parte vibratoria del tubo, y como el volumen dentro del tubo es siempre el mismo, no se requieren medidas volumétricas adicionales.

Para obtener una expresión matemática de la densidad para estas condiciones de operación, se puede partir de un esquema simplificado del comportamiento del tubo, como por ejemplo un oscilador sin amortiguación. Según esta analogía, el sistema de vibración presenta una frecuencia de oscilación forzada ω y un desfase ϕ , causando un desplazamiento x que modifica la posición de equilibrio del oscilador. El sistema tiende a recuperar su posición de equilibrio generando una fuerza igual y opuesta a la causada por el desplazamiento, de modo que la ecuación de movimiento del sistema es:

$$F_o \cos(\omega t + \phi) = -kx + m \frac{dx}{dt^2} \quad (2.2)$$

Donde k es el módulo de elasticidad del sistema.

La solución de la ecuación homogénea para el movimiento armónico simple con frecuencia natural de vibración, $\omega_o^2 = k/m$, es:

$$x = x_o \cos(\omega_o t + \phi_o) \quad (2.3)$$

Considerando el término no homogéneo, $F_o \cos(\omega t + \phi)$, la solución será:

$$x = c \cdot \cos(\omega t) \quad (2.4)$$

El movimiento real es debido a la superposición de las oscilaciones correspondientes a dos frecuencias, ω y ω_o . Este resultado corresponde al movimiento armónico donde la amplitud varía con la frecuencia según:



$$c = \frac{F_0/m}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (2.5)$$

La mejor condición para detectar esta vibración es en resonancia, cuando la amplitud se hace máxima (matemáticamente $\omega = \omega_0$). De esta forma la solución forzada a oscilar coincide con un movimiento armónico simple expresada en (2.3).

Considerando que $\omega_0^2 = k/m$ (donde m es la masa del sistema; es decir, la masa del tubo vacío m_0 más la del fluido con densidad ρ que ocupa el volumen V de la celda) y el período τ es el inverso de la frecuencia ω , se tiene:

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

En la resonancia, el período calculado en (2.6) es la vibración de la celda del densímetro que se mide directamente con el módulo DMA 60 y se lee en la unidad de evaluación externa mPDS 2000V3. Como los valores de m_0 y de V permanecen constantes, el cuadrado del período τ^2 es linealmente proporcional a la densidad ρ ; que luego de despejar queda:

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

Agrupando las constantes en dos parámetros, A y B (independientes del fluido considerado):

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

se expresa (3.7) como:

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

La relación de la densidad con el periodo en (2.8), como función de T y p , es:

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

En (2.10) se observa que la densidad de un fluido se puede evaluar a partir del período de resonancia conociendo los parámetros A y B . Para encontrar los valores de A y B es necesaria la calibración del densímetro mediante la medición del período de vibración de dos fluidos de



densidades conocidas a las presiones y temperaturas de trabajo. Denominando los fluidos como 1 y 2, y usando (2.9), se genera el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}\rho_1 &= A\tau_1^2 - B \\ \rho_2 &= A\tau_2^2 - B\end{aligned}\tag{2.11}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones, se obtienen las siguientes expresiones para A y B :

$$A = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\tau_1^2 - \tau_2^2} \quad B = A\tau_2^2 - \rho_2\tag{2.12}$$

Con los valores calculados de A y B , y usando (2.10), se puede evaluar la densidad de cualquier fluido puro, o de una mezcla, a las mismas condiciones de temperatura, T , y presión, p , que se encontraron los parámetros A y B . La pertinencia de la calibración se sustenta en la adecuada elección de los fluidos 1 y 2. Deberán ser sustancias estables y de densidades perfectamente conocidas; dato esencial para la exactitud de medidas posteriores y con gran influencia en la incertidumbre de las mismas, aspecto que será tratado más adelante.

Según las características y propiedades físicas de las muestras, compuestos o fluidos puros y de las mezclas seleccionadas para el desarrollo de la investigación, el intervalo de temperatura para las medidas de la densidad, ρ , usando el densímetro de tubo vibrante fue de 273.15 - 403.15 K, y presiones hasta 140 MPa. Por tanto, las referencias más adecuados para realizar la calibración del equipo fueron el agua, para temperaturas y presiones por debajo de su punto de ebullición, el dodecano para temperaturas igual y superiores a 373.15 K a bajas presiones, y el vacío a todas las temperaturas.

2.2.2. Descripción del densímetro del Laboratorio de Termocal

El sistema del densímetro de tubo vibrante gravita en la celda de medida y en la unidad de evaluación externa. Pero requirió de periféricos para el llenado, vaciado y limpieza de la celda, para la aplicación, control y ajuste de presión y de temperatura, y para la captura de los datos experimentales. Los periféricos o equipos auxiliares de la técnica experimental completa han permitido conseguir una configuración actual en el rango de operación del módulo de DMA HPM; es decir, densidad de 0 - 3000 kg·m⁻³ en el intervalo de temperatura de 263.15 - 473.15 K y de presiones hasta 140 MPa. En la Fig. 2.3, el sistema del densímetro de Termocal.

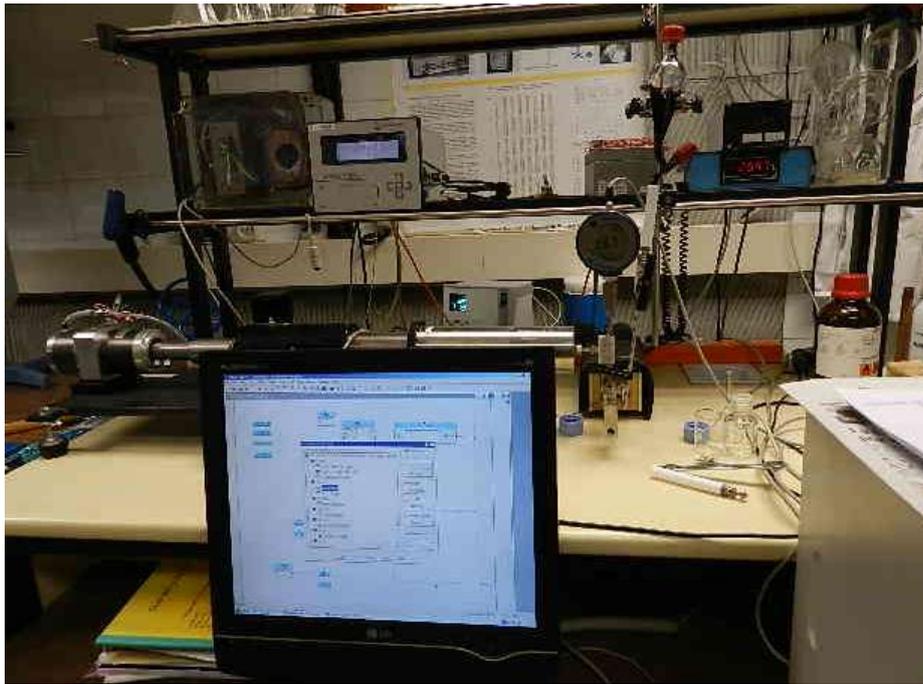


Fig. 2.3. Densímetro de tubo vibrante automatizado del Laboratorio de Termocal.

Excepto las operaciones de llenado y limpieza del sistema, el procedimiento experimental está completamente automatizado. El sistema de control y de adquisición de datos, publicado por Segovia et al. [39], está estructurado en lenguaje del software Agilent VEE Pro 7.0. La gestión de la temperatura y presión, y varios equipos auxiliares, es con interfaces RS232.

En rasgos generales, las características de los periféricos son:

Sistema termostático

La temperatura del densímetro es suministrada y controlada externamente con un baño Julabo F25-HE que trabaja en el rango de temperatura de 248.15 – 473.15 K con estabilidad de ± 0.01 K y resolución de 0.01 K. El equipo termostata la celda de medida con un fluido de silicona que circula por su revestimiento. La temperatura se controla y registra con un sensor Pt100 fijo en una cavidad de la unidad DMA HPM; calibrado en el Laboratorio de Termocal (acreditado para la temperatura) mediante comparación con dos sondas calibradas PRT25 Ω para obtener incertidumbre de 0.02 K (factor de cobertura $k = 2$).

Sistema de control de presión

La presurización de la línea del sistema con el fluido de medición se realiza con un generador de presión automático HiP 68-5.75-15. El generador de presión (pistón del volumen variable) es impulsado por un motor paso a paso tipo ACP + D 6530-R211; el fluido portador del circuito hidráulico es el mismo cuya densidad es objeto de medición. El sensor de presión del sistema



es un manómetro digital DRUCK DPI 104 controlado por microprocesador, con resolución de 0.1 bar (0.01 MPa) en todo el rango de medición (0 a 1400 bar); calibrado en el Laboratorio de Termocal con una incertidumbre de $\pm 0.02\%$ (factor de cobertura $k = 2$); ver Fig. 2.2.

La tubería del circuito de presión es HiP (alta presión) de $\frac{1}{4}$ " de diámetro nominal. Todas las válvulas son de aguja HiP (alta presión) con conexiones a tubo $\frac{1}{4}$ ". Las conexiones de alta presión se realizaron mecanizando las roscas sobre el tubo y acoplando las válvulas, con ajuste metal-metal por presión.

Sistema de llenado, limpieza y vacío

El llenado se realiza por succión de la muestra (que está a presión atmosférica en un embudo de decantación Pyrex) luego de realizar el vacío (y/o limpieza) del circuito de presión; en la válvula HiP superior (del circuito de presión) se rosca una pequeña adaptación de tubo HiP $\frac{1}{4}$ ", en cuyo extremo opuesto se coloca a presión una pieza de tubo de teflón acoplada al embudo de decantación Pyrex con la muestra a medir (ver Fig. 2.2).

Una válvula de aguja HiP permite aislar y conectar el circuito de presión a una línea de vacío que incluye un vacuómetro Leybold Vakuum Thermovac, una trampa fría de nitrógeno líquido y una bomba rotativa de vacío Leybold Trivac. El sistema permite alcanzar un vacío típico de 2.4 Pa a temperatura ambiente. Para evitar contaminación por aire antes de realizar la medición de la muestra, se abre la válvula de llenado para dejar pasar unos pocos mililitros de fluido al circuito de presión, manteniendo cerrada la válvula que bloquea la línea de vacío. Luego se abre la válvula de la línea de vacío para que la bomba rotativa extraiga el líquido que se dejó pasar hasta que el valor del vacío sea el típico; asegurándose de esta forma que en el sistema de presurización sólo exista el vacío que se genera.

2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y DE MEDIDA

Los fluidos seleccionados para la investigación se mantuvieron en ausencia de luz y sin contacto con el aire. Tanto los compuestos puros y las mezclas binarias (a diferentes fracciones molares según el plan de la investigación) como los fluidos puros para la calibración, previa medición, fueron desgasificados en un baño de ultrasonidos marca Branson, modelo DTH-3210, con una frecuencia de 47 kHz y una potencia de 335 W.

Las mezclas se prepararon mediante pesada en viales de vidrio, se cerraron herméticamente para evitar la evaporación y fueron desgasificadas antes de transferirlas al circuito de presión e iniciar la medición de la densidad. Para determinar la(s) masa(s) equivalente(s) al (a los) volumen(es) deseado(s), se empleó una balanza Sartorius modelo 224-S, con resolución de 10^{-4}



g, con una exactitud de ± 0.0001 g; la incertidumbre estimada en la composición de la mezcla en fracción molar es de ± 0.0001 . El volumen total aproximado del circuito de presión es de 35 cm^3 , y considerando el poco volumen de muestra empleado en el proceso de limpieza y vacío antes de introducir la muestra para medición, se preparan volúmenes de las mezclas de alrededor 40 cm^3 ; pero considerando el volumen de muestra requerido para la técnica del viscosímetro de hilo vibrante, se preparó un volumen total de unos 100 cm^3 .

Alcanzado el vacío típico, e inmediatamente después de la desgasificación de la muestra y haberla pasado al embudo de decantación Pirex, se procede al llenado del circuito de presión. Aislada la línea de vacío, se abre la válvula superior del circuito de presión para que ingrese el volumen de la muestra que el sistema admita por succión. El volumen de muestra admitido depende de la posición del pistón en el volumen variable o generador de presión; para la mayoría de las muestras se ha requerido menos de la mitad del recorrido del pistón para alcanzar la presión máxima deseada (140 MPa) en todas las isotermas medidas.

El programa desarrollado en lenguaje Agilent VEE controla todo el proceso de medida mediante tres lazos de control jerárquicamente en serie: de temperatura, de presión y de período. Iniciado el programa, se introduce el nombre del fichero Excel (donde se registran los datos monitoreados y generados por la técnica) y los puntos en temperatura y presión a los que se desean medir la densidad. El programa ordena al baño termoestático que controle la temperatura del densímetro con la sonda externa Pt100 inserta en la cavidad de la unidad DMA HPM. La temperatura deseada se registra mediante un bucle de medida hasta que se alcance una condición de estabilidad.

El pistón del generador de presión se controla vía programa mediante una estrategia de control todo-nada con zona muerta y control adaptativo de la reductora; esto permite ajustar el avance del pistón por ángulo de giro del motor paso a paso en función de la compresibilidad del fluido y presión a la que se encuentra. El lazo se cierra con la medida de la presión requerida mediante el Druck 104. El criterio de estabilidad en el lazo de presión se establece disminuyendo la desviación estándar de las diez últimas medidas en presión. Comienza entonces el lazo de medida del período del densímetro, comprobando simultáneamente la estabilidad en presión. Cuando la desviación estándar, σ , de las diez últimas medidas en período es menor que $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{s}$ del valor medio, los datos monitoreados por el equipo son registrados en el fichero Excel. Registrado éste, el programa salta al siguiente punto en presión para esa isoterma, o comienza una nueva isoterma si se finalizó el barrido en presión.

Al finalizar toda una serie de medidas se extrae o expulsa la muestra a ambiente, mediante dos carreras completas del pistón, por la válvula de la línea de vacío previa desconexión del



sistema de bombas. Drenada la muestra, se conecta la línea de vacío al sistema de bombas para realizar la limpieza y vacío de todo el circuito de presión.

2.3.1. Calibración del Densímetro y Cálculo de Incertidumbre

Calibración

En (2.10) vemos que la densidad, ρ , de un fluido, se expresa en función del período de vibración, τ . Esto significa que un densímetro de tubo vibrante es un dispositivo indirecto en la medida de la densidad: ésta depende del cuadrado del período de oscilación natural del oscilador a través de una dupla de constantes de calibración que son función, a priori, de la temperatura y presión; es decir, de (2.12) expresada en función de T y p .

Por lo tanto, $A(T,p)$ y $B(T,p)$ son dos parámetros característicos del tubo vibrante, que pueden ser determinados a partir de la medida de los periodos τ_1 y τ_2 para dos sustancias de densidad bien conocida (ρ_1 y ρ_2) en el rango (T,p) considerado. La elección de estas sustancias de referencia es importante ya que fijan el intervalo dentro del cual se pueden realizar las medidas y limitan la incertidumbre de los datos finales.

Como la medición de la densidad (según características y propiedades físicas de las muestras, compuestos puros y mezclas seleccionadas para la investigación) se realizaría en el intervalo de temperatura de 273.15 - 403.15 K y presiones hasta 140 MPa, las referencias para la calibración del equipo fueron el vacío (a todas las temperaturas) y agua (para temperaturas y presiones por debajo de su punto de ebullición) según procedimiento descrito por Lagourette et al. [43]; y, dodecano para temperaturas igual y superiores a 373.15 K y bajas presiones.

Según [43], el parámetro independiente $B(T,p)$ en la (3.10) solamente varía significativamente con p ; mientras que el parámetro $A(T)$ sólo depende de la temperatura.

En la Fig. 2.4 se representa el cociente $A(T)/B(T,p)$ frente a la presión, y en Fig. 2.5 se representa $A(T)$ frente a la temperatura; valores obtenidos de la calibración realizada en vacío, agua y dodecano. Claramente se aprecia que $A(T)/B(T,p)$ varía muy ligeramente con p y que $A(T)$ decrece linealmente con T . Estos comportamientos tienen tendencias similares a las reportadas en [43] como en [23,41,44].

Por otra lado, si bien como se lo trata en [43], el comportamiento volumétrico de un fluido con p y T se puede conocer con el empleo de una única sustancia de referencia y con la medida del período de vibración de la celda bajo vacío, a diferentes temperaturas, por la necesidad de medir la densidad de algunas muestras consideradas para la investigación, también se empleó el dodecano para poder calibrar el densímetro a un intervalo de temperatura superior al punto



de ebullición del agua. Adicionalmente, el método de calibración considera que $B(T,0) = B(T,0.1 \text{ MPa})$ ya que la variación del volumen de la célula de medida con la presión es insignificante en este intervalo de p , pudiendo expresarse esta variación en términos del coeficiente de expansión de la célula. La asunción de la densidad cero en el vacío alcanzado por el equipo ($\approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}$) se fundamenta en el valor de la densidad del aire a 0.1 MPa ($\approx 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), y en el hecho de que este aire se enrarece en un factor en torno a $4 \cdot 10^5$. Entonces, el error cometido al asumir este valor cero en la densidad es muy inferior a la propia incertidumbre de medida del densímetro.

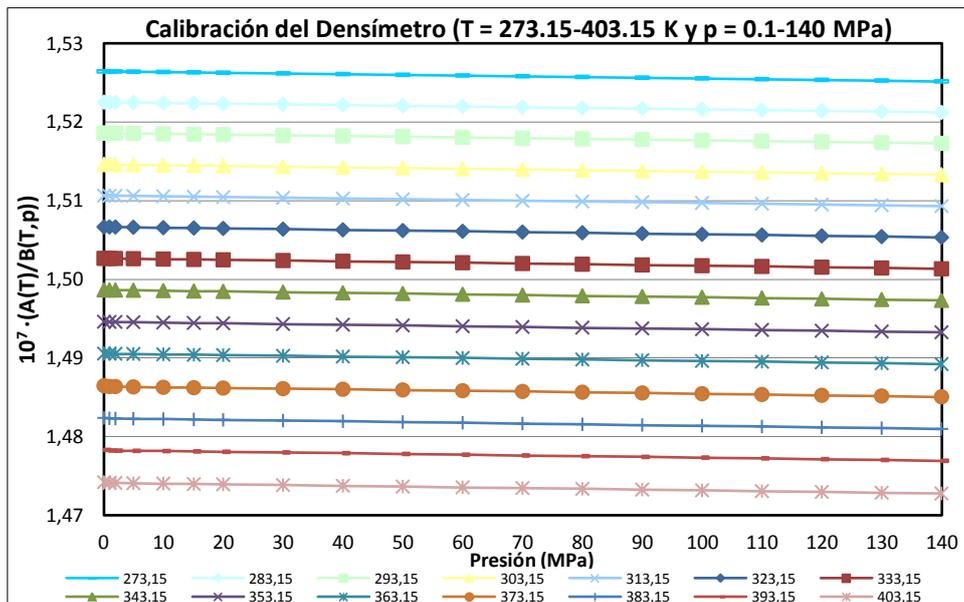


Fig. 2.4. Cociente de los parámetros característicos $A(T)/B(T,p)$ del tubo vibrante frente a la presión.

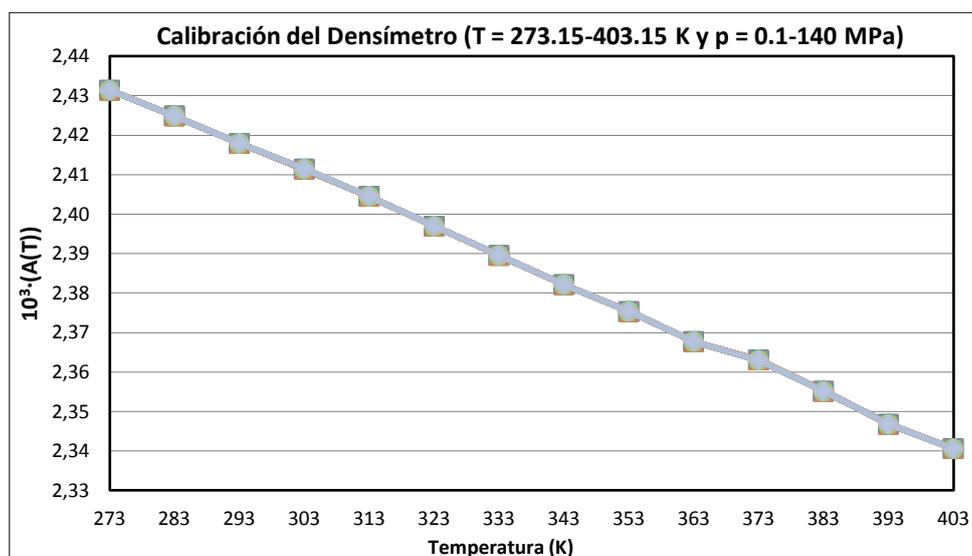


Fig. 2.5. Parámetro característico $A(T)$ del tubo vibrante frente a la temperatura.



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

$$\rho(T, p) = \rho_f(T, p) + \frac{\rho_f(T, 0.1 \text{ MPa})}{\tau_f^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \tau_v^2(T)} [\tau^2(T, p) - \tau_f^2(T, p)] \quad (2.13)$$

$$A(T) = \frac{\rho_f(T, 0.1 \text{ MPa})}{\tau_f^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \tau_v^2(T)} \quad (2.14)$$

$$B(T, p) = \frac{\rho_f(T, 0.1 \text{ MPa})}{\tau_f^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \tau_v^2(T)} [\tau_f^2(T, p)] - \rho_f(T, p) \quad (2.15)$$

donde $\rho_f(T, p)$ es la densidad del agua o del dodecano a la misma temperatura T y presión p del fluido contenido en la celda y $\rho_f(T, 0.1 \text{ MPa})$ es la densidad a la misma temperatura T y a presión atmosférica. $\tau_f(T, p)$ y $\tau_f(T, 0.1 \text{ MPa})$ son los períodos experimentales del fluido de referencia a las condiciones mencionadas y $\tau_v(T)$ es el período experimental a la temperatura T del tubo vibrante a vacío.

Las densidades del agua se obtuvieron con la ecuación de estado de Wagner y Pruss [45] y las del dodecano en [46].

Cálculo de incertidumbre

El cálculo de la incertidumbre se realizó en base al documento GUM 2008; guía para el cálculo de incertidumbres de medida del Bureau Internacional de Pesas y Medidas (BIPM), Comisión Electrónica Internacional (IEC), Federación Internacional de Química Clínica y Laboratorios Médicos (FICC), Organización Internacional de Normalización (ISO), Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), Organización Internacional de Metrología Legal (OIML), Organización Internacional de Normalización (ISO), Unión Internacional de Física Pura y Aplicada (IUPAC) [47].

La ecuación base del cálculo es (2.13), que establece la relación entre la densidad y el período de oscilación de la celda de medida mediante los parámetros de calibración definidos en (2.14) y (2.15). La ley de propagación de incertidumbres aplicada en base a estas expresiones permite calcular la incertidumbre en los dos parámetros y de la densidad, de la siguiente manera:

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

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

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



En donde ρ_f y τ_f están evaluados en $(T, 0.1 \text{ MPa})$.

Para el coeficiente $B(T, p)$, expresado como (2.15), la incertidumbre expandida ($k=2$) es:

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

con:

$$\frac{\partial B(T, p)}{\partial \rho_f} = \frac{A(T) \tau_f^2(T, p)}{\rho_f(T, 0.1 \text{ MPa})} - 1 \quad (2.19)$$

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

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

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

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

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

En Tablas 2.1 y 2.2 las incertidumbres asociadas a los parámetros de calibración y con la medida de la densidad, respectivamente, en el intervalo de temperaturas de 273.15 – 403.15 K y presiones de 0.1 – 140 MPa. La incertidumbre expandida con factor de cobertura $k = 2$ (nivel de confianza del 95 % distribución normal) ha sido inferior a $\pm 0.06 \%$ para temperaturas menores a 373.15 K, valor algo inferior al encontrado por Segovia et al. [39] empleando agua y decano; y, de $\pm 0.1 \%$ para el intervalo de temperaturas de 273.15 – 403.15 K y presiones de 0.1 – 140 MPa, excepto a $T = 373.15 - 403.15 \text{ K}$ y $p = 0.1 \text{ MPa}$.

En las Tablas 2.2 se observa que la mayor contribución a la incertidumbre deriva del procedimiento de calibración a partir de la incertidumbre de los parámetros $A(T)$ y $B(T, p)$. Si se dispone de buenos datos de densidad de fluidos de referencia se verá reducida la incertidumbre en la medida [48]; esta es una de las principales motivaciones para disponer de buenas medidas de densidad en diferentes rangos de temperatura y presión.



Tabla 2.1. Cálculo de la incertidumbre asociada a los dos parámetros de calibración en el intervalo de temperaturas (273.15 - 403.15) K y presiones 0.1 - 140 MPa, conforme a la GUM 2008 [47].

		Unidad	Estimación	Divisor	u(x) (kg·m ⁻³)	
					T < 373.15 K	T > 373.15 K
u(ρ _f)	Referencia material	kg·m ⁻³	0.01	√3	1.5·10 ⁻²	1.6·10 ⁻²
u(τ)	Repetibilidad	μs	5·10 ⁻⁴	1	8.4·10 ⁻³	8.4·10 ⁻³
	Resolución		1·10 ⁻³	2√3		
u(T)	Calibración	K	2·10 ⁻²	2	1.3·10 ⁻²	1.7·10 ⁻²
	Repetibilidad		5·10 ⁻³	1		
	Resolución		1·10 ⁻²	2√3		
u(ρ)	Calibración	MPa	2·10 ⁻²	2	1.0·10 ⁻²	1.1·10 ⁻²
	Repetibilidad		1·10 ⁻²	1		
	Resolución		1·10 ⁻²	2√3		
U(A(T))		kg·m ⁻³ ·μs ⁻²		(k=2)	5.5·10 ⁻⁸	9.5·10 ⁻⁸
U(B(T,ρ))		kg·m ⁻³		(k=2)	3.9·10 ⁻¹	6.0·10 ⁻¹

Tabla 2.2. Cálculo de la incertidumbre asociada a la densidad experimental usando GUM 2008 [47] y Tabla 2.1 en el intervalo de temperaturas (273.15 - 403.15) K y presiones 0.1 - 140 MPa.

		Unidad	Estimación	Divisor	u(x) (kg·m ⁻³)	
					T < 373.15 K	T > 373.15 K
u(τ)	Repetibilidad	μs	5·10 ⁻⁴	1	8.4·10 ⁻³	8.4·10 ⁻³
	Resolución		1·10 ⁻³	2√3		
u(T)	Calibración	K	0.020	2	1.3·10 ⁻²	1.7·10 ⁻²
	Repetibilidad		0.005	1		
	Resolución		0.010	2√3		
u(ρ)	Calibración	MPa	0.02	2	1.0·10 ⁻²	1.1·10 ⁻²
	Repetibilidad		0.01	1		
	Resolución		0.01	2√3		
u(A(T))		kg·m ⁻³ ·μs ⁻²		2	1.9·10 ⁻¹	3.4·10 ⁻¹
u(B(T,ρ))		kg·m ⁻³		2	2.0·10 ⁻¹	3.0·10 ⁻¹
u(ρ)		kg·m ⁻³		1	1.4·10 ⁻¹	2.3·10 ⁻¹
U(ρ)		kg·m ⁻³		(k=2)	5.5·10 ⁻¹	8.9·10 ⁻¹
U(ρ)		kg·m ⁻³ / kg·m ⁻³		(k=2)	5.7·10 ⁻⁴	9.3·10 ⁻⁴

2.3.2. Correlación de Datos Experimentales y Estadística del Ajuste

Correlación de datos experimentales

Los datos experimentales de las densidades (sustancias puras y mezclas) se correlacionaron con la ecuación de estado de Tammann-Tait modificada; su ecuación empírica se usó desde finales del siglo XIX para ajustar resultados de densidad a alta presión de todo tipo de líquidos [49,50,51], polímeros de alto peso molecular e incluso datos de compresibilidad de sólidos y sales fundidas. En 1888 Tait [52] propuso la (2.24) para describir la compresibilidad del agua:

$$\frac{V^0 - V}{V^0} = \frac{A}{B + p} \quad (2.24)$$



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

En 1895, Tammann [53] presenta la denominada ecuación de Tammann-Tait (2.25):

$$\frac{V^0 - V}{V^0} = \frac{C \ln(B+p)}{B} \quad (2.25)$$

B y C son parámetros independientes de la presión. Varios investigadores intuyeron que el parámetro C no era dependiente de la temperatura, con valor cercano a 0.1 (variando ligeramente de unas sustancias a otras). La (2.25) fue derivada de forma no-empírica en 1964 [54] mediante un modelo de celda de disoluciones [55].

La ecuación de Tammann-Tait modificada, propuesta en diferentes trabajos [51,56,57], se expresa como (2.26):

$$\rho(T, p, \bar{c}, \bar{b}) = \frac{\rho(T, p_{ref}(T))}{1 - C(T, \bar{c}) \ln\left(\frac{B(T, \bar{b}) + p}{B(T, \bar{b}) + p_{ref}(T)}\right)} \quad (2.26)$$

donde ρ es la densidad molar, p la presión, T la temperatura, $\rho(T, p_{ref}(T))$ es la dependencia de la densidad con la temperatura a la presión de referencia (normalmente la presión atmosférica o la de saturación). En esta investigación, la presión de referencia es la presión atmosférica, p_{atm} . La función $\rho(T, p_{ref}(T))$ se expresa como (2.27):

$$\rho(T, p_{atm}) = \sum_{i=0}^{N_A} A_i T^i \quad (2.27)$$

Los valores de los coeficientes A_i se calculan a partir de los datos experimentales de la densidad a presión atmosférica.

El denominador de (2.26) es función de la temperatura y la presión. El parámetro C se considera independiente de la temperatura y para $B(T, \bar{b})$ se emplea la expresión (2.28):

$$B(T, \bar{b}) = \sum_{i=0}^{N_B} B_i T^i \quad (2.28)$$

Los valores de los coeficientes B_i se determinan a partir de datos experimentales.

La ecuación de estado (2.26) permite representar datos experimentales de la densidad de líquidos para el intervalo 0 - 300 MPa con un número razonable de parámetros y una adecuada precisión, así como el cálculo de varias propiedades termodinámicas derivadas [50,58].



Ajuste estadístico

Para comprobar la bondad del ajuste de las correlaciones es útil definir varias cantidades (parámetros estadísticos) que permiten comparar los resultados obtenidos. Las expresiones de los parámetros estadísticos para evaluar las correlaciones reportadas en la investigación son:

$$Desv_i \% = \left[100 * \left(\frac{\rho_{lit} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \right) \right] \% \quad (2.29)$$

$$AAD = \left(\frac{1}{N} \right) * \sum_{i=1}^N |Desv_i \%| \quad (2.30)$$

$$Bias = \left(\frac{1}{N} \right) * \sum_{i=1}^N Desv_i \% \quad (2.31)$$

$$MD = Máx |Desv_i \%| \quad (2.32)$$

$$RMS = \left[\left(\frac{1}{N} \right) * \sum_{i=1}^N (Desv_i \%)^2 \right]^{1/2} \quad (2.33)$$

$$Desv Est \left(\frac{kg}{m^3} \right) = \left[\left(\frac{1}{N-m} \right) * \sum_{i=1}^N (\rho_{exp} - \rho_{corr})^2 \right]^{1/2} \quad (2.34)$$

donde, N es el número de datos experimentales y m es el número de coeficientes correlacionados.

Las desviaciones relativas porcentuales entre el dato experimental (ρ_{exp}) y el valor correlacionado (ρ_{corr}), respecto a éste, se determina con (2.29).

Cuando se dispone de información en la literatura, de valores de la densidad a las mismas condiciones experimentales (p, T), se determina la desviación relativa porcentual entre el valor reportado en la literatura (ρ_{lit}) y el dato experimental (ρ_{exp}), respecto a éste, con (2.29).

Cuando las condiciones experimentales (p, T) de los valores reportados en la literatura no son similares a los de esta investigación, se calculan las densidades con las correlaciones propuestas por los autores de tales publicaciones (correlaciones en base a la ecuación de Tait), y se comparan con las densidades correlacionadas en esta investigación. De manera que, si ρ_{cal} es el valor de la densidad calculada (con correlación reportada en la literatura) y si ρ_{corr} es el valor de la densidad correlacionada (en esta investigación), para cada par (ρ_{cal}, ρ_{corr}), la desviación relativa porcentual se determina con (2.29).

A veces se determina la desviación relativa porcentual entre el valor de la densidad calculada (ρ_{cal}) y el dato experimental (ρ_{exp}), respecto a éste.

La (2.30) es la desviación media absoluta porcentual (AAD) de un conjunto de datos. Valores altos de AAD indican diferencias ya sean grandes y/o sistemáticas entre los datos experimentales y valores correlacionados; informa de si los datos experimentales están más o menos próximos a los valores usados como referencia (en este caso, a los correlacionados).



La (2.31) representa la desviación media porcentual (Bias). Valores grandes positivos o negativos de este valor indican diferencias sistemáticas entre el conjunto de datos experimentales y los valores correlacionados. Muestra la distribución de los puntos experimentales, de manera que si siempre son superiores a los valores de referencia, Bias = AAD; en el caso contrario, Bias = -AAD. Un indicador de la calidad de la correlación es cuando $|Bias| \leq AAD$, lo que significa que hay valores superiores e inferiores a los de referencia, siendo el caso más favorable cuando Bias = 0.

La (2.32) es la máxima desviación absoluta porcentual (MD). Indica la desviación más alta existente entre las series de valores.

La (2.33) es la raíz cuadrada media (promedio) de las desviaciones porcentuales (RMS). Este parámetro proporciona otra indicación de la dispersión sistemática o aleatoria de los datos experimentales con respecto a los valores correlacionados.

La (2.34) es la raíz cuadrada promedio de las desviaciones o desviación estándar (Desv Est). Indica la dispersión que presentan los datos en su distribución respecto de la media aritmética de dicha distribución (en este caso, del valor correlacionado); puede ser interpretada como una medida de la incertidumbre de la densidad correlacionada.

Comprobación de la calibración

Como parte complementaria de la calibración y aplicación de la ecuación para correlacionar los datos experimentales, es pertinente verificar el método de calibración empleando un fluido cuya densidad sea conocida y estable en el intervalo de temperatura y de presión al que se realizarían las mediciones en la investigación. Se usó tolueno para medir su densidad en el intervalo de temperatura 273.15 - 373.15 y presión hasta 140 MPa, y se procedió a su verificación con dos criterios: el primero, con valores calculados de correlaciones consultadas en la literatura [57,59]; y, el segundo, con datos experimentales obtenidos con la misma técnica del densímetro de tubo vibrante [39,41,42].

Los datos experimentales de la ρ del tolueno (y sus valores correlacionados) se compararon con valores calculados usando correlaciones de la literatura: Assael et al. [59] publicaron una correlación para las densidades del tolueno en un amplio rango de temperaturas y presiones producto del análisis de datos publicados por otros autores, con una desviación estándar de $\pm 0.05\%$; y, Cibulka y Takagi [57] publicaron una correlación para 28 hidrocarburos aromáticos también del análisis de datos publicados por otros autores, con una desviación estándar de $\pm 0.052\%$ ($\pm 0.423 \text{ kg/m}^3$) para el tolueno. Ambas correlaciones están en base a la ecuación de Tait.



Para la comparación con datos experimentales encontrados en la literatura se usaron los resultados de: Segovia et al. [39] que midieron la viscosidad del tolueno en siete isoterms (283.15, 298.15, 323.15, 333.15, 348.15, 373.15, 398.15 K) y presiones hasta 70 MPa; Vega [41] en cuatro isoterms (273.15 K, 293.15 K, 313.15 K, 333.15 K) y en presiones hasta 70 MPa; y, Aguilar [42] en cuatro isoterms (298.15 K, 313.15 K, 328.15 K, 343.15 K) y en presiones hasta 50 MPa.

Con la ecuación de Tammann-Tait modificada (2.26) y las expresiones generales (2.27) y (2.28), se correlacionaron los valores experimentales de la densidad del Tolueno usando (2.35), (2.36) y (2.37):

$$\rho(\text{kg/m}^3) = \rho_0 \cdot \left[1 - C \ln \left(\frac{\rho+B}{p_0/0.1 \text{ MPa}+B} \right) \right]^{-1} \quad (2.35)$$

$$\rho_0(\text{kg/m}^3) = \sum_{i=0}^2 A_i [T(K)]^i \quad (2.36)$$

$$B \text{ (MPa)} = \sum_{i=0}^2 B_i [T(K)]^i \quad (2.37)$$

En la Tabla 2.3 los datos experimentales de la densidad y en la Tabla 2.4 los coeficientes de la ecuación de Tammann-Tait modificada con el ajuste estadístico de la correlación. En la Fig. 2.6 la representación de los datos experimentales y los valores correlacionados, y en Fig. 2.7 las desviaciones relativas porcentuales de los datos experimentales respecto a los valores correlacionados.

Tabla 2.3. Datos experimentales de la densidad del tolueno.

P (MPa)	ρ (kg/m ³) 273.15 K	ρ (kg/m ³) 293.15 K	ρ (kg/m ³) 313.15 K	ρ (kg/m ³) 333.15 K	ρ (kg/m ³) 353.15 K	ρ (kg/m ³) 373.15 K
0.1	884.59	866.04	847.49	828.59	809.52	790.23
1	885.06	866.98	848.33	829.64	810.58	790.64
5	887.89	870.11	851.91	833.55	815.08	795.73
10	891.24	873.73	856.01	838.22	820.36	801.66
20	897.48	880.72	863.70	846.80	829.97	812.45
30	903.38	887.18	870.83	854.56	838.59	822.24
40	909.03	893.26	877.50	861.98	846.61	831.17
50	914.33	899.00	883.72	868.75	854.00	839.25
60	919.40	904.49	889.62	875.06	860.85	846.53
70	924.25	909.58	895.16	881.05	867.40	853.47
80	928.77	914.67	900.45	886.70	873.46	859.95
100	937.53	923.82	910.31	897.23	884.52	871.88
120	945.84	932.63	919.51	907.11	894.89	882.63
140	953.44	940.47	927.82	915.66	904.21	892.67



Tabla 2.4. Coeficientes y estadística de la ecuación de Tammann-Tait modificada para la ρ del tolueno.

A_0 (kg/m ³)	1102.55
A_1 (kg/m ³ K)	-0.6933
A_2 (kg/m ³ K ²)	-0.0004
B_0 (MPa)	488.06
B_1 (MPa/K)	-1.9137
B_2 (MPa/K ²)	0.002021
C	0.090759
AAD (Desv. media abs. %)	0.025
Bias (Desv. media %)	0.0008
MD (Desv. máx. abs. %)	0.078
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.032
Desv. Están. General %	0.032
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.29

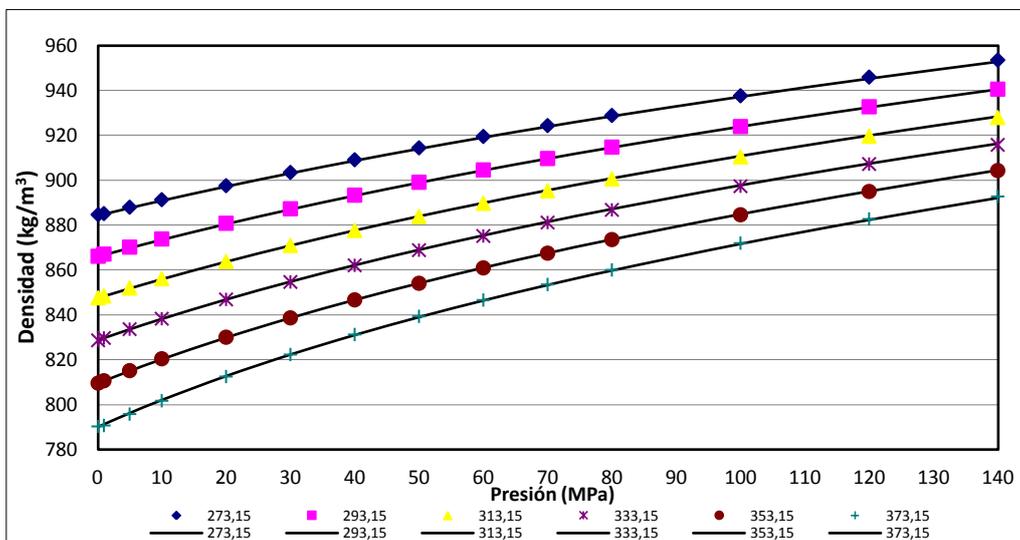


Fig. 2.6. Variación de la densidad del tolueno con la presión y la temperatura (K); los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados.

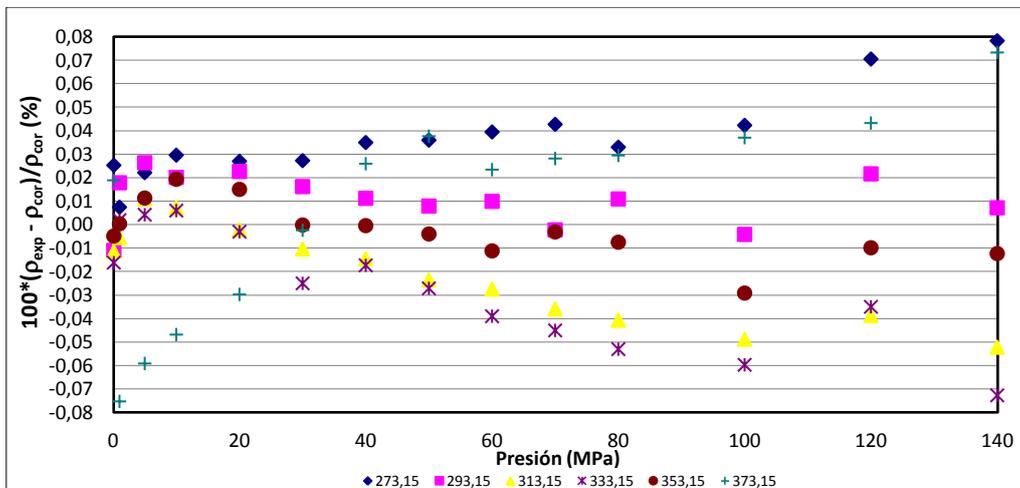


Fig. 2.7. Desviación relativa porcentual de la densidad del tolueno (datos experimentales respecto valores correlacionados) con la presión y la temperatura (K).



En las Figs. 2.8 y 2.9, respectivamente, se representan las desviaciones relativas porcentuales de las densidades calculadas con las correlaciones de [57] y de [59] respecto de los datos experimentales y respecto a los valores correlacionados. En la Fig. 2.10 la representación de las desviaciones relativas porcentuales de los datos experimentales encontrados en la literatura respecto de los datos experimentales de la investigación. Por último, en las Tablas 2.5 y 2.6 se condensan los parámetros estadísticos para la validación de la calibración del densímetro de tubo vibrante y aplicación de la ecuación de correlación.

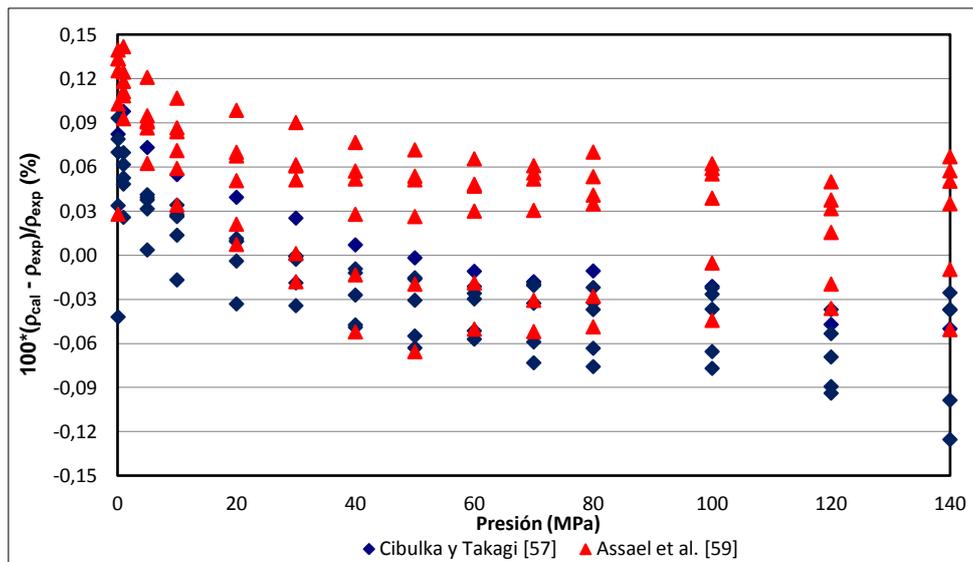


Fig. 2.8. Desviación relativa porcentual de la ρ calculada con correlaciones [57,59] respecto de la ρ experimental del tolueno.

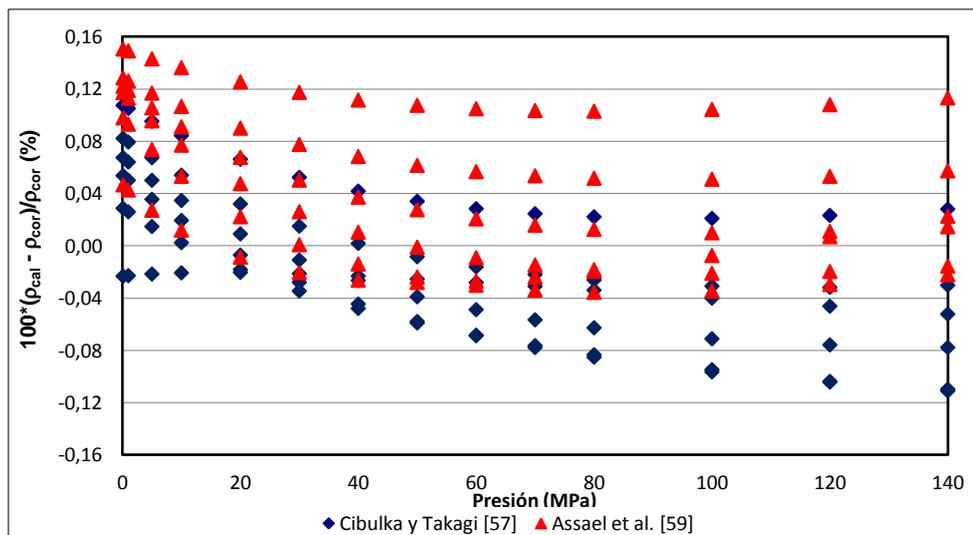


Fig. 2.9. Desviación relativa porcentual de la ρ calculada con correlaciones [57,59] respecto de la ρ correlacionada del tolueno.



Tabla 2.5. Desviación relativa porcentual para la ρ del tolueno (valores calculados con correlaciones de otros autores respecto a los datos experimentales y a sus valores correlacionados).

Correlación	Datos Experimentales		Valores Correlacionados	
	Cibulka y Takagi [57]	Assael et al. [59]	Cibulka y Takagi [57]	Assael et al. [59]
AAD (Desv. media abs. %)	0.040	0.060	0.047	0.059
Bias (Desv. media %)	-0.011	0.047	-0.011	0.048
MD (Desv. máx. abs. %)	0.13	0.14	0.11	0.15
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.048	0.069	0.055	0.073
Desv. Están. General %	0.047	0.051	0.054	0.056

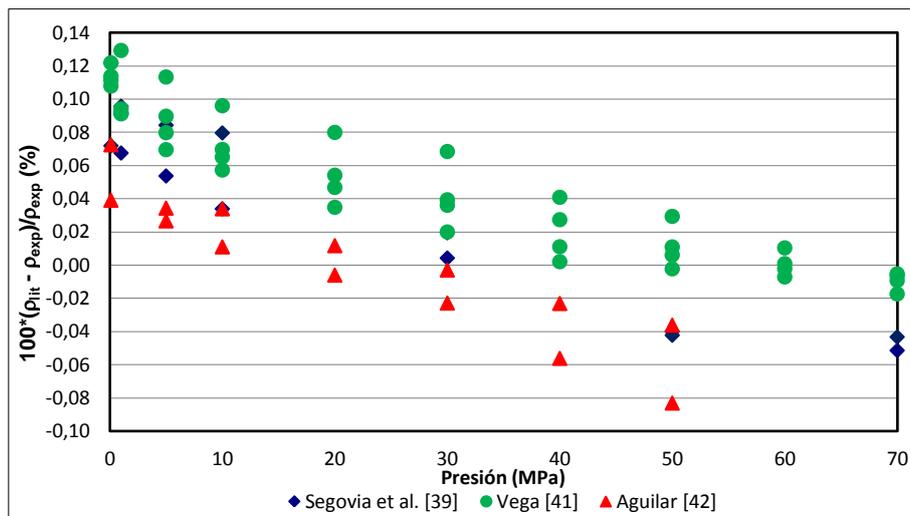


Fig. 2.10. Desviación relativa porcentual de la ρ experimental de otros autores [39,41,42] respecto de la ρ experimental del tolueno.

Tabla 2.6. Desviación relativa porcentual para ρ del tolueno (datos experimentales de otros autores respecto a los datos experimentales de esta investigación).

Fuente	Segovia et al. [39]	Vega D. [41]	Aguilar F. [42]
AAD (Desv. media abs. %)	0.058	0.052	0.033
Bias (Desv. media %)	0.033	0.049	-0.0001
MD (Desv. máx. abs. %)	0.12	0.13	0.083
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.065	0.066	0.040
Desv. Están. General %	0.059	0.044	0.042

De los valores que se presentan en Tablas 2.4, 2.5, 2.6 y de las Figs. 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, se observan las siguientes consideraciones:

Los coeficientes de la ecuación modificada de Tait en Tabla 2.4 son afines con los valores encontrados por Aguilar [42] y por Segovia et al. [39]. La MD es de 0.078 % con una Des. Estánd. General % de ± 0.032 % (menor que los valores reportados en [57] de ± 0.052 % y en [59] de ± 0.05 %); y, en Fig. 2.7 se observa una distribución casi uniforme de las desviaciones de los datos experimentales respecto de los valores correlacionados en todo el rango de



presiones y temperaturas (con una concentración de las desviaciones en la franja de ± 0.04 %). La desviación media absoluta porcentual (AAD) de los datos experimentales respecto de los valores correlacionados es de 0.025 %, y siendo la desviación media porcentual (Bias) de 0.0008 %, se confirma la calidad de los valores experimentales medidos con el densímetro ya que se cumple la condición $|Bias| \leq AAD$. Y, la desviación estándar de $\pm 0.29 \text{ kg/m}^3$ es menor a la reportada por Cibulka y Takagi [57] de $\pm 0.42 \text{ kg/m}^3$.

Según Tabla 2.5, los valores calculados con correlación de Cibulka y Takagi presentan un AAD de 0.04 % respecto a nuestros datos experimentales; y, los calculados con correlación de Assael et al. un AAD de 0.06 %. En la misma Tabla 2.5, los valores calculados con correlación de Cibulka y Takagi presentan un AAD de 0.05 % respecto a nuestros datos correlacionados; y, un AAD de 0.06 % en los calculados con correlación de Assael et al. La Des. Estánd. General % es una medida de la dispersión que presentan las desviaciones relativas porcentuales de las densidades reportadas por otros autores respecto a los datos experimentales (o respecto a sus valores correlacionados) en su distribución respecto a la media aritmética de dicha desviación relativa porcentual; siendo, en promedio, del orden de ± 0.049 % la Des. Estánd. General % entre los valores de Cibulka y Takagi con los de Assael et al. respecto a nuestros datos experimentales (o del orden, en promedio, de ± 0.055 % respecto a los valores correlacionados). De las Figs. 2.8 y 2.9 se deduce que no existe desviación sistemática frente a estos valores y el comportamiento de la distribución de las desviaciones relativas tiende a ser uniforme; siendo la máxima desviación (MD) menor que 0.15 %. Pero es necesario indicar que, tanto en Fig. 2.8 como en Fig. 2.9, se visualiza una clara desviación entre ambos pares de valores calculados con Cibulka y Takagi y con Assael et al. a las mismas condiciones de (T,p) ; posiblemente atribuible a la fuente de la toma de datos (método de medición) y coeficientes considerados en el ajuste de la correlación, la diferencia aumenta con incrementos de temperatura y presión.

De manera similar, en la Tabla 2.6 se observa que las AAD de nuestros datos experimentales respecto a los valores reportados por otros autores están en el orden de 0.05 % y una MD menor de 0.13 %, pero con una ligera desviación sistemática de los valores con el incremento de la presión (Fig. 2.10). La Des. Estánd. General %, en promedio, es del orden de ± 0.048 % entre los valores reportados por otros autores respecto a nuestros datos experimentales; no obstante, los valores reportados por Aguilar [42] se ajustan mejor a nuestros datos experimentales dentro de las isothermas y presiones seleccionadas para la comparación.

Lo anterior permite verificar el método de calibración del densímetro, así como la bondad del ajuste de la correlación para modelar la densidad de los fluidos.



Para finalizar este capítulo, es necesario establecer que para varias de las sustancias y mezclas seleccionadas en la investigación fue complejo comparar los datos experimentales con los de la literatura, ya que por lo general las condiciones experimentales (p, T) no eran similares o iguales. Por esta razón, las densidades reportadas en la literatura fueron correlacionadas con la ecuación de Tammann-Tait modificada y comparadas con las densidades correlacionadas de los datos experimentales de la investigación. Además, las referencias se escogieron considerando el intervalo de temperatura medido; es decir, aquellas en las que el intervalo de temperatura era similar o más amplio al de esta investigación.

2.4. REFERENCIAS

- [1] Alaoui F.E.M.H., Investigación experimental de propiedades termodinámicas de entalpía de mezcla y densidad en sistemas multicomponentes de aditivos oxigenados e hidrocarburos en biocombustibles de bajo impacto ambiental [Tesis Doctoral]. Burgos, España: Universidad de Burgos; 2011.
- [2] Lugo L., Comuñas M.J.P., López E.R., Fernández J., (p, V_m, T, x) measurements of Dimethyl Carbonate + Octane binary mixtures I. Experimental results, isothermal compressibilities, isobaric expansivities and internal pressures. *Fluid Phase Equilibria* 2001; 186: 235-255.
- [3] Grigor A.F., Steele W.A., Density balance for low temperatures and elevated pressures. *Review of Scientific Instruments* 1996; 37: 51-54.
- [4] Barman B.N., Rahim Z., Magnetic float densimeter for wide range density measurements. *Review of Scientific Instruments* 1977; 48: 1695-1698.
- [5] Lau W.R., Hwang C.A., Brugge H.B., Iglesias-Silva G.A., Duarte-Garza H.A., Rogers W.J., Hall K.R., Holste J.C., Gammon B.E., Marsh K.N., A Continuously Weighed Pycnometer for Measuring Fluid Properties. *Journal of Chemical & Engineering Data* 1977; 42: 738-744.
- [6] Westwood B.M., Kabadi V N. A novel pycnometer for density measurements of liquids at elevated temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2003; 35: 1965-1974.
- [7] Wagner W., Kleinrahm R., Lösch H.W., Watson J.T.R., Majer V., Pádua A.A., Woolf L.A., Holste J.C., Palavra A.M.F., Fujii K., Stansfeld J.W., Measurements of the Thermodynamic Properties of Single Phases. Elsevier VI 2003.
- [8] Wagner W., Kleinrahm R., Densimeters for very accurate density measurements of fluids over large ranges of temperature, pressure, and density. *Metrología* 2004; 41: 24-39.
- [9] Palavra A.M.F., Tavares Cardoso M.A., Coelho J.A.P., Mourato M.F.B., Density Measurements of Fluids and Their Mixtures at High Pressure. *Chemical Engineering & Technology* 2007; 30: 689-694.



- [10] Matsuo S., Van Hook A., Isothermal compressibility of C₆H₆, C₆D₆, c-C₆H₁₂, c-C₆D₁₂, and their mixtures from 0,1 to 35 MPa at 288, 298, and 313 K. *Journal of Physical Chemistry* 1984; 88: 1032-1040.
- [11] Crovetto R., Wood R.H., New detection method for determining phase boundaries. *Fluid Phase Equilibria* 1991; 65: 253-261.
- [12] Majer V., Crovetto R., Wood R.H., A new version of vibrating-tube flow densitometer for measurements at temperatures up to 730 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 1991; 23: 333-344.
- [13] Morrison G., Ward D.K., Thermodynamic properties of two alternative refrigerants: 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane (R123) and 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a). *Fluid Phase Equilibria* 1991; 62: 65-86.
- [14] Defibaugh D.R., Morrison G., Compressed liquid densities and saturation densities of chlorodifluoromethane (R22). *Journal of Chemical and Engineering Data* 1992; 37: 107-110.
- [15] Ström K.H.U., Grén U.B., Liquid molar volumes of CH₂FCF₃, CH₃CClF₂, and CH₃CHF₂ and the mixtures CHF₂Cl + CH₃CClF₂ and CHF₂Cl + CH₃CHF₂. *Journal of Chemical and Engineering Data* 1993; 38: 18-22.
- [16] Galicia-Luna L.A., Richon D., Renon H., New loading technique for a vibrating tube densimeter and measurements of liquid densities up to 39.5 MPa for binary and ternary mixtures of the carbon dioxide-methanol-propane system. *Journal of Chemical and Engineering Data* 1994; 39: 424-431.
- [17] Niesen V.G., Van Poolen L.J., Outcalt S.L., Holcomb C.D., Coexisting densities and vapor pressures of refrigerants R-22, R-134a, and R-124 at 300–395 K. *Fluid Phase Equilibria* 1994; 97: 81-95.
- [18] Defibaugh D.R., Moldover M.R., Compressed and saturated liquid densities for 18 halogenated organic compounds. *Journal of Chemical and Engineering Data* 1997; 42: 160-168.
- [19] Nakamura S., Fujiwara K., Noguchi M., PVT properties for 1,1,1-trifluoroethane (R-143a). *Journal of Chemical and Engineering Data* 1997; 42: 334-338.
- [20] Ulbig P., Bubolz M., Kornek C., Schulz S. Excess volumes of binary mixtures containing diisopropyl ether + 1-butanol or diisopropyl ether + diethyl ketone and ethanol + heptane at high pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data* 1997; 42: 449-452.
- [21] Boned C., Moha-Ouchane M., Allal A., Benseddik M. Viscosity and density at high pressures in an associative ternary. *International Journal of Thermophysics* 1998; 19: 1325-1341.



- [22] Colin A.C., Cancho S.M., Rubio R.G., Compostizo A., Equation of state of aqueous polymer systems: Poly(propylene glycol) + water. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1999; 1: 319-322.
- [23] Lee M.J., Lo C.K., Lin H.M., PVT measurements for mixtures of 1-octanol with oligomeric poly(ethylene glycol) from 298 K to 338 K and pressures up to 30 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data* 1999; 44: 1379-1385.
- [24] Ihmels E.C., Ufderhaar C.A., Rarey J., Gmeliling J., Computer-controlled vibrating tube densimeter for liquid density measurement in a wide temperature and pressure range. *Chemical Engineering and Technology* 2000; 23: 409-412.
- [25] Bouchot C., Richon D., An enhanced method to calibrate vibrating tube densimeters. *Fluid Phase Equilibria* 2001; 191: 189-208.
- [26] Sousa A.T., Fialho P.S., De Castro C.A.N., Tufeu R., Le Neindre B., Density of HCFC 142b and of its mixture with HCFC 22. *Fluid Phase Equilibria* 1992; 80: 213-225.
- [27] Holcomb C.D., Outcalt S.L., A theoretically-based calibration and evaluation procedure for vibrating-tube densimeters. *Fluid Phase Equilibria* 1998; 150: 815-827.
- [28] Kratky O., Leopold H., Stabinger H., Dichtmessungen and Fluessigkeiten und Gasen etc. *Z. Angew. Physik* 1969; 27: 273-277.
- [29] Handa Y.D., Benson G.C., Volume changes on mixing two liquids: A review of the experimental techniques and the literature data, *Fluid Phase Equilibria* 1979; 3: 185-249.
- [30] Takenaka M., Tanaka R., Murakami S., Determination of the excess volumes of (cyclohexane + benzene) between 293.15 and 303.15 K by use of a vibrating densimeter. *J. Chem. Thermodynamics* 1980; 12: 849-855.
- [31] Kratky O., Leopold H., Stabinger H., In: Hirs C.H.W., Timmasheff S.N., editors. *Methods in enzymology* Vol. XXVII (a). New York and London. Academic Press: 1973. 104-105.
- [32] Picker P., Tremblay E., Jolicoeur C., A high-precision digital readout flow densimeter for liquids. *J. Solution Chem.* 1974; 3: 377-384.
- [33] Henning G., Hieke E., Zur automatisierten Analyse von Getränken, insbesondere von Wein. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie* 1973; 265: 97-104.
- [34] Marriott R.A., Hakin A.W., Liu J.L., Roussel M.R., Automated statistical analysis of high temperature and pressure vibrating tube densimeter data. *Computers and Chemistry* 1999; 23: 487-492.
- [35] Troncoso J., Bessières D., Cerdeiriña C.A., Carballo E., Romani L., Automated measuring device of (ρ , ρ , T) data: Application to the 1-hexanol+n-hexane system. *Fluid Phase Equilibria* 2003; 208: 141-154.



- [36] García B., Aparicio S., Alcalde R., Dávila M.J., Leal J.M., Modeling the PVTx behavior of the N-methylpyrrolidinone/water mixed solvent. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2004; 43: 3205-3215.
- [37] Hnědkovský L., Cibulka I., An automated vibrating-tube densimeter for measurements of small density differences in dilute aqueous solutions. *International Journal of Thermophysics* 2004; 25: 1135-1142.
- [38] Outcalt S.L., McLinden M.O., Automated densimeter for the rapid characterization of industrial fluids. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2007; 46: 8264-8269.
- [39] Segovia J.J., Fandiño O., López E.R., Lugo L., Martín M.C., Fernández J., Automated densimetric system: Measurements and uncertainties for compressed fluids. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2009; 41: 632-638.
- [40] Fandiño O., *Propiedades Termofísicas de lubricantes tipo Éster: Densidad y solubilidad del CO₂* [Tesis Doctoral]. Santiago de Compostela, España: Universidad de Santiago de Compostela; 2009.
- [41] Vega D., *Caracterización Termodinámica de Combustibles Líquidos de Nueva Generación con Componentes Renovables mediante un Nuevo Calorímetro Isobárico de Alta Presión y Medidas Densitométricas* [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2009.
- [42] Aguilar F., *Puesta en marcha de una Técnica de Equilibrio Líquido Vapor Isóbaro e Investigación termodinámica de equilibrios binarios y ternarios de aditivos oxigenados en hidrocarburos de sustitución de gasolinas sin plomo* [Tesis Doctoral]. Burgos, España: Universidad de Burgos; 2010.
- [43] Lagourette B., Boned C., Saintguirons H., Xans P., Zhou H., Densimeter Calibration Method Versus Temperature And Pressure. *Measurement Science & Technology* 1992; 3: 699-703.
- [44] Lugo L., *Efecto de la presión en las propiedades termodinámicas de sistemas carbonato de dialquilo + alcano o alquilbenceno* [Tesis Doctoral]. Santiago de Compostela, España: Universidade de Santiago de Compostela; 2002.
- [45] Wagner W., Pruss A., The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 2002; 31: 387-535.
- [46] Lemmon E.W., Huber M.L., Thermodynamic Properties of n-Dodecane. *Energy & Fuels* 2004; 18: 960-967.
- [47] *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*. BIPM. 2008.



- [48] Fehlaue H., Wolf H., Compressibility measurements using an oscillation-type density meter. *Measurement Science and Technology* 2006; 17: 2593-2596.
- [49] Wohl A., Studies pertaining to the equation of state, Part 4: Equation of compression for fluids. *Z. Phys. Chem.* 1921; 99: 226-233.
- [50] Hayward A.T.J., Compressibility equations for liquids; a comparative study. *British Journal of Applied Physics* 1967; 18: 965-977.
- [51] Cibulka I., Zikova M., Liquid densities at elevated pressures of 1-alkanols from C1 to C10: a critical evaluation of experimental data. *Journal of Chemical and Engineering Data* 1994; 39: 876-886.
- [52] Tait P.G., Report on some of the Physical Properties of Fresh Water and of Sea Water. In: Murray J., editor. *Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S. Challenger*. Edinburgh, London: HER MAJESTY'S STATIONERY OFFICE. 1888. p. 1-76.
- [53] Tammann, G. Tammann compressibility equation for liquids. *Z. Phys. Chem.* 1895, 17: 620.
- [54] Nanda V.S., Simha R., Equation of state of polymer liquids and glasses at elevated pressures. *The Journal of Chemical Physics* 1964; 41: 3870-3878.
- [55] Prigogine I., Bellemans A., Mathot V., *The Molecular Theory of Solutions*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company; 1957.
- [56] Cibulka I., Hnědkovský L., Liquid densities at elevated pressures of n-alkanes from C5 to C16: A critical evaluation of experimental data. *Journal of Chemical and Engineering Data* 1996; 41: 657-668.
- [57] Cibulka I., Takagi T., P-p-T data of liquids: summarization and evaluation. 5. Aromatic hydrocarbons. *Journal of Chemical and Engineering Data* 1999; 44: 411-429.
- [58] Neindre B.L., Osugi J., Property Data at High Pressures: Some Aspects of International Cooperation. In: CODATA, editors. *Task Group on Property Data of High Pressure Phases*. Pergamon Press, 1987.
- [59] Assael M.J., Avelino H.M.T., Dalaouti N.K., Fareleira J.M.N.A., Harris K.R., Reference correlation for the viscosity of liquid toluene from 213 to 373 K at pressures to 250 MPa. *Int. J. Thermophys.* 2001; 22(3): 789-799.



Capítulo 3 VISCOSÍMETRO DE HILO VIBRANTE



3.1. MEDIDAS DE VISCOSIDAD

La viscosidad es una de las propiedades termofísicas más importantes para muchas aplicaciones tecnológicas y científicas, por lo que se ha realizado un enorme esfuerzo para su medición, correlación e interpretación. Pero, por otro lado, este esfuerzo es completamente inconsistente con el hecho de que probablemente sea la propiedad de fluido con menos valores de referencia independientes que puedan ser usados como herramienta de orientación (guía), calibración o de diseño [1]. La única norma aceptada, la viscosidad del agua pura a 20 °C, no es satisfactoria ya que la viscosidad entre diferentes fluidos puede variar en un factor de 10 [1,2]; su aplicación en los actuales procedimientos para producir materiales de referencia certificados de mayor viscosidad, aunque útil para fines industriales, incrementa la incertidumbre.

Estudios recientes sobre viscosidad giran en torno a tres ejes de gran interés para los investigadores, primero, la construcción de equipos capaces de determinar el comportamiento viscoso de líquidos de manera absoluta en amplios rangos de temperatura, presión y viscosidad, segundo, la búsqueda de líquidos que puedan servir de referencia para calibrar los viscosímetros relativos, y tercero, la modelización del comportamiento en presión y temperatura de esta propiedad de transporte con ecuaciones precisas y con sentido físico [3].

Adicionalmente, se ha realizado un análisis de la situación de metrología para la viscosidad de líquidos newtonianos, incluyendo los mejores métodos disponibles de medición, rangos aplicables, datos de referencia existentes, incertidumbres y trazabilidad de las mediciones para el Sistema Internacional (SI) [1].

Por lo tanto, la parte central de la investigación, objeto de esta Tesis Doctoral, es el montaje y puesta a punto, para el Laboratorio de Termocal, de un viscosímetro de hilo vibrante capaz de determinar el comportamiento viscoso de líquidos de manera absoluta en amplios rangos de temperatura, presión y viscosidad. La teoría del viscosímetro de hilo vibrante (VW) se basa en las vibraciones transversales de un alambre estirado, y que permiten medir la viscosidad del fluido que rodea al hilo vibrante.

3.1.1. Concepto de Viscosidad

La viscosidad se describe como la medida del movimiento relativo de capas contiguas de un fluido que se resiste a la deformación originado por la fricción interna del mismo ante un movimiento, sin apegarse a las leyes de rozamiento entre sólidos [4].



La viscosidad puede ser representada asumiendo un sistema infinitesimal donde se pueden considerar dos placas horizontales paralelas A y B, con un líquido entre ellas que las separa en una distancia muy pequeña y_0 (Fig. 3.1). Si la placa inferior se mantiene estática mientras la placa superior se mueve en la dirección x con velocidad v_0 al aplicar a una fuerza en dirección x , la capa de líquido contigua a esta placa también comenzará a moverse en una relación proporcional a la distancia entre las capas.

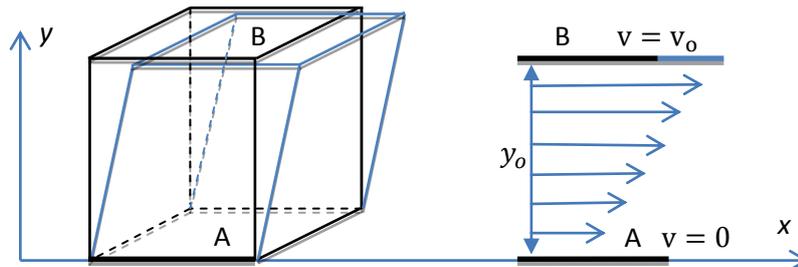


Fig. 3.1 Gradiente de velocidad en un fluido entre una placa fija y otra en movimiento con velocidad v_0 .

La velocidad de la capa de fluido en contacto con la placa estacionaria A será cero, mientras que la capa más en contacto con la placa en movimiento B se mueve con velocidad v_0 . Las velocidades de las capas intermedias varían linealmente con la distancia de la placa fija; variación conocida con el nombre de gradiente de velocidad de corte, velocidad de corte o gradiente de velocidad, y que es igual al cambio de deformación por unidad de tiempo:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (3.1)$$

El esfuerzo cortante τ_{yx} (resultante de la fuerza tangencial aplicada a la superficie de la placa B) es proporcional a la velocidad de la placa superior e inversamente proporcional a la distancia entre las dos placas:

$$\tau_{yx} = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (3.2)$$

Esta relación es conocida como la Ley de Newton de la viscosidad [5]. La viscosidad dinámica, η , es la constante de proporcionalidad y se define como la razón entre el esfuerzo cortante aplicado y el gradiente de velocidad inducido en el líquido (el signo negativo indica el decremento de la velocidad respecto a la placa fija). Es una medida de la fricción interna del líquido o resistencia a fluir.

Al multiplicar y dividir el segundo miembro de (3.2) por la densidad del fluido, ρ , se obtiene:



$$\tau_{yx} = -\frac{\eta}{\rho} \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (3.3)$$

Es decir, el momento del flujo es proporcional al valor negativo del gradiente de flujo de masa (el signo negativo indica que la masa está siendo transferida de los lugares de mayor a menor concentración):

$$\tau_{yx} = -\nu \frac{\partial v_x \cdot \rho}{\partial y} \quad (3.4)$$

donde $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ es la viscosidad cinemática que, por analogía, puede ser referido como el momento de difusividad del fluido.

3.1.2. Unidades de Medida

Las unidades de medida se obtienen a partir del análisis dimensional de (3.2):

$$\eta = \frac{\tau_{yx}}{\frac{\partial v_x}{\partial y}} = \frac{\frac{N}{m^2}}{\frac{\frac{m}{s}}{m}} = \frac{N \cdot s}{m^2} = \frac{N}{m^2} \cdot s = Pa \cdot s \quad (3.5)$$

Para efectos prácticos se utiliza el *mPa.s* (también *cP*) como unidad de la viscosidad [6].

3.1.3. Métodos de Medición de Viscosidad

Los métodos experimentales para medir la viscosidad pueden ser clasificados como absolutos y relativos. En los métodos absolutos, los valores medidos de la viscosidad pueden ser definidos en términos de los parámetros de las mediciones (la denominada ecuación de trabajo correspondiente a un modelo bien definido de la medición experimental). Además, la calidad de la ecuación de trabajo (es decir, la exactitud de la descripción de la medición y de las salidas de todos las idealizaciones incluidas), así como la incertidumbre de los principales parámetros de medición, debe ser sometida a una evaluación matemática.

Lo anterior es conceptualmente idéntico a la definición de métodos primarios del CCQM - BIPM (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière - Bureau International des Poids et Mesures; Comité Consultivo para la Cantidad de Sustancias - Oficina Internacional de Pesas y Medidas) en 1995 [1]: Un método primario de medición es un método que tiene las más altas



cualidades metrológicas, cuya operación puede ser completamente descrita y comprendida, por lo que una declaración de incertidumbre completa puede ser escrita en términos de unidades del SI, y cuyos resultados son, por lo tanto, aceptados sin hacer referencia a un estándar de la cantidad siendo medida.

La trazabilidad para el SI requiere que las mediciones se realicen usando un método primario de medición, que sea correctamente aplicada y declarada con una incertidumbre evaluada.

La viscosidad de un fluido es una determinación de su tendencia a disipar energía cuando es perturbado del equilibrio por un campo de fuerza (que distorsiona al fluido a una tasa dada); y, depende del estado termodinámico del fluido usualmente especificado por pares de variables temperatura y presión (T, p) o temperatura y densidad (T, ρ) para fluidos puros, a los que se añade la dependencia de la composición en el caso de mezclas. Los mecanismos de disipación de cizalla (corte) generan gradientes de temperatura locales que pueden alterar ligeramente el estado termodinámico de referencia para el que es asignada la medición, desde el estado inicial de equilibrio no perturbado. Ya que es imposible medir el esfuerzo cortante local, los métodos de medición deben estar basados en algún efecto integrador, susceptible a mediciones exactas, desde el cual, promediando, se obtenga el estado de referencia. Además de las restricciones generales referidas a los instrumentos primarios, [1] se requiere que las tasas de corte sean suficientemente pequeñas para mantener un cercano estado de equilibrio y que la estabilidad hidrodinámica se mantenga. Desafortunadamente una o más de estas restricciones puede ser la responsable para varios errores de mediciones.

Actualmente no hay un método primario para la medición de la viscosidad de líquidos porque los métodos absolutos desarrollados, para alcanzar alta exactitud, involucran el uso de parámetros instrumentales obtenidos a través de calibración. Sin embargo, el análisis de tales métodos [7,8] (designados como relativos o secundarios) muestra una amplia gama de niveles de salidas desde la definición aceptada de un método primario.

Los métodos que se han desarrollado para medir la viscosidad de un fluido, se han agrupado en cuatro tipos: viscosímetros capilares, de caída de cuerpo, de cuerpo oscilante y de vibración; se clasifican como métodos primarios si son capaces de trabajar en modo absoluto.

Los viscosímetros capilares y de caída de cuerpo se apoyan en rigurosas ecuaciones de trabajo, pero requieren de calibración con un líquido de una viscosidad conocida (a una determinada temperatura y presión) con el fin de establecer los factores de corrección incluidos en las ecuaciones. Estos factores corrigen los efectos que podrían contribuir a errores sistemáticos de las medidas.



Los viscosímetros de cuerpo oscilante y de vibración no requieren factores de corrección al considerar restricciones específicas en las ecuaciones de trabajo. Pero se debe realizar una medida en el vacío para determinar la auto-amortiguación de los mismos. También pueden medir la densidad y constan de circuitos eléctricos simples; todo el sistema de medición es fácil de automatizar.

En lo específico, los viscosímetros de cuerpo vibrante son de construcción sencilla y con ecuaciones de trabajo menos complejas que los viscosímetros de cuerpo oscilante; y, permiten realizar mediciones con una baja incertidumbre (menor del 1%) para una extensa gama de fluidos y gases en un amplio rango de temperaturas y presiones.

El viscosímetro de hilo vibrante involucra la distorsión, por un campo externo aplicado, de un hilo de sección circular radio R , longitud L ($L \gg R$) y densidad conocida sumergido en un fluido [9]. Estas distorsiones genera oscilaciones periódicas, y en el transitorio (modo de operación de decremento libre) el amortiguamiento de las oscilaciones se determina por la viscosidad (y densidad) del fluido [10-12]. El viscosímetro de hilo vibrante también puede ser conducido en estado estable (modo forzado de operación) donde las características de las curvas de resonancia para las oscilaciones transversales del hilo están determinadas por la viscosidad (y densidad) del fluido [12-16]. El radio R utilizado es normalmente el radio promedio del hilo, que se obtiene de valores conocidos de viscosidad y densidad (para este propósito se usa como punto de referencia estándar la viscosidad del agua a 20 °C [17], una alternativa frecuentemente empleada es utilizar tolueno como patrón [2,13,14]).

3.2. TEORÍA DE UN HILO VIBRANTE Y ECUACIÓN DE TRABAJO

El movimiento de un hilo oscilante en un líquido denso fue descrito por primera vez en 1828 por Bessel [18] cuando señaló la necesidad de una corrección del incremento de la masa al mover un péndulo en el aire. El efecto de masa añadida fue descubierto de forma independiente por Du Buat en 1786 [19], pero fue después de la aparición de las memorias de Bessel cuando el trabajo de Du Buat atrajo la atención. En 1850, Stokes derivó la dependencia de la masa añadida con la viscosidad del líquido que se encuentra alrededor [19].

A principios de 1960 se construyó el primer dispositivo de hilo vibrante basado en la teoría hidrodinámica [20], aun cuando el uso de transductores de hilo vibrante apareció en 1928 en una publicación de Davidenkoff [21]. Las primeras versiones de la implementación del viscosímetro fueron retiradas por las limitaciones de la tecnología de medición disponible y el fracaso en desarrollar una teoría aplicable a un instrumento real. Sin embargo, la teoría del viscosímetro y densímetro de hilo vibrante fueron refinados por Retsina et al. [11,12]



mejorando la teoría hidrodinámica con la introducción de menores correcciones para la operación transitoria y una clara demarcación de los límites de operación.

Se han desarrollado sensores para los viscosímetros de hilo vibrante empleando hilos de diferentes materiales, diámetros, longitudes, dispositivos de sujeción y modos de oscilación forzada o transitoria [22]. Los hilos de vibración se han fabricado a partir de tungsteno, acero inoxidable, cromel y aleación de NbZr. El tungsteno es el material preferido ya que su módulo de Young y densidad son altas en relación a otros materiales, proporcionando una resonancia y la sensibilidad estable con respecto al fluido que lo rodea [23]. Los diferentes diámetros D de hilos usados, en un rango de 0.007 a 0.2 mm, están en función de la gama de viscosidad medida (en un rango de 0.009 a 120 mPa·s) [24]; se emplean diámetros menores para gases y líquidos de baja viscosidad, y diámetros mayores para fluidos más viscosos. También se usan diferentes longitudes L de hilo con el fin de satisfacer la relación entre la longitud L y su radio R ; es decir, $L / R \gg 1$.

Los métodos para sujetar el hilo vibrante son: con una sola abrazadera en un extremo y una masa flotante en el otro extremo (BM) que permiten medir simultáneamente la viscosidad y la densidad así como la tensión en los cambios de hilo con cambios de la flotabilidad [25]; con dos abrazaderas en ambos extremos (2C) que permite medir solo la viscosidad [26]; y, tipo abrazadera con sistema de tensión constante (CTS) para minimizar los cambios en la tensión de hilo resultante de los cambios en la temperatura en los hilos usando el diseño de las dos abrazaderas (2C).

Para la operación del hilo vibrante se pueden emplear dos modos de oscilación: el modo forzado (FR) y el modo transitorio (TR). El modo forzado opera en el dominio de la frecuencia, pasando una corriente alterna AC constante por el hilo sobre un rango de frecuencias que cubra su primer armónico, la viscosidad se calcula a partir del ancho de la señal de resonancia [27]. El modo transitorio opera en el dominio del tiempo conduciendo una corriente en el hilo por un tiempo corto a una frecuencia cercana a su resonancia, se desconecta la fuente de corriente y se calcula la viscosidad a partir del tiempo de amortiguación [27].

El modo forzado requiere de una configuración electrónica simple, pero se debe tener cuidado para mantener el tiempo de barrido de frecuencia lo más corto posible para evitar cualquier aumento en la temperatura del hilo [24].

En esta investigación se implementó (montado y calibrado) un viscosímetro de hilo vibrante para medir viscosidades dinámicas de fluidos de hasta aproximadamente 35 mPa·s. El hilo de tungsteno está sujeto por ambos extremos en un mecanismo eléctricamente aislante. La característica principal del sensor con el hilo de tungsteno es su pequeño volumen interno de sólo 2.5 cm³, lo que permite tener una pequeña separación entre los polos del imán; el imán se



encuentra dentro de un baño termostatzado y, por lo tanto, la dimensi3n del im3n requerido para proporcionar un flujo particular en el hilo es peque1o. Esto reduce, en 3ltima instancia, la dimensi3n del instrumento completo y el uso de un volumen de fluido de aproximadamente 50 cm^3 para todo el sistema o circuito de presi3n.

Este viscos3metro se ha utilizado para medir la viscosidad de ocho (8) hidrocarburos puros, siete (7) alcoholes, seis (6) mezclas binarias (cuatro hidrocarburos con dos alcoholes; biocombustibles de segunda generaci3n), tres (3) biodiesel y una muestra de petr3leo pesado en el intervalo de $T = 288.15 - 403.15 \text{ K}$ y $P = 0.1 - 140 \text{ MPa}$; seg3n los fluidos y composiciones de las mezclas. Aproximadamente las viscosidades medidas van desde $0.198 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a $31 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ y, en general, los resultados obtenidos difieren de los valores de la literatura por menos de 1 %.

Los resultados experimentales de las viscosidades din3micas se discuten en el Cap3tulo 7. La teor3a completa del dispositivo de hilo vibrante presentada por Retsina et al. [11] se puede dividir en dos partes diferentes: el movimiento mec3nico del hilo y la mec3nica del fluido circundante. La divisi3n de la teor3a simplifica el an3lisis y los resultados en dos conjuntos de condiciones que deben cumplirse por un dispositivo f3sico con el fin de ajustarse a la teor3a.

3.2.1. Movimiento Mec3nico del Hilo

El movimiento del hilo se fundamenta en la teor3a de una viga el3stica, asumiendo que:

- El hilo es un s3lido el3stico con predominio de una de sus dimensiones; la longitud es mucho mayor que su espesor.
- La secci3n transversal es constante a lo largo del hilo.
- Es homog3neo; es decir, las caracter3sticas del material son constantes.
- Su eje es parte de una l3nea recta (es lineal).
- No est3 sometido a torsi3n; es decir, los ejes principales de la elasticidad en todas las secciones se dirigen por igual en el espacio.

Los modelos m3s sencillos para este tipo de viga se apoyan en la teor3a de Euler-Bernoulli [28], conocida como teor3a de la viga cl3sica [29,30], que asume la deformaci3n de corte y la inercia de rotaci3n de las secciones transversales despreciables comparadas con la deformaci3n por flexi3n e inercia de traslaci3n; y, la teor3a de Timoshenko [31,32], conocida como la viga de Timoshenko, que a1ade correcciones por los efectos de corte transversal y la inercia de rotaci3n de las secciones transversales.

3.2.1.1. Vibración lateral del hilo

En la Fig. 3.2 a), vibración lateral del hilo en el plano yz asumiendo que la desviación $u(z, t)$ depende solo del momento de flexión de la viga de Euler-Bernoulli, el desplazamiento u en la dirección y y la rotación φ alrededor de la dirección x se relaciona con (2.1).

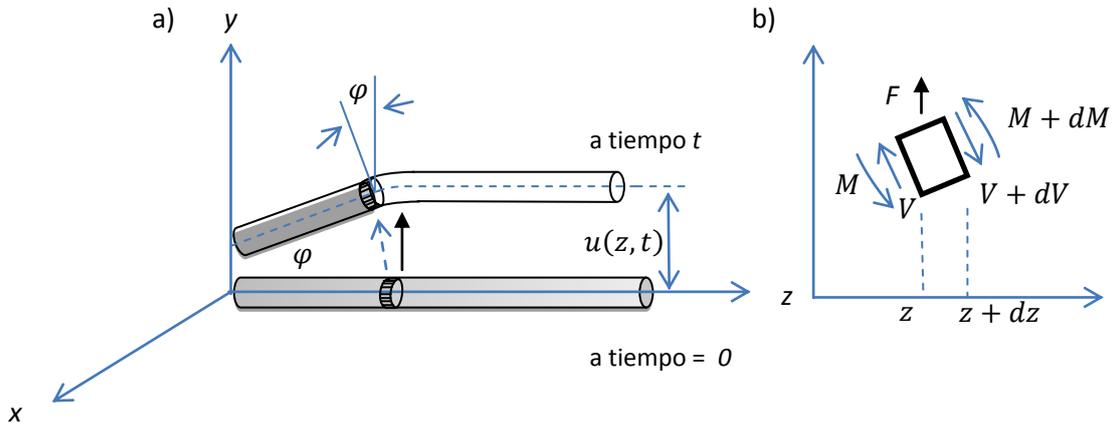


Fig. 3.2. Flexión de una viga recta en el plano yz .

$$\varphi_x = \frac{\partial u}{\partial z} \quad (3.6)$$

La ecuación de la fuerza dinámica en un elemento infinitesimal del hilo (Fig. 3.2 b)), es:

$$m_s \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} dz = - \left(V + \frac{\partial V}{\partial z} dz \right) + V \quad (3.7)$$

entonces, la ecuación de la fuerza de inercia es:

$$m_s \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = - \frac{\partial V}{\partial z} \quad (3.8)$$

donde m_s es la masa por unidad de longitud y V es la fuerza de corte; y, sumando los momentos de flexión M a la derecha del elemento infinitesimal, cerca de $(z + dz)$, se tiene:

$$\frac{\partial M}{\partial z} = V \quad (3.9)$$

Remplazando (3.9) en (3.8), se tiene:



$$m_s \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = - \frac{\partial^2 M}{\partial z^2} \quad (3.10)$$

De la teoría de flexión, la curvatura y momento de flexión M del hilo se relacionan con la expresión:

$$EI_a \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = M \quad (3.11)$$

donde E es el módulo de elasticidad de Young del material de la viga, I_a es el segundo momento de área. Sustituyendo (3.11) en (3.10), y considerando que el producto EI_a , que representa la rigidez a la flexión del alambre, es constante, se tiene:

$$m_s \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(EI_a \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) = - EI_a \frac{\partial^4 u}{\partial z^4} \quad (3.12)$$

Las ecuaciones anteriores se apoyan asumiendo que la deformación de la fuerza de corte y la inercia de rotación son despreciables, y que tampoco se experimenta una fuerza de carga axial en la viga.

3.2.1.2. Efectos de la carga axial

Al someter el hilo vibrante a una tensión T provocada por una fuerza axial, oscila de forma similar a una cuerda tensa.

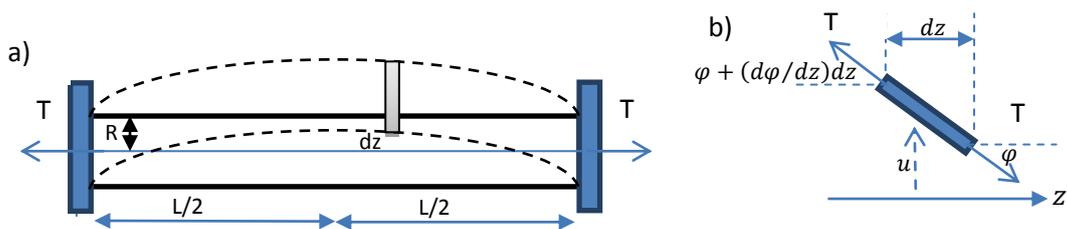


Fig. 3.3. Vibración lateral con tensión axial T

En la Fig. 3.3 a) la desviación lateral u (algunas veces llamada transversal) es una función de la posición z y el tiempo t ; y, aplicando la segunda ley de Newton al elemento de la Fig. 3.3 b), asumiendo una deflexión pequeña u y φ , la ecuación de movimiento es:

$$m_s dz \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = T \left(\varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial z} dz \right) - T \varphi \quad (3.13)$$



ya que la deflexión en la viga no es despreciable como en el caso del modelo de cadena, fuerzas de inercia adicionales de (3.8) en (3.13) permite encontrar:

$$m_s \partial z \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = T \left(\varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \partial z \right) - T \varphi - \left(V + \frac{\partial V}{\partial z} \partial z \right) + V \tag{3.14}$$

operando y usando (3.6) se tiene:

$$m_s \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = T \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{\partial V}{\partial z} \tag{3.15}$$

Remplazando en (3.9) y (3.11) en (3.15), se tiene:

$$m_s \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = T \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(EI_a \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \tag{3.16}$$

Como EI_a es constante, se tiene:

$$EI_a \frac{\partial^4 u}{\partial z^4} - T \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + m_s \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \tag{3.17}$$

Que es la ecuación de hilo vibrante bajo el efecto de carga de tensión axial, despreciando la deformación de fuerza de corte y el efecto de la inercia de rotación.

3.2.1.3. Deformación de fuerza de corte y efecto de inercia de rotación

Al incluir el efecto de la deformación de fuerza de corte, como en la viga de Timoshenko, la pendiente de la línea de centro del hilo se reducirá por el ángulo de corte γ (Fig. 3.4):

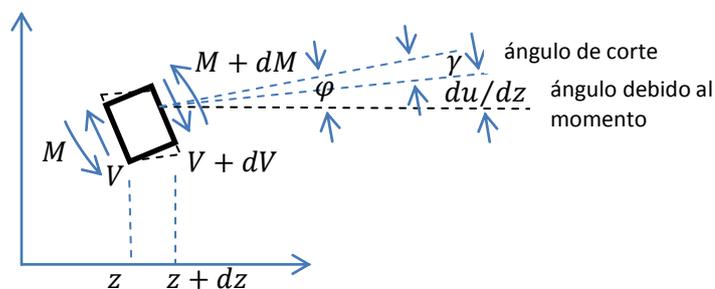


Figura 3.4. Vibración lateral del hilo considerando la inercia de rotación y deformación de corte.

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \varphi - \gamma \tag{3.18}$$



donde φ es la pendiente debido a la flexión y, γ es la pérdida de la pendiente debido al efecto de corte calculado con:

$$\gamma = \frac{V}{\chi AG} \quad (3.19)$$

donde A es el área transversal, G es el módulo de elasticidad cortante, χ es el factor de forma de la sección transversal de una viga circular (tiene el valor de 0.9, reportado por [33]). La curvatura $\frac{\partial \varphi}{\partial z}$ puede expresarse como:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = \frac{M}{EI_a} \quad (3.20)$$

añadiendo la inercia de rotación, se introduce una ecuación de momento dinámico en adición a la fuerza dinámica expresada en (3.15), siendo:

$$J \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{\partial M}{\partial z} - V \quad (3.21)$$

donde J es la inercia de la masa giratoria por unidad de longitud del hilo en el plano yz , que tiene un efecto similar a un aumento en la masa y, por lo tanto, la disminución de la frecuencia natural del hilo. Este efecto tiene influencia en las frecuencias más altas y en los modos superiores de las oscilaciones. Combinando las (3.18), (3.19), (3.20) y (3.21) con (3.15), la ecuación de equilibrio para el movimiento de traslación en la dirección y , y la rotación alrededor del eje x se expresa como:

$$EI_a \frac{\partial^4 u}{\partial z^4} - T \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + m_s \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \left(J + \frac{EI_a m_s}{\chi AG} \right) \frac{\partial^4 u}{\partial z^2 \partial t^2} + \frac{J m_s}{\chi AG} \frac{\partial^4 u}{\partial t^4} = 0 \quad (3.22)$$

Sustituyendo $m_s = \rho_s A$ y $J = \rho_s I_a$, donde ρ_s es la densidad del hilo, se tiene:

$$EI_a \frac{\partial^4 u}{\partial z^4} - T \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + m_s \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \rho_s I_a \left(1 + \frac{E}{\chi G} \right) \frac{\partial^4 u}{\partial z^2 \partial t^2} + \frac{\rho_s^2 I_a}{\chi G} \frac{\partial^4 u}{\partial t^4} = 0 \quad (3.23)$$

Los dos últimos términos de (3.23) se deben al efecto de la deformación de corte y la inercia rotacional. Si el hilo se somete a una oscilación transversal periódica bajo la influencia de una



fuerza aplicada por unidad de longitud, $F(z, t)e^{i\omega t}$, donde se ω la frecuencia angular de oscilación, se tiene:

$$EI_a \frac{\partial^4 u}{\partial z^4} - T \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + m_s \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \rho_s I_a \left(1 + \frac{E}{\chi G}\right) \frac{\partial^4 u}{\partial z^2 \partial t^2} + \frac{\rho_s^2 I_a}{\chi G} \frac{\partial^4 u}{\partial t^4} = F(z, t)e^{i\omega t} \quad (3.24)$$

3.2.1.4. Efecto del fluido circundante

Un fluido alrededor del hilo modifica su frecuencia natural de oscilación observada en vacío, así como el ancho del pico de resonancia durante el curso de la oscilación forzada.

La modificación de la frecuencia de resonancia se atribuye a la densidad del fluido, representada por m_f , que es una masa adicional en la ecuación de movimiento del hilo. La modificación del ancho del pico de resonancia se atribuye a la viscosidad del fluido como una fuerza de arrastre adicional añadida D_f para la amortiguación interna del material de hilo D_0 la que es proporcional a la velocidad del hilo. Por lo tanto, la forma más general de la ecuación diferencial que rige el movimiento del hilo rodeado por el líquido es:

$$EI_a \frac{\partial^4 u}{\partial z^4} - T \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + (m_s + m_f) \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + (D_f + D_0) \frac{\partial u}{\partial t} - \rho_s I_a \left(1 + \frac{E}{\chi G}\right) \frac{\partial^4 u}{\partial z^2 \partial t^2} + \frac{\rho_s^2 I_a}{\chi G} \frac{\partial^4 u}{\partial t^4} = F(z, t)e^{i\omega t} \quad (3.25)$$

Siempre que el desplazamiento del hilo $u(z, t)$ sea muy pequeño comparado con su radio R , y la longitud del hilo L es mucho mayor que su radio ($L \gg R$), la distorsión derivada de la deformación de corte tiene un efecto despreciable sobre el movimiento del hilo, reduciéndose (3.25) a:

$$EI_a \frac{\partial^4 y}{\partial z^4} - T \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + (m_s + m_f) \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + (D_f + D_0) \frac{\partial y}{\partial t} = F(z, t)e^{i\omega t} \quad (3.26)$$

donde el segundo momento de área o inercia es:

$$I_a = \frac{1}{2} \pi R^4 \quad (3.27)$$

la densidad lineal ó masa por unidad de longitud de hilo es:

$$m_s = \rho_s \pi R^2 \quad (3.28)$$



la masa adicional por el fluido circundante es:

$$m_f = \rho\pi R^2 k \tag{3.29}$$

el amortiguamiento interno del material del hilo es:

$$D_0 = 2\rho_s\pi R^2\omega\Delta_0 \tag{3.30}$$

el amortiguamiento añadido debido al fluido circundante es:

$$D_f = \rho\pi R^2\omega k' \tag{3.31}$$

El parámetro Δ_0 es el coeficiente de amortiguamiento del hilo que se determina con mediciones en vacío, y los parámetros k y k' se determinan a partir de la mecánica de fluidos en función de la frecuencia de oscilación.

3.2.2. Mecánica del Fluido Circundante

La mecánica de fluidos alrededor de un hilo vibrante se ha estudiada de forma completa en [11,12]; por lo que aquí solo se presentan ecuaciones principales para tener un enfoque en las limitaciones y los supuestos utilizados en su derivación.

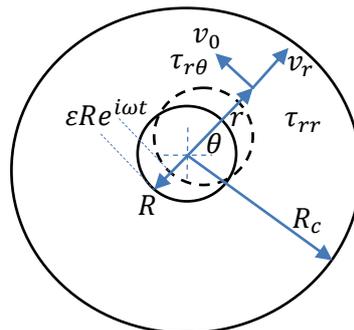


Figura 3.5. Vista lateral de un hilo vibrante de radio R contenido dentro de un recipiente de superficie cilíndrica de radio R_c coincidente con la posición del hilo en reposo

En Fig. 3.5 se muestra como el fluido está contenido en un recipiente de una sección circular de radio R_c , coincidente con la posición inicial del hilo en reposo. Partiendo del supuesto que el hilo es de longitud muy superior al radio ($L \gg R$) y que los extremos del hilo están sujetos, el



efecto de las abrazaderas en los bordes del líquido es despreciable y, por lo tanto, el único movimiento significativo del fluido se produce en el plano $r-\theta$.

Se supone que el fluido es newtoniano e incompresible, lo que introduce una restricción en el número de Mach:

$$M_a = \frac{\omega \varepsilon R}{c} < 1 \quad (3.32)$$

donde c es la velocidad del sonido en el líquido, $\varepsilon = \frac{u}{R}$ es la amplitud de oscilación, u y R son el desplazamiento de hilo y radio, respectivamente. Después de la combinación de los efectos gravitatorios en la presión p , la ecuación de conservación de la masa es:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(rv_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} = 0 \quad (3.33)$$

la ecuación de conservación del momento radial es:

$$\rho \left[\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2}{r} \right] = \frac{-\partial p}{\partial r} + \eta \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv_r) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{d^2 v_r}{d\theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right] \quad (3.34)$$

la ecuación de conservación del momento angular es:

$$\rho \left[\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} - \frac{v_r v_\theta}{r} \right] = \frac{-1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \eta \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv_\theta) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial \theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right] \quad (3.35)$$

donde v_r y v_θ son componentes de la velocidad del fluido en direcciones radial y angular:

$$v_r = i\omega \varepsilon R e^{i\omega t} \cos \theta \quad (3.36)$$

$$v_\theta = -i\omega \varepsilon R e^{i\omega t} \sin \theta \quad (3.37)$$

La posición del hilo vibrante como se muestra en la Fig. 3.5 es:

$$r = \varepsilon R e^{i\omega t} \cos \theta + R \sqrt{1 - \varepsilon^2 e^{2i\omega t} \sin^2 \theta} \quad (3.38)$$

$$v_r = v_\theta = 0 \quad a \quad r = R_c \quad (3.39)$$

Representando v_r y v_θ en función del flujo Ψ :



$$v_r = \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \quad (3.40)$$

$$v_\theta = \frac{-1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} \quad (3.41)$$

Combinando (3.34) y (3.35) se tiene una ecuación simple para el flujo Ψ por diferenciación cruzada y eliminación de la presión p ; e introduciendo los siguientes valores adimensionales:

para la función flujo:
$$\tilde{\Phi} = \frac{\Psi}{\varepsilon \omega R^2} \quad (3.42)$$

para la frecuencia basada en ρ :
$$\Omega = \frac{\rho \omega R^2}{\eta} \quad (3.43)$$

para la coordenada radial:
$$\sigma = \frac{r}{R} \quad (3.44)$$

para la coordenada del radio del recipiente:
$$\sigma^* = \frac{R_c}{R} \quad (3.45)$$

para el tiempo:
$$\tilde{t} = \frac{t \eta}{\rho R^2} \quad (3.46)$$

se obtiene la ecuación:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sigma} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial \theta^2 \partial \tilde{t}} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma \partial \tilde{t}} + \sigma \frac{\partial^3 \Phi}{\partial \sigma^2 \partial \tilde{t}} + \varepsilon \Omega \left[\frac{1}{\sigma^2} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial \sigma \partial \theta^2} - \frac{2}{\sigma^3} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta^2} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} - \frac{1}{\sigma^2} \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial \theta^3} - \frac{1}{\sigma} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma \partial \theta} \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma} + \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial \sigma^3} - \right. \\ & \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial \sigma^3} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma \partial \theta} \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma^2} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right] \\ & \frac{2}{\sigma} \frac{\partial^4 \Phi}{\partial \theta^2 \partial \sigma^2} - \frac{2}{\sigma^2} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial \sigma \partial \theta^2} + \frac{1}{\sigma^3} \frac{\partial^4 \Phi}{\partial \theta^4} + 2 \frac{\partial^3 \Phi}{\partial \sigma^3} + \sigma \frac{\partial^4 \Phi}{\partial \sigma^4} - \frac{1}{\sigma} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma^2} + \frac{1}{\sigma^2} \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma} + \frac{4}{\sigma^3} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta^2} \end{aligned} \quad (3.47)$$

El número de Reynolds se define como la relación de las fuerzas de inercia por viscosidad, $Re = \frac{\rho \omega \varepsilon R^2}{\eta}$, el valor adimensional es $\Omega = \frac{Re}{\varepsilon}$, ya que el número de Reynolds (que se origina en el desplazamiento de hilo) es pequeño, donde $\varepsilon \ll 1$; entonces, los términos de inercia en (3.47) los que son no lineales en Φ (dentro de los corchetes) pueden ser despreciables. Pero Ω no debería ser tan pequeñas para mantener la viscosidad y el efecto de la inercia lineal, de esta forma la solución sólo es válida para $\Omega \approx 1$, $Re \approx \varepsilon < 1$. Esto reduce (3.47) a:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sigma} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial \theta^2 \partial \tilde{t}} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma \partial \tilde{t}} + \sigma \frac{\partial^3 \Phi}{\partial \sigma^2 \partial \tilde{t}} = \frac{2}{\sigma} \frac{\partial^4 \Phi}{\partial \theta^2 \partial \sigma^2} - \frac{2}{\sigma^2} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial \sigma \partial \theta^2} + \frac{1}{\sigma^3} \frac{\partial^4 \Phi}{\partial \theta^4} + 2 \frac{\partial^3 \Phi}{\partial \sigma^3} + \sigma \frac{\partial^4 \Phi}{\partial \sigma^4} - \frac{1}{\sigma} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma^2} + \frac{1}{\sigma^2} \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma} + \\ & \frac{4}{\sigma^3} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta^2} \end{aligned} \quad (3.48)$$

con las siguientes condiciones de borde:



$$\frac{\partial \Phi}{\partial \theta} = \sigma i e^{i\Omega \tilde{\tau}} \cos \theta \quad y \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma} = i e^{i\Omega \tilde{\tau}} \sin \theta \quad \text{con } \sigma = 1 \quad ; \quad y, \quad \Phi = 0 \quad \text{a } \sigma = \sigma^* \quad (3.49)$$

Con las condiciones de borde, una solución para la ecuación (3.48) es:

$$\Phi = e^{i\Omega \tilde{\tau}} f(\sigma) \sin \theta \quad (3.50)$$

Substituyendo las condiciones de borde (3.49) en (3.48) se obtiene:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \sigma^2} + \frac{1}{\sigma} \frac{\partial}{\partial \sigma} - \frac{1}{\sigma^2} - i\Omega \right) \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \sigma^2} + \frac{1}{\sigma} \frac{\partial f}{\partial \sigma} - \frac{1}{\sigma^2} f \right) = 0 \quad (3.51)$$

con condiciones de borde:

$$f = i \quad y \quad \frac{\partial f}{\partial \sigma} = i \quad \text{a } \sigma = 1 \quad ; \quad y, \quad f = 0 \quad \text{a } \sigma = \sigma^* \quad (3.52)$$

entonces, la solución para (3.51) es:

$$f = \frac{A}{\sigma} - DiK_1(\sigma\sqrt{i\Omega}) \quad (3.53)$$

En (3.46), K_1 es la función de Bessel modificada de segundo tipo, con los parámetros A y D encontrados con las condiciones de borde en (3.52), teniéndose:

$$A = i \left[1 + \frac{2K_1(\sqrt{i\Omega})}{\sqrt{i\Omega}K_0(\sqrt{i\Omega})} \right] \quad (3.54)$$

$$D = \frac{-2}{(\sqrt{i\Omega}K_0)(\sqrt{i\Omega})} \quad (3.55)$$

Para evaluar la masa adicional y la fuerza de arrastre (caracterizadas más adelante por los parámetros k y k') introducidas en el movimiento mecánico del hilo, la fuerza por unidad de longitud \tilde{F} que el hilo ejerce en el fluido puede ser escrita como:

$$\tilde{F} = - \int_0^{2\pi} [(-p + \tau_{rr}) \cos \theta - \tau_{r\theta} \sin \theta] |_{r=R} \quad (3.56)$$

la presión p está dado en (3.35) y los componentes normal y de esfuerzo de corte radiales por:



$$\tau_{rr} = 2\eta \frac{\partial v_r}{\partial r} \quad (3.57)$$

$$\tau_{r\theta} = \eta \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right] \quad (3.58)$$

Por lo que \tilde{F} se puede presentar como (3.59) ó (3.60):

$$\tilde{F} = \eta \omega \varepsilon R \pi \Omega e^{i\omega t} (1 + 2iA) \quad (3.59)$$

$$\tilde{F} = \rho \pi R^2 (-\omega^2 \varepsilon R e^{i\omega t} k + i\omega \varepsilon R e^{i\omega t} k') \quad (3.60)$$

donde $-\omega^2 \varepsilon R e^{i\omega t}$ es la aceleración, $i\omega \varepsilon R e^{i\omega t}$ es la velocidad. Por (3.59) y (3.60), los parámetros k y k' pueden ser encontrados como:

$$k = -1 + 2\Im(A) \quad (3.61)$$

$$k' = 2\Re(A) \quad (3.62)$$

Los símbolos \Re e \Im representan los componentes real e imaginario de A encontrados anteriormente con (3.54) [34].

3.2.3. Ecuaciones de Trabajo

El hilo de longitud L y radio R se sujeta y tensiona en sus extremos por dos abrazaderas fijas acopladas en los extremos del cuerpo del sensor de hilo vibrante; un cilindro de radio R_c .

El sensor es colocado en un campo magnético (asumido uniforme) y el hilo al hacer pasar una corriente alterna a través del mismo es excitado a oscilar de forma transversal en estado estable. Esto hace que una fuerza de Lorentz actúe sobre el hilo y lo pone en movimiento; a su vez, este movimiento induce un voltaje a través del hilo debido a la ley de Faraday.

Una expresión matemática que relaciona el voltaje experimental a las propiedades del fluido se deriva a partir de:

$$V = V_1 + V_2 \quad (3.63)$$

donde V es la tensión (voltaje) a través del hilo, V_1 es el voltaje resultante de la impedancia eléctrica del hilo estacionario y V_2 representa el voltaje inducido por el movimiento del hilo.

Empíricamente, V_1 se expresa como:



$$V_1 = a + ib + icf \quad (3.64)$$

donde f es la frecuencia a la que se mueve el hilo; a , b y c representan la impedancia eléctrica del hilo y absorben el offset del amplificador lock-in para asegurar que la señal de voltaje sea detectada en el rango más sensible; son parámetros ajustables determinados por regresión.

El voltaje complejo inducido V_2 es proporcional a la velocidad del hilo v y a la fuerza del campo magnético B a partir de la ley de Faraday de inducción, que puede ser promediado a lo largo de la longitud del hilo como:

$$V_2 \approx \frac{2}{L} \int_0^L Bvdz \quad (3.65)$$

En (3.65), B es el flujo magnético y v la velocidad del hilo expresada como [11,12]:

$$v = \frac{fF_B i}{\pi^2 \rho_s R^2 [f_0^2 - (1+\beta)f^2 + (\beta' + 2\Delta_0)f^2 i]} \quad (3.66)$$

donde F_B es la fuerza magnética por unidad de longitud; con $F_B \approx BI$ asumida uniforme y distribuida por igual a lo largo de la longitud del hilo, I es la amplitud de la corriente. Reemplazando (3.66) en (3.65), V_2 se calcula con (3.67) ó (3.68) [35]:

$$V_2 = \frac{2ILB^2 f_i}{\pi^3 \rho_s R^2 [f_0^2 - (1+\beta)f^2 + (\beta' + 2\Delta_0)f^2 i]} \quad (3.67)$$

$$V_2 = \frac{\Lambda f_i}{f_0^2 - (1+\beta)f^2 + (\beta' + 2\Delta_0)f^2 i} \quad (3.68)$$

donde $\Lambda = \frac{2ILB^2}{\pi^3 \rho_s R}$ corresponde a la amplitud (para valores de longitud L de hilo similar al del campo magnético L_m ; que al ser estacionario de construcción, este parámetro se mantiene constante), f_0 es la frecuencia de resonancia en el vacío, Δ_0 es la amortiguación interna (natural) del hilo, β la masa adicional proveniente del fluido desplazado por el hilo, y β' la amortiguación debido a la viscosidad del fluido. La masa adherida y el decremento se calculan con (3.26) como m_f y D_f , pero β y β' son calculados según:

$$\beta = k \frac{\rho}{\rho_s} \quad (3.69)$$

$$\beta' = k' \frac{\rho}{\rho_s} \quad (3.70)$$



donde k , k' son funciones de Ω en (3.61) y (3.62), y que es una relación de la viscosidad η según (3.42); expresada en función de la frecuencia f es:

$$\Omega = \frac{2\pi f \rho R^2}{\eta} \quad (3.71)$$

y la ecuación del voltaje total (3.63), replicando el voltaje medido, se expresa como:

$$V = \frac{\Delta f i}{f_0^2 - (1+\beta)f^2 + (\beta' + 2\Delta_0)f^2 i} + a + ib + icf \quad (3.72)$$

En la expresión, f es la frecuencia medida, Δ_0 es el decremento logarítmico de desplazamiento interno que se encuentra con una medida en vacío. Como es difícil obtener un buen vacío en condiciones de operación, se encuentra Δ_0 con una medida en aire a partir de:

$$\Delta_0 = \Delta_0' - \frac{\beta'}{2} \quad (3.73)$$

siendo Δ_0' el decremento logarítmico en aire y β' para aire ambiente.

Ancho de resonancia

Al multiplicar (3.68) por $-i$, al numerador y denominador, se obtiene:

$$V_2 = \frac{\Delta f}{f^2(\beta' + 2\Delta_0) - i[f_0^2 - f^2(1+\beta)]} \quad (3.74)$$

Expresando el voltaje inducido de la forma $V_2 = X + iY$, se despeja X e Y como:

$$X = \frac{\Delta f^3(\beta' + 2\Delta_0)}{f^4(\beta' + 2\Delta_0)^2 + [f_0^2 - f^2(1+\beta)]^2} \quad (3.75)$$

$$Y = \frac{\Delta f[f_0^2 - f^2(1+\beta)]}{f^4(\beta' + 2\Delta_0)^2 + [f_0^2 - f^2(1+\beta)]^2} \quad (3.76)$$

La amplitud del voltaje está dado por:

$$|V_2| = [X^2 + Y^2] \quad (3.77)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.75) y (3.76) en la (3.77) se obtiene:



$$|V_2| = \left\{ \frac{A^2}{f^2(\beta' + 2\Delta_0)^2 + \left[\frac{f_0^2}{f} - f(1 + \beta)^2 \right]} \right\}^{1/2} \quad (3.78)$$

El ancho de resonancia se encuentra de la siguiente forma:

$$f_b = f_+ - f_- \quad (3.79)$$

Siendo f_+ y f_- las frecuencias donde la amplitud de V_2 es $\frac{1}{\sqrt{2}}$ de la resonancia. Por lo tanto:

$$|V_2|_{f_{\pm}} = \frac{|V_2|_{f_r}}{\sqrt{2}} \quad (3.80)$$

Reemplazando f con f_{\pm} y f_r como apropiado en (3.79), se tiene la expresión del ancho de banda:

$$2 \left\{ f_r^2(\beta' + 2\Delta_0)^2 + \left[\frac{f_0^2}{f_r} - f_r(1 + \beta)^2 \right]^2 \right\} = f_{\pm}^2(\beta' + 2\Delta_0)^2 + \left[\frac{f_0^2}{f_r} - f_r(1 + \beta)^2 \right]^2 \quad (3.81)$$

Rango de escaneo

El rango de frecuencia para encontrar las frecuencias de muestreo está definido por [36]:

$$f_1 = f_r - n \frac{f_b}{2} \quad (3.82)$$

$$f_{1+1} = f_i + \frac{f_b}{4} \left[1.01 - \exp \left(-\frac{|f_i - f_r|}{f_b} \right) \right] \quad (3.83)$$

donde f_r es la frecuencia de resonancia, f_b es el ancho de banda y n es el número de anchos de banda a escanear. Para prevenir que el valor sea cero, en (3.83) se emplea el valor de 1.01 manteniendo de esta forma un incremento mínimo cerca de la resonancia, aglomerando la mayor cantidad de puntos de muestreo cerca de la frecuencia de resonancia para mejorar el muestreo de los datos.

Medición

Para ajustar las curvas de resonancia experimental y teórica, la (3.72), para el caso de un hilo sujeto por los extremos y sumergido en un fluido de densidad conocida se necesitan seis (6) parámetros: viscosidad del fluido, amplitud del hilo, frecuencia de resonancia en vacío y las contribuciones a , b y c del voltaje resultante de la impedancia eléctrica. Debido a la no



linealidad del problema, la exactitud de las estimaciones iniciales es esencial para la convergencia y solución del mismo. La medición de los valores alrededor de la resonancia se logra con la convergencia de valores medidos experimentalmente a una función de Lorentz (3.84) y suponiendo $c = 0$ en (3.64), y con el incremento más pequeño de f dado por la resolución del equipo generador del voltaje de alimentación [37].

$$V = \frac{-\Delta f_i}{f - f_r - \frac{f_b^2}{2}} + a + ib \quad (3.84)$$

Para estimar la viscosidad dinámica η del fluido y la frecuencia de resonancia en vacío f_o para una densidad conocida ρ , las siguientes aproximaciones relacionan los valores de la frecuencia de resonancia y el ancho de banda de la señal obtenida [36]; esta misma aproximación para la viscosidad (3.85) se empleará para el cálculo de incertidumbres, ya que no es posible aplicar la ley de propagación de incertidumbre de acuerdo a la guía GUM 2008 [64/38] a partir de una función compleja:

$$\eta \approx \frac{\pi f_r R^2 \rho}{6} \left(\frac{f_b}{f_r} \right)^2 \left(1 + \frac{\rho_s}{\rho} \right)^2 \quad (3.85)$$

$$f_o^2 \approx (1 + \beta) f_r^2 \quad (3.86)$$

el valor de β se calcula con una densidad conocida y una viscosidad estimada. La amplitud puede ser recalculada con la función simplificada de Lorentz que tiene una forma diferente a la ecuación de trabajo exacta:

$$\Delta = (V(f_r) - V_1) f_r \beta' \quad (3.87)$$

El procedimiento de ajuste de los datos se realiza con la técnica de minimización Chi cuadrada y se lo mejora con el método de Marquardt [39] dentro del programa de tratamiento de datos.

3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL

Para obtener datos experimentales de la viscosidad dinámica de fluidos puros y mezclas, como parte principal de la investigación, en el Laboratorio de Termocal se desarrolló el viscosímetro de hilo vibrante; para la puesta a punto de la técnica se empleó un sensor con hilo de



tungsteno de longitud $L = 50$ mm y radio nominal $R = 75$ μm , cedido por el Profesor Martin Trusler del Imperial College London.

En el interior del sensor de hilo vibrante se encuentra el alambre de tungsteno; tensionado y sujetado en sus extremos por dos soportes rígidos. El sensor es alojado en un recipiente o celda de presión, adecuadamente centrado y orientado en un campo magnético constante generado por un imán de dos polos en forma de C. El paso de una corriente alterna constante a través del hilo establece una oscilación transversal y el voltaje inducido en el hilo se mide con un amplificador lock-in. La respuesta de frecuencia de estado estacionario del hilo oscilante se mide en la proximidad de la resonancia del modo transversal fundamental.

Como la frecuencia de resonancia de este modo es sensible a la densidad del fluido que rodea el hilo, así como el ancho de la curva de resonancia es sensible a la viscosidad del fluido, para la fase de calibración y validación de la técnica se usa un fluido con estas dos propiedades adecuadamente conocidas y estables en un amplio intervalo de temperatura y presión. Debido a que el voltaje medido V está integrado por dos términos, de $V_1(f)$ que depende de la impedancia eléctrica del hilo estacionario y de $V_2(f)$ a partir del movimiento del hilo, con (3.64) y (3.68), respectivamente, experimentalmente se miden las componentes real e imaginaria de V como una función de la frecuencia f para las frecuencias cercanas a f_o en el fluido de interés. Entonces, los parámetros a , b , c de (3.64), Δ_o , ρ y η son ajustados simultáneamente con las ecuaciones de trabajo antes descritas usando programas desarrollados en el entorno Agilent VEE-Pro V7.0.

3.3.1. Sensor de Viscosidad

El desarrollo inicial del sensor de hilo vibrante se detalla en [35,40]. El sensor que forma parte del equipo puesto a punto en Termocal (Figs. 3.6 y 3.7), se corresponde a un sensor de cuarta generación [40]; las principales características de las partes y materiales que lo integran son:

1. El cuerpo del sensor que aloja el hilo vibrante es un tubo de flujo fabricado a partir de cerámica mecanizable Shapal-M [41]; material cerámico de nitruro de aluminio con un coeficiente de dilatación térmica de $4.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 0 °C y 400 °C, similar al del hilo de tungsteno, y resistente a altas presiones y temperaturas. Las dimensiones son: longitud de 48 mm entre los extremos, diámetro exterior de 10.2 mm y diámetro interior de 8 mm.
2. Hilo de tungsteno recubierto con oro; seleccionado por su buen comportamiento [42] y resistencia en hidrocarburos en un amplio rango de trabajo de presiones y temperaturas.

Las propiedades nominales son [43]: radio R de 75 μm , longitud L entre puntos de sujeción 50 mm, densidad ρ_s 19300 kg/m^3 , módulo de elasticidad 410 kN/mm^2 (\approx 411 GPa), coeficiente de expansión térmica $4.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [44].

3. Abrazaderas de sujeción fabricadas en acero inoxidable tipo 316L [45]; seleccionadas por ser un material no magnético y, por tanto, que no influye en las medidas. Los tornillos de sujeción de las abrazaderas son del mismo material, al igual que el pasador de guía.

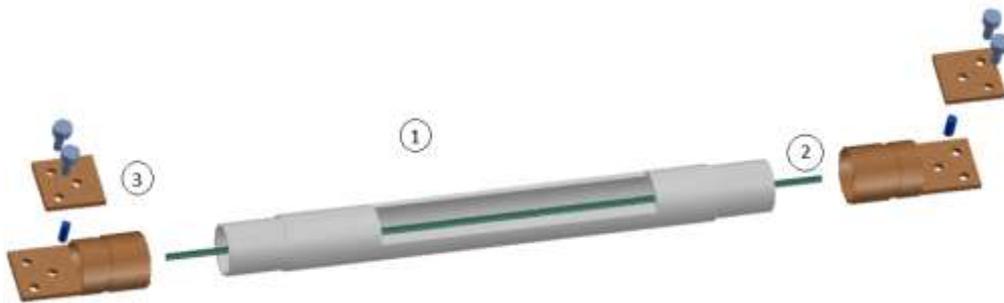


Fig. 3.6. Sensor de hilo vibrante: ① tubo de cerámica, ② hilo de tungsteno, ③ abrazaderas de sujeción y pasador guía.

Para evitar desplazamientos del sensor de hilo vibrante dentro de la celda de presión, se adaptaron dos camisas de teflón para mantenerlo centrado en el campo magnético (Fig. 3.7).

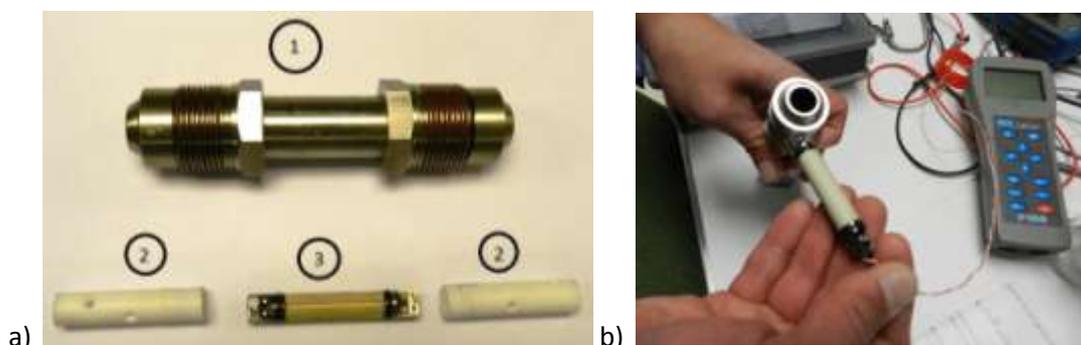


Fig. 3.7. Centrado del sensor: a) ① celda de presión, ② camisas de teflón, ③ sensor de hilo vibrante, b) montaje del sensor en la celda de presión.

3.3.2. Campo Magnético

El campo magnético constante es generado por un imán de dos polos en forma de C (Fig. 3.8), marca Eclipse Magnetics, de aleación de aluminio, níquel, cobalto y hierro tipo 862 [46]; las características son: longitud del campo magnético L_m de 50 mm, ancho de 103.5 mm, alto de 111 mm, peso 2.9 kg, material Alcomax III, valor magnético 2000 Gauss y temperatura

máxima de operación de 550 °C. Las características de fabricación satisfacen los requerimientos de diseño de la técnica del viscosímetro de hilo vibrante, tanto en temperatura de operación como en longitud de campo magnético (longitud L_m igual a la del hilo vibrante $L = 50$ mm; Fig. 3.8 b)).

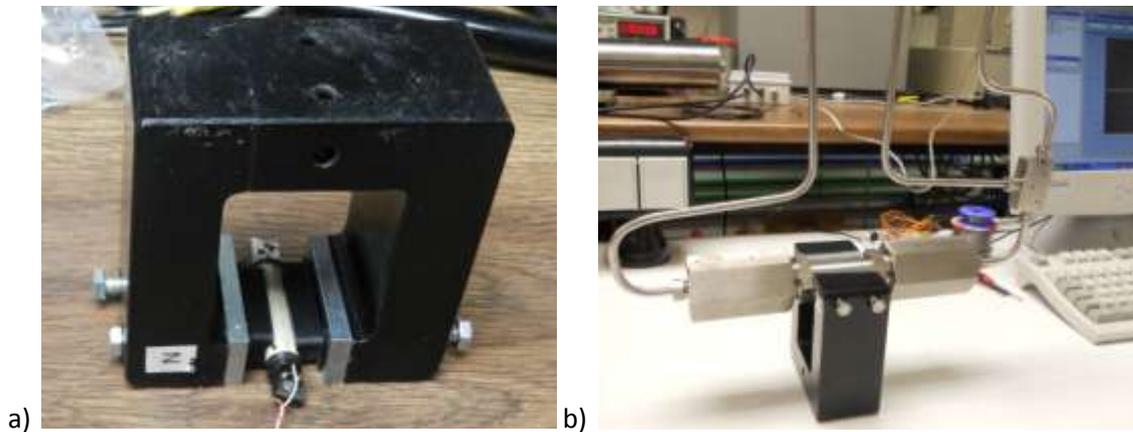


Fig. 3.8. Campo magnético: a) imán de dos polos, b) centrado y orientación de la celda de presión.

3.3.3. Conexión Eléctrica

El viscosímetro de hilo vibrante usa un circuito eléctrico de cuatro hilos conductores; un par de hilos suministran la corriente de excitación sinusoidal constante y el segundo par mide el voltaje desarrollado por el hilo vibrante. En diseños iniciales [35,37,40] un par de conductores eléctricos pasaban dentro del tubo de flujo de cerámica a través de un agujero de 1 mm de diámetro en la base de los soportes de los extremos; lo que podría inducir un error significativo a las mediciones de la viscosidad. Los sensores de cuarta generación están conectados eléctricamente a la fuente de alimentación y de medición por medio de dos pares de conductores de cobre de 7 hebras bañadas en plata 28 AWG con aislamiento de PTFE, en contacto con los extremos metálicos del sensor. Se elimina el aislamiento de PTFE de los extremos de los conductores y se sueldan en pares a las lengüetas de soldadura de los extremos metálicos del sensor y se presiona firmemente con tornillos. Un par de conductores, de uno de los extremos del sensor, son asentados en la ranura externa longitudinal del sensor (Fig. 3.7 a)); evitando su paso por el interior del tubo cerámico. Todas las conexiones eléctricas a la fuente de alimentación y de medición pasan a la parte exterior de la celda y circuito de presión empleando conectores de alta presión.

3.3.3.1. Fuente de alimentación del sensor e interfaz

El voltaje de alimentación del circuito eléctrico del viscosímetro es suministrado, controlado y visualizado por un amplificador Lock-In Stanford Research Systems SR380 DSP (Fig. 3.9 a)), que también permite seleccionar los parámetros de intensidad de corriente alterna suministrada (requerida por el sensor de hilo vibrante), el ángulo de fase de incidencia, el tiempo de exposición y espera antes de cambio de frecuencias y la sensibilidad de medición. También permite visualizar, simultáneamente, el componente real e imaginario de la respuesta del voltaje inducido y el barrido de la frecuencia de oscilación, y, en segundo plano, la magnitud y fase de la corriente suministrada.

La fuente suministra una salida máxima de 5 VAC; en la investigación se usa el rango de voltaje de 0 a 1 VAC con pasos de 1 mV; en función del fluido y mezcla medida. Operativamente, el sensor debe mantener su amplitud de movimiento menor al 10% de su radio nominal, para ello se debe ajustar la amplitud suministrada según el fluido y condiciones de medida [24].

La interfaz con el ordenador se realiza con un adaptador USB-GPIB Agilent modelo 82357A (Fig. 3.9 b)); permite la adquisición de los datos medidos y la asignación de valores referenciales iniciales. Y la interfaz gráfica de control y procesamiento de datos se realiza con software Agilent VEE-Pro V7.0.



Fig. 3.9. Fuente de alimentación: a) amplificador lock-in, b) interfaz USB-GPIB.

El amplificador lock-in proporciona una amplitud de voltaje de excitación sinusoidal constante y se convierte en una corriente constante mediante el uso de una resistencia fija R_s de 1 k Ω en serie con el hilo de vibración que tiene una resistencia de menos de 1 Ω (Fig. 3.10).

3.3.3.2. Detección de señal

La oscilación del hilo vibrante se genera mediante su colocación en un campo magnético y pasando una corriente sinusoidal a través de él. Así, una fuerza de Lorentz de dirección alterna actúa sobre el hilo y lo pone en oscilación forzada. El movimiento del hilo dentro del campo

magnético induce una tensión de acuerdo con la ley de Faraday. La detección de este voltaje (respecto a la frecuencia de oscilación) se realiza con el amplificador lock-in (Fig. 3.10) que puede medir señales de corriente alterna pequeñas mediante el uso de la técnica denominada detección sensible a la fase (PSD; phase sensitive detection). Internamente, la señal de entrada es amplificada y mezclada con la referencia del lock-in, luego demodulada y filtrada para producir una señal de corriente continua proporcional a la amplitud de la señal medida. La técnica proporciona un ancho de banda reducido y, por lo tanto, alta amplificación de pequeñas señales y eliminación de señales de otras frecuencias (como la suministrada) y ruido [37]. Todas las conexiones, desde y hacia el amplificador lock-in, están protegidas con una malla protectora alrededor de los cables de alimentación y medida para minimizar la interferencia eléctrica proveniente de otras fuentes; está conectada a tierra.

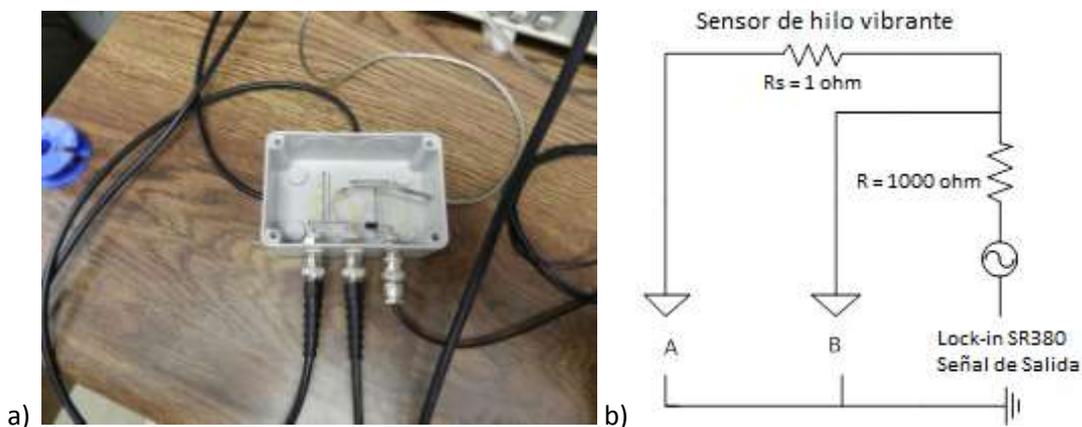


Fig. 3.10. Circuito eléctrico y conexión del hilo vibrante: a) resistencia de 1 k Ω , b) esquema de conexión.

3.3.4. Control de Temperatura

La temperatura del viscosímetro se controla sumergiendo la celda de presión que contiene el sensor y el imán en un baño termostático, marca Hart Scientific modelo 6020, que trabaja en el rango de temperaturas de 20 °C a 300 °C con una estabilidad de ± 0.01 °C. La capacidad del baño es 648 x 406 x 508 mm, construido en acero inoxidable 304; el fluido de trabajo puede ser mezcla agua-glicol hasta 100 °C o aceites con base de silicona para un mayor rango de medida.

La medida de la temperatura se realiza con un equipo ASL F-100 y dos sondas termométricas de platino Pt100, dentro del baño, calibradas en el Laboratorio de Termocal mediante comparación con dos sondas calibradas PRT25 Ω , la incertidumbre obtenida es de ± 0.02 K (factor de cobertura $k = 2$), en el rango de -40 °C a 230 °C.



3.3.5. Circuito de Presión

El sensor de hilo vibrante se aloja en el interior de una celda de presión (Fig. 3.7) adaptando en los extremos dos camisas de teflón para evitar movimientos longitudinales y mantenerlo centrado respecto al campo magnético externo. La celda de 110 mm de longitud, diámetro exterior de 18 mm y diámetro interior de 11.8 mm, está fabricada en acero inoxidable tipo 316L trabajado en frío; las terminales de la tubería son HiP 20-21LF16HF4.

El circuito de presión se completó con tubería de acero inoxidable HiP 20-9M4-316SS de 6 mm de diámetro exterior ($\frac{1}{4}$ " de diámetro nominal), para presión de trabajo hasta de 1400 bar; con válvulas de dos vías marca HiP 20-11LF4 31688HT-A11135 para el llenado y vaciado de los fluidos en la celda de medida; un accesorio tipo te marca HiP-20-23LF4; y, un conector de cuatro vías marca HiP 20-24LF4. La presurización de la línea o circuito se realiza con un generador de presión (pistón del volumen variable impulsado manualmente) HiP 68-5.75-10 con un rango de operación de 0 a 1400 bar (Fig. 3.11 a)); el fluido portador del circuito hidráulico es el mismo fluido cuya viscosidad dinámica es objeto de medición.

El sensor de presión del sistema es un manómetro digital General Electric DRUCK DPI 104 controlado por microprocesador, con resolución de 0.1 bar (0.01 MPa) en todo el rango de medición (0.0 a 1400.0 bar); calibrado en el Laboratorio de Termocal con una incertidumbre de $\pm 0.02\%$ (factor de cobertura $k = 2$); ver Fig. 3.11 b).

El circuito se armó en forma de U para facilitar su introducción en el baño termostatzado (Fig. 3.11 b)). Las conexiones de alta presión se realizaron mecanizando las roscas sobre el tubo y acoplando las válvulas, con ajuste metal-metal por presión.

Conectores de alta presión

Los requerimientos de presión y temperatura demandaron de conectores especiales (Fig. 3.11 c)) para pasar los cables de alimentación de la señal (corriente sinusoidal constante) al sensor de hilo vibrante y para los cables de la recepción (medición) de la excitación (voltaje inducido) en su frecuencia de resonancia; técnica o circuito de cuatro hilos (Fig. 3.10).

Los conectores eléctricos de alta presión son marca Sitec modelo 770.8350-10 con una presión de diseño de hasta 4000 bar y un rango de temperatura de trabajo de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $175\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sistema de llenado, limpieza y vacío

El llenado se realiza por succión de la muestra (que está a presión atmosférica en un embudo de decantación Pirex) después de realizar el vacío y limpieza del circuito de presión; en una de las válvulas HiP (del circuito de presión) se rosca una pequeña adaptación de tubo HiP $\frac{1}{4}$ ", en

cuyo extremo opuesto se coloca a presión una pieza de tubo de teflón acoplada al embudo de decantación Pirex con la muestra a medir (Fig. 3.12).

Con válvula de aguja HiP conectada a la altura del generador de presión se puede aislar y conectar el circuito de presión a la línea de vacío que incluye un vacuómetro Leybold Vakuuum Thermovac, una trampa fría de nitrógeno líquido y una bomba rotativa de vacío Leybold Trivac. El sistema permite alcanzar un vacío típico de 2.4 Pa a temperatura ambiente. Para evitar contaminación por aire antes de realizar la medida de la muestra, se abre la válvula de llenado para dejar pasar unos pocos mililitros de fluido al circuito de presión, manteniendo cerrada la válvula que bloquea la línea de vacío. Luego se abre la válvula de la línea de vacío para que la bomba rotativa extraiga el líquido que se dejó pasar hasta que el valor del vacío sea el típico; asegurándose de que en el sistema de presurización sólo exista el vacío que se genera.

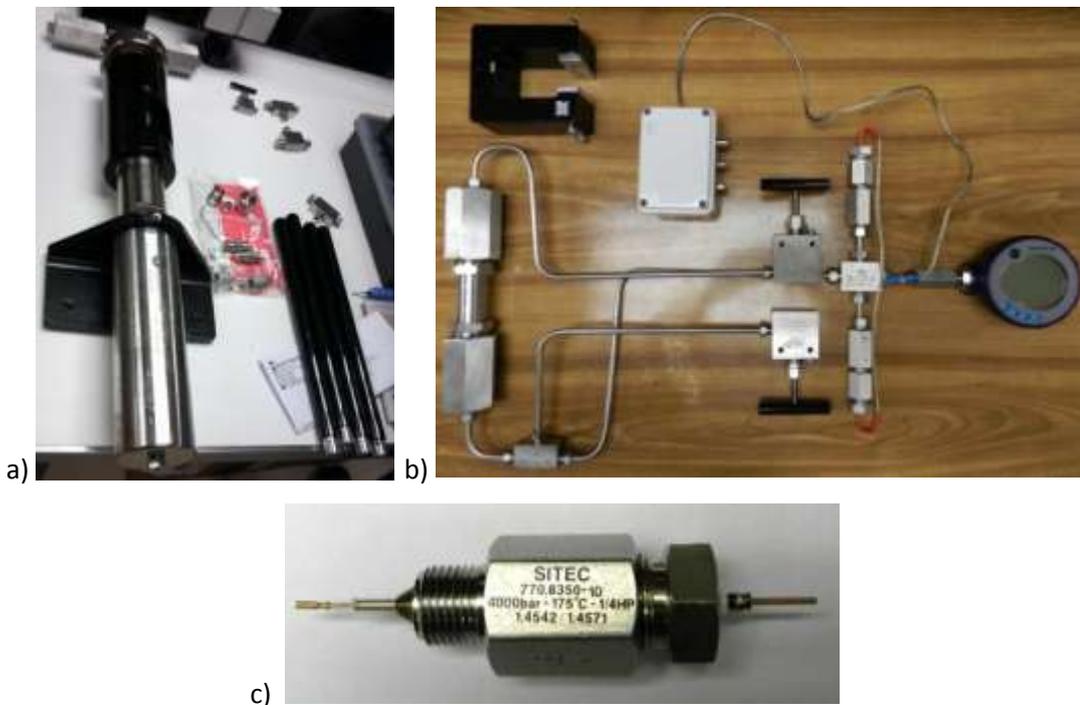


Fig. 3.11. Circuito de presión: a) accesorios del circuito hidráulico (pistón, válvulas, uniones), b) circuito de presión armado, c) conectores de alta presión.

Bombas de dosificación

El circuito de presión dispone de una conexión adicional para realizar mezclas de componentes con bombas de dosificación marca Isco Syringe Pump 260D, con cilindros de 500 ml cada una y rango de presión de mezcla de 0 a 500 bar (Figs. 3.13). Las bombas están acopladas para realizar futuras mezclas de líquidos con gases. En Fig. 3.14 se presenta el esquema general de las conexiones de la técnica del viscosímetro de hilo vibrante y los equipos que la integran.



Fig. 3.12. Circuito de presión del viscosímetro de hilo vibrante: llenado (admisión) de las muestras y baño termostatzado.



Fig. 3.13. Viscosímetro de hilo vibrante desarrollado en el Laboratorio de Termocal.

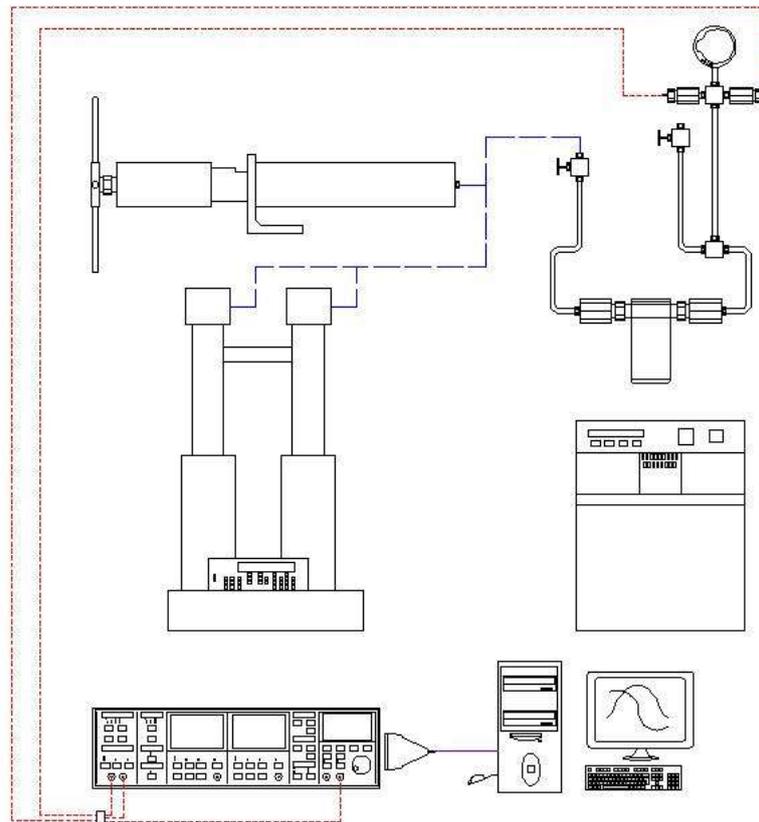


Fig. 3.14. Esquema de conexiones de la técnica del viscosímetro de hilo vibrante para mezclas de fluidos.

3.4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para una correcta operatividad de la técnica y reducir distorsiones en las medidas (eliminación de oscilaciones parásitas, ruido de fondo), es fundamental el adecuado ajuste de las conexiones y su acople al software de control de periféricos y adquisición de datos.

Ajuste (Tuning) de la señal

Como paso previo a la evaluación en vacío del término de amortiguamiento interno Δ_o y calibración del radio del hilo R_w con un fluido cuya ρ y η sean conocidas a una T y p específica, se verificó la respuesta (oscilación) del hilo vibrante a condiciones ambientales (temperatura ambiente t_{amb} y presión atmosférica p_{atm}) aplicando varias intensidades de corriente sinusoidal con el amplificador lock-in; tanto con el sensor fuera o dentro de la celda y circuito de presión (Fig. 3.8). El comportamiento de la respuesta de las señales permite comprobar la calidad de las soldaduras, ajustes, acoples y conexiones al circuito de alimentación y medida.

La puesta a punto de la técnica requiere que la señal de respuesta (voltaje inducido frente a frecuencia de oscilación) sea simétrica respecto al "eje Y" en la frecuencia de resonancia f_r para los voltajes reales inducidos X según (3.75), así como simétricamente opuesta respecto al

“eje X” en la f_r para los voltajes imaginarios inducidos Y según (3.76); ver Fig. 3.15. Adicionalmente, dependiendo de la orientación del campo magnético respecto al plano de circulación de la corriente sinusoidal constante, y por imperfecciones en la fabricación del alambre de tungsteno y tensado [47], se puede presentar más de un pico en la respuesta del voltaje (Fig. 3.16 a)).

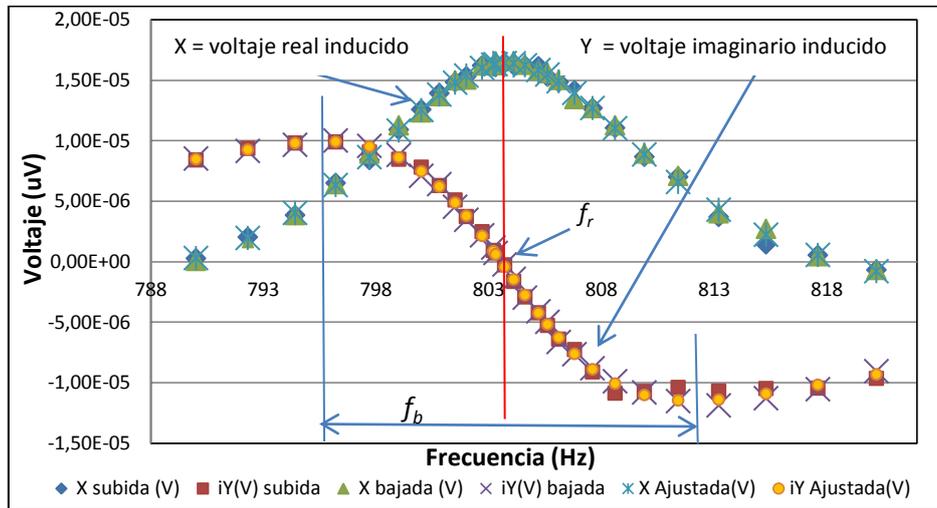


Fig. 3.15. Esquema ejemplo de los voltajes reales e imaginarios inducidos respecto a la frecuencia de oscilación del hilo vibrante.

Para corregir la presencia de más de un pico de resonancia al inducir la corriente de excitación en un hilo con imperfecciones de la forma circunferencial (por fabricación o por procesos de tensado) se rota el sensor para alinear el campo magnético con la dirección de oscilación transversal (Fig. 3.16 b)) y asegurar que se encuentren en planos perpendiculares, generando un solo pico con amplitud resultante máxima (Fig. 3.17 a)); es decir, alinear el hilo en el campo magnético para excitar el modo de frecuencia ortogonal más alto de la oscilación [40].

Para ajustar o sintonizar el hilo vibrante con el campo magnético, operativamente se procede a realizar un barrido de frecuencia a $T = 293.15$ K mientras se realiza el vacío del circuito de presión; entonces, la presencia o superposición de picos (Fig. 3.16 a)) se elimina rotando la celda de presión manteniéndola centrada en el interior del campo magnético hasta obtener un único pico de resonancia; por lo general de valor más alto que los picos superpuestos (Fig. 3.17 a)). A continuación se fija la celda o tubo de presión en posición mediante tornillos prisioneros situados en los extremos del imán. Este procedimiento también permite encontrar la frecuencia de resonancia aproximada del hilo vibrante en vacío f_o y los voltajes real e imaginario inducidos. De no conseguirse una adecuada respuesta de la señal en vacío, también se puede realizar con el sistema abierto; es decir, con aire ambiente.

Establecida la señal, se procede a optimizar su fidelidad realizando el ajuste del ángulo de incidencia de fase del voltaje sinusoidal para lograr que las señales real e imaginaria se acoplen a las lecturas requeridas manteniendo la simetría típica de las curvas, luego se ajusta la amplitud del pico de resonancia según Kandil [24] para evitar que las amplitudes de los picos de resonancia superen la escala ajustada (Fig. 3.17 b)).

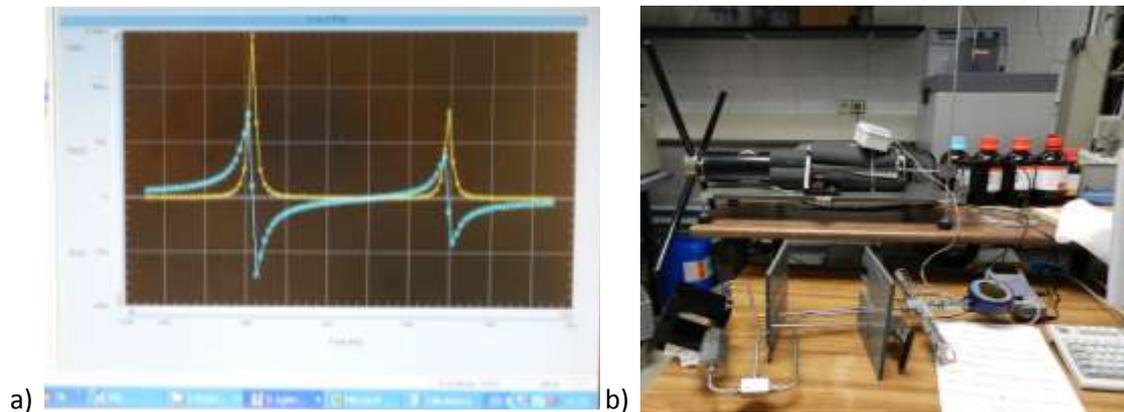


Fig. 3.16. Ajuste (Tuning) de las oscilaciones: a) doble respuesta de f_0 , b) rotación del campo magnético.

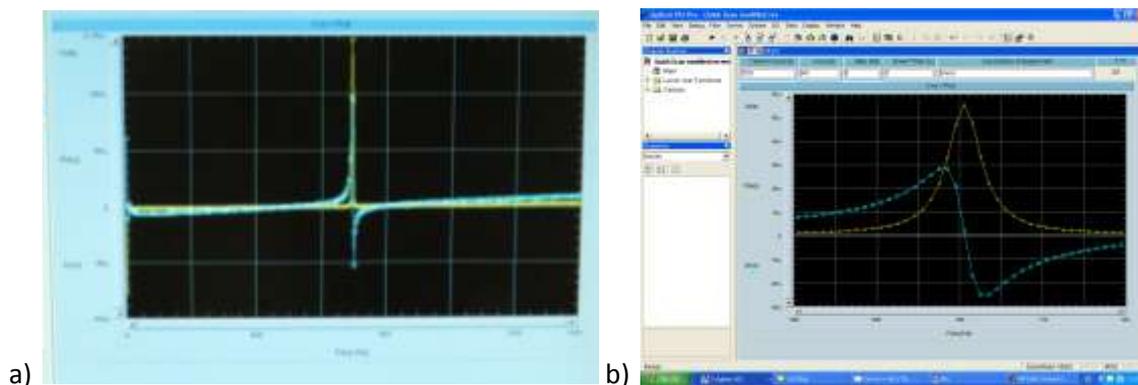


Figura 3.17. Señales de resonancia del hilo vibrante en vacío: a) ajustada, b) ajuste de la amplitud de f_0 .

Tensión del hilo vibrante

El sensor de hilo vibrante fue donado por el Profesor Martin Trusler del Imperial College London; y es de utilidad el conocimiento de la tensión a la que está sometido el alambre de tungsteno entre los extremos del sensor. La tensión del hilo es función del peso empleado en el montaje del dispositivo; pero desconocemos la masa empleado para tal efecto. No obstante, la frecuencia de resonancia fundamental del hilo es función de la tensión por tracción entre los extremos del sensor. El dispositivo se ensambla en posición vertical; se pasa el alambre de tungsteno por el interior del tubo de cerámica, el extremo superior del hilo es alineado con el pasador guía y sujetado con la abrazadera de metal acoplada al extremo superior del sensor



(Fig. 3.6). El extremo inferior del hilo se une a un peso colgante de masa apropiada para lograr la suficiente tensión. Como regla general, la tensión debe estar en el rango [40]:

$$0.25 < \frac{\sigma_p}{\sigma_s} < 0.6 \quad (3.88)$$

con el fin de preservar la consistencia de las propiedades físicas del alambre [10]; donde σ_p y σ_s son la tensión de fluencia a la tracción esperada y la tensión de fluencia a la tracción del material (≈ 720 MPa, con un módulo de Young cercano a 411 GPa), respectivamente.

Se mantiene el hilo bajo tensión entre 12 [37] a 24 horas [24], luego, evitando torsión del hilo, es alineado cuidadosamente con el pasador guía y se sujeta en el extremo inferior con la abrazadera acoplada al sensor; y, la masa retirada.

La selección de los medios de tensión (peso colgante) se basa en la frecuencia de resonancia fundamental deseada f_r , despreciando la rigidez de alambre, que se estima a partir de:

$$f_o = f_r \approx \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{F_{tensión}}{\rho_s \cdot A}} = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{m \cdot g}{\rho_s \cdot A}} \quad (3.89)$$

donde m es la masa que se cuelga, g la aceleración de caída libre (aceleración de la gravedad), L la longitud del hilo, ρ_s densidad del hilo y A el área de la sección transversal del hilo.

Para conocer la tensión inicial del hilo vibrante entre las abrazaderas de los extremos del sensor, se despeja la fuerza aplicada [48] de la expresión (3.89):

$$F_{tensión} = \pi R^2 \rho_s (f_o \cdot 2L)^2 = m \cdot g \quad (3.90)$$

Usando en (3.90) el valor medido de f_o (frecuencia de resonancia aproximada del hilo vibrante en vacío) durante el ajuste de la señal, se tiene:

$$F_{tensión} = 2.34442 \text{ N}$$

El conocimiento de la tensión inicial del hilo vibrante permite realizar un seguimiento de su vida útil; en operación, las propiedades del hilo de tungsteno pueden degradarse por temperatura y presión, dando origen a la elongación con reducción de su radio (área transversal). La frecuencia fundamental f_o puede variar, principalmente, por dos motivos [49]:



- Modificando la tensión del hilo manteniendo constante su longitud; en este caso predomina el esfuerzo de tensión y se determina con:

$$\sigma_p = \frac{F_{tensión}}{A} \quad (3.91)$$

El esfuerzo inicial calculado con (3.91) es 133 MPa; representa el 0.19 de la tensión de fluencia a la tracción del material, y es menor que la regla (3.88). Conociendo la fuerza aplica, se habría empleado un peso aproximado de 0.24 kg de masa; algo similar a [37]. Para el límite inferior de 0.25, la fuerza aplicada sería de 3.181 N, empleando un peso de 0.324 kg de masa.

- Modificando la longitud del hilo manteniendo fija la tensión; las variaciones relativas de longitud (deformación unitaria, ε) se determinan con:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (3.92)$$

$$\sigma_p = \varepsilon E = \frac{\Delta L}{L} E \quad (3.93)$$

Siendo E el módulo de Young (≈ 411 GPa). Menos aplicable para sensores nuevos; la longitud del sensor se mantiene constante, el coeficiente de expansión térmica del material del sensor es similar a la del hilo de tungsteno. Aplicable después de un cierto tiempo de operación del sensor ya que las propiedades del hilo se pueden degradar por temperatura y presión originando elongación y reducción del radio del hilo vibrante.

Preparación de las muestras

Los fluidos seleccionados para la investigación se mantuvieron en ausencia de luz y sin contacto con el aire. Tanto los compuestos puros y mezclas binarias (a diferentes fracciones molares según plan de la investigación) como los fluidos puros para la calibración (específicamente para determinar el radio del hilo) y puesta a punto de la técnica, previa medición, fueron desgasificados en un baño de ultrasonidos marca Branson, modelo DTH-3210, con una frecuencia de 47 kHz y una potencia de 335 W.

Las mezclas se prepararon mediante pesada en viales de vidrio, se cerraron herméticamente para evitar la evaporación y fueron desgasificadas antes de ser transferidas al circuito de presión e iniciar la medición de la viscosidad. Para determinar la masa equivalente al volumen deseado, se empleó una balanza Sartorius modelo 224-S, con resolución de 10^{-4} g, con una incertidumbre de ± 0.0001 g; la incertidumbre estimada en la composición de la mezcla en



fracción molar es de ± 0.00004 . El volumen aproximado del circuito de presión es de 45 cm^3 , y considerando el poco volumen de muestra usado en el proceso de limpieza y vacío antes de introducir la muestra para medición, se preparan volúmenes de mezclas de alrededor 50 cm^3 ; si se usa el densímetro de tubo vibrante, se prepara un volumen de mezcla total de 100 cm^3 .

Alcanzado el vacío típico, e inmediatamente después de la desgasificación de la muestra y haberla pasado al embudo de decantación Pirex, se procede al llenado del circuito de presión. Aislada la línea de vacío, se abre la válvula del circuito de presión para que ingrese el volumen de muestra que el sistema admita por succión. El volumen de muestra admitido depende de la posición del pistón en el volumen variable o generador de presión; para la mayoría de las muestras se ha requerido entre la mitad del recorrido del pistón para alcanzar la presión máxima deseada (140 MPa) en todas las isothermas medidas.

Al finalizar una serie de medidas se extrae o expulsa la muestra a ambiente, mediante una o dos carreras completas del pistón, por la válvula de la línea de vacío previa desconexión del sistema de bombas. Drenada la muestra, se conecta la línea de vacío al sistema de bombas para realizar la limpieza y vació de todo el circuito de presión.

Software de medida

Para medir la viscosidad dinámica se usan los programas desarrollados en Agilent VEE-Pro V7.0. El programa Quick Scan modified sirve para explorar de manera rápida la frecuencia de resonancia (f_r) aproximada, el programa Fit for know density (T,P) para calcular la viscosidad dinámica y el programa (Find Radius) para encontrar el “verdadero” radio del hilo como parte de la calibración de la técnica; ver Figs. 3.18, 3.19 y 3.20, respectivamente.

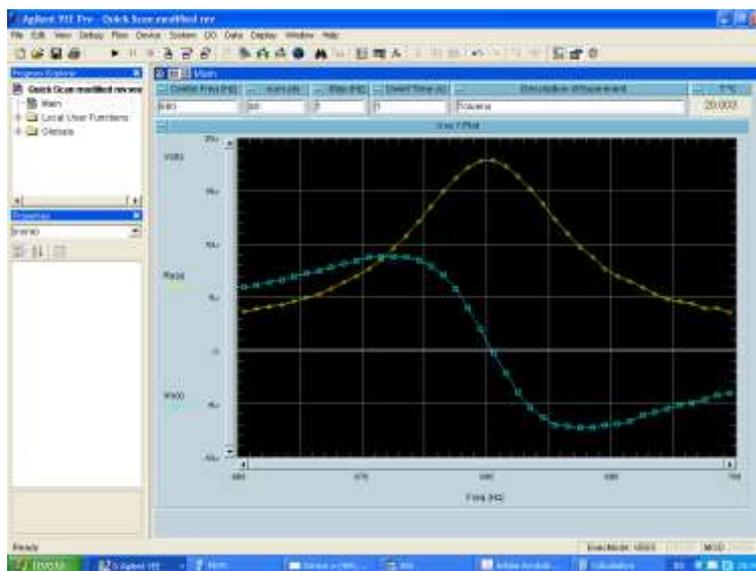


Fig. 3.18. Programa Quick Scan modified; explora la frecuencia de resonancia (f_r) aproximada.

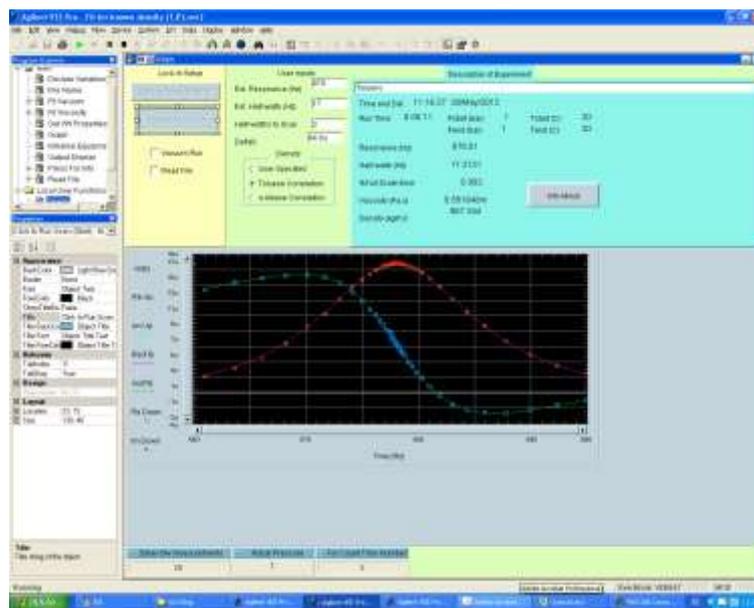


Fig. 3.19. Programa Fit for know density (T,P); calcula la viscosidad dinámica.

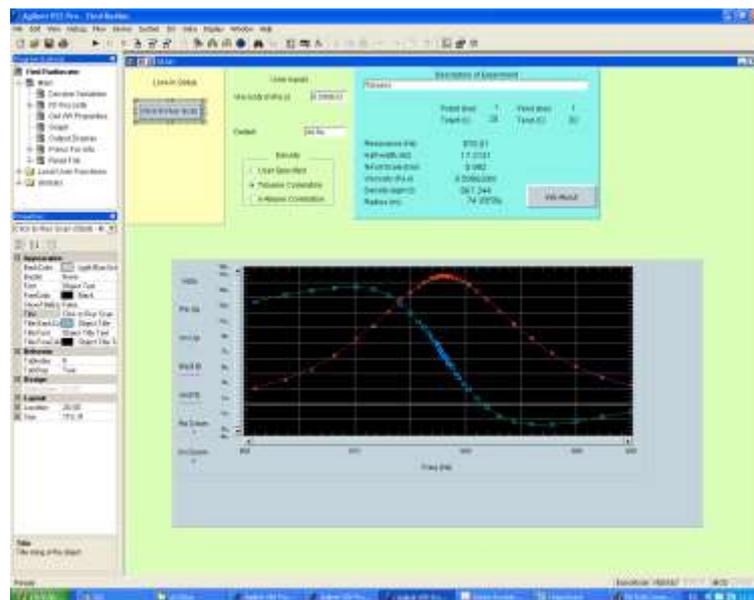


Fig. 3.20. Programa Find Radius; para encontrar el radio del hilo como parte de la calibración de la técnica.

El programa Quick Scan modified requiere del conocimiento de una frecuencia de resonancia estimada (o calculada conociendo la fuerza aplicada durante el montaje del sensor o a partir de la f_0) y, luego de realizar un barrido de frecuencia, proporciona la frecuencia de resonancia (f_r) aproximada. A una determinada temperatura o isoterma, todas las frecuencias de resonancia siempre serán cada vez menores que la f_0 según incremente la presión en el sistema. Y, para una misma presión o isóbara, todas las frecuencias de resonancia serán



mayores que la f_o según incremente la temperatura en el sistema. En el barrido de frecuencia se estima el ancho de banda (f_b), definido entre las frecuencias donde la amplitud del voltaje inducido es $\frac{1}{\sqrt{2}}$ de la resonancia; ver Fig. 3.15.

El programa Fit for know density (T,P) para calcular la η requiere de cuatro entradas: (1) la frecuencia de resonancia (f_r) aproximada obtenida con el programa de exploración rápida; (2) el ancho de banda medio (f_b) estimado de la exploración rápida, que después de calcular la η el programa proporciona un valor preciso de f_b ; (3) el número de anchos de banda medio (4 anchos de banda medio son analizados en forma normal porque no hay señal más allá de este límite); y, (4) la densidad del fluido objeto de medición (se ingresa manualmente o el programa la proporciona mediante ecuaciones de estado para un determinado número de compuestos). El software pasa por dos exploraciones en la medida, una con frecuencia creciente y otra con frecuencia decreciente, registrando los voltajes inducidos (reales e imaginarios) en el hilo vibrante; ver Fig. 3.15 donde se esquematiza, a modo de ejemplo, la representación de los valores del voltaje inducido (real e imaginario).

Las curvas del componente real X (según (3.75)) tienen un comportamiento simétrico respecto al “eje Y ” en la frecuencia de resonancia f_r (que corresponde al máximo voltaje real inducido), mientras que las curvas del componente imaginario iY (según (3.76)) se ajustan al perfil de cambio de pendiente en tres puntos (los puntos extremos marcan el ancho de banda f_b ideal y en el punto medio, para f_r , el voltaje imaginario inducido es cero) [50].

Calibración del sensor de hilo vibrante

El viscosímetro de hilo vibrante es, en principio, un dispositivo absoluto que en teoría no requiere calibración a partir de fluidos de referencia. Sin embargo, en la práctica, el radio del hilo R y el amortiguamiento interno (o decremento logarítmico natural en vacío) Δ_o no se pueden establecer con suficiente precisión por métodos independientes; de allí que estos dos parámetros, que se usan respectivamente en (3.85) y (3.74) (ó (3.75) y (3.76)), se fijan mediante calibración.

Entonces, haciendo el vacío al circuito de presión a una temperatura específica ($T = 293.15$ K), se ejecuta una exploración de la f_o con el programa Quick Scan modified; este valor es una de las entradas en el programa Fit for know density (se sabe que en vacío, $f_r \approx f_o$), también se estima el f_b a partir del barrido de la frecuencia para el vacío. Con la opción Vacuum Run en el programa Fit for know density (T,P), ejecutando un barrido de frecuencia a la misma temperatura ($T = 293.15$ K) y manteniendo el vacío en el circuito de presión, se obtiene el Δ_o .



Si operativamente no se logra obtener una buena señal del voltaje inducido respecto a la frecuencia de oscilación durante el vacío del circuito de presión, la calibración del término de amortiguamiento se puede realizar en aire ambiente a una temperatura específica. De manera similar, se selecciona la opción Vacuum Run en el programa Fit for know density (T,P); el valor que se obtiene del término de amortiguamiento corresponde a Δ'_o y, conociendo el valor de β' , se calcula el valor de la amortiguación interna Δ_o usando (3.73).

Para obtener el radio del hilo R_w se utilizó tolueno ya que sus propiedades son conocidas. La medida se realiza a una determinada temperatura y presión con valores de viscosidad y densidad del tolueno reportadas por Assael et al. [51].

Se carga tolueno en el circuito de presión, se establecen las condiciones de p y T (por lo general, a la misma T del vacío), en el programa Quick Scan modified se ingresa una frecuencia de resonancia estimada (menor que la f_o si la T es la misma) y se ejecuta una exploración de la f_r ; este valor es una de las entradas en el programa Fit for know density, también se estima el f_b a partir del barrido de la frecuencia para el tolueno.

En el programa Fit for know density (T,P) se ejecuta un barrido de frecuencia ingresando el valor de Δ_o y el radio nominal del hilo; para la densidad del fluido se escoge la opción "User Specified" (ingreso manual de la ρ a la p y T establecidas) o "Toluene Correlation" (el programa calcula la ρ). Entre los valores que entrega el programa están, principalmente: f_r , f_b y η .

Luego se ejecuta el programa Find Radius para encontrar el "verdadero" radio del hilo R_w ; los datos son: valor de la η publicada por la comunidad científica (Assael et al. [51]) a las condiciones de p y T establecidas, Δ_o y se selecciona el archivo con el barrido de frecuencia para el tolueno a las mismas condiciones de p y T . El programa entrega el valor promedio del radio del hilo (R_w); calculado según (3.85). Con el valor de R_w , en el programa Fit for know density, se determina de nuevo el valor de la η del tolueno con otro barrido de frecuencia o con el barrido de frecuencia almacenado a las mismas condiciones de p y T ; se verifican desviaciones.

En la investigación, operativamente se procedió y obtuvo lo siguiente: con una resistencia de 1000 ohmios en serie con el hilo vibrante (resistencia de 1 ohmio) para generar una intensidad de corriente constante en el hilo vibrante, y aplicando una señal de alimentación con amplitud de 0.55 voltios en el amplificador Lock-in, empleando tolueno (de SIGMA-ALDRICH) [52] con una pureza de 99.8 % libre de agua, se determinó que el radio del hilo, R_w , es de 75.0793 μm para la temperatura de 293.15 K a presión de 0.1 MPa; el radio nominal es 75 μm . Tanto en vacío y como en aire ambiente, el decremento logarítmico natural del hilo, Δ_o , es de $44.8 \cdot 10^{-6}$. Primero se determinó el valor Δ_o para luego encontrar el R_w conociendo la viscosidad y



densidad del fluido de referencia. En la Tabla 3.1 los resultados de la calibración del hilo vibrante. Usando (3.85) se verifica el resultado de la η del tolueno a 293.15 K y 0.1 MPa.

Tabla 3.1. Resultados de calibración del hilo vibrante y cálculo de η del tolueno a 293.15 K y 0.1 MPa.

Radio nominal del hilo	R (μm)	75
Longitud del hilo	L (mm)	50
Frecuencia de resonancia en vacío	f_o (Hz)	829.093
Constante de amortiguamiento natural del hilo	$\Delta_o \times 10^{-6}$	44.8
Densidad del hilo	ρ_s (kg/m^3)	19300
Radio del hilo calibrado (20 °C)	R_w (μm)	75.0793
Frecuencia de resonancia en fluido de calibración (tolueno)	f_r (Hz)	803.121
Ancho de banda	f_b (Hz)	18.513
Densidad del fluido de calibración (tolueno)	ρ (kg/m^3)	867.24
Viscosidad dinámica del tolueno	η ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) = $\frac{\pi f_r R_w^2 \rho}{6} \left(\frac{f_b}{f_r}\right)^2 \left(1 + \frac{\rho_s}{\rho}\right)^2$	0.5907

3.4.1. Calibración del Viscosímetro y Cálculo de Incertidumbre

Calibración y validación de la técnica

Comúnmente la calibración de los viscosímetros se realiza empleando, directa o indirectamente, fluidos de referencia certificados, disponibles de laboratorios nacionales de metrología o de productores cuyos fluidos certificados tienen viscosidades trazables a estándares o patrones de laboratorios nacionales de metrología [8] y, por lo general, no se seleccionan fluidos puros ya que la viscosidad puede depender en gran medida de su pureza, en un sentido que no es fácil predecir [53,54]. Además, los fluidos de referencia certificados se caracterizan por una baja higroscopicidad y una buena estabilidad durante largos periodos de tiempo; sin embargo, [54] afirman que el uso de la mayoría de los fluidos de referencia debe estar dentro de plazos estrictamente definidos.

Pero la viscosidad de los fluidos de referencia certificados también se determina empleando una serie de viscosímetros capilares en intervalos que se solapan, comenzando con un capilar máster (maestro o de referencia) calibrado con agua a 20 °C. Este primer valor de referencia es transferido, en un procedimiento paso a paso, mediante una serie de capilares a uno apropiado para la medición de la viscosidad del fluido de referencia certificado en particular.

Como consecuencia de este proceso, la incertidumbre en la determinación de la viscosidad del fluido de referencia certificado se acumula según el número de transferencias. Künzel et al. [54] reportan un incremento de la incertidumbre del valor de la viscosidad para el punto de



referencia del agua; indican una incertidumbre adicional de $\pm 0.6 \%$ para la viscosidad hasta 100 Pa·s y una incertidumbre de $\pm 0.2 \%$ para viscosidad menor que 1 Pa·s, si las condiciones de medición son "óptimas". Según [55], esto restringe las estimaciones para excelentes condiciones de operación experimental.

La influencia de los errores sistemáticos no detectados en el funcionamiento de viscosímetros capilares [56] se puede evaluar recurriendo a comparaciones con técnicas experimentales independientes; naturalmente, se consideran las correspondientes incertidumbres en los cálculos previos. Sin embargo, hay algunos errores sistemáticos difíciles de tener en cuenta en la viscosimetría capilar. Uno de esos errores surge de las diferencias entre la tensión superficial de los fluidos a ser medidos y los fluidos empleados para la calibración [57-59]. La incertidumbre correspondiente es apenas susceptible de un cálculo teórico riguroso, pero se han intentado enfoques empíricos [57,58]. Otro ejemplo de este tipo de error se debe a la presencia de líquido residual en la pared de los viscosímetros [60], que no pueden ser representados en una base teórica sólida. Los efectos de tensión superficial sobre las mediciones capilares son de particular preocupación respecto a la transferencia primaria de las calibraciones de las etapas siguientes, ya que implica necesariamente el uso de agua con una tensión superficial significativamente diferente de la de fluidos comúnmente usados para la transferencia.

En relación con esta situación, hay que señalar el diseño especial de los capilares maestros (de referencia); es decir, el aumento de su longitud en comparación con los capilares de rutina para permitir una reducción de la energía cinética y correcciones de la tensión superficial. Por lo que es razonable esperar que las anteriores consideraciones constituyan el límite inferior de la incertidumbre de los procedimientos de calibración paso a paso. Aun cuando subsisten dudas respecto a la cuantificación de estos efectos, es incuestionable que la calibración paso a paso de viscosímetros capilares es responsable de la propagación de las incertidumbres de medición [55].

La calibración de viscosímetros prácticos se realiza con líquidos de referencia estándar [56] o por comparación con viscosímetros de referencia, usando las constantes determinadas durante la calibración paso a paso. Cualquiera de los dos procedimientos permite la trazabilidad directa a las instituciones metrológicas nacionales. Esta transferencia de los datos de calibración desde las instituciones metrológicas y viscosímetros capilares de referencia a entidades no metrológicas e instrumentos prácticos es, sin duda, el responsable de un aumento significativo en la incertidumbre de la medición. Según [55], la incertidumbre de las constantes de calibración calculadas por estos métodos es del orden de, pero presumiblemente no menor que, $\pm 1 \%$.



Los métodos cuasi - primarios, como el viscosímetro de hilo vibrante, requieren algún tipo de calibración para garantizar el más alto nivel de exactitud. Para la técnica en mención, el radio promedio ("verdadero") del alambre del sensor de hilo vibrante se obtiene mediante un único o simple experimento con el sensor sumergido en un fluido de viscosidad y densidad conocida, en lugar de su medición directa [13-16]; y, presenta varias ventajas en relación a otros tipos de instrumentos, como: la respuesta del sensor se respalda en un riguroso conjunto de ecuaciones de trabajo y sus parámetros tienen significado físico no confuso (ambiguo). Estas características, combinadas con la simple geometría del sensor, evitan la necesidad de realizar cualquier tipo de calibración como una función de la temperatura y la presión.

Además, los instrumentos de hilos vibrantes no se ven afectados por la superficie o los efectos de tensión interfacial como ocurre con muchos instrumentos capilares. Este aspecto es de gran importancia ya que el único punto de referencia primario aceptado para la viscosidad es el agua a 20 °C, el cual presenta una tensión superficial que es cerca del doble del valor de la mayoría de otros fluidos económicamente relevantes, tales como los hidrocarburos.

Un avance supone el desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante [17] calibrado con agua a 20 °C y puede ser usado para medir fluidos con una viscosidad del orden de 100 veces más viscoso que el agua. El instrumento fue validado mediante la realización de mediciones de los materiales de referencia certificados, con una viscosidad de hasta aproximadamente 135 mPa·s, con una incertidumbre de 0.8 % con trazabilidad directa al punto de referencia para la viscosidad del agua, incluyendo la incertidumbre de este punto de referencia primario [1,17]. Una ventaja evidente de este tipo de instrumentos es que se evita la necesidad de intensificar los procedimientos de calibración dentro de su rango de medición; este instrumento puede ser de gran valor, con respecto a la propuesta de fluidos estándar de referencia para la viscosidad, después de demostrar que es capaz de cubrir un rango de hasta 2 órdenes de magnitud sobre el punto de referencia del agua [1].

Basado en el desarrollo anterior, además del agua, se han buscado otros materiales de referencia estándar para la calibración de los viscosímetros [54,55]. El tolueno y otros hidrocarburos como el nonano, undecano y hexadecano, así como el ftalato de diisododecilo (diisodecyl phthalate, DIDP), cumplen con los requisitos para el uso como material de referencia estándar [55]; algunas de estas sustancias también se han empleado como materiales de referencia estándar para otras propiedades termofísicas como la conductividad térmica y capacidad calorífica [1].

El tolueno está en estado líquido a presión atmosférica desde 178,15 K a 383.764 K [61] con una temperatura crítica de 593,95 K, constituyéndose en un material de referencia de calibración deseable para muchas propiedades al obtenerse con una alta pureza.



Recientemente se han propuesto los datos de referencia estándar para la viscosidad del tolueno entre 210 y 400 K a lo largo de la línea de saturación (por lo que la presión no es constante), así como los valores recomendados a 298.15 K y 0.1 MPa [62] (las desviaciones de los valores a 0.1 MPa es menor que la incertidumbre de los datos de referencia propuestos). Sobre este intervalo, la viscosidad varía en un factor de 5 [1].

En nuestro equipo, la calibración básicamente consistió en la determinación del radio del hilo vibrante R_w , a una presión y temperatura específica, conociendo la densidad del fluido (tolueno) a las mismas condiciones térmicas y de presión; tal como consta en "Metodología Experimental". Para la validación de la técnica y su puesta a punto, se realizó la medición de la η del tolueno, como fluido de referencia [63], en el rango de temperatura 293.15 - 373.15 K y presiones hasta 140 MPa; intervalo escogido para medir la η y la ρ de los compuestos puros y mezclas seleccionadas para la investigación, el que era fijado previamente según propiedades de estado de los compuestos.

El tolueno es de la casa Sigma Aldrich [52] de pureza 99.8 % y las propiedades de referencia, tanto de la η como de la ρ , se tomaron de la publicación de Assael et al. [51].

Los parámetros de medición asignados en el amplificador Lock-in fueron: constante de tiempo 30 ms, 24 db; sensibilidad 500 μ V; señal A-B, AC y tierra; bajo ruido; y, amplitud de voltaje 0.868 V. Los valores de la densidad se ingresaron en el programa Fit for know density (T,P) con la opción "User Specified" (ingreso manual de la ρ a la p y T establecidas) usando los valores experimentales obtenidos con el densímetro de tubo vibrante, aun cuando es posible emplear la opción "Toluene Correlation" (el programa calcula la ρ) cuya ecuación de estado está sustentada en el trabajo de Asaael et al. [51].

Los datos experimentales de la Tabla 3.2 corresponden a la primera serie de mediciones que se realizaron con el viscosímetro de hilo vibrante luego de su implementación (montaje), en correspondencia con los valores obtenidos en la calibración del sensor según Tabla 3.1. En el Capítulo 7 Resultados Experimentales se tabulan los datos experimentales obtenidos después de seis meses de operación del viscosímetro con la finalidad de comprobar variaciones de las características del sensor de hilo vibrante, así como su rotación dentro de la celda de presión. En la Tabla 3.3 se tabulan valores de referencia para la η del tolueno según Assael et al. [51].



Tabla 3.2. Datos experimentales de la viscosidad dinámica del tolueno con la técnica del hilo vibrante.

P (MPa)	η (mPa-s) 293.15 K	η (mPa-s) 298.15 K	η (mPa-s) 313.15 K	η (mPa-s) 323.15 K	η (mPa-s) 333.15 K	η (mPa-s) 348.15 K	η (mPa-s) 353.15 K	η (mPa-s) 373.15 K
0.1	0.5907	0.5555	0.4690	0.4214	0.3804	0.3302	0.3163	0.2667
1	0.5928	0.5603	0.4746	0.4238	0.3856	0.3361	0.3177	0.2671
5	0.6152	0.5772	0.4885	0.4385	0.3986	0.3457	0.3319	0.2782
10	0.6387	0.6006	0.5046	0.4551	0.4153	0.3588	0.3449	0.2893
20	0.6881	0.6478	0.5496	0.4877	0.4495	0.3876	0.3701	0.3150
30	0.7354	0.6920	0.5914	0.5293	0.4794	0.4180	0.4006	0.3401
40	0.7913	0.7442	0.6239	0.5650	0.5135	0.4485	0.4291	0.3643
50	0.8532	0.7983	0.6704	0.6021	0.5485	0.4795	0.4620	0.3876
60	0.9080	0.8463	0.7133	0.6377	0.5835	0.5089	0.4919	0.4138
70	0.9632	0.9027	0.7572	0.6789	0.6187	0.5441	0.5176	0.4372
80	1.0218	0.9625	0.8098	0.7322	0.6579	0.5721	0.5478	0.4649
100	1.1493	1.0811	0.9082	0.8090	0.7353	0.6407	0.6113	0.5193
120	1.2874	1.2109	1.0090	0.9034	0.8176	0.7088	0.6825	
140	1.4558	1.3488	1.1281	1.0041	0.9111	0.7836	0.7550	

Tabla 3.3. Valores de referencia de la viscosidad dinámica del tolueno, según Assael et al. [51].

P (MPa)	η (mPa-s) 293.15 K	η (mPa-s) 298.15 K	η (mPa-s) 313.15 K	η (mPa-s) 323.15 K	η (mPa-s) 333.15 K	η (mPa-s) 348.15 K	η (mPa-s) 353.15 K	η (mPa-s) 373.15 K
0.1	0.5906	0.5558	0.4686	0.4217	0.3815	0.3308	0.3161	0.2652
1	0.5949	0.5598	0.4720	0.4248	0.3843	0.3334	0.3186	0.2674
5	0.6139	0.5777	0.4874	0.4388	0.3972	0.3449	0.3297	0.2773
10	0.6380	0.6004	0.5067	0.4564	0.4134	0.3594	0.3436	0.2895
20	0.6874	0.6469	0.5460	0.4921	0.4461	0.3884	0.3716	0.3140
30	0.7385	0.6948	0.5864	0.5286	0.4794	0.4178	0.3999	0.3385
40	0.7914	0.7444	0.6279	0.5660	0.5133	0.4476	0.4285	0.3631
50	0.8464	0.7957	0.6707	0.6043	0.5480	0.4779	0.4576	0.3879
60	0.9035	0.8490	0.7147	0.6437	0.5836	0.5088	0.4872	0.4131
70	0.9628	0.9042	0.7602	0.6843	0.6201	0.5404	0.5174	0.4386
80	1.0245	0.9615	0.8071	0.7260	0.6575	0.5727	0.5482	0.4645
100	1.1558	1.0831	0.9059	0.8133	0.7355	0.6395	0.6119	0.5177
120	1.2985	1.2147	1.0118	0.9064	0.8182	0.7099	0.6788	0.5731
140	1.4540	1.3576	1.1255	1.0058	0.9061	0.7841	0.7491	0.6309

En Fig. 3.21 se representan los datos experimentales y los valores de referencia de la η del tolueno. En Tabla 3.4 se resume la estadística de la desviación relativa porcentual de los datos experimentales respecto a valores de referencia y Fig. 3.22 representación de la desviación relativa porcentual.

Tabla 3.4. Estadística de la desviación porcentual de los datos experimentales respecto de los valores de referencia para la η del tolueno, según Assael et al. [51].

AAD (Desv. media abs. %)	0.31
Bias (Desv. media %)	0.04
MD (Desv. máx. abs. %)	0.97
RMS (Raíz cuad. med. %)	0.40
Desv. Estándar General %	0.40
Desv. Estándar (mPa-s)	0.0028



En Tabla 3.4 se tiene que la desviación máxima (MD) es 0.97 % y en Fig. 3.22 se observa una distribución uniforme de las variaciones de los datos experimentales respecto de los valores de referencia para todo el rango de presión y temperatura; concentradas la mayor parte de estas variaciones en una franja de ± 0.5 %. La desviación media absoluta (ADD) de los datos experimentales respecto de los valores de referencia es de 0.31 %, y siendo la desviación media (Bias) de 0.04 %, se confirma la calidad de los datos experimentales obtenidos con el viscosímetro al cumplir la condición $|Bias| \leq ADD$. La desviación estándar es de 0.0028 mPa·s (0.40 %), valor dentro de la incertidumbre de medida como se evaluará a continuación.

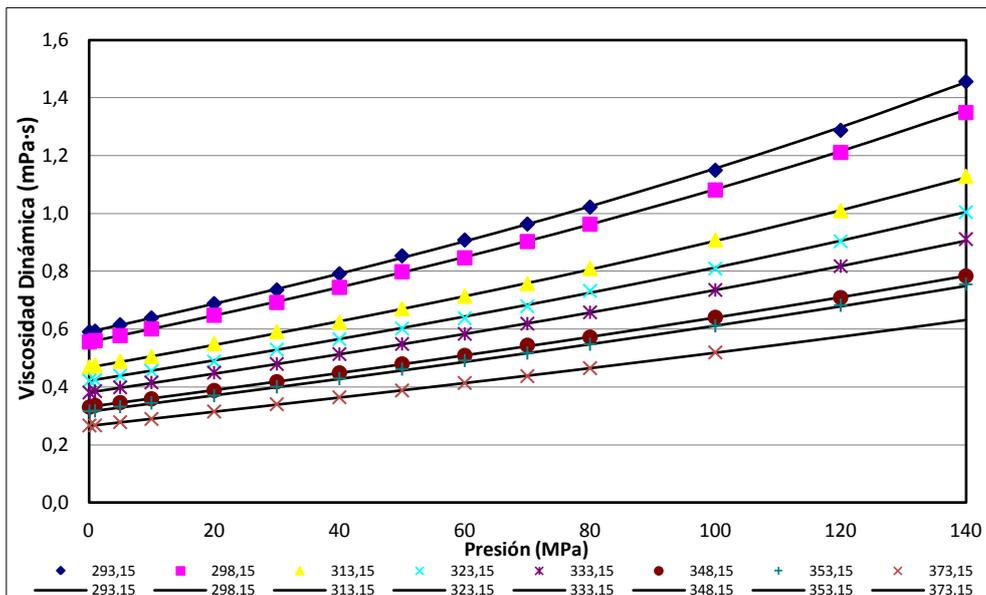


Fig. 3.21. Variación de la viscosidad dinámica del tolueno con la presión y la temperatura (K); los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores de referencia, Assael et al. [51].

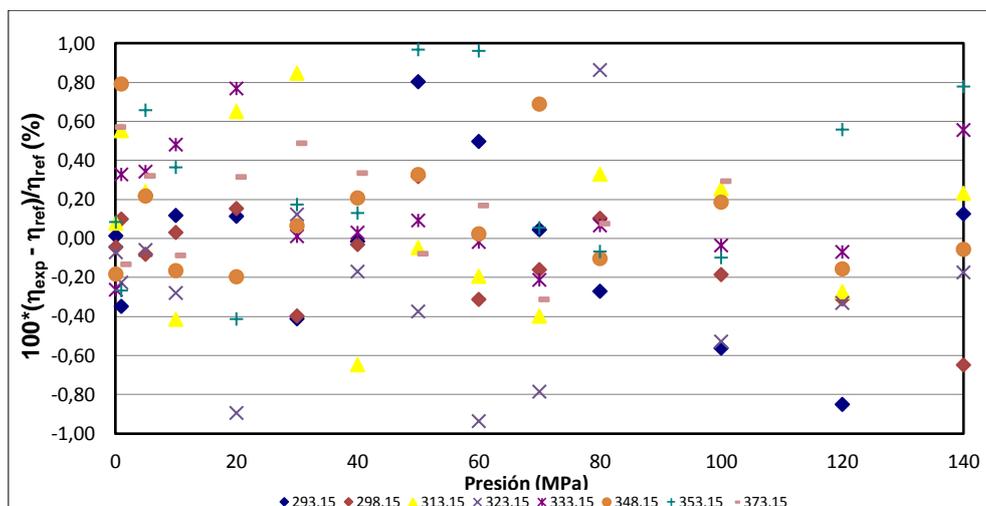


Fig. 3.22. Desviación relativa porcentual de la viscosidad dinámica del tolueno (datos experimentales respecto valores de referencia) con la presión y la temperatura (K).



Cálculo de incertidumbre

Sabemos que en los métodos absolutos, los valores medidos de la viscosidad pueden ser definidos en términos de los parámetros de las mediciones (es decir, su ecuación de trabajo; modelo bien definido de la medición experimental) y, tanto la calidad de la ecuación de trabajo (la exactitud de la descripción de la medición y de las salidas de todos las idealizaciones incluidas) como la incertidumbre de los principales parámetros de medición, deben ser sometidos a una evaluación matemática.

Pero en las fuentes bibliográficas no se encuentra información pertinente, o es ambigua, respecto a la evaluación de la incertidumbre de los viscosímetros de hilo vibrante. La poca información que trata el tema se encuentra en los trabajos de Kandil [24] y de Ijaz [37]. Según [37], esta técnica de medición de la viscosidad está sometida a varias posibles fuentes de error; algunas de ellas pueden ser eliminadas o minimizadas con un adecuado diseño del instrumento y/o procedimiento, mientras que otras no se podrán e inducirán una desviación sistemática en la viscosidad medida. Caudwell [36] establece que la viscosidad de los fluidos puede ser medida con un mínimo de posibles fuentes de error empleando técnicas como: apropiado diseño del instrumento, evitar la contaminación cruzada de los fluidos, condiciones de estado estacionario o estable y adecuada calibración de los instrumentos.

Variaciones en el diseño del instrumento respecto a los fundamentos teóricos puede producir un considerable error sistemático. Las principales fuentes son los efectos de frontera y una sobre excitación del hilo. Fabricando el tubo de cerámica que contiene el hilo con un radio 80 veces más grande que el del hilo, el error sistemático en despreciar la condición de frontera exterior es del orden de 0.05 % en la viscosidad [11,12].

Si no se emplea el amplificador Lock-in, el ruido de fondo puede llevar a un error significativo en la medición de la viscosidad. La señal de resonancia medida sobre el hilo vibrante (voltaje inducido) es de una amplitud máxima de unos 100 μV en la parte superior de un fondo eléctrico de 300 μV ; para su detección exacta se la amplifica usando el amplificador Lock-in [35]. Además, el ruido de fondo se reduce al mínimo realizando el escaneo de dos veces el ancho de frecuencia seleccionado, desde el inicio hasta el fin y de regreso. Como se tiene de resultado el registro de dos conjuntos de datos, se usa el promedio para realizar el cálculo y ajuste de la viscosidad, lo que reduce el efecto del ruido [35].

La eliminación de interferencias en la respuesta del sensor se realiza con la configuración de cuatro hilos o conductores; un par de conductores suministran la corriente de excitación sinusoidal constante al hilo del sensor y el otro par detecta el voltaje (inducido) en el hilo vibrante. Los cables de alimentación, de detección y de las sondas térmicas, son protegidas electrónicamente con mallado conectado a tierra y de longitud reducida a un mínimo.



Por otro lado, [37] recomienda una exhaustiva limpieza del equipo de medición para evitar contaminación cruzada entre las muestras y, para cada isoterma, repite la medición en cada punto que baja la presión; mientras que Ciotta [64] descarta la muestra repitiendo el experimento con muestra fresca si se observaban errores en exceso de $\pm 1\%$ en la viscosidad. Las desviaciones relativas de la viscosidad (Fig. 3.22) para la primera serie de medidas del tolueno fue menor que $\pm 1.0\%$ (MD de 0.97%; Tabla 3.4), con una ADD de $\pm 0.31\%$.

Según [37], la incertidumbre estimada en la viscosidad se obtiene por una combinación de la reproducibilidad, el procedimiento de calibración y el modo de control de la temperatura; es decir, se estima en $\pm 2\%$. La estimación no incluye errores que surgen de las impurezas en la muestra o contaminación inesperada de la muestra.

Más allá de lo antes expuesto, en este trabajo se planteó realizar el cálculo de la incertidumbre del viscosímetro de hilo vibrante desarrollado en el Laboratorio de Termocal en base al documento GUM 2008; guía para el cálculo de incertidumbres de medida del Bureau Internacional de Pesas y Medidas (BIPM), Comisión Electrónica Internacional (IEC), Federación Internacional de Química Clínica y Laboratorios Médicos (FICC), Organización Internacional de Normalización (ISO), Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), Organización Internacional de Metrología Legal (OIML), Organización Internacional de Normalización (ISO), Unión Internacional de Física Pura y Aplicada (IUPAC) [38].

La ecuación base del cálculo de incertidumbre es la función (3.85), que permite abordar la ley de propagación de varianzas con funciones explícitas

$$\eta \approx \frac{\pi f_r R_w^2 \rho}{6} \left(\frac{f_b}{f_r}\right)^2 \left(1 + \frac{\rho_s}{\rho}\right)^2$$

función que establece la relación entre la viscosidad del fluido dentro del sensor y la frecuencia de oscilación del hilo vibrante, en función de las variables: f_r , R_w , ρ , f_b , ρ_s (frecuencia de resonancia, radio del hilo, densidad del fluido objeto de medición, ancho medio de banda, densidad del hilo, respectivamente). La ley de propagación de incertidumbres aplicada a (3.85) permite calcular la incertidumbre de la viscosidad a partir de las cinco variables.

Para la viscosidad dinámica η , expresada como (3.85) para las condiciones experimentales (T, p) , la incertidumbre expandida ($k=2$) es:

$$U(\eta(T, p)) = 2 \left[\left(\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial f_r}\right)^2 u^2(f_r) + \left(\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial R_w}\right)^2 u^2(R_w) + \left(\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial \rho}\right)^2 u^2(\rho) + \left(\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial f_b}\right)^2 u^2(f_b) + \left(\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial \rho_s}\right)^2 u^2(\rho_s) \right]^{1/2} \quad (3.94)$$



Para facilitar la diferenciación de (3.85) respecto de cada una de las variables que depende y reemplazar en (3.94), se la expresará como:

$$\eta(T, p) = \frac{\pi R_w^2 f_b^2 (\rho + \rho_s)^2}{6 f_r \rho} \quad (3.95)$$

Cada una de las variables depende de las condiciones experimentales de T , p o de ambas, así: $f_r(T, p)$, $f_b(T, p)$, $R_w(T)$, $\rho_s(T)$, $\rho(T, p)$. De allí que la contribución de las incertidumbres parciales se evalúa para cada una de las variables a las condiciones experimentales de T , p o de ambas, cuando corresponda. Por ejemplo, para $f_r(T, p)$ y $f_b(T, p)$, frecuencia de resonancia y el ancho medio de banda, respectivamente, del hilo vibrante en el seno del fluido cuya η se desea medir, el valor de la frecuencia (expresada en Hz) para ambas variables es función directa de T y p : con aumentos de p la f_r disminuye respecto del valor obtenido a 0.1 MPa mientras el f_b incrementa; y, con aumentos de T la f_r incrementa respecto al valor obtenido a la temperatura más baja en la experimentación pero el f_b disminuye.

Respecto a $R_w(T)$ y $\rho_s(T)$, radio y densidad del hilo vibrante, respectivamente, solo dependen de la T . En los programas que usa la técnica está incluida la corrección del valor de las dos variables según condiciones experimentales (T) empleando el coeficiente de expansión térmica del hilo (a 20 °C es de $4.5 \cdot 10^{-6}$ (1/K)). Para el cálculo de la incertidumbre con (3.94), también se valora la incertidumbre de la variación de R_w respecto a la T de la experimentación.

La incertidumbre de $\rho(T, p)$, densidad del fluido cuya η se quiere medir, es evaluada respecto a la incertidumbre en la medición combinada de la presión y temperatura para las condiciones experimentales (T, p).

Realizando la diferenciación de (3.95) respecto de las variables que depende, se tiene:

$$\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial f_r} = - \frac{\pi R_w^2 f_b^2 (\rho + \rho_s)^2}{6 \rho f_r^2} = - \frac{\eta}{f_r} \quad (3.96)$$

$$\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial R_w} = \frac{2\pi f_b^2 (\rho + \rho_s)^2 R_w}{6 f_r \rho R_w} = \frac{2\eta}{R_w} \quad (3.97)$$

$$\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial \rho} = \frac{\pi R_w^2 f_b^2}{6 f_r} \left(1 - \frac{\rho_s^2}{\rho^2} \right) = \frac{\eta(\rho - \rho_s)}{\rho(\rho + \rho_s)} \quad (3.98)$$

$$\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial f_b} = \frac{2\pi R_w^2 (\rho + \rho_s)^2 f_b}{6 f_r \rho f_b} = \frac{2\eta}{f_b} \quad (3.99)$$

$$\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial \rho_s} = \frac{2\pi R_w^2 f_b^2}{6 f_r} \left(1 + \frac{\rho_s}{\rho} \right) = \frac{2\eta}{(\rho + \rho_s)} \quad (3.100)$$

Reemplazando en (3.94), se tiene la expresión (3.101):



$$U(\eta(T, p)) = 2\eta \left[\left(-\frac{1}{f_r}\right)^2 u^2(f_r) + \left(\frac{2}{R_w}\right)^2 u^2(R_w) + \left(\frac{\rho - \rho_s}{\rho(\rho + \rho_s)}\right)^2 u^2(\rho) + \left(\frac{2}{f_b}\right)^2 u^2(f_b) + \right. \\ \left. 2\rho + \rho_s 2u 2\rho_s 12 \right] \quad (3.101)$$

En Tabla 3.5 constan las incertidumbres asociadas a las variables de (3.85) en el intervalo de experimentación y la incertidumbre asociada con la medida de la viscosidad que tiene un máximo de respuesta del sensor (hilo vibrante) de 35 mPa·s. La incertidumbre expandida con factor de cobertura $k = 2$ (nivel de confianza del 95% distribución normal) en la medida de la η es 0.011 mPa·s ($\pm 0.8 \%$). La mayor contribución a la incertidumbre de la η deriva de la incertidumbre de la variable $\rho(T, p)$ del fluido que rodea el hilo vibrante, así como del ancho de banda y frecuencia de resonancia; que puede reducirse si se dispone de datos confiables de la densidad del fluido objeto de medición [65] y una buena calidad de la frecuencia de oscilación.

Tabla 3.5. Cálculo de la incertidumbre de las variables de la η y cálculo de la incertidumbre de la η en el intervalo de temperaturas (293.15 - 373.15) K y presiones 0.1 - 140 MPa, conforme a la GUM 2008 [38].

Cantidad		Estimación	Unidad	Distrib. de Probab.	Divisor	Incertid. Estándar	Coficiente de Sensibilidad	Contrib. a la Incertid.
X_i		x_i				$u(x_i)$	c_i	$u(y)$
Fluido	Viscosidad	1.456	mPa·s	Normal	2			
Frec. de Resonancia	Calibración		Hz	Normal	2	0.01	0.003	0.000018
	Resolución	530.35	Hz	Normal	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.001	0.003	0.0000008
	Repetibilidad		Hz	Normal	1	0.01	0.003	0.000027
Temp.	Calibración		K	Normal	2	0.01	0.022	0.0001
	Resolución	293.15	K	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.01	0.022	0.0001
	Uniformidad		K	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.10	0.022	0.0006
	Estabilidad		K	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.05	0.022	0.0003
Presión	Calibración		MPa	Normal	2	0.06	0.12	0.0035
	Resolución	140	MPa	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.01	0.12	0.0004
	Estabilidad		MPa	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.05	0.12	0.0018
Densidad	Sólido	19300	kg·m ⁻³	Normal	2	19	0.00014	0.0014
	Fluido	940.9	kg·m ⁻³	Normal	2	4.7	0.00140	0.0033
Calibración del Radio		75	mm	Normal	2	0.08	0.039	0.002
Incertid. Estándar			mPa·s				$u(y)$	0.006
Incertid. Expandida ($k=2$)			mPa·s				$U(y)$	0.011
Incertid. Expandida Relativa ($k=2$)			100·(mPa·s / mPa·s)				$U_r(y)$	0.8 %

La incertidumbre de medida, 0.011 mPa·s, es superior a la desviación estándar de 0.0028 mPa·s (ver Tabla 3.4) de los datos experimentales con los valores de referencia según Assael et al. [51]. Esto indica la buena compatibilidad de los datos y calidad de las medidas.



Comprobación de la calibración (validación de la técnica)

Para comprobar la calibración y validar los datos experimentales de la η obtenidos con la técnica, se verificó el procedimiento experimental con dodecano (también usado en la calibración del densímetro de tubo vibrante) cuya ρ y η son conocidas y estables en un intervalo de temperatura (293.15 - 373.15) y de presión (140 MPa) similar a las condiciones de la investigación. Los datos experimentales se validaron bajo dos criterios: primero, con valores calculados de correlaciones consultadas en la literatura [66,67]; y, segundo, con datos experimentales obtenidos con la misma técnica del viscosímetro de hilo vibrante [37,68].

Los datos experimentales de la η del dodecano (así como sus valores correlacionados) fueron comparados con valores calculados a partir de otras correlaciones o modelos consultadas en la literatura: Assael et al. [66] publicaron una correlación general para las viscosidades de los n -alcanos en un amplio rango de temperaturas y presiones empleando datos publicados por otros autores, con una desviación $\pm 6\%$ en el rango de 275 - 375 K y presión hasta 280 MPa para el dodecano; y, Assael et al. [67] publicaron correlaciones específicas para mezclas de alquilbencenos y otros hidrocarburos, incluido el dodecano para el rango 294 - 374 K y presión hasta 265 MPa con desviación promedio de $\pm 1.1\%$ y máxima desviación de $\pm 5\%$. Ambas correlaciones están desarrolladas en base a la teoría de las esferas rígidas.

Para la comparación con datos experimentales se usaron los resultados de: Ijaz [37] que midió la viscosidad del dodecano en siete isoterms (298.15, 323.15, 348.15, 373.15, 398.15, 423.15, 448.15 K) y presiones hasta 135 MPa; y, Caudwell et al. [68] en ocho isoterms (298.15, 323.15, 348.15, 373.15, 398.15, 423.15, 448.15, 473.15 K) y en presiones hasta 200 MPa.

En Tabla 3.6 los datos experimentales de la η del dodecano y en Tabla 3.7 el ajuste estadístico de la desviación relativa porcentual de los datos experimentales respecto a valores de referencia según Caudwell et al. [68] y los coeficientes de la ecuación VFT (que se presenta en el capítulo 4) con el ajuste estadístico de la correlación. En la Fig. 3.23 la representación de los datos experimentales, los valores de referencia [68] y los valores correlacionados; y, en Figs. 3.24 y 3.25 las desviaciones relativas porcentuales de los datos experimentales respecto a los valores de referencia y a los valores correlacionados, respectivamente.

En Tabla 3.7 se tiene que la desviación máxima absoluta porcentual (MD) es 0.95 % para la comparación de los datos experimentales con valores de referencia según [68] (con la misma técnica de hilo vibrante) y en Fig. 3.24 se observa una distribución uniforme de las desviaciones de los datos experimentales respecto de los valores de referencia para todo el rango de presión y temperatura; concentradas la mayor parte de estas desviaciones en una franja de $\pm 0.65\%$ (comportamiento similar usando tolueno; Fig. 3.22). La desviación media



absoluta porcentual (AAD) de los datos experimentales respecto de los valores de referencia es de 0.30 %, y siendo la desviación media porcentual (Bias) de 0.097 %, se confirma la calidad de los valores experimentales medidos con el viscosímetro ya que se cumple la condición $|Bias| \leq AAD$. La desviación estándar es de 0.0089 mPa·s, valor que representa la dispersión de los datos experimentales respecto a los valores de referencia en cualquier punto; equivale a la desviación estándar porcentual de ± 0.39 % de cualquier valor de η medido por el equipo respecto a la referencia, esta desviación estándar es inferior al $\pm 0.8\%$ de incertidumbre expandida de la medida.

Tabla 3.6. Datos experimentales de la η del dodecano con la técnica del hilo vibrante.

P (MPa)	η (mPa·s) 293.15 K	η (mPa·s) 313.15 K	η (mPa·s) 333.15 K	η (mPa·s) 353.15 K	η (mPa·s) 373.15 K
0.1	1.4907	1.0641	0.8013	0.6281	0.5055
1	1.5074	1.0744	0.8127	0.6372	0.5149
5	1.5864	1.1244	0.8550	0.6713	0.5392
10	1.6724	1.2006	0.8975	0.7053	0.5743
20	1.8769	1.3242	1.0008	0.7819	0.6286
30	2.0836	1.4755	1.0953	0.8694	0.7003
40	2.3101	1.6251	1.2161	0.9528	0.7715
50	2.5603	1.7785	1.3214	1.0366	0.8425
60	2.8216	1.9457	1.4401	1.1230	0.9100
70	3.1120	2.1286	1.5760	1.2126	0.9844
80	3.4276	2.3197	1.7068	1.3124	1.0656
100	4.1175	2.7576	1.9940	1.5316	1.2199
120	4.9531	3.2313	2.3016	1.7568	1.4019
140	5.8158	3.7547	2.6571	2.0233	1.5880

Tabla 3.7. Estadística de la desviación porcentual de los datos experimentales respecto de los valores de referencia para la η del dodecano, según Caudwell et al. [68]. Y, coeficientes y estadística de la correlación de los datos experimentales de la η del dodecano al modelo VFT.

	Desviaciones Relativas	Correlación al Modelo VFT
A (mPa·s)		0.01921
B (K)		1059.05087
C (K)		49.58005
E_0 (MPa)		0.98575
E_1 (MPa/K)		0.99387
E_2 (MPa/K ²)		-0.00031
F		3.16717
AAD (Desv. media abs. %)	0.30	1,52
Bias (Desv. media %)	0.097	0.98
MD (Desv. máx. abs. %)	0.95	6.12
RMS (Raíz cuad. med. %)	0.40	2.19
Desv. Estándar General %	0.39	1.97
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0089	0.052

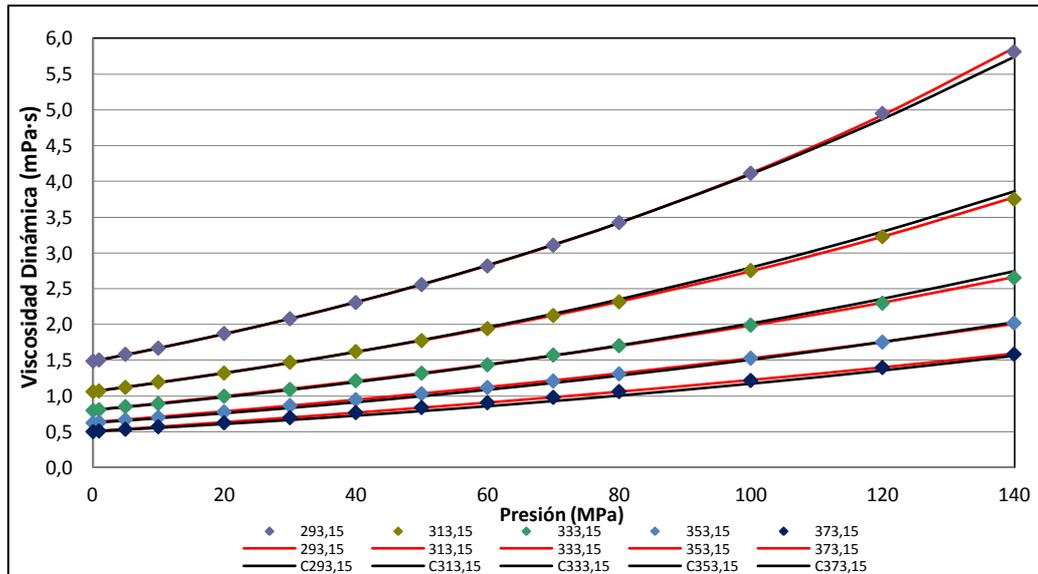


Fig. 3.23. Variación de la η del dodecano con la presión y la temperatura (K); puntos corresponden a datos experimentales y líneas a: valores de referencia según Caudwell et al. [68] y correlacionados (C) al modelo VFT.

En la Tabla 3.7 (estadística de la correlación de los datos experimentales de la η del dodecano usando el modelo VFT) se tiene una Desv. Estándar General % de ± 1.97 %, y en Fig. 3.25 se observa una distribución "no uniforme" de las desviaciones de los datos experimentales respecto de los valores correlacionados para todo el rango de presión y temperatura; concentradas la mayor parte de estas desviaciones en una franja de ± 2.5 % (comportamiento similar se verificó para el tolueno, atribuible a la dependencia de la p y T en el modelo VFT).

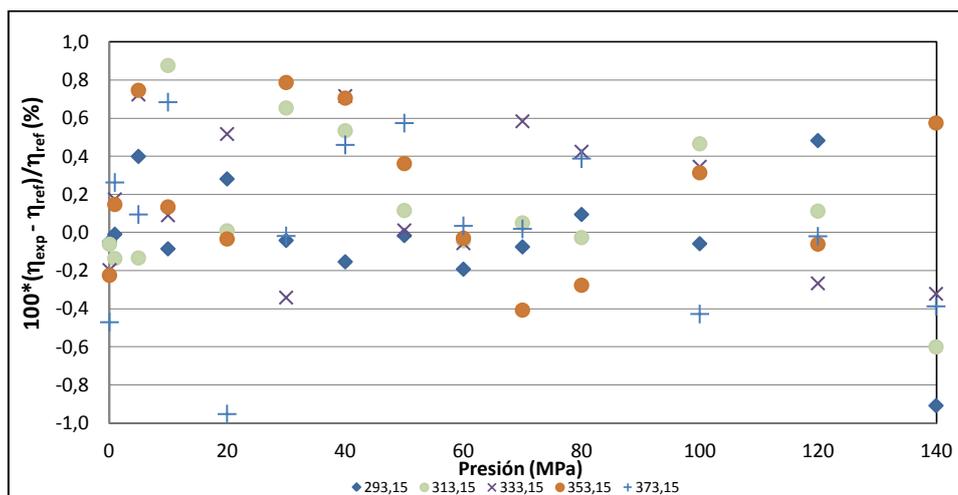


Fig. 3.24. Desviación relativa porcentual de la viscosidad del dodecano (datos experimentales respecto valores de referencia según Caudwell et al. [68]) con la presión y la temperatura (K).

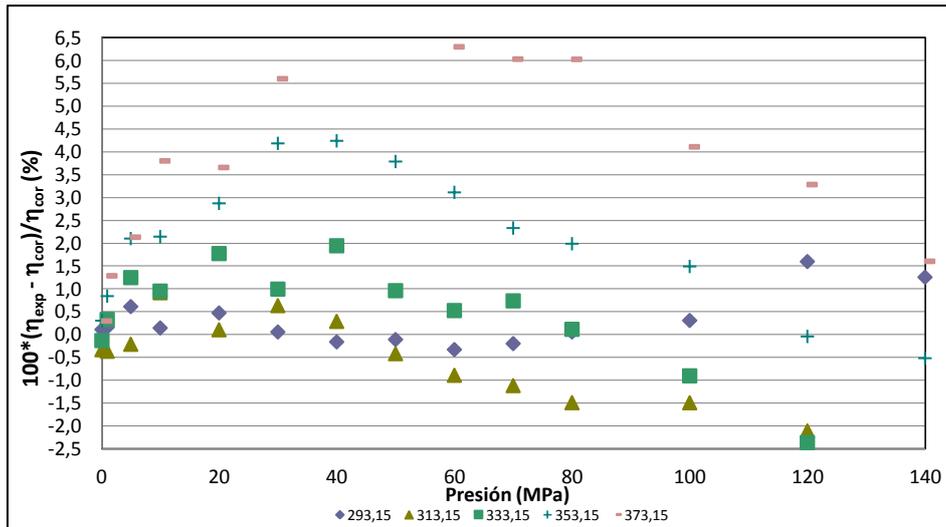


Fig. 3.25. Desviación relativa porcentual de la viscosidad del dodecano (datos experimentales respecto valores correlacionados) con la presión y la temperatura (K).

En la Fig. 3.26 se representan las desviaciones relativas porcentuales de las viscosidades calculadas con las correlaciones de Assael et al. [66,67] respecto de los datos experimentales. En la Fig. 3.27 la representación de los datos experimentales junto a valores obtenidos por Ijaz [37] y por Caudwell et al. [68] usando la misma técnica del viscosímetro de hilo vibrante; en Fig. 3.28 la representación de las desviaciones relativas porcentuales de los datos experimentales de Ijaz [37] y de Caudwell et al. [68] respecto de los datos experimentales del dodecano. Por último, en las Tablas 3.12 y 3.13 se condensan los parámetros estadísticos para la validación de la calibración del viscosímetro de hilo vibrante.

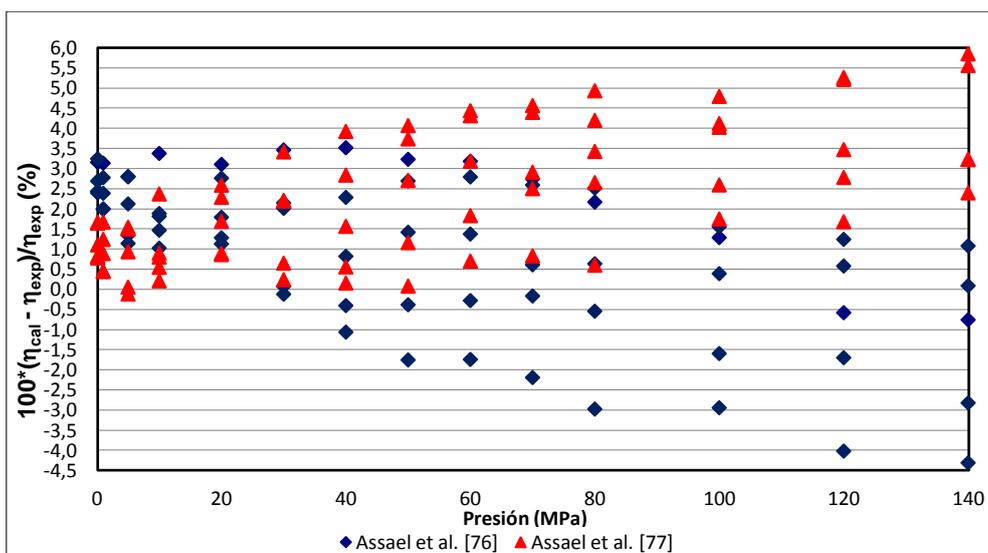


Fig. 3.26. Desviación relativa porcentual de la η calculada con correlaciones [66,67] respecto de la η experimental del dodecano.



Tabla 3.8. Desviación relativa porcentual para la η del dodecano (valores calculados con correlaciones de otros autores respecto a los datos experimentales).

Correlación	Datos Experimentales	
	Assael et al. [66]	Assael et al. [67]
AAD (Desv. media abs. %)	1.9	2.3
Bias (Desv. media %)	1.0	2.3
MD (Desv. máx. abs. %)	4.3	5.8
RMS (Raiz cuad. med. %)	2.2	2.8

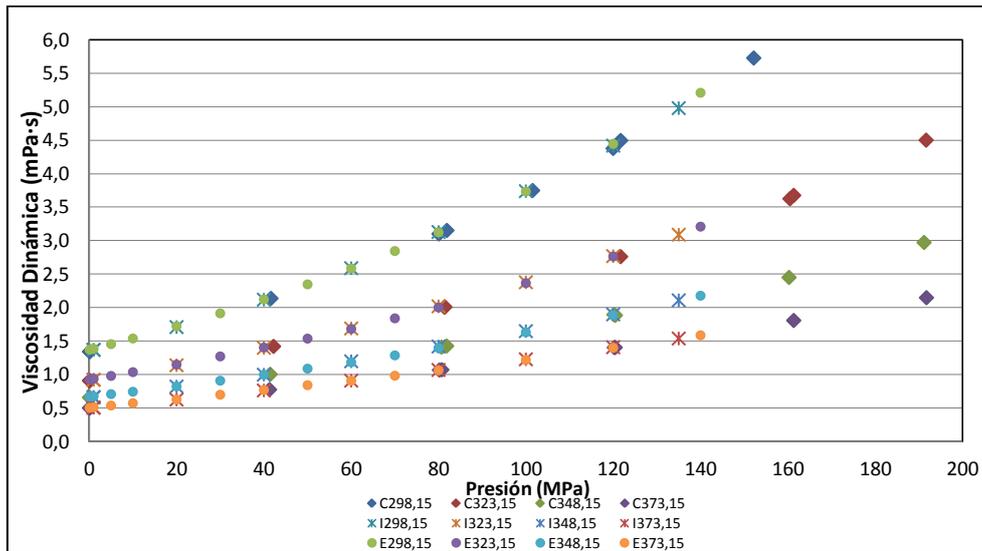


Fig. 3.27. Variación de la viscosidad del dodecano con la presión y la temperatura (K); valores experimentales de: Caudwell et al. [68], Ijaz [37] y este trabajo; C = Caudwell, I = Ijaz, E = este trabajo).

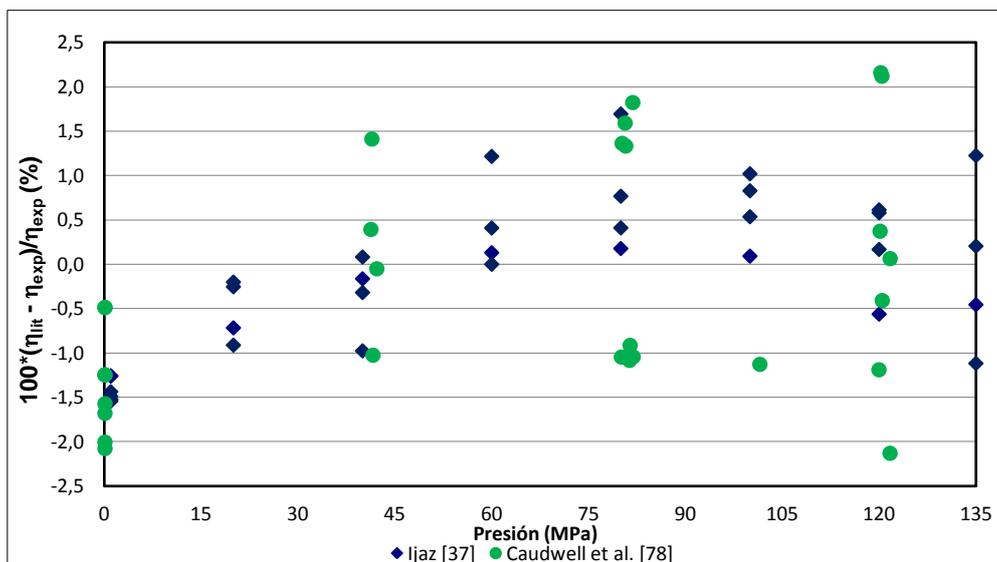


Fig. 3.28. Desviación relativa porcentual de la η experimental de otros autores [37,68] respecto de la η experimental del dodecano.



Tabla 3.9. Desviación relativa porcentual para η del dodecano (datos experimentales de otros autores respecto a los datos experimentales de esta investigación).

Fuente	Ijaz [37]	Caudwell et al. [68]
AAD (Desv. media abs. %)	0.79	1.2
Bias (Desv. media %)	-0.22	-0.3
MD (Desv. máx. abs. %)	2.52	2.2
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.98	1.3

De los valores que se presentan en Tablas 3.8, 3.9 y de las Figs. 3.26, 3.27, 3.28 se observan las siguientes consideraciones:

En la Fig. 3.26 se representan dos grupos de desviaciones relativas porcentuales: un grupo corresponde a la comparación de los datos experimentales del dodecano con valores correlacionados con publicación [66] y el otro grupo con valores correlacionados con publicación [67]. El grupo de desviaciones porcentuales para valores de la correlación según publicación [66] es diferente al grupo de desviaciones porcentuales para valores de la correlación según publicación [67]; aun cuando ambas correlaciones fueron concebidas en base al modelo de las esferas rígidas, pero con diferentes criterios de ajuste. Además, a partir de la presión de 40 MPa, se evidencia una clara dispersión (en aumento) de las desviaciones porcentuales según incrementa la presión. Se podría decir que en Fig. 3.26 un grupo de desviaciones (según [66]) está sobre la línea de referencia de 1.5 % y el otro grupo de desviaciones (según [67]) bajo la citada línea de referencia.

En Fig. 3.27, la representación de los valores experimentales de la viscosidad del dodecano se ajusta adecuadamente a la representación de los valores experimentales reportados tanto por Ijaz [37] como por Caudwell et al. [68]; ambos usando la técnica del viscosímetro de hilo vibrante. En Fig. 3.28 se representan las desviaciones relativas porcentuales de los valores reportados por [37] y por [68] respecto a los datos experimentales del dodecano; evidenciándose una distribución algo uniforme en el intervalo de presión y temperatura. Según Tabla 3.9, la MD es de 2.5 % pero con una concentración de las desviaciones en la franja de ± 1.5 %. En general, los valores calculados de AAD, Bias, MD y RMS entre ambas fuentes ([37] y [68]) respecto a nuestros datos experimentales son semejantes; y se confirma la calidad de los valores experimentales obtenidos con el viscosímetro de hilo vibrante ya que se cumple la condición $|Bias| \leq AAD$ para ambas fuentes de referencia.

Para finalizar este capítulo, es necesario establecer que para varias de las sustancias y mezclas seleccionadas en la investigación fue complejo comparar los datos experimentales con los de la literatura, ya que por lo general las condiciones experimentales (p, T) no eran similares o iguales. Además, las referencias se escogieron considerando el intervalo de temperatura



medido; es decir, aquellas en las que el intervalo de temperatura era similar o más amplio al de esta investigación.

3.5. REFERENCIAS

- [1] Nieto de Castro C.A., Santos F.J.V., Fareleira J.M.N.A., Wakeham W.A., Metrology of Viscosity: Have We Learned Enough? *J. Chem. Eng. Data* 2009; 54(2): 171-178.
- [2] Caetano F.J.P., Fareleira J., Oliveira C., Wakeham W.A., Viscosity of di-isodecylphthalate: A potential standard of moderate viscosity. *Int. J. Thermophys.* 2004; 25(5): 1311-1322.
- [3] Paredes X., Comportamiento viscoso de lubricantes a altas presiones [Tesis Doctoral]. Santiago de Compostela, España: Universidade de Santiago de Compostela; 2012.
- [4] Fernández P., Mecánica de Fluidos. Madrid, España: Universidad de Madrid; 2009.
- [5] Yamaguchi H., Engineering Fluid Mechanics, Kyoto, Japón: Universidad de Doshisha, Springer; 2008.
- [6] Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., Transport Phenomena, Appendix F. Constant and Conversion. New Delhi, DEL, India: Wiley India Pvt. Ltd.; 2001.
- [7] Castro C.A.N., Absolute measurements of viscosity and thermal-conductivity of fluids. *JSME Int. J. Ser. II* 1988; 31(3): 387-401.
- [8] Wakeham W.A., Nagashima A., Sengers J.V., Measurement of the Transport Properties of Fluids. Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1991; Vol. III.
- [9] Diller D.E., VanDerGulik P.S., Vibrating Viscometers. In: Measurement of the Transport Properties of Fluids; Wakeham W.A., Nagashima A., Sengers J.V., Eds.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1991; Vol. III: 77-94.
- [10] Assael M.J., Oliveira C.P., Papadaki M., Wakeham W.A., Vibrating-wire viscometers for liquids at high pressures. *Int. J. Thermophys.* 1992; 13(4): 593-615.
- [11] Retsina T., Richardson S.M., Wakeham W.A., The theory of a vibrating-rod viscometer. *Applied Scientific Research* 1987; 43(4): 325-346.
- [12] Retsina T., Richardson S.M., Wakeham W.A., The theory of a vibrating-rod densimeter. *Applied Scientific Research* 1986; 43: 127-158.
- [13] Pádua A.A.H., Fareleira J., Calado J.C.G., Wakeham W.A., Validation of an accurate vibrating-wire densimeter: Density and viscosity of liquids over wide ranges of temperature and pressure. *Int. J. Thermophys.* 1996; 17(4): 781-802.
- [14] Etchart I., Jundt J., Harrison C., Goodwin A.R.H., Hsu K., Operation of a vibrating wire viscometer with a wire radius of 0.207 mm in a fluid with nominal viscosity, at $T = 289.1$ K,



- of 1.581 Pa·s at temperatures between (289.1 and 420.7) K and a pressure of 0.1 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 2007; 52(4): 1494-1496.
- [15] Pádua A.A.H., Fareleira J., Calado J.C.G, Wakeham W.A., Electromechanical model for vibrating-wire instruments. *Rev. Sci. Instrum.* 1998; 69(6): 2392-2399.
- [16] Caetano F.J.P., da Mata J.L.C., Fareleira J., Oliveira C., Wakeham W.A., Viscosity measurements of liquid toluene at low temperatures using a dual vibrating-wire technique. *Int. J. Thermophys.* 2004; 25(1): 1-11.
- [17] Caetano F.J.P., Fareleira J., Oliveira C., Wakeham W.A., Validation of a vibrating wire viscometer: Measurements in the range of 0.5 to 135 mPa·s. *J. Chem. Eng. Data* 2005; 50(1): 201-205.
- [18] Candela D., Martini K.M., Krotkov R.V., Langley K.H., Bessel's improved Kater pendulum in the teaching lab. *Am. J. Phys.* 2001; 69(6): 714-720.
- [19] Nelson R., Olsson M.G., The pendulum - Rich physics from a simple system. *Am. J. Phys.* 1986; 54(2): 112-121.
- [20] Tough J.T., McCormick W.D., Dash J.G., Vibrating Wire Viscometer. *Rev. Sci. Instrum.* 1964; 35(10): 1345-1348.
- [21] Ștefănescu D.M., Handbook of Force Transducers. Principles and Components. Bucharest, Romania: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2011.
- [22] Voncken A.P.J., Naish J.H, Owers-Bradley J.R, König R., Riese D., Pobell F., Vibrating Wire Viscometers in High Magnetic Fields. *Journal of Low Temperature Physics* 1998; 110: 1105-1133.
- [23] Arutunian S.G., Decker G., Mailian M.R, Rosenbaum G., Transition Thermal Processes in Vibrating Wire Monitors. DIPAC 2007; Italy. 292-294.
- [24] Kandil M., The Development of a Vibrating Wire Viscometer and a Microwave Cavity Resonator [Ph.D. Thesis]. Christchurch, New Zealand: University of Canterbury; 2005.
- [25] Trusler J.P., Viscosity and Density Measurements of Compressed Liquids. Department of Chemical Engineering, Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, U.K.
- [26] Harrison C., Sullivan M., Godefroy S., Matsumoto N., Goodwin A.R.H., Hsu K., Operation of a Vibrating Wire Viscometer at Viscosities Greater than 0.2 Pa·s: Results for a Certified Reference Fluid with Nominal Viscosity at $T = 273$ K and $p = 0.1$ MPa of 0.652 Pa·s while Stagnant and a Fluid of Nominal Viscosity of 0.037 Pa·s while Flowing. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2007; 52: 774-782.
- [27] Charles E., Molenat J., Abachi H., Michelt J., Malbrunot P., The use of a vibrating wire viscometer in liquids. *J. Phys. E. Sci. Instrum.* 1980; 13: 829-834.



- [28] Piovan M.T., Tensiones y Deformaciones. Revisión de Principios Físicos, Diversos Modelos de Análisis y Cálculo.
- [29] Naguleswaran S., Vibration of an Euler-Bernoulli beam of constant depth and with linearly varying breadth. *Journal of Sound and Vibration* 1992; 153(3): 509-522.
- [30] Genta G., *Vibration of Structures and Machines*, 2nd ed. N.Y.: Springer-Verlag. 1992; 82-86.
- [31] Davis R., Henshell R.D., Warburton G.B., A Timoshenko beam element. *Journal of Sound and Vibration* 1972; 22(4): 475-487.
- [32] Timoshenko S., Young D.H., Weaver W., *Vibration Problems in Engineering*, 3rd ed., chapter 5. N.Y.: D. Van Nostrand. 1955: 324-345.
- [33] Cowper G.R., The shear coefficient in Timoshenko's beam theory. *J. Appl. Mech.* 1966; 33: 335-340.
- [34] Assael M.J., Wakeham W.A, Vibrating-wire viscometry on liquids at high pressure, *Fluid Phase Equilibria* 1992; 75: 269-285.
- [35] Peleties F., *Advanced fluid property measurement for oilfield applications* [Ph.D. Thesis / Dissertation]. London, United Kingdom: University of London / Imperial College London; 2007.
- [36] Caudwell D., *Viscosity of Dense Fluid Mixture* [Ph.D. Thesis]. London, United Kingdom: University of London, 2004.
- [37] Ijaz F., *Measurement and Prediction of the Viscosity of Hydrocarbon Mixtures and Crude Oils* [PhD Tesis]. Imperial College, London: 2011.
- [38] *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement.* BIPM. 2008.
- [39] Bevington P.R., Robinson D.K, *Data Reduction And Error Analysis For The Physical Sciences, Fitting Composite Curves.* McGraw-Hill 2003; 161 - 163.
- [40] Peleties F., Trusler J.P.M., *Viscosity of Liquid Di-isodecyl Phthalate at Temperatures Between (274 and 373) K and at Pressures up to 140 MPa.* *Journal of Chemical and Engineering Data* 2011; 56: 2236-2241.
- [41] Goodfellow Cambridge Limited, Shapal M Product Data - Disponible en: <http://www.goodfellow.com/pdf/3328_1111010.pdf> [accedido 29.4.2014].
- [42] Voncken A.P.J., Naish J.H., Owers-Bradley J.R., *Vibrating Wire Viscometers in High Magnetic Fields.* *Journal of Low Temperature Physics* 1998; 110(5-6): 1105 - 1133.
- [43] Data Sheet, Luma Gold Plated Tungsten Wire - Disponible en: <<http://www.luma-metall.se>> [accedido 29.4.2014].
- [44] Goodfellow Cambridge Limited, Material Information - Disponible en: <<http://www.goodfellow.com/S/Tungsteno.html>> [accedido 29.4.2014].



- [45] AK Steel Product Data Sheet UNS 316/316L Stainless Steel - Disponible en: <http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/austenitic/316_316L_Data_Sheet.pdf> [accedido 29.4.2014].
- [46] Alnico Major Magnet Eclipse Magnetics Data Sheet - Disponible en: <<http://www.eclipse-magnetics.co.uk/product/magnet-materials/cast-alnico/major>> [accedido 29.4.2014].
- [47] Ciotta F., Trusler J.P.M., Improved understanding of vibrating-wire viscometer-densimeters. *J. Chem. Eng. Data* 2010; 55: 2195-2201.
- [48] Dan Mihai S., *Handbook of force transducers: principles and components*. Springer Germany 2011; 217.
- [49] Kreith F., *Mechanical Engineering Handbook*, Boca Raton: CRC Press LLC, Section 1: Mechanics of Solids, Bela I. Sandor; 1.67 - 1.72.
- [50] Temnykh A., Vibrating wire field-measuring technique, *Nuclear Instruments and Methods*. In: *Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 1997; 399(2-3): 185 - 194.
- [51] Assael M.J., Avelino H.M.T., Dalaouti N.K., Fareleira J.M.N.A., Harris K.R., Reference Correlation for the Viscosity of Liquid Toluene from 213 to 373 K at Pressures to 250 MPa, *International Journal of Thermophysics* 2001; 22(3): 789 - 799.
- [52] Producto certificado Sigma Aldrich CAS Number 108-88-3 - Disponible en: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/SIAL/244511?lang=es®ion=ES>> [accedido 30.4.2014].
- [53] Marsh K.N., Role of reference materials for the realization of physicochemical properties. Past, present, and future. *Pure Appl. Chem.* 2000; 72: 1809-1818.
- [54] Künzel W., Van Wijk H.F., Marsh K.N., Viscosity. In: *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*; Marsh K.N., Ed.; (IUPAC), Blackwells Scientific Publications: Cambridge, MA, 1987; 45-72.
- [55] Caetano F.J.P., Fareleira J., Fröba A., Harris K., Leipertz A., Oliveira C., Trusler J.P.M., Wakeham W.A., An industrial reference fluid for moderately viscosity. *J. Chem. Eng. Data* 2008; 53(9): 2003-2011.
- [56] Daborn J.E., The viscosity scale of the NPL. *Metrologia* 1975; 11: 79-84.
- [57] Concalves F.A., Kestin J., Sengers J.V., Surface - tension effects in suspended - level capillary viscometers. *Int. J. Thermophys.* 1991; 12: 1013-1028
- [58] Bauer H., Meerlender G., Precise viscosity measurements of Newtonian Liquids with μ less than $1 \text{ mm}^2/\text{s}$ for the selection of suitable standards. *Rheol. Acta* 1984; 23: 514-521.
- [59] Caetano F.J.P., Fareleira J.M.N.A., Fernandes A., Oliveira C.M.B.P., Serro A.P., Simões de Almeida I.M., Wakeham W.A., Diisodecylphthalate (DIDP) - a potential standard of



- moderate viscosity: surface tension measurements and water content effect on viscosity measurements. *Fluid Phase Equilib.* 2006; 245: 1-5.
- [60] Kawata M., Kurase K., Nagashima A., Yoshida K., Capillary Viscometers. In: *Measurement of the Transport Properties of Fluids*; Wakeham W.A., Nagashima A., Sengers J.V., Ed.; Experimental Thermodynamics; Blackwell Scientific Publications: Oxford, U.K., 1991; Vol. 13: 49-75.
- [61] Goodwin R.D., Toluene thermophysical properties from 178-K to 800-K at pressures up to 1000-bar. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1989; 18(4): 1565-1636.
- [62] Santos F.J.V., Castro C.A.N., Dymond J.H., Dalaouti N.K., Assael M.J., Nagashima A., Standard reference data for the viscosity of toluene. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2006; 35(1): 1-8.
- [63] Goodwin A., Marsh K., Stoup J., Calibration of a Vibrating Wire Viscometer for Liquids: a Step Toward an Absolute Viscometer. *Seventeenth Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder Co USA, 2009.
- [64] Ciotta F., Viscosity of Asymmetric Liquid Mixtures under Extreme Conditions [Ph.D. Thesis]. London, United Kingdom: University of London, 2010.
- [65] Fehlauer H., Wolf H., Compressibility measurements using an oscillation-type density meter. *Measurement Science and Technology* 2006; 17: 2593-2596.
- [66] Assael M.J., Dymond J.H., Papadaki M., Patterson P.M., Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. I. *n*-Alkanes. *International Journal of Thermophysics* 1992; 13(2): 269–281.
- [67] Assael M.J., Kalyva A.E., Kakasimos K.E., Antoniadis K.D., Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. VIII. Mixtures of alkyl benzenes with other hydrocarbons. *International Journal of Thermophysics* 2009; 30: 1733–1747.
- [68] Caudwell D.R., Trusler J.P.M., Vesovic V., Wakeham W.A., 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* 2004; 25(5): 1339–1352.



Capítulo 4 MODELOS DE VISCOSIDAD



4.1. CORRELACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES

El comportamiento de la viscosidad dinámica sobre una isobara se puede representar empleando la ecuación de Andrade [1], expresada por:

$$\eta(T) = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T-C}\right) \quad (4.1)$$

Las constantes A, B y C se obtienen ajustando los datos experimentales de viscosidad en función de la temperatura mediante un algoritmo para estimación de mínimos cuadrados de parámetros no lineales [2].

Según [3], la ecuación más empleada para correlacionar datos de viscosidad dinámica a presión atmosférica es la del modelo VFT (Vogel [4], Fulcher [5] y Tammann [6]). La ecuación se obtiene realizando algunas suposiciones [7,8] a partir de la teoría de Adam-Gibbs de entropía configuracional [9]; su expresión es:

$$\eta(T) = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T-C}\right) = A \cdot \exp\left(\frac{D \cdot T_0}{T-T_0}\right) \quad (4.2)$$

D es el índice de fragilidad (o parámetro de Angell) y T_0 la temperatura de Vogel. El éxito de la ecuación en amplios rangos de temperatura para condiciones isobáricas ha impulsado a varios autores intentar extenderla para establecer la relación de la viscosidad con la presión. Una de las modificaciones propuestas es la publicada por Comuñas et al. [10] y Paredes et al. [11]:

$$\eta(p, T) = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T-C}\right) \cdot \left(\frac{p+E(T)}{0.1 \text{ MPa} + E(T)}\right)^F \quad (4.3)$$

siendo:

$$E(T) = E_0 + E_1 T + E_2 T^2 \quad (4.4)$$

donde A, B y C se determinan mediante un ajuste preliminar de la viscosidad en función de la temperatura a la presión de referencia (0.1 MPa) y los coeficientes F, E_0 , E_1 y E_2 se ajustan a los valores de viscosidad a presión diferente de la de referencia. En (4.3), los parámetros $C = T_0$, $B = D \cdot T_0$ son independientes de la presión.



En el trabajo de Comuñas et al. [10], la expresión (4.3) fue propuesta como una analogía a la ecuación tipo Tait para densidades, con la finalidad de realizar el ajuste de los datos experimentales de la viscosidad en función de la presión y de la temperatura; siendo:

$$\eta(p, T) = \eta_o(T) \cdot \exp \left[F \cdot \ln \left(\frac{p+E(T)}{0.1MPa+E(T)} \right) \right] = A \cdot \exp \left[\frac{B}{T-C} \right] \cdot \exp \left[F \cdot \ln \left(\frac{p+E(T)}{0.1MPa+E(T)} \right) \right] \quad (4.5)$$

donde $\eta_o(T)$ representa la dependencia de la viscosidad con la temperatura a la presión de referencia (0.1 MPa) dada por (4.1); F se supone que es independiente de la temperatura.

Los coeficientes A, B, C, F, E_0, E_1 y E_2 de (4.3) se determinan ajustando los datos experimentales de viscosidad en función de la temperatura mediante un algoritmo para estimación de mínimos cuadrados de parámetros no lineales [2].

Primero se realiza el ajuste preliminar de la viscosidad en función de la temperatura a la presión de referencia (0.1 MPa); es decir, para A, B y C . Luego el ajuste de los valores de viscosidad a presión diferente de la de referencia; es decir, para F, E_0, E_1 y E_2 .

4.2. MODELO DE LAS ESFERAS RÍGIDAS

El mejor método para obtener información de las propiedades de transporte es mediante determinación experimental, pero para muchos fluidos de interés industrial no es posible medir la viscosidad en amplios rangos de presión y temperatura, siendo necesario apoyarse en cálculos teóricos, además de su medición directa [12]. Disponer de métodos predictivos, aunque con mayor error o desviación de los datos experimentales, proporcionan estimaciones de los valores de la viscosidad y su dependencia con la presión, la temperatura o la densidad, o de la fracción molecular para las mezclas de fluidos.

Se han elaborado estudios [13-15] sobre la evolución y el estado actual de los modelos de las propiedades de transporte, en concreto en lo que se refiere al gas diluido, a la dependencia con la densidad, a la región crítica, a gases muy densos y a líquidos puros y sus mezclas; algunos modelos son aplicables o a la fase líquida o la fase gas pero no a ambas conjuntamente, pero según [16] los métodos que pueden ser aplicados a ambas fases son los basados en el principio de estados correspondientes, en la teoría de esferas duras o en la teoría modificada de Chapman-Enskog. Y se ha desarrollado una extensa y variada gama de ecuaciones empíricas y semi-empíricas para representar los datos de la viscosidad vs. composición de las mezclas líquidas [17]; gran parte de las ecuaciones han sido revisadas y



clasificadas por [16], pero han surgido diferentes enfoques para el problema de la predicción de la viscosidad de las mezclas.

Muchos de los modelos parten de la Teoría Cinética cuyo objetivo es relacionar las propiedades macroscópicas (observables) del sistema a las propiedades microscópicas de las moléculas individuales y las interacciones entre las moléculas; de allí que la viscosidad de un fluido puede ser relacionado al movimiento molecular y las fuerzas intermoleculares que actúan sobre las moléculas. En la región de gas diluido, el impulso o momento es transferido principalmente por la traslación de las moléculas con pocas colisiones. En los gases y líquidos densos, el impulso es transferido por colisiones, ya que las moléculas están cerca una de otro. Debido a la corta distancia entre moléculas en el estado líquido, los modelos de predicción para los líquidos son más complejos que para los gases [18].

Los datos experimentales de los compuestos puros y de las mezclas binarias de la investigación se correlacionaron con (4.3) que, en general, para todos los ajustes desarrollados, los resultados son aceptables dentro de los intervalos de incertidumbres obtenidos. No obstante a los buenos resultados, se realiza la predicción de la viscosidad dinámica de las mezclas binarias (también de los compuestos puros), tanto con el enfoque del modelo de las esferas rígidas de Dymond-Assael como con la Teoría de Eyring, apoyado en las leyes de mezclas [19-21].

4.2.1. Compuestos Puros

Un gran número de correlaciones para las propiedades de transporte de fluidos densos se basan en el modelo de esferas duras. Conceptualmente, el modelo es un refinamiento de la teoría de volumen libre ya que se basa en la aplicación de la teoría cinética de Enskog [22,23], que surge a su vez a partir de modificaciones empíricas de la teoría de Boltzman para tener en cuenta el diámetro finito de las moléculas. La teoría cinética usa la ecuación de Boltzman que considera sólo colisiones binarias ya que supone que las colisiones múltiples tienen muy baja probabilidad. Enskog supone que el coeficiente de difusión de un sistema de alta densidad se comporta del mismo modo que el de un sistema a baja densidad pero la frecuencia de colisión se incrementa en un factor $g(\sigma)$, que es la función de distribución radial en contacto para esferas de diámetro σ [23]. De este modo, la solución de la ecuación de Boltzman, válida para baja densidad, se modifica mediante escalado en el tiempo para obtener la relación entre el coeficiente de difusión a alta densidad (nD_E) y el coeficiente de difusión a baja densidad (nD_0), expresado por [24]; n caracteriza la densidad de moléculas:



$$\frac{nD_E}{nD_0} = \frac{1}{g(\sigma)} \quad (4.6)$$

La viscosidad calculada a través de la teoría de Enskog, η_E , contiene dos términos adicionales que son debidos a los mecanismos de transporte de momento y energía de una molécula a otra por colisión y son función de b/V :

$$\eta_E = \eta_0 \left[\frac{1}{g(\sigma)} + \frac{0.8b}{V} + \frac{0.761g(\sigma)b^2}{V^2} \right] \quad (4.7)$$

donde $b = 2\pi N_A \sigma^3/3$, N_A el número de Avogadro y η_0 es la viscosidad del gas diluido para moléculas monoatómicas expresada por (4.8):

$$\eta_0 = \frac{5}{16\pi^{1/2}} \frac{\sqrt{mk_B T}}{\sigma^2 \Omega^*} \quad (4.8)$$

donde k_B es la constante de Boltzman, m la masa molecular, T la temperatura absoluta, σ es el diámetro característico de colisión definido como la distancia a la cual la energía potencial entre las moléculas es nula y Ω^* es la integral de colisión que depende del potencial usado para representar la energía de interacción. Si $\Omega^* = 1$, se tiene:

$$\eta_0 = \frac{5}{16\pi\sigma^2} (\pi m k_B T)^{1/2} \quad (4.9)$$

En (4.7), el primer término solo es importante para baja densidad, el segundo término es la contribución potencial y el tercer término es un factor que combina la contribución potencial y cinética [23]. Para aplicar (4.6) y (4.7), se debe calcular el diámetro σ del núcleo duro, y la teoría de Enskog no es exacta ya que se basa en la aproximación del caos molecular que supone que las esferas se mueven en direcciones y con velocidades aleatorias según la distribución de Maxwell-Boltzman. Sin embargo, [25] demostraron mediante cálculos de dinámica molecular que hay movimientos moleculares más privilegiados que otros y este aspecto es todavía más importante para altas densidades. Alder [26] calculó los factores de corrección de estas correlaciones para sistemas finitos con gran número de partículas por dinámica molecular y demostró que eran función sólo del cociente V/V_0 , donde V es el volumen molar y V_0 el volumen de un sistema formado por N_A esferas empaquetadas de diámetro σ , $V_0 = N_A \sigma^3/2^{1/2}$. En el caso de la viscosidad, los resultados de [26] tienen un gran



error debido al gran tiempo de computación necesario para realizar los cálculos; sin embargo, indican la existencia de una viscosidad de transporte reducida, dada por:

$$\eta^* = \left[\frac{\eta}{\eta_E} \right]_{DM} \left[\frac{\eta_E}{\eta_0} \right] \left[\frac{V}{V_0} \right]^{2/3} \quad (4.10)$$

La (4.10) es una función universal de (V/V_0) e independiente de la temperatura. El término η_E/η_0 se obtiene a partir de (4.7) y el término $(\eta/\eta_E)_{DM}$ es una corrección a la teoría de Enskog calculada por simulación utilizando dinámica molecular [23]. Para aplicar estos resultados a moléculas reales sin conocimiento previo de V_0 , Dymond [27] propuso un método sencillo definiendo las propiedades de transporte reducidas, en este caso la viscosidad reducida, con la expresión:

$$\eta^* = \left[\frac{\eta}{\eta_0} \right] \left[\frac{V}{V_0} \right]^{2/3} \quad (4.11)$$

donde η_0 es la viscosidad del gas diluido para el modelo de esferas duras con $\sigma^3 = (2^{1/2} V_0/N_A)$. Dymond [27] desarrolló los coeficientes de transporte en función del volumen reducido $V_r = V/V_0$. Como $1/V = \rho/M$, se pueden desarrollar los coeficientes en función de la densidad. La viscosidad reducida (η^*) de (4.10) no depende del diámetro molecular, y se puede calcular directamente a partir de los resultados experimentales si se supone que el fluido real puede representarse por un conjunto de esferas duras. Sustituyendo la expresión de la viscosidad del gas diluido expresada en (4.9) y V_0 en (4.10), se obtiene:

$$\eta^* = \frac{16}{5} (2N_A)^{1/3} \left(\frac{\pi}{MRT} \right)^{1/2} \eta V^{2/3} = F_\eta \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (4.12)$$

donde M es la masa molecular, R es la constante universal de los gases y F_η representa una función de V/V_0 . La determinación de V_0 , para un determinado fluido, se realiza mediante ajuste gráfico. En principio, y limitándose a la viscosidad, las curvas de $\log \eta^*$ vs. $\log V$ para diferentes temperaturas, son paralelas [23]. Si se considera una de esas curvas a la temperatura T como la de referencia, y se realiza un desplazamiento horizontal de otra curva correspondiente a una temperatura diferente T' , hasta que ambas coincidan, la razón $V_0(T)/V_0(T')$ está dada por dicho desplazamiento. Si se superponen todas las curvas sobre una isoterma de referencia, y posteriormente se ajusta esa curva para obtener valores próximos a



los deducidos por la teoría de esferas duras, curva de $\log \eta^*$ vs. $\log V/V_0$, se puede obtener el valor absoluto de V_0 . Estas curvas son universales y se expresan como:

$$\log(\eta^*) = \sum_{i=0}^7 a_{\eta_i} \left[\frac{V}{V_0} \right]^{-i} \quad (4.13)$$

donde los coeficientes a_{η_i} son universales y los valores de V_0 como función de la temperatura se ajustan por análisis de regresión. El valor del volumen molar del núcleo V_0 es característico de cada fluido; es decir, los valores calculados a partir de la viscosidad deben ser los mismos que los deducidos a partir de la conductividad térmica o del coeficiente de difusión.

La curva universal, inicialmente fue desarrollada para los líquidos monoatómicos y más tarde se aplica a moléculas no esféricas mediante la introducción de un término de corrección para tener en cuenta la "rugosidad" de las moléculas (capacidad de transferencia de rotación, así como el impulso de traslación en colisión [28]). A altas densidades, el sistema de esferas duras llega a ser meta-estable pero fluidos reales demuestran los altos valores de η^* ; en general, estas moléculas son no esféricas y exhiben rugosidad. Por su parte, Chandler [28] observó que para el caso de moléculas esféricas donde existe transferencia de momento rotacional, el coeficiente de difusión, la conductividad térmica y la viscosidad eran aproximadamente iguales a los valores del modelo de esferas duras rugosas (RHS, rough hard sphere) para valores de densidad que verifican $\rho > 2\rho_c$, y que a altas densidades, los coeficientes de transporte de RHS eran proporcionales a los del modelo original de esferas duras (SHS, smooth hard sphere), con:

$$\eta = \eta_{RHS} = C\eta_{SHS} = R_\eta\eta_{SHS} \quad (4.14)$$

donde C representa la constante de proporcionalidad que caracteriza el grado de acoplamiento entre los momentos debido a los movimientos de traslación y rotación. Según [28], el acoplamiento entre el movimiento de traslación y rotación provoca un aumento en la viscosidad y consecuentemente debe verificarse $C \geq 1$. Para aplicar la modificación rough hard sphere de la teoría a moléculas cuasi-esféricas se asume que (4.14) es exacta, de tal modo que combinando (4.12) y (4.14) se obtiene la expresión:

$$\eta^* = \frac{16}{5} (2N_A)^{1/3} \left(\frac{\pi}{MRT} \right)^{1/2} C\eta V^{2/3} \quad (4.15)$$



La molécula cuasi-esférica más sencilla es el metano y [28] obtuvo excelentes correlaciones para el metano con valores de $C = 1$. En su estudio sobre el metano, xenón, eteno y triclorometano, [29] llegó al mismo resultado; pero esta teoría es sólo aplicable para densidades inferiores a $1.1 \cdot \rho_c$.

Visto el éxito de la teoría RHS aplicada a fluidos como el metano en estado denso, se optó por una representación similar para fluidos densos con moléculas no esféricas como hidrocarburos, alcoholes, refrigerantes y sus mezclas. Se introdujo otro coeficiente de proporcionalidad en la viscosidad, R_η , que considera la no esfericidad de la molécula, admitiendo además a priori que este coeficiente es independiente de la temperatura y de la densidad. Dymond [27] y Assael et al. [30-35] usan esta idea, suponiendo que existe una relación de estados correspondientes entre la viscosidad determinada experimentalmente de las moléculas no esféricas y la viscosidad determinada con la teoría SHS, redefiniendo la viscosidad reducida como:

$$\eta_{exp}^* = R_\eta \eta_{SHS}^* = R_\eta \left[\frac{\eta_{SHS}}{\eta_0} \right] \left[\frac{V}{V_0} \right]^{2/3} \quad (4.16)$$

La viscosidad reducida η_{SHS}^* se deduce de la expresión:

$$\eta_{SHS}^* = \frac{\eta_{exp}^*}{R_\eta} = \frac{16\sqrt{\pi}}{5} (2N_A)^{1/3} \frac{\eta_{exp}}{R_\eta} \frac{V^{2/3}}{\sqrt{MRT}} \quad (4.17)$$

Para deducir los valores de V_0 y de R_η se utiliza el procedimiento gráfico descrito anteriormente. La ecuación universal empírica se expresa como:

$$\log \left(\frac{\eta_{exp}^*}{R_\eta} \right) = \sum_{i=0}^7 a_{\eta_i} \left[\frac{V}{V_0} \right]^{-i} \quad (4.18)$$

Tomando logaritmos en (4.17), se genera la expresión para la viscosidad reducida para moléculas no esféricas:

$$\log \eta_{exp}^* = \log \left[\frac{16\sqrt{\pi}}{5} (2N_A)^{1/3} \right] + \log \frac{1}{\sqrt{MR}} + \frac{2}{3} \log V + \log \frac{1}{\sqrt{T}} + \log \eta_{exp} \quad (4.19)$$

Combinando (4.18) y (4.19), y luego de despejar, la viscosidad para un sistema de moléculas no esféricas se expresa por las dos siguientes formas:



$$\log \eta_{exp} = \log R_{\eta} + \sum_{i=0}^7 a_{\eta_i} \left[\frac{V}{V_0} \right]^{-i} - \log \left[\frac{16\sqrt{\pi}}{5} (2N_A)^{1/3} \right] - \log \frac{1}{\sqrt{MR}} - \frac{2}{3} \log V - \log \frac{1}{\sqrt{T}} \quad (4.20)$$

$$\eta_{exp} = \left[10^{\left(\sum_{i=0}^7 a_{\eta_i} \left[\frac{V}{V_0} \right]^{-i} \right)} \right] \cdot \left[\frac{R_{\eta}}{\left[\frac{16\sqrt{\pi}}{5} (2N_A)^{1/3} \left(\frac{V^2/3}{\sqrt{MRT}} \right) \right]} \right] \quad (4.21)$$

La (4.20) ó (4.21) están expresada en función de la densidad y de la temperatura ya que $V = M/\rho$. Los coeficientes a_{η_i} son universales. Los parámetros ajustables son V_0 y R_{η} (V_0 para cada fluido y cada temperatura, y R_{η} para cada fluido) mediante medidas experimentales de viscosidad en amplios rangos de presión y temperatura. En principio, el volumen molar V_0 es una función sólo de la temperatura absoluta, disminuye con aumento de ésta; se calcula a partir de condiciones de presión atmosférica y luego se emplea para predecir los valores de la viscosidad a alta presión, la expresión general es de la forma:

$$V_0 / (cm^3 \cdot mol^{-1}) = \sum_{i=0}^N v_i [T/K]^i \quad (4.22)$$

Pero según el tipo de fluido (parafinas, aromáticos, alcanos, alcoholes y refrigerantes [30-35]), la forma de la función polinómica dependerá del número de carbonos y su estructura molecular; los coeficientes v_i se encuentran con método de regresión por mínimos cuadrados. Con este modelo es posible predecir las propiedades de transporte de líquidos comprimidos a alta presión [24], pero la principal desventaja es que las predicciones son muy sensibles a los valores de V/V_0 y se requiere una ecuación de estado precisa para el líquido [23].

Assael et al. [30-35] usaron la teoría de esferas duras rugosas para correlacionar las propiedades de transporte (conductividad térmica, coeficiente de difusión y viscosidad) de diferentes fluidos como parafinas, aromáticos, alcanos, alcoholes y refrigerantes desde la fase líquida saturada a la comprimida, exceptuando la región crítica. Para los alcanos, Assael et al. [30] encontraron que los parámetros V_0 y R_{η} presentaban un comportamiento regular con la cadena, e incluso proponen una expresión de $V_0(T, C_n)$ y $R_{\eta}(C_n)$, donde C_n es el número de átomos de carbono de la cadena del alcano. Para la familia de los aromáticos Assael et al. [33] no encontraron una dependencia clara de R_{η} con C_n ; y, para los alcoholes obtuvieron que R_{η} es dependiente de la temperatura [34], contrario a la hipótesis inicial de que este parámetro era independiente de la temperatura.

Con la expresión (4.21) se realizó el ajuste de los datos experimentales de la viscosidad del tolueno de la Tabla 3.2 (que corresponden a la primera serie de mediciones que se realizaron con el viscosímetro de hilo vibrante luego de su implementación (montaje)). En Fig. 4.1 la



representación gráfica de los datos experimentales y su ajuste al modelo RHS según valores de V_0 y R_η reportados por Assael et al. [33], así como los valores del ajuste empleando una variación propuesta en esta investigación para determinar V_0 y R_η . En Tabla 4.1 los coeficientes de ambos ajuste al modelo RHS.

En [33], Assael et al. reportan la expresión (4.23) para calcular valores V_0 de los hidrocarburos aromáticos, incluido el tolueno; es función de la temperatura absoluta, T , y del número de carbonos, C_n , de los compuestos, y los coeficientes son fijados usando método de regresión de mínimos cuadrados.

$$V_0/(10^{-6}m^3 \cdot mol^{-1}) = -3324.7C_n^{-2} + 529.47C_n^{-1} + 12.163C_n + T(9.48786C_n^{-2} - 8.55176 \cdot 10^{-2}C_n + 6.034363 \cdot 10^{-3}C_n^2 + T^2 - 1.5797 \cdot 10^{-3} + 3.9901 \cdot 10^{-4}C_n - 2.2309 \cdot 10^{-5}C_n^2) \quad (4.23)$$

Luego del análisis de los datos experimentales de todos los compuestos puros propuestos para la investigación, siendo estos fluidos: dos hidrocarburos aromáticos, tres alcanos de cadena lineal, un alcano de cadena ramificada, un cicloalcano, un alqueno, cuatro 1-alcohol, tres 2-alcohol, tres biodiesel y un crudo; de estructura molecular diferentes, y visto que las funciones propuestas por Assael et al. [30,33,34] son válidas para hidrocarburos de cadena lineal, hidrocarburos aromáticos y 1-alcoholes, proponemos la expresión (4.24) para determinar los valores de V_0 . Es una expresión corta, pero matemáticamente agrupa las variaciones de T y de C_n para el valor V_0 de los fluidos de la investigación, ajustándose adecuadamente al modelo RHS con desviaciones por debajo del 1 %. Adicionalmente, si bien Assael et al. [33] no encontraron una dependencia clara de R_η con C_n , se empleará la expresión (4.25) para todos los hidrocarburos y biodiesel, y la expresión (4.26) para todos los alcoholes.

$$V_0/(10^{-6}m^3 \cdot mol^{-1}) = v_1 + v_2T + v_3T^{v_4} + v_5C_n^{v_6} \quad (4.24)$$

$$R_\eta = r_1 + r_2C_n + r_3C_n^2 \quad (4.25)$$

$$R_\eta = r_1 + r_2T + r_3T^2 \quad (4.26)$$

Por lo tanto, para la modelización del comportamiento de la η de los fluidos de la investigación, usando el modelo de esferas duras rugosas (RHS), se ha realizado con los parámetros universales de $a_{\eta i}$ determinados por Assael et al. [30,31,33,34] y se calculan los valores de R_η para cada líquido con (4.25) ó (4.26) cuando corresponda; y, V_0 para cada líquido y temperatura con (4.24). Los coeficientes se ajustan con los datos experimentales de los



fluidos de la investigación mediante análisis de regresión. En Fig. 4.1 y Tabla 4.1 representación y coeficientes del modelado de los datos experimentales de la η del tolueno de la Tabla 3.2.

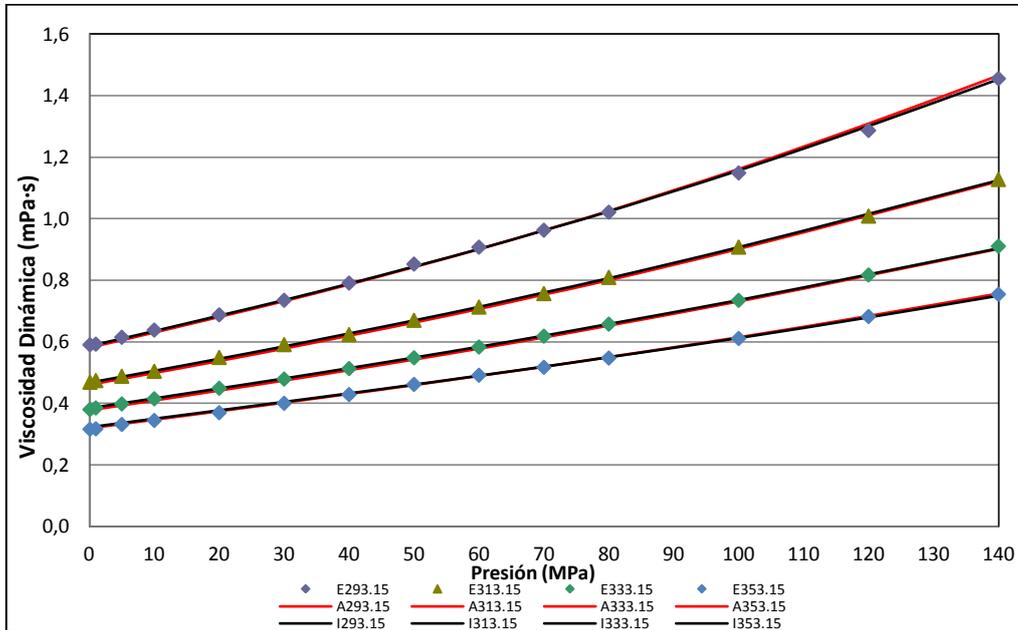


Fig. 4.1. Variación de la η del tolueno con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (A) con modelo RHS según Assael et al. [33], (I) según este trabajo.

Tabla 4.1. Coeficientes del modelo RHS para la η del tolueno; según Assael et al. [33] y según esta investigación.

Coeficientes		Assael et al. [33]	Este trabajo
V_0	v1	-3324.7	28.22158
	v2	529.47	-0.02613
	v3	12.163	3553.81145
	v4	9.48786	-1.31853
	v5	-0.0855176	3.75472
	v6	0.00603463	1.31389
	v7	-0.0015797	
	v8	0.00039901	
	v9	-0.000022309	
R_η	r1	1.030	1.0707
$a_{\eta i}$	a0	1.0945	1.0945
	a1	-9.26324	-9.26324
	a2	71.0385	71.039
	a3	-301.9012	-301.9012
	a4	797.69	797.69
	a5	-1221.977	-1221.977
	a6	987.5574	987.5574
	a7	-319.4636	-319.4636



En Tabla 4.2 comparación de la estadística del ajuste al modelo RHS según Assael et al. [33] y según propuesta de esta investigación. En Figs. 4.2 y 4.3 las representaciones gráficas de las desviaciones porcentuales de los datos experimentales respecto a valores ajustados usando Assael et al. [33] y usando la propuesta de esta investigación, respectivamente.

Tabla 4.2. Estadística de la desviación porcentual de los datos experimentales respecto de valores ajustados al modelo RHS para la η del tolueno, según Assael et al. [33] y según este trabajo.

	Assael et al. [22]	Este trabajo
AAD (Desv. media abs. %)	0.93	0.55
Bias (Desv. media %)	0.50	-0.12
MD (Desv. máx. abs. %)	2.30	2.36
RMS (Raíz cuad. med. %)	1.10	0.75
Desv. Estándar General %	0.95	0.75
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0070	0.0045

Para ambos ajustes las desviaciones máximas absolutas, MD, son mayores al 2 %, siendo ligeramente mayor la que se obtiene con valores de V_0 propuesta en esta investigación. Pero, en su conjunto, la estadística resultante de la propuesta por la investigación es mejor que la obtenida usando los valores de Assael et al. [33]. Adicionalmente, la desviación estándar del ajuste al modelo RHS de nuestra propuesta es de 0.0045 mPa·s (desviación estándar general del 0.75 %); valor inferior a la incertidumbre de medida, 0.011 mPa·s (± 0.8 %) en Tabla 3.5. En las dos figuras se observa una distribución casi uniforme de las desviaciones relativas porcentuales. En la Fig. 4.2 la mayor concentración de las desviaciones está en la franja de ± 1.5 % y en la Fig. 4.3 en la franja de ± 1 %.

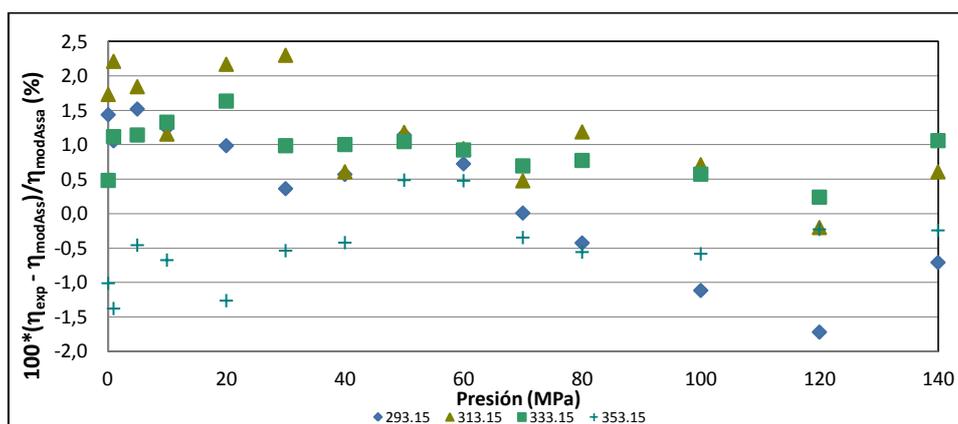


Fig. 4.2. Desviación relativa porcentual de la η del tolueno (datos experimentales respecto valores ajustados a modelo RHS según Assael et al. [33]) con la presión y la temperatura (K).

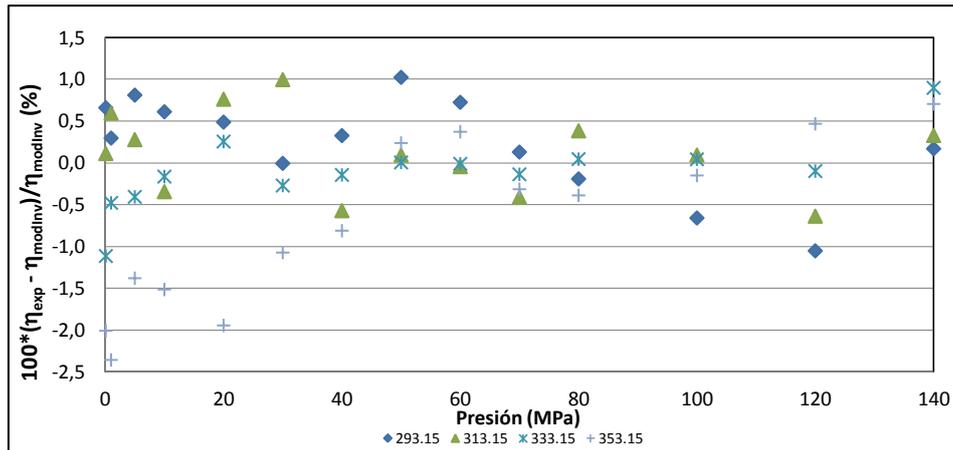


Fig. 4.3. Desviación relativa porcentual de la η del tolueno (datos experimentales respecto valores ajustados a modelo RHS propuesto en este trabajo) con la presión y la temperatura (K).

4.2.2. Mezcla de Compuestos

El modelo de las esferas rígidas rugosas también se puede emplear para predecir la viscosidad dinámica de mezclas [23] de N componentes [36]. Evaluados los parámetros R_η para cada componente de la mezcla y $V_o(T)$ para cada temperatura y cada componente, se emplean las siguientes reglas de mezclas para determinar el valor de los parámetros para las mezclas por isoterma:

$$V_{0m}(T, x) = \sum_{i=0}^N x_i V_{0i}(T) \quad (4.27)$$

$$R_{\eta m}(T) = \sum_{i=0}^N x_i R_{\eta i} \quad (4.28)$$

$$\rho_m(T) = \left(\sum_{i=0}^N \frac{w_i}{\rho_i} \right)^{-1} \quad (4.29)$$

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{i=0}^N x_i M_i} \quad (4.30)$$

$$M_m = \sum_{i=0}^N x_i M_i \quad (4.31)$$

Los subíndices m e i se refieren a la mezcla y al compuesto puro i de la mezcla, respectivamente, M es el peso molecular de la mezcla o de los compuestos puros cuando corresponda, x y w son, respectivamente, las fracciones molares y fracción en peso de los compuestos puros.

Este método también se ha aplicado a otras propiedades de transporte; recientemente Bleazard y Teja [37] han publicado los parámetros para la conductividad térmica y la viscosidad de 58 líquidos polares.



Las reglas de mezcla son simples y funcionan bien para los gases inertes y alcanos ligeros, son lineales en la fracción molar. Pero la comparación de los datos experimentales de las mezclas binarias de la investigación con los valores obtenidos del ajuste al modelo RHS empleando las reglas de mezcla lineal, presentan altas desviaciones.

El modelo de esfera dura de Dymond y Assael [24], con reglas de mezcla lineal para el factor de rugosidad R_η y el volumen molar del núcleo V_0 , da predicciones cualitativamente correctas en términos de la dependencia de la viscosidad sobre la temperatura, la presión y composición. Sin embargo, se pueden encontrar desviaciones relativas elevadas (hasta $\pm 60\%$ según [36]) en comparación cuantitativa con los datos experimentales.

Similar a los resultados encontrados por [36], en nuestra investigación se observó que el modelo es sensible al volumen molar cuando se emplean reglas de mezcla lineal. El relativo bajo rendimiento del modelo de Dymond - Assael no es sorprendente considerando que las mezclas pueden ser altamente asimétricas, además de emplear reglas de mezcla simple que no contienen parámetros ajustables. Analíticamente se verificó que la viscosidad de la mezcla puede ser correlacionada para cada isoterma empleando las ecuaciones (4.21), (4.13) y (4.28) cuando V_0 es tratado como un parámetro ajustable para cada isoterma y composición.

Ciotta et al. [36] investigaron una regla de mezcla cuadrática para evaluar V_0 ; expresada como:

$$V_0 = x_1^2 V_{0,1} + 2x_1 x_2 V_{0,12} + x_2^2 V_{0,2} \quad (4.32)$$

donde $V_{0,12}$ está dada por:

$$V_{0,12} = \frac{1}{2} \kappa (x_1 V_{0,1} + x_2 V_{0,2}) \quad (4.33)$$

y κ es un parámetro binario que representa como una función lineal de la temperatura:

$$\kappa = \alpha + \beta \{(T/K) - 300\} \quad (4.34)$$

La optimización de los parámetros de (4.34) generan una representación mejorada de la viscosidad de la mezcla; como se verá en el Capítulo 7 Resultados Experimentales. Sin embargo, como lo establece [36], la (4.34) es una correlación más que una predicción basada en las propiedades de las sustancias puras. En el trabajo de [36], para el intervalo de temperaturas de la investigación, obtuvo valores de $0.97 \leq \kappa \leq 1.05$.



4.3. TEORÍA DE EYRING

La correlación propuesta por Assael et al. [30] puede subestimar o sobrestimar el comportamiento de los componentes puros y sus mezclas en amplios rangos de temperatura y presión [21]. En un estudio de la viscosidad de cinco hidrocarburos líquidos a presiones de hasta 250 MPa, Oliveira y Wakeham [38] reportan que la exactitud de la correlación de Assael et al. [30] se estima a no ser mejor que $\pm 5\%$. Para obtener un modelado preciso de los líquidos puros y mezclas a presiones elevadas, Quiñones-Cisneros et al. [39,40] propusieron el modelo denominado teoría de fricción (f-theory); que se basa en los conceptos de fricción de la mecánica clásica y la teoría de fluidos van der Waals. Más tarde, Allal et al. [41-43] propusieron una teoría basada en el concepto de volumen libre para el modelo la viscosidad de los fluidos newtonianos en los estados gaseosos y densos. Macías-Salinas et al. [20] desarrollaron un modelo basado en la teoría de Eyring acoplado con una ecuación cúbica de estado para correlacionar y/o predecir la viscosidad de líquido de soluciones binarias altamente no ideal en un amplio rango de temperatura, presión y composición. En [21], y siguiendo las ideas [20], representan las viscosidades del sistema benceno + *n*-tetradecano; una de las características del modelo es que utiliza un único parámetro de interacción binario independiente de la temperatura para describir toda la superficie η -T-p-x de interés.

Leyes de mezcla

El objetivo de las leyes de mezcla es predecir la viscosidad de las mezclas utilizando sólo la viscosidad y la densidad de las sustancias puras y su fracción molar (u otra escala de composición). Se consideran dos leyes de mezcla sin parámetros ajustables, para que puedan ser consideradas como predictivas, y una ley de mezcla que consiste en un parámetro ajustable, es decir, una ley de mezcla de correlación.

La primera ley de mezcla para la predicción de viscosidad es la propuesta por Katti y Chaudhri [44] dada por la expresión:

$$\ln v_m = x_1 \ln v_1 + x_2 \ln v_2 \quad (4.35)$$

donde v_m es la viscosidad cinemática de la mezcla; x_1 y x_2 las fracción molares; y, v_1 y v_2 las viscosidades cinemáticas de los compuestos puros 1 y 2. En el trabajo de [19] han encontrado altos valores de AAD y MD entre el grupo experimental y los valores predichos utilizando esta ley de mezcla (entre 15 y 41 % para AAD y 47 % para MD); siempre predice valores de viscosidad cinemática más bajos que los valores experimentales (Bias = AAD).



La ley de mezcla de Grunberg y Nissan [45] también se utiliza a menudo para predecir la viscosidad de las mezclas:

$$\ln \eta_m = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 \quad (4.36)$$

De manera similar, en el trabajo de [8] encontraron valores AAD entre 16 y 43 %; esta ley de mezcla también prevé valores de viscosidad que son siempre inferior a los valores experimentales (Bias = AAD). Por lo tanto, estas leyes simples de mezcla no son válidas para predecir viscosidades de mezclas de tamaño asimétrico [19].

La ley de mezcla Grunberg y Nissan se puede modificar introduciendo un parámetro ajustable que puede ser representativa de las interacciones dentro del sistema estudiado; dada por:

$$\ln \eta_m = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 d_{12} \quad (4.37)$$

Por minimización de la desviación absoluta promedio entre los datos calculados y experimentales para las mezclas del trabajo de [19], se obtuvieron desviaciones bajas, con AAD entre 1.4 y 4.1 %. Los resultados mejoran usando (4.37), pero el modelo ya no es predictivo.

En base a lo expuesto, en esta investigación se propuso realizar el modelado de los datos experimentales de las mezclas de hidrocarburos con alcoholes usando la teoría de Eyring apoyado en la ley de mezcla de Grunberg y Nissan.

Sabemos que los datos de la viscosidad dinámica también se han discutido en términos de una cantidad en exceso [46] (a ser tratada en el siguiente capítulo), expresada por:

$$\eta^E = \eta_m - \sum_{i=1}^2 x_i \eta_i \quad (4.38)$$

donde η_i y η_m son las viscosidades dinámicas de los componentes puros y de la mezcla, respectivamente. Otra cantidad (a ser tratada en Capítulo 5) que se calcula a partir de viscosidad de la mezcla es la energía libre de Gibbs molar en exceso de activación de flujo, $\Delta G^{\neq E}$, que se define por la ecuación de viscosidad propuesto por Eyring et al. [46,47]:

$$\eta_m = (hN/M) \exp(\Delta G^{\neq E} / RT) \quad (4.39)$$

con h la constante de Planck, N el número de Avogadro, M la masa molecular de la mezcla y RT un término usual de energía (R la constante universal de los gases y T la temperatura).



Por definición, $\Delta G^{\neq E} = \Delta G_m^{\neq} - \Delta G_{ideal}^{\neq}$, donde ΔG_m^{\neq} y ΔG_{ideal}^{\neq} son la energía libre de Gibbs molar de activación de la mezcla y la energía libre de Gibbs ideal de una mezcla ideal, respectivamente; para una mezcla binaria ideal se tiene:

$$\Delta G_{ideal}^{\neq} = x_1 \Delta G_1^{\neq} + x_2 \Delta G_2^{\neq} \quad (4.40)$$

Por lo tanto, para una mezcla binaria se tiene la expresión [46,48]:

$$\Delta G^{\neq E} = RT[\ln \eta_m V_m - x_1 \ln \eta_1 V_1 - x_2 \ln \eta_2 V_2] \quad (4.41)$$

donde η_1 y η_2 representan las viscosidades dinámicas de los compuestos puros 1 y 2; V_m , V_1 y V_2 los volúmenes molares de la mezcla y de los compuestos puros 1 y 2.

Despejando la (4.41), se tiene la expresión de la viscosidad dinámica de la mezcla binaria, η_m :

$$\eta_m = \frac{1}{V_m} \exp\left(\frac{\Delta G^{\neq E}}{RT} + x_1 \ln \eta_1 V_1 + x_2 \ln \eta_2 V_2\right) \quad (4.42)$$

Los valores de V_m , V_1 y V_2 se obtienen con las expresiones:

$$V_m = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_m} \quad V_1 = \frac{M_1}{\rho_1} \quad V_2 = \frac{M_2}{\rho_2} \quad (4.43)$$

Por análisis de regresión se obtienen los valores de $\Delta G^{\neq E}$ para cada isoterma, en función de la presión y composición, con los datos experimentales de η de las mezclas y de los fluidos puros.

4.4. REFERENCIAS

- [1] Andrade E.N., Theory of viscosity of liquids. Phil. Mag. 1934; 17:497-511.
- [2] Marquardt D.W., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. J. Soc. Indust. Appl. Math. 1963; 11(2): 431-441.
- [3] Paredes X., Comportamiento viscoso de lubricantes a altas presiones [Tesis Doctoral]. Santiago de Compostela, España: Universidad de Santiago de Compostela; 2012.
- [4] Vogel H., The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature. Phys. Z. 1921; 22: 645-646.
- [5] Fulcher G.S., Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. J. Am. Ceram. Soc. 1925; 8: 339-355.



- [6] Tammann G., Hesse W., Die abhängigkeit der viscosität von der temperatur bie unterkühlten flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1926; 156: 245-257.
- [7] Angell C.A., Sichina W., Thermodynamics of the glass transition: Empirical aspects. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1976; 279: 53-67.
- [8] Angell C.A., Thermodynamic aspects of the glass transition in liquids and plastic crystals. *Pure Appl. Chem.* 1991; 63: 1387-1392.
- [9] Adam G., Gibbs J.H., On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.* 1965; 43: 139-146.
- [10] Comuñas M.J.P., Baylaucq A., Boned C., Fernández J., High-pressure measurements of the viscosity and density of two polyethers and two dialkyl carbonates at high pressures. *Int. J. Thermophys.* 2001; 22: 749-768.
- [11] Paredes X., Fandiño O., Pensado A., Comuñas M.J.P., Fernández J., Experimental density and viscosity measurements of di(2ethylhexyl)sebacate at high pressure. *J. Chem. Thermodynamics* 2012; 38-43.
- [12] Castro C.A.N., Wakeham W.A., The prediction of transport properties of fluids. *Fluid Phase Equilib.* 1992; 79: 265-276.
- [13] Assael M.J., Trusler J.P.M., Tsolakis T.F., Thermophysical Properties of Fluids, an Introduction to Their Prediction. London, UK: Imperial College Press; 1996.
- [14] Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., The Properties of Gases and Liquids, 5th ed. New York: McGraw-Hill; 2001.
- [15] Millat J., Dymond J.H., Castro C.A., Transport Properties of Fluids, IUPAC, Cambridge, UK: Cambridge University Press; 1996.
- [16] Monnery W.D., Svrcek W.Y., Mehrotra A.K., Viscosity: A critical review of practical predictive and correlative methods. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 1995; 73(1): 3-40.
- [17] Mariano A., Camacho A., Postigo M., Valen A., Artigas H., Royo F.M., Urieta J.S., Viscosities and excess energy of activation for viscous flow for binary mixtures of tetrahydrofuran with 1-butanol, 2-butanol and 1-chlorobutane at 283.15, 298.15 and 313.15 K. *Braz. J. Chem. Eng.* 2000; 17(4-7): 1-11.
- [18] Caudwell D., Viscosity of Dense Fluid Mixture [Ph.D. Thesis]. London, United Kingdom: University of London, 2004.
- [19] Pensado A.S., Pádua A.A.H., Comuñas M.J.P., Fernández J., High-pressure viscosity and density of carbon dioxide + pentaerythritol ester mixtures: measurements and modeling. *American Institute of Chemical Engineers* 2008; 54(6): 1625-1636.



- [20] Macías-Salinas R., García-Sánchez F., Elosa-Jiménez G., An equation-of-state-based viscosity model for non-ideal liquid mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 2003; 210: 319-334.
- [21] Hernández-Galván M., García-Sánchez F., Macías-Salinas R., Liquid viscosities of benzene, *n*-tetradecane, and benzene + *n*-tetradecane from 313 to 393 K and pressures up to 60 MPa: Experiment and modeling. *Fluid Phase Equilibria* 2007; 262: 51-60.
- [22] Hirschfelder J.O., Curtis C.F., Bird R.B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: Ed. J. Wiley; 1964.
- [23] Comuñas M.J.P., *Densidades y Viscosidades a Alta Presión de Nuevos Lubricantes Sintéticos y de las Mezclas Lubricante+HFC-134a*. Medidas y Modelización [Tesis Doctoral]. Santiago de Compostela, España: Universidad de Santiago de Compostela; 2002.
- [24] Dymond J.H., Assael M.J., Transport Hard-Spheres Scheme. In: Millat J., Dymond J.H., Nieto de Castro C.A., editors. *Transport Properties of Fluids, Their Correlation, Prediction and Estimation*. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 1996. p.226-249.
- [25] Alder B.J., Wainwright T.E., Velocity autocorrelations for hard spheres. *Phys. Rev. Lett.* 1967; 18(23): 988-990.
- [26] Alder B.J., Gass D.M., Wainwright T.E., Studies in molecular dynamics. VIII. The transport coefficients for a hard-sphere fluid. *J. Chem. Phys.* 1970; 53: 3813.
- [27] Dymond J.H., Corrected Enskog theory and the transport coefficients of liquids. *J. Chem. Phys.* 1974; 60:969.
- [28] Chandler D., Rough hard sphere theory of the self-diffusion constant for molecular liquids. *J. Chem. Phys.* 1975; 62(4): 1358-1363.
- [29] Harris K.R., The selfdiffusion coefficient and viscosity of the hard sphere fluid revisited: a comparison with experimental data for xenon, methane, ethene and trichloromethane. *Molec. Phys.* 1992; 77(6): 153.
- [30] Assael M.J., Dymond J.H., Papadaki M., Patterson P.M., Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. I. *n*-Alkanes. *Int. J. Thermophys.* 1992; 13(2): 269-281.
- [31] Assael M.J., Dymond J.H., Papadaki M., Patterson P.M., Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. II. Simple molecular fluids. *Fluid Phase Equilibria* 1992; 75: 245-255.
- [32] Assael M.J., Dymond J.H., Papadaki M., Patterson P.M., Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. III. *n*-Alkanes mixtures. *Int. J. Thermophys.* 1992; 13(4): 269-281.
- [33] Assael M.J., Dymond J.H., Papadaki M., Patterson P.M., Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. V. Aromatics hydrocarbons. *Int. J. Thermophys.* 1992; 13(5): 895-905.



- [34] Assael M.J., Dymond J.H., Polimatidou S.K., Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. VI. Alcohols. *Int. J. Thermophys.* 1994; 15(2): 189-201.
- [35] Assael M.J., Dymond J.H., Polimatidou S.K., Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. VII. Refrigerants. *Int. J. Thermophys.* 1995; 16: 761-772.
- [36] Ciotta F., Maitland G., Smietana M., Trusler J.P.M., Vesovic V., Viscosity and density of carbon dioxide + 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane (squalane). *J. Chem. Eng. Data* 2009; 54: 2436-2443.
- [37] Bleazard J.G., Teja A.S., Extension of the rough hard-sphere theory for transport properties to polar liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996; 35(7): 2453-2459.
- [38] Oliveira C.M.B.P., Wakeham W.A., The viscosity of five liquids hydrocarbons at pressures up to 250 MPa. *Int. J. Thermophys.* 1992; 13: 773-790
- [39] Quiñones-Cisneros S.E., Zéberg-Mikkelsen C.K., Stenby E.H., The friction theory (*f-theory*) for viscosity modeling. *Fluid Phase Equilibria* 2000; 169: 249-276.
- [40] Quiñones-Cisneros S.E., Zéberg-Mikkelsen C.K., Stenby E.H., One parameter friction theory models. *Fluid Phase Equilibria* 2001; 178: 1-16.
- [41] Allal A., Boned C., Baylaucq A., Free-volume model for fluids in the dense and gaseous states. *Phys. Rev. E* 64 2001 011203.
- [42] Allal A., Moha-Ouchanc M., Boned C., A new free volume model for dynamic viscosity and density of dense fluids versus pressure and temperature. *Phys. Chem. Liquids* 2001; 39: 1-30.
- [43] Allal A., Boned C., Daugé P., A new free volume model for dynamic viscosity and density of dense fluids versus pressure and temperature. Extension to a predictive model for not very associate mixtures. *Phys. Chem. Liquids* 2001; 39: 607-624.
- [44] Katti P.K., Chaudhri M.M., Viscosities of binary mixtures of benzyl acetate with dioxane, aniline, and m-cresol. *J. Chem. Eng. Data.* 1964; 9: 442-443.
- [45] Grunberg L., Nissan A.H., Mixture law for viscosity. *Nature* 1949; 164: 799-800.
- [46] Aralaguppi M.I., Aminabhavi T.M., Balundgi R.H., Joshi S.S., Thermodynamic interactions in mixtures of bromoform with hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* 1991; 95(13): 5299-5308.
- [47] Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H., *The Theory of Rate Processes, the Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion, and Electrochemical Phenomena.* New York: McGraw-Hill; 1941.
- [48] Joshi S.S., Aminabhavi T.M., Shukla S.S., Densities and shear viscosities of anisole with nitrobenzene, chlorobenzene, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, and cyclohexane from 25 to 40 °C. *J. Chem. Eng. Data* 1990; 35(3): 247-253.



Capítulo 5 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DERIVADAS Y FUNCIONES TERMODINÁMICAS DE MEZCLA Y EXCESO



5.1. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DERIVADAS

El conocimiento de las propiedades termodinámicas de los fluidos es de gran importancia para el avance de la ciencia y para su uso a nivel industrial. De allí que, si se obtiene una magnitud física que pueda generar propiedades derivadas de ésta, se realiza el cálculo adecuado para obtener la mayor información termodinámica posible. Estas derivadas también se constituyen en propiedades termofísicas de los fluidos (sean puros o en mezclas).

Mediante diferenciación de la densidad se puede evaluar la relación que existe entre la temperatura y la presión [1]. Expresando la densidad en dependencia de la temperatura y la presión, por diferenciación se obtienen la expansión térmica isobárica, α_p , la compresibilidad isotérmica, κ_T , o la presión interna, π (como una relación entre las dos anteriores).

En lo referente a la viscosidad dinámica, también es posible evaluar la relación que existe entre la temperatura y la presión mediante su diferenciación. Expresando la viscosidad dinámica en dependencia de la presión y temperatura, por diferenciación se obtienen los coeficientes viscosidad-presión, $(\delta\eta/\delta p)_T$, y viscosidad-temperatura, $(\delta\eta/\delta T)_p$; ambos coeficientes de especial utilidad en la industria de los lubricantes [1,2].

Siendo la viscosidad dinámica la propiedad termodinámica central de nuestra investigación a partir de su medición con la puesta a punto (montaje y calibración) del viscosímetro de hilo vibrante, pero como también se requirió de la medición de la densidad para su uso en el programa del viscosímetro, usaremos los datos generados por ambas propiedades termodinámicas (ρ y η) para evaluar las propiedades termodinámicas derivadas aquí citadas, tanto de las sustancias puras como de las mezclas.

5.1.1. Propiedades Termodinámicas Derivadas de la Densidad

Las propiedades termodinámicas expansión térmica isobárica (α_p), compresibilidad isotérmica (κ_T) y presión interna (π) se relacionan con la densidad (ρ) mediante las expresiones:

$$\alpha_p(T, p) = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (5.1)$$

$$\kappa_T(T, p) = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (5.2)$$

$$\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} - p \quad (5.3)$$



En las expresiones (5.1), (5.2) y (5.3) se usa la ecuación de correlación $\rho(T,p)$ de Tammann-Tait modificada (2.26); es decir, a partir de los datos experimentales de la densidad correlacionados con esta ecuación, se diferencian, evalúan y grafican: la expansión térmica isobárica en función de la presión, la compresibilidad isotérmica en función de la temperatura (o de la presión) y la presión interna en función del volumen molar a varias presiones y temperaturas.

5.1.1.1. Expansión Térmica Isobárica

Mediante la derivación analítica de la densidad (ρ), usando la correlación de Tammann-Tait modificada expresada en (2.26), se obtiene la expresión para (5.1):

$$\alpha_p(T, p) = - \left(\frac{\partial \rho_0(T)}{\partial T} \cdot \frac{1}{\rho_0(T)} \right) - \left(\frac{C(p_0(T)-p)}{[B(T)+p][B(T)+p_0][1-C \text{Ln} \left(\frac{B(T)+p}{B(T)+p_0} \right)]} \cdot \frac{dB(T)}{dT} \right) \quad (5.4)$$

Usando (3.27) y (3.28), se puede expresar como:

$$\alpha_p(T, p) = - \frac{\sum_{i=1}^n (i) A_i T^{i-1}}{\sum_{i=0}^n A_i T^i} - \frac{C(p_0(T)-p)}{[B(T)+p][B(T)+p_0]} \cdot \frac{\sum_{j=1}^m j B_j T^{j-1}}{[1-C \text{Ln} \left(\frac{B(T)+p}{B(T)+p_0} \right)]} \quad (5.5)$$

El cálculo de α_p depende directamente del ajuste que se realice a la densidad, de allí que el método empleado para su evaluación puede afectar la precisión de sus resultados.

Según Cerdeiriña et al. [3] y Troncoso et al. [4], la expansión térmica isobárica depende en algunos casos de las funciones $B(T)$ y $\rho_0(T)$ utilizadas. Debido a esta sensibilidad proponen calcular α_p por derivación de la densidad medida a presión constante mediante una función polinómica de grado n respecto a la temperatura.

Representando los datos experimentales de la densidad en función de la temperatura, se observa un ajuste a un polinomio de grado $n = 2$ con $R^2 = 1$. Por lo tanto, la función para el ajuste de los datos experimentales de la densidad será:

$$\rho(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (5.6)$$

La derivada de (5.6) se expresa como:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = a_1 + 2a_2 T \quad (5.7)$$



Para cada presión se obtiene un conjunto de valores (a_0, a_1, a_2) mediante ajuste por mínimos cuadrados. Reemplazando (5.6) y (5.7) en (5.1), la expansión térmica isobárica a diferentes condiciones de T y p (para cada fluido o mezclas) se expresa como:

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = -\frac{a_1 + 2a_2T}{a_0 + a_1T + a_2T^2} \quad (5.8)$$

Jacquemin et al. [5] establecen que las diferencias encontradas en la literatura para valores de α_p , a más de las diferencias en valores de la densidad, también se deben a las ecuaciones de ajuste. Estudios de densidades a alta presión [6-10] estiman en $\pm 3\%$ las incertidumbres de los valores de α_p . En esta investigación se ha estimado (en promedio) en $\pm 0.5\%$.

5.1.1.2. Compresibilidad Isotérmica

La compresibilidad isotérmica se puede expresar matemáticamente de las dos formas como la propiedad de la sección anterior. Sin embargo, según lo afirma Rowlinson y Swinton [11], la diferenciación analítica de la ecuación de Tammann-Tait respecto a la presión es la forma más directa y confiable de obtener datos de esta propiedad.

En base a (5.2) se realiza la derivación analítica de la densidad (ρ), usando la correlación de Tammann-Tait modificada expresada en (2.26); obteniéndose la expresión:

$$\kappa_T(T, p) = \frac{c}{[B(T)+p] \left[1 - c \ln \left(\frac{B(T)+p}{B(T)+p_0} \right) \right]} \quad (5.9)$$

Los trabajos de densidades a alta presión [6,7] estiman en $\pm 1\%$ las incertidumbres de los valores de κ_T . En esta investigación se ha estimado (en promedio) en $\pm 0.9\%$.

5.1.1.3. Presión Interna

Ramos [12] la define como una propiedad macroscópica usada para representar la parte de dispersión de la cohesión de los líquidos y para reflejar la presencia del orden molecular. En otras palabras, la presión interna es una medida de la variación de la energía interna de un líquido a medida que experimenta una expansión isotérmica pequeña.



Como un cambio diferencial en volumen no necesariamente interrumpe todas las interacciones intermoleculares en igual medida, las interacciones más afectadas son la repulsión, la dispersión y debilita los procesos de dipolo.

Esto quiere decir que de las relaciones $\rho p T$ estudiadas hasta ahora, la presión interna (π) definida en (5.3), según varios autores [12-15], brinda información esencial sobre la intensidad de las interacciones intermoleculares, representando las fuerzas polares y de dispersión entre las moléculas. Por ello, se puede desarrollar termodinámicamente (5.3), para dar la relación:

$$\pi = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} - p \quad (5.10)$$

Donde α_p es la expansión térmica isobárica y κ_T es la compresibilidad isotérmica, obtenidas en las secciones anteriores. Relación que permite determinar la presión interna de los compuestos puros y de las mezclas en un amplio rango de presión y temperatura.

5.1.2. Propiedades Termodinámicas Derivadas de la Viscosidad Dinámica

Los coeficientes $(\delta\eta/\delta T)_p$ y $(\delta\eta/\delta p)_T$ se obtienen a partir de la ecuación de correlación $\eta(T, p)$ definida como (4.3); con los datos experimentales de la viscosidad dinámica, luego de correlacionarlos, se evalúa y grafica el coeficiente viscosidad-temperatura, $(\delta\eta/\delta T)_p$, en función de la temperatura y el coeficiente viscosidad-presión, $(\delta\eta/\delta p)_T$, en función de la presión. También se grafica el coeficiente $(\delta\eta/\delta p)_T$ en función del $\ln(\eta)$ para varias isotermas.

La determinación de estos coeficientes es de considerable importancia tecnológica [16]: por una parte, el coeficiente de viscosidad-temperatura es otra manera de indicar cómo varía la viscosidad con la temperatura; y, por otra, el coeficiente de viscosidad-presión es otra manera de cuantificar localmente la variación de la viscosidad de un fluido con la presión.

5.1.2.1. Coeficiente de Viscosidad-Temperatura

El coeficiente viscosidad-temperatura, $(\delta\eta/\delta T)_p$, por diferenciación de (4.3), tiene la expresión:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_p = \eta(p, T) \cdot \left\{ \left[\frac{-B}{(T-C)^2} \right] + \left[\frac{F \cdot (E_1 + 2E_2 T) \cdot (0.1-p)}{(0.1+E(T)) \cdot (p+E(T))} \right] \right\} \quad (5.11)$$



Para los fluidos y mezclas de la investigación, el coeficiente es negativo en todo el intervalo experimental de temperatura y presión; siendo más negativo cuando la presión aumenta y cuando la temperatura disminuye.

Está relacionado con el índice de viscosidad, $\beta = -(1/\eta) \cdot (\delta\eta/\delta T)_p$, que es un número empírico que indica la variación de la viscosidad de un lubricante con la temperatura [1,17]. Valores altos del índice de viscosidad, indican un cambio pequeño de la viscosidad con la temperatura mientras un índice de viscosidad bajo indica un cambio grande; lo mejor es un alto valor del índice de viscosidad.

5.1.2.2. Coeficiente de Viscosidad-Presión

El coeficiente viscosidad-presión, $(\delta\eta/\delta p)_T$, por diferenciación de (4.3), tiene la expresión de:

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial p}\right)_T = \eta(p, T) \cdot \left(\frac{F}{p+E(T)}\right) \quad (5.12)$$

El coeficiente es positivo en todo el intervalo experimental de temperatura y presión, aumentando tanto con la presión y disminuyendo con la temperatura para casi todos los fluidos y mezclas de la investigación.

El coeficiente está relacionado con el inverso de la η mediante la expresión $\alpha = (1/\eta) \cdot (\delta\eta/\delta p)_T$, que cuantifica la capacidad de un lubricante para formar una película de aceite [17].

En la representación de $(\delta\eta/\delta p)_T$ vs. $\ln(\eta)$ para varias isothermas, los valores del coeficiente aumentan linealmente en proporción al logaritmo de la viscosidad dinámica; los valores más altos del coeficiente se corresponden a las temperaturas menores.

5.2. FUNCIONES TERMODINÁMICAS DE MEZCLA Y DE EXCESO

De manera similar a la importancia que revisten las propiedades termodinámicas derivadas, las funciones termodinámicas de mezcla y de exceso, así como sus propiedades derivadas, también son de gran importancia para el avance de la ciencia y para su uso a nivel industrial. La descripción de las propiedades termodinámicas de los líquidos frecuentemente se realiza con el uso de las funciones en exceso [18] y, en especial, el volumen molar en exceso, V_m^E , es una de las propiedades que más se ha estudiado.

En el caso particular de la densidad, ρ , se calcula el volumen molar de exceso, V_m^E , para las mezclas binarias seleccionadas en la investigación. En lo referente a la viscosidad dinámica, η ,



se calcula la viscosidad dinámica en exceso, η^E , (también llamada desviación de la viscosidad dinámica) y la energía libre de Gibbs molar en exceso, ΔG^E (también llamada desviación de la energía de activación, ΔE_a). Estas funciones termodinámicas son tratadas en la siguiente sección "Funciones Termodinámicas de Exceso", ya que a partir de la derivación de las propiedades termodinámicas de las mezclas, también se pueden calcular sus correspondientes propiedades derivadas de exceso; las que son tratadas más adelante en el ítem "Propiedades Derivadas de Mezcla y de Exceso", como por ejemplo: $(\partial V_m^E / \partial T)_p$, $(\partial H^E / \partial p)_T = V_m^E - T \cdot (\partial V_m^E / \partial T)_p$, κ_T^E , α_p^E , π^E .

5.2.1. Funciones Termodinámicas de Exceso

Muchas aplicaciones en ingeniería se refieren a sistemas fluidos donde mezclas multi-componentes sufren cambios en su composición como resultado de procesos de calentamiento, compresión, expansión, mezcla, separación o reacciones químicas [19], y las propiedades termodinámicas de estos sistemas se expresan en función de la temperatura, la presión y la composición; requiriéndose del conocimiento de ecuaciones de estado, entalpías, capacidades caloríficas, densidades, viscosidades dinámicas, etc. de las mezclas líquidas.

La teoría de disoluciones trata de expresar las propiedades de la mezcla líquida en función de las fuerzas intermoleculares y de la estructura fundamental del líquido. Básicamente se necesitan dos tipos de información: conocimiento de la estructura de los líquidos - ordenamiento de las moléculas en el espacio-, y conocimiento de las fuerzas intermoleculares entre moléculas iguales y diferentes [20].

Por lo que se visualizan dos razones para el gran número de trabajos experimentales y teóricos sobre las propiedades de las mezclas líquidas: la primera, proporcionan un método para el estudio de las interacciones entre moléculas de especies diferentes; y, la segunda, la evidencia de fenómenos nuevos que no se manifiestan en las sustancias puras. Las propiedades de una mezcla líquida dependen de las fuerzas intermoleculares entre sus moléculas y la manifestación de interacciones intermoleculares entre las diferentes moléculas provoca que las mezclas líquidas no se comporten de forma ideal; la extensión con la que las mezclas se desvían de dicho comportamiento se expresa mediante las denominadas funciones termodinámicas de exceso. De la información aportada por estas propiedades se puede comprender el efecto de las interacciones moleculares sobre la estructura del líquido, comprobando la intensidad de los diferentes tipos de interacción así como su variación con la composición, temperatura y presión [21].



Si bien el modelo de disolución ideal se utiliza para modelizar el comportamiento de una mezcla de líquidos, donde las propiedades de la mezcla dependen tan sólo de las propiedades de los componentes constitutivos puros y se calculan a partir de éstas mediante ecuaciones relativamente simples, estos modelos no son adecuados para representar el comportamiento de una gran parte de las disoluciones reales, puesto que la individualidad de una sustancia química dada está también influenciada por las propiedades de las mezclas de las que forma parte [20].

De allí que las propiedades termodinámicas de las mezclas líquidas se evalúan a través de las denominadas funciones de mezcla y funciones de exceso [22-25], y normalmente se las expresa en relación con las propiedades de las sustancias puras que las conforman (a partir de las propiedades molares parciales).

La función de mezcla, ΔM , que expresa la diferencia entre el valor que toma la magnitud física para la mezcla M y la misma magnitud referida a los componentes puros M_i , en las mismas condiciones de presión y temperatura, se expresa como:

$$\Delta M = M - \sum_i x_i M_i \quad (5.13)$$

En termodinámica se introduce el concepto de "mezcla ideal", entendiéndose por aquella que está compuesta por moléculas del mismo tamaño que se mezclan entre sí, sin verificarse ningún proceso en el que se libere o absorba energía ni varíe el volumen. En la realidad, las mezclas presentan un comportamiento no ideal. Este nuevo concepto termodinámico de idealidad permite definir las magnitudes de exceso o funciones de exceso, M^E , que expresan la diferencia entre la propiedad de la mezcla real, M , y la propiedad de la mezcla ideal, M^{id} , a la misma temperatura, presión y composición, expresada como:

$$M^E = M - M^{id} \quad (5.14)$$

Las relaciones entre las funciones de exceso son idénticas a las existentes entre las funciones totales:

$$H^E = U^E + pV^E \quad (5.15)$$

$$G^E = H^E - TS^E \quad (5.16)$$

$$A^E = U^E - TS^E \quad (5.17)$$



Las derivadas parciales de las funciones de exceso extensivas son análogas a las de las funciones totales [22,24]:

$$S^E = - \left[\frac{\partial G^E}{\partial T} \right]_{p,x} \quad (5.18)$$

$$\frac{V^E}{RT} = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial p} \right]_{T,x} \quad (5.19)$$

$$\frac{H^E}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T} \right]_{p,x} \quad (5.20)$$

La relación entre las funciones de exceso y las funciones de mezcla definidas en (5.13) son [22,26]:

$$G^E = \Delta G - RT \sum_i x_i \ln x_i = G - \sum_i x_i G_i - RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (5.21)$$

$$S^E = \Delta S + R \sum_i x_i \ln x_i = S - \sum_i x_i S_i + R \sum_i x_i \ln x_i \quad (5.22)$$

$$H^E = \Delta H = H - \sum_i x_i H_i \quad (5.23)$$

$$V^E = \Delta V = V - \sum_i x_i V_i \quad (5.24)$$

Siendo:

$$G^{id} = \sum_i x_i G_i + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (5.25)$$

$$S^{id} = \sum_i x_i S_i - R \sum_i x_i \ln x_i \quad (5.26)$$

$$H^{id} = \sum_i x_i H_i \quad (5.27)$$

$$V^{id} = \sum_i x_i V_i \quad (5.28)$$

Las peculiaridades del comportamiento de la mezcla líquida se revelan con mayor claridad en las propiedades de exceso; siendo de interés primario G^E junto con H^E y S^E , las que están relacionadas con la derivada de G^E con respecto a la temperatura (en (5.18) y (5.20)). Las funciones de exceso son un instrumento útil y operativo en la caracterización de las mezclas [27], tanto en sus aspectos macroscópicos (es decir, termodinámicos) como en algunos aspectos microscópicos (por ejemplo, el balance de interacciones moleculares en el proceso de mezcla). Todas las magnitudes termodinámicas de exceso reflejan las consecuencias del comportamiento no ideal de las disoluciones y proporcionan criterios de aplicabilidad y coherencia de unas teorías cada vez más elaboradas [20].



Las características individuales de las sustancias químicas aparecen reflejadas tanto en sus propiedades como sustancias puras como en las propiedades de las mezclas de las que forman parte. La contribución de un componente determinado a una propiedad termodinámica de una mezcla se cuantifica a través de las propiedades parciales [19,28].

Dada una propiedad termodinámica intensiva cualquiera, M , (propiedades molares como V , U , H , S o G) y se multiplica por el número de moles, n , se convierte en una propiedad extensiva que puede expresarse en función de las variables independientes temperatura, presión y número de moles de cada uno de los componentes de la mezcla, como:

$$nM = m(T, p, n_1, n_2 \dots) \quad (5.29)$$

donde la diferencial total se expresa como:

$$d(nM) = n \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{p,x} dT + n \left[\frac{\partial M}{\partial p} \right]_{T,x} dp + \sum_i \left[\frac{\partial (nM)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_j} dn_i \quad (5.30)$$

La ecuación general que define las propiedades molares parciales se expresa como:

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial (nM)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_j} \quad \forall j \neq i \quad (5.31)$$

donde \bar{M}_i puede representar la entalpía molar parcial \bar{H}_i ; la energía de Gibbs molar parcial, \bar{G}_i ; etc. La definición de una propiedad molar parcial permite calcular las propiedades parciales a partir de los datos de las propiedades de la disolución, con (5.31); o bien calcular las propiedades de la disolución a partir del conocimiento de las propiedades parciales ya que el Teorema de Euler garantiza que [25]:

$$M = \sum_i x_i \bar{M}_i \quad (5.32)$$

Diferenciándola se obtiene una expresión general para dM :

$$dM = \sum_i x_i d\bar{M}_i + \sum_i \bar{M}_i dx_i \quad (5.33)$$

Al comparar (5.33) con la derivada a partir de (5.30) para dM , se llega a la ecuación de Gibbs-Duhem:



$$\left[\frac{\partial M}{\partial p}\right]_{T,x} dp + \left[\frac{\partial M}{\partial T}\right]_{p,x} dT - \sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (5.34)$$

que para el caso particular de cambios de estado a presión y temperatura constante se reduce:

$$\sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (5.35)$$

de manera que establece una dependencia en las variables de \bar{M}_i [22].

La (5.32) implica que las propiedades molares de las disoluciones están dadas por la suma de sus partes y que \bar{M}_i es una propiedad molar del componente i como se encuentra en la disolución. Esta interpretación es apropiada entendiéndose que la definición de \bar{M}_i es una fórmula de prorratio que asigna arbitrariamente a cada componente i una parte de la propiedad de la mezcla [20]. En realidad, los componentes de una disolución están íntimamente entremezclados y, debido a las interacciones moleculares, no pueden conservar sus propiedades particulares; sin embargo, se les puede asignar valores de tal forma que las propiedades molares parciales, definidas por la (5.31), tienen todas las características de los compuestos individuales como existen en la disolución [28].

En la investigación que nos ocupa, donde se realizaron mezclas binarias, las propiedades parciales se calculan de forma directa a partir de una expresión para la propiedad de la solución como función de la composición a T y p constantes [22]:

$$\bar{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1} \quad (5.36)$$

$$\bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1} \quad (5.37)$$

Las funciones de exceso molares parciales se definen de manera análoga a las propiedades termodinámicas molares parciales [25]:

$$\bar{M}_i^E = \left[\frac{\partial(nM^E)}{\partial n_i}\right]_{p,T,n_j} \quad \forall j \neq i \quad (5.38)$$

de donde se deduce una expresión equivalente a (5.32):

$$M^E = \sum_i x_i \bar{M}_i^E \quad (5.39)$$



Volumen molar en exceso, V_m^E

El volumen de exceso, propiedad fundamental anclada directamente en la estructura teórica de la termodinámica de soluciones [22], coincide con el volumen de mezcla (ver en (5.24)); definida una propiedad de mezcla como la diferencia entre la propiedad molar (o de masa unitaria) de una solución con la suma de las propiedades molares (o por masa unitaria) de las especies puras en las mismas condiciones de temperatura y presión. En base a esto, y tal como se expresa en (5.14), el volumen molar en exceso, V_m^E , se evalúa con:

$$V_m^E = V_{m,real} - V_{m,ideal} \quad (5.40)$$

donde $V_{m,real}$ es el volumen molar real de la mezcla y $V_{m,ideal}$ el volumen molar de la mezcla considerando un comportamiento ideal (según (5.24) y (5.28)). Conocido el volumen molar de exceso, se puede calcular la variación con respecto de la presión de la función de Gibbs de exceso con (5.19).

A partir de la relación entre el volumen molar y la densidad, expresada en (2.1), conociendo las densidades de la mezcla y de las sustancias puras, así como las masas moleculares de éstas, se obtiene la expresión:

$$V_m^E = V_{m,real} - V_{m,ideal} = \sum_{i=1}^n x_i M_i (\rho^{-1} - \rho_i^{-1}) \quad (5.41)$$

donde x_i , M_i y ρ_i son la fracción molar, la masa molecular y la densidad del líquido puro $i=1,2,\dots,n$; y, ρ la densidad de la mezcla.

Para las mezclas binarias de esta investigación a partir de los datos experimentales de las densidades a varias temperaturas, T , y presiones, p , tanto de los componentes puros como de sus mezclas binarias, los volúmenes molares de exceso, V_m^E , se calculan con la expresión:

$$V_m^E(T, p, x) = x M_1 \left(\frac{1}{\rho_x(T, p)} - \frac{1}{\rho_1(T, p)} \right) + (1 - x) M_2 \left(\frac{1}{\rho_x(T, p)} - \frac{1}{\rho_2(T, p)} \right) \quad (5.42)$$

donde x es la fracción molar de uno de los fluidos de la mezcla; ρ_x la densidad de la mezcla; y, M_1 , M_2 , ρ_1 , y ρ_2 las masas moleculares y densidad de los compuestos puros 1 y 2. Aclarando que la expresión $V_m^E(T, p, x)$ no es una función como tal aunque está expresada como (T, p, x) ; sólo corresponden a valores calculados de la diferencia del volumen molar de la mezcla respecto de los volúmenes molares de los compuestos puros para cada temperatura, presión y fracción molar estudiada; más adelante se desarrolla una expresión en función de x y T .



Para ajustar los valores experimentales de V_m^E a presión y temperatura constante se utiliza la relación del tipo Redlich-Kister [29]:

$$V_m^E(x) = x(1-x) \sum_{i=0}^n b_i (2x-1)^i \quad (5.43)$$

donde x y b_i son, respectivamente, la fracción molar de uno de los fluidos de la mezcla y los coeficientes de correlación de la ecuación de Redlich-Kister; los b_i se calculan mediante un ajuste por mínimos cuadrados empleando una hoja de cálculo.

El número de coeficientes queda a criterio del investigador y depende fundamentalmente de la forma de la curva así como de la cantidad y calidad de los datos disponibles; aunque hay diversos criterios matemáticos para dar la mayor objetividad a esta elección, como es el test F de Fisher [30].

La ecuación de Redlich-Kister es adecuada para correlacionar resultados de las propiedades de exceso que son relativamente simétricos respecto la concentración equimolar. También permite obtener de forma rápida los valores equimolares de la propiedad correlacionada, al ser estos iguales a $b_0/4$.

Además del cálculo de los valores (experimentales) de V_m^E usando la (5.42) y de su correlación con (5.43), se puede desarrollar una expresión polinómica con base a la ecuación de Redlich-Kister [31-36] para expresar V_m^E en función de la fracción molar y temperatura; siendo esta:

$$V_m^E(x, T) = x(1-x) \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_{ij} (x^{1/2})^{i-1} (T)^{j-1} \quad (5.44)$$

donde x es la fracción molar de uno de los fluidos de la mezcla. Los coeficientes B_{ij} y las desviaciones estándares se obtienen mediante un proceso de optimización que emplea el algoritmo de Marquardt [37]. Expresión que facilita su diferenciación para obtener varias propiedades derivadas de mezcla y de exceso.

Viscosidad dinámica en exceso, η^E , (desviación de la viscosidad dinámica)

La viscosidad dinámica de las mezclas líquidas es requerida en muchas aplicaciones prácticas y diseños de procesos que implican transferencia de masa y flujo de fluidos. Esto ha motivado el desarrollo de una extensa y variada gama de ecuaciones empíricas y semi-empíricas para representar los datos de la viscosidad vs. composición de las mezclas líquidas. Pero por otro lado, también han surgido diferentes enfoques para el problema de la predicción de la viscosidad de las mezclas.



Más allá de estas diferencias, los datos experimentales de los compuestos puros y de las mezclas binarias de la investigación han sido correlacionados con la expresión (4.3) que, en general, para todos los ajustes desarrollados, los resultados son aceptables dentro de los intervalos de incertidumbres obtenidos; en Capítulo 7 Resultados Experimentales se tabulan los datos experimentales, así como los coeficientes y estadística de las correlaciones. En base al Capítulo 4 Modelos de Viscosidad, se realiza la predicción de la viscosidad dinámica de las mezclas binarias (también de los compuestos puros), tanto con el enfoque del modelo de las esferas rígidas como con la Teoría de Eyring, apoyado en las leyes de mezclas [38,39]; resultados tabulados en Capítulo 7 Resultados Experimentales.

El comportamiento de la viscosidad dinámica de los sistemas binarios muestra una desviación de la idealidad, lo que conduce a una desviación (ó exceso) de la energía de activación del flujo viscoso (ΔE_a ó ΔG^{*E} ; interpretada como el resultado de cambios en el volumen libre, la alteración de la estructura molecular ordenada y el debilitamiento o ruptura de los enlaces de hidrógeno).

La desviación de la viscosidad dinámica también es discutida en términos de una cantidad de exceso, dada por [40-42]:

$$\eta^E = \eta_m - \sum_{i=1}^2 x_i \eta_i \quad (5.45)$$

η_m y η_i son viscosidades dinámicas de la mezcla y de los compuestos puros, respectivamente.

Con (5.45) se calculó la η^E para todas las mezclas binarias de la investigación a partir de los datos experimentales de la η . Para ajustar los valores experimentales de η^E a presión y temperatura constante se utiliza una relación del tipo Redlich-Kister similar a (5.43):

$$\eta^E(x) = x(1-x) \sum_{i=0}^n b_i (2x-1)^i \quad (5.46)$$

donde x y b_i son la fracción molar de uno de los fluidos de la mezcla y los coeficientes de correlación de la ecuación de Redlich-Kister, respectivamente; los b_i se calculan mediante un ajuste por mínimos cuadrados empleando una hoja de cálculo.

Energía libre de Gibbs molar en exceso de activación de flujo, ΔG^{*E} ó ΔE_a

La energía libre de Gibbs molar en exceso de activación de flujo, ΔG^{*E} ó ΔE_a , se define por la ecuación de la viscosidad dinámica propuesto por Eyring et al. [41,43,44]:



$$\eta_m = (hN/M)\exp(\Delta G^{\neq E}/RT) \quad (5.47)$$

donde η_m representa la viscosidad dinámica de la mezcla, h corresponde a la constante de Planck, N al número de Avogadro y M la masa molecular de la mezcla; ecuación citada en el Capítulo 4 Modelos de Viscosidad. Por definición:

$$\Delta G^{\neq E} = \Delta G_m^{\neq} - \Delta G_{ideal}^{\neq} \quad (5.48)$$

donde ΔG_m^{\neq} y ΔG_{ideal}^{\neq} se refieren a la energía libre de Gibbs molar de activación de la mezcla y a la energía libre de Gibbs ideal de una mezcla ideal, respectivamente. Para una mezcla binaria ideal se tiene:

$$\Delta G_{ideal}^{\neq} = x_1 \Delta G_1^{\neq} + x_2 \Delta G_2^{\neq} \quad (5.49)$$

Por lo tanto, para la mezcla binaria se tiene [41,42,45]:

$$\Delta G^{\neq E} = RT[\ln \eta_m V_m - x_1 \ln \eta_1 V_1 - x_2 \ln \eta_2 V_2] \quad (5.50)$$

donde η_1 y η_2 representan las viscosidades dinámicas de los compuestos puros 1 y 2; V_m , V_1 y V_2 los volúmenes molares de la mezcla y de los compuestos puros 1 y 2; y, RT es un término usual de energía (R es la constante universal de los gases y T la temperatura).

Con (5.50) se calculó la $\Delta G^{\neq E}$ para todas las mezclas binarias de la investigación a partir de los datos experimentales de la ρ y de la η . Los valores experimentales de $\Delta G^{\neq E}$ a presión y temperatura constante también se ajustan a una relación del tipo Redlich-Kister similar a (5.43):

$$\Delta G^{\neq E}(x) = x(1-x) \sum_{i=0}^n b_i (2x-1)^i \quad (5.51)$$

donde x y b_i son la fracción molar de uno de los fluidos de la mezcla y los coeficientes de correlación de la ecuación de Redlich-Kister, respectivamente; los b_i se calculan mediante un ajuste por mínimos cuadrados empleando una hoja de cálculo.



5.2.2. Propiedades Derivadas de Mezcla y de Exceso

A partir de las propiedades derivadas de las mezclas binarias se han calculado las correspondientes magnitudes de exceso, siendo estas:

Expansión térmica isobárica en exceso, α_p^E

Por definición de (5.1), la expansión térmica isobárica de las mezclas binarias, α_{pm} , se expresa como:

$$\alpha_{pm}(T, p, x) = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (5.52)$$

En el numeral 5.1.1.1. se establece que el cálculo de la expansión térmica isobárica, α_p , depende directamente del ajuste que se realice a la densidad, por lo que [3,4] proponen calcular α_p por derivación de la densidad medida a presión constante mediante una función polinómica de grado n respecto a la temperatura; de allí que, la función para el ajuste de los datos experimentales de la densidad de los fluidos puros se realizaría con la (5.6), siendo su derivada la (5.7) y para el cálculo de α_p con (5.8). Para las mezclas binarias también se puede desarrollar una expresión polinómica con base a la ecuación de Redlich-Kister [32,33,36] para expresar la densidad en función de la fracción molar y temperatura; siendo esta:

$$\rho_m(x, T) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 A_{ij}(x)^{i-1} (T)^{j-1} \quad (5.53)$$

donde x es la fracción molar de uno de los fluidos de la mezcla. Los coeficientes A_{ij} y las desviaciones estándares se obtienen mediante un proceso de optimización que emplea el algoritmo de Marquardt [37]. Diferenciando (5.53) y aplicando (5.52), se tiene:

$$\left(\frac{\partial \rho_m}{\partial T} \right)_{p,x} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (j-1) A_{ij}(x)^{i-1} (T)^{j-2} \quad (5.54)$$

$$\alpha_{pm}(T, p, x) = -\frac{1}{\rho_m} \left(\frac{\partial \rho_m}{\partial T} \right)_{p,x} = -\frac{\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (j-1) A_{ij}(x)^{i-1} (T)^{j-2}}{\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 A_{ij}(x)^{i-1} (T)^{j-1}} \quad (5.55)$$

La expansión térmica isobárica en exceso, α_p^E , se calcula a partir de la relación [33,35,36]:

$$\alpha_p^E = \alpha_{pm} - \alpha_p^{id} = \alpha_{pm} - \sum_{i=1}^2 \Phi_i \alpha_{pi} \quad (5.56)$$



$$\phi_i = \frac{V_i}{x_1V_1+x_2V_2} \quad (5.57)$$

donde α_{pm} corresponde a los valores evaluados con (5.55) y α_p^{id} es la expansión térmica isobárica de la mezcla ideal (que es igual al sumatorio de las expansiones térmicas isobáricas de los compuestos puros (α_{pi}) por sus fracciones en volumen (ϕ_i)). Por lo tanto, α_{pi} y ϕ_i son el coeficiente de expansión térmico y la fracción de volumen del componente i , respectivamente; con V_i y x_i el volumen molar y la fracción molar del componente i ($i = 1$ y 2), respectivamente.

Compresibilidad isotérmica en exceso, κ_T^E

Por definición de (5.2), la compresibilidad isotérmica de las mezclas binarias, κ_{Tm} , se expresa como:

$$\kappa_{Tm}(T, p, x) = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T,x} \quad (5.58)$$

Realizando la derivación analítica de la correlación de Tammann-Tait modificada expresada en (2.26), se obtiene la expresión:

$$\kappa_{Tm}(T, p, x) = \frac{C}{[B(T,x)+p] \left[1 - C \ln \left(\frac{B(T,x)+p}{B(T,x)+p_0} \right) \right]} \quad (5.59)$$

La compresibilidad isotérmica en exceso, κ_T^E , se calcula a partir de la relación [33,41]:

$$\kappa_T^E = \kappa_{Tm} - \kappa_T^{id} = \kappa_{Tm} - \sum_{i=1}^2 \phi_i \kappa_{Ti} \quad (5.60)$$

donde κ_{Tm} corresponde a los valores evaluados con (5.59) y κ_T^{id} es la compresibilidad isotérmica de la mezcla ideal (que es igual al sumatorio de las compresibilidades isotérmicas de los compuestos puros (κ_{Ti}) por sus fracciones en volumen (ϕ_i) con (5.57)). Por lo tanto, κ_{Ti} y ϕ_i son el coeficiente de compresibilidad isotérmico y la fracción de volumen del componente i , respectivamente; con V_i y x_i el volumen molar y la fracción molar del componente i ($i = 1$ y 2), respectivamente.

Presión interna en exceso, π^E

Por definición de (5.3), la presión interna de las mezclas binarias, π_m , se expresa como:



$$\pi_m = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,x} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,x} - p = T \frac{\alpha_{p,x}}{\kappa_{T,x}} - p \quad (5.61)$$

donde $\alpha_{p,x}$ corresponde a valores obtenidos con (5.55) y $\kappa_{T,x}$ a valores obtenidos con (5.59).

La presión interna en exceso, π^E , se calcula a partir de la relación [40,41]:

$$\pi^E = \pi_m - \pi^{id} = \pi_m - \sum_{i=1}^2 x_i \pi_i \quad (5.62)$$

donde π_m corresponde a los valores evaluados con (5.61) y π^{id} es la presión interna de la mezcla ideal (que es igual al sumatorio de las presiones internas de los compuestos puros (π_i) por sus fracciones molares (x_i)). Por lo tanto, π_i y x_i son el coeficiente de presión interna y la fracción molar del componente i ($i = 1$ y 2), respectivamente.

Derivada del volumen molar en exceso respecto a la temperatura $(\delta V_m^E / \delta T)_p$

Se puede desarrollar la (5.44) para expresar V_m^E en función de la fracción molar y temperatura; entonces, diferenciándola respecto a la temperatura, se tiene [31,32,34,35]:

$$(\delta V_m^E / \delta T)_p = x(1-x) \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (j-1) B_{ij} (x^{1/2})^{i-1} (T)^{j-2} \quad (5.63)$$

donde x es la fracción molar de uno de los fluidos de la mezcla y los coeficientes B_{ij} se obtienen mediante un proceso de optimización que emplea el algoritmo de Marquardt [37].

Derivada del entalpía molar en exceso respecto a la presión, $(\delta H^E / \delta p)_T = V_m^E - T \cdot (\delta V_m^E / \delta T)_p$

Con la expresión (5.44), así como su diferenciación respecto a la temperatura en la expresión (5.63), se tiene [31,32,35]:

$$\begin{aligned} (\delta H^E / \delta p)_T &= V_m^E - T \cdot (\delta V_m^E / \delta T)_p = \\ &= V_m^E - T \cdot \left(x(1-x) \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (j-1) B_{ij} (x^{1/2})^{i-1} (T)^{j-2} \right) \end{aligned} \quad (5.64)$$

5.3. REFERENCIAS

- [1] Comuñas M.J.P., Densidades y Viscosidades a Alta Presión de Nuevos Lubricantes Sintéticos y de las Mezclas Lubricante + HFC-134a. Medidas y Modelización [Tesis



- Doctoral]. Santiago de Compostela, España: Universidad de Santiago de Compostela; 2002.
- [2] Paredes X., Comportamiento viscoso de lubricantes a altas presiones [Tesis Doctoral]. Santiago de Compostela, España: Universidade de Santiago de Compostela; 2012.
- [3] Cerdeiriña C.A., Tovar C.A., Gonzalez-Salgado D., Carballo E., Romani L., Isobaric thermal expansivity and thermophysical characterization of liquids and liquid mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2001; 23 (3): 5230-5236.
- [4] Troncoso J., Bessières D., Cerdeiriña C.A., Carballo E., Romani L., Automated measuring device of (p, ρ , T) data: Application to the 1-hexanol + n-hexane system. *Fluid Phase Equilibria* 2003; 208(1-2): 141-154.
- [5] Jacquemin J, Husson P., Mayer V., Cibulka I., High-pressure volumetric properties of imidazolium-based ionic liquids: Effect of the anion. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2007; 52(6): 2204-2221.
- [6] Watson G., Lafitte T., Zéberg-Mikkelsen C.K., Baylaucq A., Bessieres D., Boned C., Volumetric and derivative properties under pressure for the system 1-propanol + toluene: A discussion of PC-SAFT and SAFT-VR. *Fluid Phase Equilibria* 2006; 247(1-2): 121-134.
- [7] Watson G., Zéberg-Mikkelsen C.K., Baylaucq A., Boned C. High-pressure density measurements for the binary system ethanol + heptane. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2006; 51(1): 112-118.
- [8] Boned C., Baylaucq A., Bazile J.P. Liquid density of 1-pentanol at pressures up to 140 MPa and from 293.15 to 403.1 K. *Fluid Phase Equilibria* 2008; 270(1-2): 69-74.
- [9] Comuñas M.J.P., Bazile J.P., Baylaucq A., Boned C. Density of diethyl adipate using a new vibrating tube densimeter from (293.15 to 403.15) K and up to 140 MPa. Calibration and measurements. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2008; 53(4): 986-994.
- [10] Miyake Y., Baylaucq A., Plantier F., Bessières D., Ushiki H., Boned C. High-pressure (up to 140 MPa) density and derivative properties of some (pentyl-, hexyl-, and heptyl-) amines between (293.15 and 353.15) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2008; 40(5): 836-845.
- [11] Rowlinson J.S., Swinton F. L. *Liquids and liquid mixtures*. Butterworth Scientific, 1982.
- [12] Ramos J.J.M., Molecular shape and orientational order. Effects in the energy of cavity formation in liquids. *Journal of Solution Chemistry* 1989; 18(10): 957-975.
- [13] Barton A.F.M., *The Dynamic Liquid State*. London: Longman; New York: Longman Inc.; 2000.
- [14] Kolker A.M., Korolev V.P., Batov D.V. Relationship between the internal pressure and cohesive energy density of liquids. *Journal of Structural Chemistry* 2005; 46(5): 927-930.



- [15] Verdier S., Andersen S.I. Internal pressure and solubility parameter as a function of pressure. *Fluid Phase Equilibria* 2005; 231(2): 125-137.
- [16] Pensado A.S., Pádua A.A.H., Comuñas M.J.P., Fernández J., Relationship between viscosity coefficients and volumetric properties using a scaling concept for molecular and ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* 2008; 112: 5563-5574.
- [17] Pensado A.S., Propiedades Termofísicas a Alta Presión de Lubricantes Biodegradables y sus Mezclas con CO₂ [Tesis Doctoral]. Santiago de Compostela, España: Universidade de Santiago de Compostela; 2007.
- [18] Randzio S.L., Dynamic calorimetry in high-pressure, high-temperature thermodynamics of liquids. *Thermochimica Acta* 1987; 121: 463-471.
- [19] Aguilar F., Puesta en marcha de una Técnica de Equilibrio Líquido Vapor Isóbaro e Investigación termodinámica de equilibrios binarios y ternarios de aditivos oxigenados en hidrocarburos de sustitución de gasolinas sin plomo [Tesis Doctoral]. Burgos, España: Universidad de Burgos; 2010.
- [20] Vega D., Caracterización Termodinámica de Combustibles Líquidos de Nueva Generación con Componentes Renovables mediante un Nuevo Calorímetro Isobárico de Alta Presión y Medidas Densitométricas [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2009.
- [21] Alaoui, F.E.M.H., Investigación experimental de propiedades termodinámicas de entalpía de mezcla y densidad en sistemas multicomponentes de aditivos oxigenados e hidrocarburos en biocombustibles de bajo impacto ambiental [Tesis Doctoral]. Burgos, España: Universidad de Burgos; 2011.
- [22] Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M., Introduction of chemical engineering thermodynamics. McGraw-Hill, 5th ed.; 1996.
- [23] Sala Lizarraga J.M., López González L.M., Termodinámica Química. Ed. Ochoa; 2002.
- [24] Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., Gomes de Azevedo E., Termodinámica molecular de los equilibrios de fase. 3^a ed. Prentice Hall; 2000.
- [25] Rowlinson J.S., Swinton F.L., Liquids and Liquids Mixtures. 3rd ed. London: Butterworths; 1982.
- [26] Murrell J.N., Jenkins A.D., Properties of liquids and solutions. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons; 1994.
- [27] Hwa S.C.P., Ziegler W.T., Temperature dependence of excess thermodynamic properties of ethanol-methylcyclohexane and ethanol-toluene systems. *J. Phys. Chem.* 1966; 70: 2572-2593.



- [28] Segovia J.J., Investigación Termodinámica del Equilibrio de Fases Fluidas de Mezclas Ternarias Constituidas por los Aditivos Oxigenados MTBE y Metanol con Hidrocarburos de Sustitución para el Desarrollo de Nuevas Gasolinas sin Plomo [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 1997.
- [29] Redlich O., Kister A.T., Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions. *Ind. & Eng. Chem.* 1948; 40(2): 345-348.
- [30] Bevington P.R., Robinson D., *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. 3rd ed. New York: Mc Graw-Hill; 1992.
- [31] Romaní L., Peleteiro J., Iglesias T.P., Carballo E., Escudero R., Legido J.L., Temperature dependence of the volumetric properties of binary mixtures containing alcohols (1-propanol, 1-pentanol, 1-heptanol) + heptane. *J. Chem. Eng. Data* 1994; 39(1): 19-22.
- [32] Peleteiro J., Tovar C.A., Escudero R., Carballo E., Legido J.L., Romaní L., Temperature dependence of the volumetric properties of binary mixtures containing oxalkane + *n*-heptane. *Journal of Solution Chemistry* 1993; 22(11): 1005-1017.
- [33] Pardo J.M., Tovar C.A., Troncoso J., Carballo E., Romaní L., Thermodynamic behaviour of the binary systems dimethyl carbonate + *n*-octane or *n*-nonane. *Thermochimica Acta* 2005; 433: 128-133.
- [34] Pardo J.M., Tovar C.A., Cerdeiriña C.A., Carballo E., Romaní L., Excess molar volume and excess heat capacities of (dimethyl carbonate, or diethyl carbonate + *n*-heptane) at several temperatures. *J. Chem. Thermodynamics* 1999; 31: 787-796.
- [35] López E.R., Lugo L., Comuñas M.J.P., García J., Fernández J., Temperature dependence of the excess molar volume of (dimethyl carbonate, or diethyl carbonate + toluene) from $T = 278.15$ K to 323.15 K. *J. Chem. Thermodynamics* 2000; 32: 743-754.
- [36] Iglesias-Otero M.A., Troncoso J., Carballo E., Romaní L., Density and refractive index for binary systems of the ionic liquid [Bmim][BF₄] with methanol, 1,3-dichloropropane, and dimethyl carbonate. *J. Solution Chem.* 2007; 36: 1219-1230.
- [37] Marquardt D.W., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 1963; 11(2): 431-441.
- [38] Pensado A.S., Pádua A.A.H., Comuñas M.J.P., Fernández J., High-pressure viscosity and density of carbon dioxide + pentaerythritol ester mixtures: measurements and modeling. *American Institute of Chemical Engineers* 2008; 54(6): 1625-1636.
- [39] Macías-Salinas R., García-Sánchez F., Eliosa-Jiménez G., An equation-of-state-based viscosity model for non-ideal liquid mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 2003; 210: 319-334.



- [40] Johnson I., Kalidoss M., Srinivasamoorthy R., Acoustical investigation of some binary and ternary organic liquid mixtures of 2-ethoxy ethanol, DMSO, DMFA and DMA. In: 17th International Congress on Acoustics; 2002; Rome, Italy. ICA: 48-49.
- [41] Aralaguppi M.I., Aminabhavi T.M., Balundgi R.H., Joshi S.S., Thermodynamic interactions in mixtures of bromoform with hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* 1991; 95(13): 5299-5308.
- [42] Mariano A., Camacho A., Postigo M., Valen A., Artigas H., Royo F.M., Urieta J.S., Viscosities and excess energy of activation for viscous flow for binary mixtures of tetrahydrofuran with 1-butanol, 2-butanol and 1-chlorobutane at 283.15, 298.15 and 313.15 K. *Braz. J. Chem. Eng.* 2000; 17(4-7): 1-11.
- [43] Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H., *The Theory of Rate Processes, the Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion, and Electrochemical Phenomena.* New York: McGraw-Hill; 1941.
- [44] Saleh M.A., Akhtar S., Begum S., Ahmed M.S., Begum S.K., Density and viscosity of 1-alkanols. *Physics and Chemistry of Liquids* 2004; 42(6): 615-623.
- [45] Joshi S.S., Aminabhavi T.M., Shukla S.S., Densities and shear viscosities of anisole with nitrobenzene, chlorobenzene, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, and cyclohexane from 25 to 40 °C. *J. Chem. Eng. Data* 1990; 35(3): 247-253.
- [46] Zéberg-Mikkelsen C.K., Baylaucq A., Watson G., Boned C., High-pressure viscosity measurements for the ethanol + toluene binary system. *International Journal of Thermophysics* 2005; 26(5): 1289-1301.



Capítulo 6 VISCOSÍMETRO STABINGER Y CROMATOGRAFÍA



6.1. MEDIDA DE LA VISCOSIDAD A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Para obtener valores de densidad y viscosidad a presión atmosférica, p_{atm} , y tomar estos valores como referencia para el viscosímetro de hilo vibrante, se empleó un viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM3000; disponible en el laboratorio de Termocal (Fig 6.1). El equipo determina, simultáneamente, la densidad y la viscosidad (tanto la dinámica como la cinemática).



Fig. 6.1. Viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM3000 disponible en el laboratorio de Termocal.

El viscosímetro Stabinger SVM 3000 es un viscosímetro de rotación con geometría cilíndrica. Está construido según el modificado principio de Couette, con el tubo exterior en rotación y el objeto de medición en el interior, con una rotación más lenta [1].

El funcionamiento del viscosímetro consiste en relacionar la viscosidad de la muestra de fluido con la diferencia de velocidad entre un tubo externo, en cuyo interior está el fluido que se estudia, y un rotor hueco, que se encuentra dentro de éste flotando libremente (Fig. 6.2). El rotor es forzado a girar debido a los esfuerzos cortantes en el líquido a la vez que es guiado axialmente ya que el imán permanente de su interior interacciona con el anillo de hierro dulce. El campo magnético rotacional induce corrientes de Foucault en la cubierta de cobre que lo rodea. Estas corrientes son proporcionales a la velocidad del rotor y ejercen un freno en el mismo [2].

Así, dos momentos de la fuerza diferentes influyen en la velocidad del rotor de medida [3], un momento impulsor (T_i) y un momento de retardo (T_r):

$$T_i = \eta \cdot A \cdot \gamma \cdot r_1 = K_i \cdot \eta \cdot (n_2 - n_1) \quad (6.1)$$

$$T_r = K_r \cdot n_1 \quad (6.2)$$

donde, η = viscosidad dinámica, A = área del rotor de medida, γ = velocidad de deformación, r_1 = radio del rotor de medida, n_1 = velocidad del rotor de medida, n_2 = velocidad del tubo de medida, K_r y K_i = constantes.

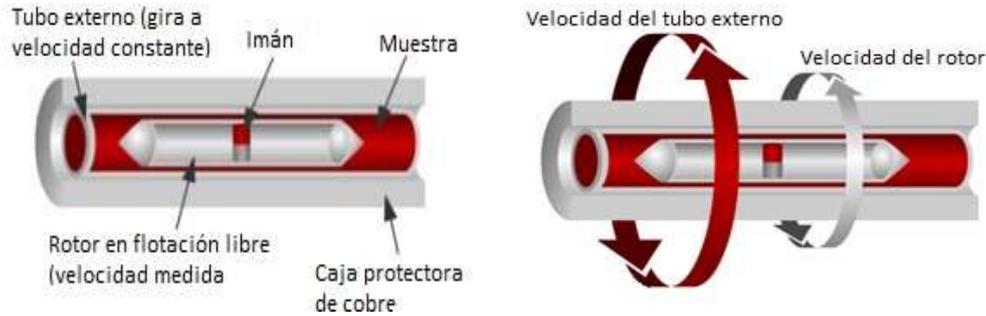


Fig. 6.2. Funcionamiento del viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM3000.

En el equilibrio, los dos momentos son iguales ($T_i = T_r$) y, por tanto, la viscosidad dinámica se determina con la expresión:

$$\eta = K / (n_2 / n_1 - 1) \quad (6.3)$$

6.1.1. Principio de Medición

El principio de medición del viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM3000 se encuentra patentado (EP 0 926 481 A2). La medición con viscosímetros de rotación se basa en una medición del momento de la fuerza y de las revoluciones. En el interior del SVM 3000, un imán en rotación genera un campo de corriente inducida con un momento de frenado exacto que depende de las revoluciones. La termostatación se realiza con un módulo Peltier, siendo la celda de medición muy compacta [1,4].

La pequeña celda de medición contiene un tubo en rotación con régimen constante, y se llena con la muestra. A su vez, en la muestra flota el rotor de medición (con el imán integrado), que por su baja densidad es centrado por la fuerza centrífuga. El rotor flota libremente y no precisa de ningún cojinete. La falta de cojinete significa la ausencia de fricción (Fig. 6.3).

Por lo tanto, el equipo permite que la poca cantidad de muestra, aprox. 2.5 ml, pueda cambiar rápidamente de temperatura (Peltier) y posibilita un tiempo de adaptación muy bajo.

Al poco tiempo de iniciar la medición, el rotor alcanza un régimen estable, que es determinado por el equilibrio entre el efecto de frenado de la corriente inducida y las fuerzas propulsoras de cizallamiento de la prueba. Con el régimen del rotor se calcula la viscosidad dinámica.

Para calcular la viscosidad cinemática en base a la viscosidad dinámica, se debe conocer la densidad de la muestra. Por lo tanto, el SVM 3000 está equipado con una celda de medición de densidad, según el conocido principio de oscilación del tubo en "U". Ambas celdas son llenadas en una fase de trabajo y la medición se realiza al mismo tiempo.

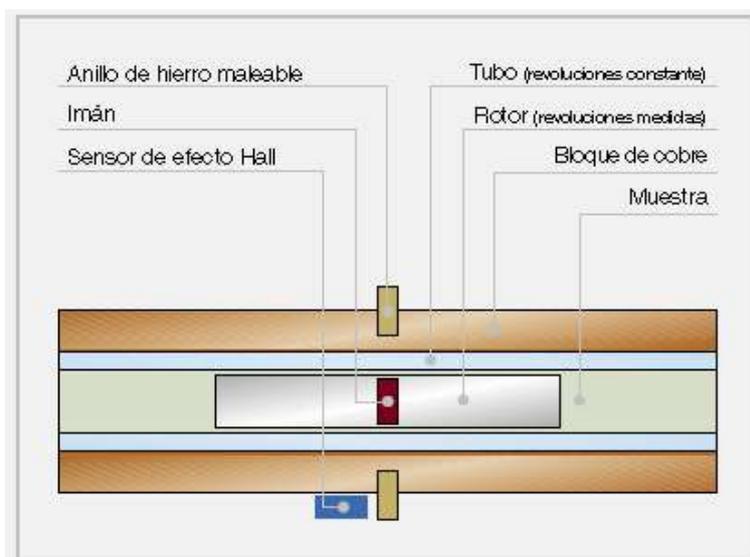


Fig. 6.3. Celda de medida del viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM3000.

6.1.2. Calibración

La calibración del equipo se realiza empleando líquidos de referencia suministrados por la casa comercial. Se ha estimado una incertidumbre del 1 % en mediciones de la viscosidad dinámica. Este valor se obtuvo midiendo la viscosidad de tres líquidos adquiridos de Sigma Aldrich (n-hexano, n-heptano y n-decano; con grados de pureza de 99.0, 99.5 y 95.0 %, respectivamente). El viscosímetro reúne la precisión ASTM D7042 exigida por el mercado y la medición del índice de viscosidad según ASTM D2270/ISO 2909.

6.2. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Para comprobar la calidad de algunos compuestos puros, y para la caracterización de una muestra de crudo, se empleó el equipo de cromatografía marca Agilent TM Modelo 7890A. Para la muestra de crudo, el equipo se configuró para tener una temperatura inicial del horno



a 200 °C por un tiempo de 25 minutos y con incrementos de temperatura de 5 °C/min llegar a 300 °C manteniendo la temperatura final por 20 minutos. La temperatura del inyector se ajustó a 200 °C y se dio paso al flujo de aire y oxígeno para mantener las condiciones requeridas. Como detector se empleó un detector de ionización de llama, FID, y como columna, una columna capilar HP-5, no polar, de 30m con fase (5%-fenil)-metilpolisiloxano.



Fig. 6.4. Cromatógrafo Agilent TM 7890A disponible en el laboratorio de Termocal.

6.2.1. Calibración

Se comprobó la calibración del equipo con muestras de 0.05 µl de varios hidrocarburos puros (n-pentano, n-heptano, n-dodecano y tolueno; con grados de pureza de 99.0, 99.5, 99.0 y 99.8 %, respectivamente) de Sigma Aldrich; obteniéndose los tiempos de retención de elementos individuales.

6.2.2. Análisis SARA

El análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) comenzó con el trabajo de Jewel et al. en 1972 [5] como resultado de un esfuerzo conjunto del Bureau of Mines y el API americano para desarrollar métodos de caracterización de fracciones de petróleo con punto de ebullición mayor a 400 °C.

En principio, el análisis SARA se realiza a fracciones pesadas para conocer las cantidades ponderadas de los cuatro tipos de compuestos que permiten conocer propiedades de forma general en los crudos que son difíciles de determinar sus propiedades por el número de compuestos [6]. Expresa, en una primera aproximación, la abundancia de macromoléculas en



un crudo; se define como parte macromolecular del petróleo a sus fracciones que destilan solo por encima de 350 °C, lo que corresponde a un peso molecular de 300 o más [7].

El análisis comprende un fraccionamiento, seguido o no, de una cuantificación de cada fracción obtenida; la primera etapa del fraccionamiento, en cualquier caso, consiste en la remoción de la fracción asfalteno en forma cuantitativa.

Para la caracterización composicional de los petróleos pesados, se fracciona el petróleo a condiciones de tanque (también conocidas como condiciones estándares o normales: $p = 14.7$ psia = 0.1013 MPa y $T = 60$ °F = 15.56 °C) en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, expresados como porcentaje en peso, por solubilidad y cromatografía [8]. Si bien el análisis SARA resuelve sólo cuatro componentes (grupos composicionales) y parece de baja resolución si se compara con los miles de componentes que pueden resolverse con las técnicas de cromatografía de gas (GC), la pertinencia del método radica en que analiza la muestra entera, desde los compuestos livianos hasta los pesados, y permite comparar todos los petróleos en base a un estándar consistente [9]. Esto permite confirmar el aumento esperado del contenido de resinas y asfaltenos con la disminución de la densidad API en los crudos pesados.

6.2.3. Caracterización de un Crudo por Pseudo-componentes

Para la caracterización de un crudo y sus fracciones se realizan varios análisis físicos y químicos. Los análisis más comunes son: medición de la gravedad API, determinación de las curvas de destilación TBP (True Boiling Point; Temperatura de Ebullición Real) del crudo o fracción, destilación ASTM (D86, u otras), determinación de la viscosidad, contenido de azufre, nitrógeno, sales, metales y carbón, punto de escurrimiento, entre otros [10].

Con esta información se estima el punto de ebullición promedio, la gravedad específica de la mezcla, el peso molecular promedio, el factor de caracterización y el índice de viscosidad.

Durante la destilación del petróleo, hay componentes desde C1 a C50 con temperaturas de burbuja que van desde -162 °C hasta 538 °C. Además, el número de componentes con volatilidades similares aumenta rápidamente al hacerlo la temperatura de ebullición; por ejemplo, 16 de los 18 isómeros del C8 hierven en un intervalo de 12 °C. En estos casos, la composición de las corrientes se caracteriza mediante lo que se conoce como curvas de destilación, TBP (Fig. 6.5).

La curva TBP se obtiene mediante una destilación discontinua de la mezcla a caracterizar, con una razón de reflujo elevada (del orden de 20), en una columna de fraccionamiento de elevada eficacia, que puede considerarse que permite separar a los compuestos semejantes de la mezcla en grupos. En este diagrama se representa la temperatura del vapor en la cabeza de la



columna frente al porcentaje volumétrico destilado, de forma que los tramos casi horizontales indican la presencia de un componente único en el vapor, o bien de un grupo de componentes semejantes, cuyas temperaturas de ebullición están comprendidas en un pequeño intervalo de temperatura y que, por tanto, se comportan como si se tratara de un componente puro. Cada uno de estos grupos recibe el nombre de pseudo-componente [11].

La Fig. 6.5 muestra una típica curva TBP (True Boiling Point); donde IBP representa el punto de ebullición inicial (Initial Boiling Point) y FBP el punto final de ebullición (Final Boiling Point). A partir de las curvas correspondientes, gráficamente se determina el punto de ebullición (NBP, Normal Boiling Point), peso molecular, densidad y viscosidad de cada pseudo-componente [12].

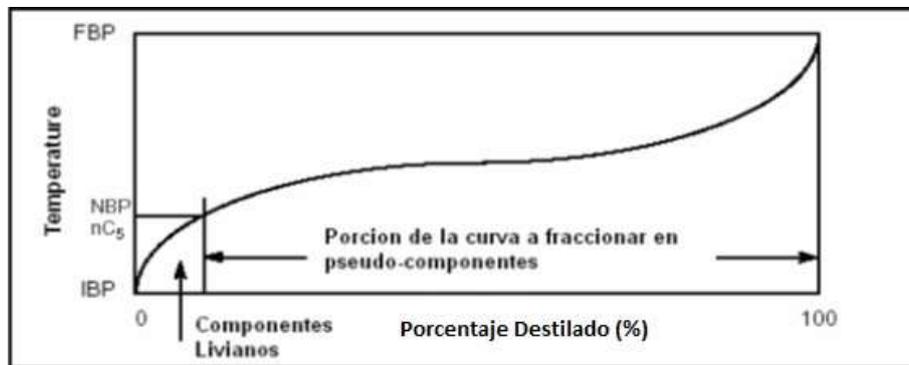


Fig. 6.5. Curva TBP típica de un crudo.

Se fracciona la curva TBP en las temperaturas de corte determinadas, obteniéndose así la serie de pseudo-componentes. El punto de ebullición inicial (IBP), a partir del cual se generan los pseudo-componentes, corresponde al del componente liviano más pesado (generalmente, n-Pentano). En la Fig. 6.6, a modo de ejemplo, se representan 4 pseudo-componentes (C1, C2, C3, C4) a partir de las temperaturas de corte IBP, T1, T2, T3 y T4 (FBP). Los puntos de ebullición (NBP) se determinan como el valor medio de temperatura en el rango correspondiente a cada pseudo-componente. La proyección sobre el eje x determina la composición.

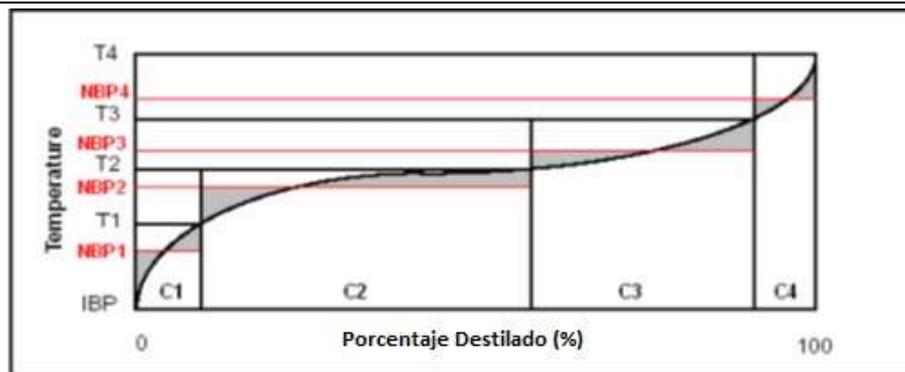


Fig. 6.6. Fraccionamiento de la curva TBP en pseudo-componentes.

En resumen, una mezcla compleja se puede reducir en varios grupos o fracciones si se considera que cada uno de ellos está formado por un componente único. Esto puede hacerse ya que todos los componentes del grupo tienen propiedades físicas semejantes. Puesto que se conoce el porcentaje volumétrico que representa cada grupo de componentes y si se supone que cada fracción tiene las propiedades del componente principal del grupo, se puede llegar a caracterizar la composición de la mezcla. Y, conocido el porcentaje volumétrico y la densidad del líquido, se puede calcular el número de moles y el porcentaje molar de cada grupo. De esta manera se consigue pasar de una mezcla compleja, de composición desconocida, a una mezcla relativamente sencilla en la que se conoce, tanto los componentes que la integran, como la proporción en que se encuentran. En la industria del petróleo y derivados no se suele llegar a asignar cada uno de los grupos que se obtienen a partir de un diagrama TBP a un compuesto concreto, sino que se habla de pseudo-componentes, caracterizados por la temperatura de ebullición y la densidad de la fracción.

6.3. REFERENCIAS

- [1] Anton Paar, SVM 3000 Viscosímetro Stabinger – Disponible en: <<http://pdf.directindustry.es/pdf/anton-paar/svm-3000-viscosimetro-stabinger/16352-51929.html>> [accedido 19.03.2014].
- [2] Paredes X., Comportamiento viscoso de lubricantes a altas presiones [Tesis Doctoral]. Santiago de Compostela, España: Universidade de Santiago de Compostela; 2012.
- [3] Novotny-Farkas F, Böhme W., Stabinger H., Belitsch, W., The Stabinger viscometer a new and unique instrument for oil service laboratories. Anton Paar.
- [4] Laesecke A., Fortin T., Splett J., Density, Speed of Sound, and Viscosity Measurements of Reference Materials for Biofuels. Energy Fuels 2012; 26: 1844-1861.



- [5] Jewell D.M., Weber J.H., Bunger J.W., Plancher H., Latham D.R., Ion-exchange, coordination and adsorption chromatographic separation of heavy-end petroleum distillates. *Anal. Chem.* 1972; 44: 1391-1395.
- [6] Sinnathambi C.M., Nor N.M., Relationship between SARA Fractions and Crude Oil Fouling. *Journal of Applied Sciences* 2012; 12: 2479-2483.
- [7] Lijó J.A., Sotomayor J.C., Los petróleos pesados en Argentina: un encuentro entre las altas densidades, viscosidades y las macromoléculas. Buenos Aires, Argentina: G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L.; 2010.
- [8] Alboudwarej H., Beck J., Svrcek W.Y., Yarranton H.W., Akbarzede K., Sensitivity of Asphaltene Properties to Separation Techniques. *Energy & Fuels* 2002; 16(2): 462–469.
- [9] Lamus C., Guzman A., Murcia B., Cabanzo R., Mejía-Ospino E., Uso de Análisis Multivariado en la Determinación SARA de Crudos por Espectroscopia NIR, *Revista Colombiana de Física* 2011; 43(3): 635-642.
- [10] Universidad Nacional Experimental "Francisco de Miranda", Complejo Académico El Sabino, Departamento de Energética, Refinación de petróleo, productos de refinería. Características de crudo y sus cortes: caracterización de los mismos. Falcón, Venezuela; 2013: 1-9.
- [11] Métodos aproximados para el cálculo de operaciones de separación multicomponente, 3.1. Composición del alimento. Análisis del diagrama T.E.R. – Disponible en: <http://iq.ua.es/MetAprox/31_composicin_del_alimento_analisis_del_diagrama_ter.html> [accedido 24.03.2014].
- [12] Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario, Departamento de Ingeniería Química, Uso de Hysys. Simulación de un Proceso de Refinación de Petróleo, Integración IV, Trabajo práctico No. 8. Rosario, Argentina; 2003: 1-8.



Capítulo 7 RESULTADOS EXPERIMENTALES



7.1. CARACTERIZACIÓN DE UNA MUESTRA DE CRUDO

Una parte de la investigación fue de aplicación a una muestra de crudo de los pozos Blanca de yacimientos del Área Cuyabeno de EP Petroecuador. El Área Cuyabeno fue descubierta mediante la perforación del pozo Cuyabeno-1 el 23 de noviembre de 1972 por el consorcio Texaco-CEPE a una profundidad de 8157 pies (2486.25 m) con una producción de 648 BPPD (barriles de petróleo por día), de 25.5 °API; entró en producción en 1984 y quedó fuera de operación en noviembre de 1993 por el alto corte de agua, dando paso al desarrollo del área. El área está integrada por los campos Cuyabeno - Sansahuari, Víctor Hugo Ruales (VHR), Tipishca - Huaico, Blanca y Vinita; los dos últimos presentan reservas de crudo mediano y pesado. Está localizada al Noreste de la Cuenca Amazónica, en la provincia de Sucumbíos de Ecuador. Forma parte del sistema prolífico de las cuencas del cabo de la región Sub Andina de América del Sur (Fig. 7.1).

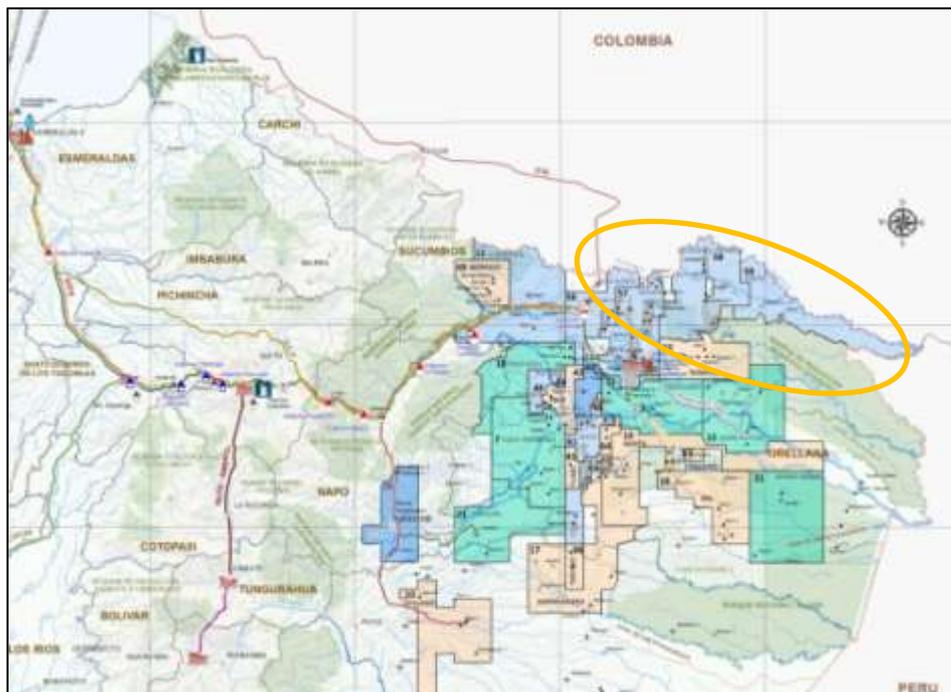


Fig. 7.1. Mapa Catastral Petrolero Ecuatoriano – EP Petroecuador. Fuente: Petroecuador.

El campo Blanca está en la parte noroccidental del Área Cuyabeno, entre los Ríos San Miguel y Putumayo, en cantón Putumayo de la provincia de Sucumbíos. El pozo Blanca-01 fue el primer pozo de la Región Amazónica Ecuatoriana donde se descubrió la presencia de la arenisca Tena en la formación Tena con contenido de petróleo de hasta 27 °API en cantidades comerciales; es una arenisca cuarzosa, de color café claro, con tamaño de grano medio a grueso, con regular saturación de hidrocarburos en forma de puntos y parches de color café oscuro.



La muestra de crudo corresponde a una mezcla de petróleo pesado de 18.4 °API de la arena productora denominada Arenisca M-1 de la Formación Napo, proveniente de los pozos Blanca 02 (17.5 °API) y Blanca 05 (15.7 °API), con petróleo mediano de 27.1 °API de la Formación Tena, proveniente del pozo Blanca 01 (26.3 °API). Si las tasas de producción de los tres pozos son similares, la gravedad API de la mezcla a la entrada del Separador será de 19.7 °API; valor que más adelante será comparado con resultados del análisis cromatográfico y datos experimentales obtenidos con el densímetro de tubo vibrante.

7.1.1. Tipos de Petróleo

Sabemos que el petróleo está formado por una mezcla de múltiples compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos, generalmente en estado líquido o asociado a capas de gas natural; también se lo denomina crudo al recuperarlo de los yacimientos. En condiciones normales o estándares ($p = 14.7 \text{ psia} = 0.1013 \text{ MPa}$ y $T = 60 \text{ °F} = 15.56 \text{ °C}$) es un líquido bituminoso que puede presentar una gama de diversos parámetros, como: color, viscosidad (desde amarillentos y poco viscosos semejantes al diesel, hasta líquidos negros tan viscosos que apenas fluyen semejantes a breas), densidad, capacidad calorífica, etc. Estas variaciones tienen su origen en la diversidad de concentraciones de sus compuestos como son el carbono e hidrógeno, con pequeñas cantidades de nitrógeno, oxígeno y azufre [1]. La variación en las cantidades de los elementos que lo conforman, determinan sus características particulares.

Los tipos de petróleo pueden ser determinados de distintos modos en función al criterio que se desee considerar como predominante, siendo los más comunes:

Por su composición

Presentan características particulares que cada uno de los elementos le añade al petróleo, como:

- Parafínicos: fluidos y de color claro.
- Nafténicos: viscosos y de coloración oscura.
- Mixtos: presentan los dos tipos de compuestos [2].

Generalmente al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos, las estructuras se hacen complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión.



Por su densidad

La referencia internacional es la gravedad API, en base a la comparación de la densidad del petróleo con la densidad del agua (medidos a condiciones estándares o normales), buscando determinar si el petróleo es más liviano o pesado que el agua. Clasificación propuesta por el Instituto Americano del Petróleo (Tabla 7.1), donde se indica que a una mayor gravedad API el petróleo es más liviano.

$$API = \frac{141.5}{Gravedad\ Específica_{15,56^{\circ}C}^{15,56^{\circ}C}} - 131.5 \quad (7.1)$$

Los petróleos de mayor grado API son más apreciados en el mercado internacional; sus costos, tanto de extracción como de refinación, son menores en comparación con petróleos pesados, existiendo una relación entre la gravedad API y la calidad del petróleo [3].

Tabla 7.1. Clasificación de petróleo por su grado API

Petróleo	Extra pesado	Pesado	Mediano	Ligero	Súper ligero
Densidad (kg/m ³)	≥ 1000	1000 - 920	920 - 870	870 - 830	≤ 830
Gravedad API	10	10 - 22.3	22.3 - 31.1	31.1 - 39	≥ 39

Fuente: Instituto Americano del Petróleo.

Por la presencia de azufre

En función del contenido de azufre se requerirá de mayor refinamiento del petróleo, lo que determina su valor comercial; clasificándolo como:

- Petróleo dulce, tiene menos del 0.5 % de componente sulfuroso.
- Petróleo agrio, tiene al menos 1 % de componente sulfuroso en su composición [4].

7.1.2. Resultados del Análisis Cromatográfico

La caracterización de las mezclas de hidrocarburos es una de las principales actividades de la industria del petróleo [5]. Si bien un crudo se puede caracterizar por sus propiedades globales, para clasificarlo se debe profundizar en sus características por las diferencias de calidad en sus fracciones.

Para la caracterización de mezclas con pocos componentes se emplean análisis individuales, pero cuando se analizan mezclas complejas, como en una gasolina que puede estar integrada por unos 200 componentes, se realizan análisis por familias de componentes (es decir, como



hidrocarburos aromáticos, alcanos, parafinas, etc.). En los últimos años se han realizado grandes avances en los métodos analíticos y técnicas para el análisis de petróleo, siendo la cromatografía la técnica más empleada para la caracterización de crudos; adoptada por el Comité Europeo de Normalización [6].

Pero la presencia de hidrocarburos no condensables disueltos en el crudo, formados por menos de cinco átomos de carbono (metano, etano, propano y butano) y los oleofínicos (etileno, propileno, butenos y butadienos), requiere que el método de medida de los hidrocarburos líquidos se realice mediante columnas capilares que permitan separar casi todos los componentes principales de un crudo. La dificultad del método es identificar los tiempos de retención en la columna de cada componente por separado [7,8].

La Fig. 7.2 corresponde al perfil de la cromatografía de gases (GC) realizada a la muestra de crudo de los pozos Blanca. En el reporte de resultados consta el número de componentes que integran el crudo (244 picos), los tiempos de residencia acumulativo y de cada uno de sus compuestos, así con el área, altura y área porcentual de cada uno de ellos. Siendo compleja la identificación de todos los picos de la cromatografía, en el análisis se logró identificar el 60% de su composición por la diversidad de características de los elementos aromáticos livianos, medios, pesados, oxigenados, nafténicos, alcanos, etc.; se puede aceptar que son una serie creciente de elementos similar a la propuesta por Naji [9], con compuestos de un número creciente de carbonos en su composición.

En la Tabla 7.2 se presentan resultados de los picos No. 28, 105, 107 y 106, ordenados de menor a mayor respecto al valor del área (abundancia del compuesto) según el informe de la cromatografía; se identificó el compuesto al que pertenecen en base a su tiempo de residencia. Los compuestos más representativos encontrados en la cromatografía se combinaron con las reglas de mezcla [10] para determinar sus características globales [11]; como consta en la Tabla 7.2.

El porcentaje de área de cada compuesto puede ser muy similar al porcentaje en masa [5] o peso de cada compuesto, por lo que partiendo de los valores de las propiedades de los compuestos puros y aplicando las reglas de mezcla, así como el concepto de pseudo-componentes, se determinó la densidad, temperatura de ebullición y temperatura crítica correspondiente a la fracción porcentual; así como la proyección de las propiedades de la mezcla completa. Conocidas las propiedades indicadas, se pueden encontrar varias de sus características globales, incluso con fracciones desconocidas.

De los valores que se presentan en la Tabla 7.2, se analizan los siguientes resultados:

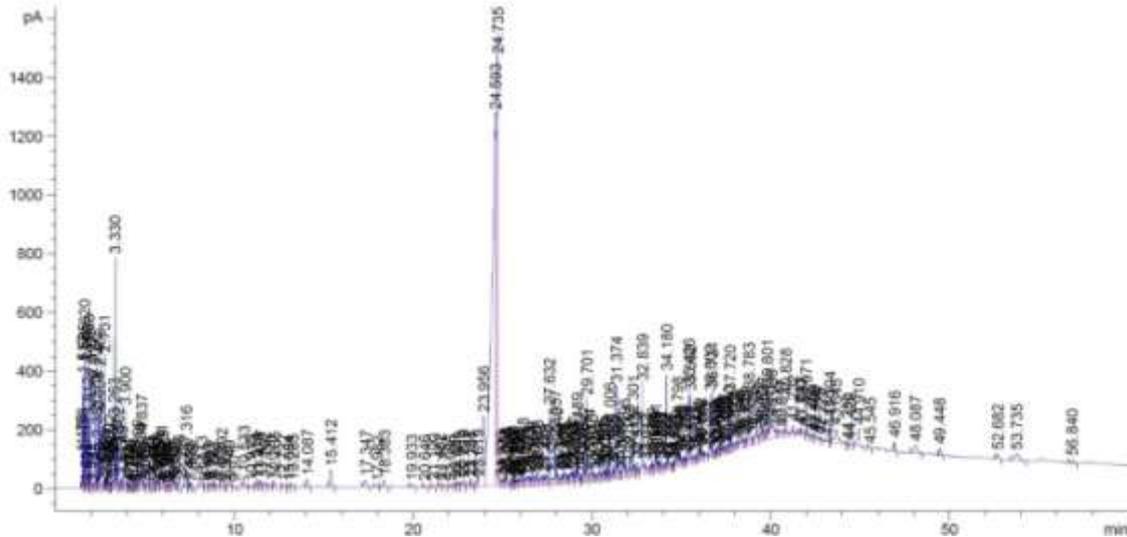


Fig. 7.2. Cromatograma de la cromatografía de gases realizada al crudo de los pozos Blanca.

Tabla 7.2. Análisis de datos del informe de la cromatografía y proyección de propiedades.

No. de Pico	28	105	107	106
Residencia (min)	3.330	23.956	24.735	24.593
Área (pA*s)	1441	2650	11485	18206
Área (%)	1.90	3.49	15.14	24.00
	$\sum \text{Área (\%)} = 44.54$			
Nombre Elemento	Ethyl-cyclohexane	C1-Heptadecane	C2-Fluorene	C2-Heptadecane
Fórmula	C_8H_{16}	$C_{17}H_{36}$	$C_{13}H_{10}$	$C_{17}H_{36}$
Peso molecular	112.2126	240.4677	166.2185	240.4677
B_p (°C)	132	302	298	302
$x_i \cdot B_p$ (°C)	2.5083	10.5538	45.1263	72.4965
	$\sum x_i \cdot B_p = 130.69$			
B_p (°C)	*Proyección a 100 % = 293.39			
$\rho_{20^\circ C}$ (kg/m ³)	788	777	1202	777
$x_i \cdot \rho_{20^\circ C}$ (kg/m ³)	14.9735	27.1533	182.0195	186.5224
	$\sum x_i \cdot \rho_{20^\circ C} = 410.67$			
$\rho_{20^\circ C}$ (kg/m ³)	*Proyección a 100 % = 921.95			
T_c (°C)	296.2	478.77	410.88	478.77
$x_i \cdot T_c$ (°C)	5.63	16.73	62.22	114.93
	$\sum x_i \cdot T_c = 199.51$			
T_c (°C)	*Proyección a 100 % = 447.90			

* Proyección a 100 %: proyección 100 % a la muestra de crudo

La temperatura de ebullición de la muestra de crudo (Proyección 100 % del punto de ebullición) es $B_p = 293.39$ °C. Valor que guarda correspondencia con el valor de la temperatura final empleada para realizar la cromatografía de gases; la que fue ajustada a 300 °C.

La densidad de la muestra de crudo a 20 °C (Proyección 100 % de la densidad) es $\rho_{20^\circ C} = 921.95$ kg/m³. Con la densidad del agua a 20 °C y p_{atm} (14.7 psia = 0.1013 MPa), y usando (6.1), se establece que el petróleo es de 21.7 °API; ver Tabla 7.3.



Tabla 7.3. Gravedad API de la muestra de crudo a 20 °C y p_{atm} (14.7 psia = 0.1013 MPa) usando valores de proyección de propiedades (sobre la base de informe de la cromatografía).

$\rho_{crudo\ 20\ ^\circ C}$ (kg/m ³)	921.9
$\rho_{H_2O\ 20\ ^\circ C}$ (kg/m ³)	998.2
Gravedad Especifica $_{20\ ^\circ C}^{20\ ^\circ C}$	0.9236
$API = \frac{141.5}{Gravedad\ Especifica_{20\ ^\circ C}^{20\ ^\circ C}} - 131.5$	21.7

Con el valor de la densidad del agua a condiciones estándares, y proyectando el valor de la densidad de la muestra de crudo ($\rho_{20\ ^\circ C} = 921.95\ kg/m^3$) a $T = 15.56\ ^\circ C = 60\ ^\circ F$, se expresa la gravedad API de la muestra del crudo a condiciones estándares o normales; ver Tabla 7.4.

Tabla 7.4. Gravedad API de la muestra de crudo a condiciones estándares o normales.

$\rho_{crudo\ 15.56\ ^\circ C}$ (kg/m ³)	922.7
$\rho_{H_2O\ 15.56\ ^\circ C}$ (kg/m ³)	999.0
Gravedad Especifica $_{15.56\ ^\circ C}^{15.56\ ^\circ C}$	0.9236
$API = \frac{141.5}{Gravedad\ Especifica_{15.56\ ^\circ C}^{15.56\ ^\circ C}} - 131.5$	21.7

El valor de 21.7 °API corresponde con la mezcla de producción de los tres pozos a la entrada del Separador (19.7 °API). Este aspecto se sustenta ante el hecho que los crudos de los pozos Blanca provienen de dos arena productoras diferentes y se espera encontrar valores de entre 15.7 y 26.3 °API por las características de los yacimientos.

Por otro lado, los valores de $\rho_{20\ ^\circ C} = 921.95\ kg/m^3$ (Tablas 7.2 y 7.3) y de $\rho_{15.56\ ^\circ C} = 922.70\ kg/m^3$ (Tabla 7.4) serán comparados con datos experimentales obtenidos con densímetro de tubo vibrante.

7.1.3. Densidad de la Muestra de Crudo

Como ya se comentó, parte de la caracterización de un crudo se realiza con la medida de la gravedad (o del grado) API, que se calcula con la densidad medida a condiciones estándar (15.56 °C = 60 °F y 14.7 psia = 0.1013 MPa); también conocidas como condiciones normales o de tanque.

Para ello, independientemente del análisis de la cromatografía de gases realizado a la muestra de crudo, lo que permitió la proyección de propiedades (Tabla 7.3), se realizó la medición de la densidad empleando la técnica de densímetro de tubo vibrante. Si bien se requiere la valoración de la densidad a 15.56 °C (60 °F) y 14.7 psia (0.1013 MPa), con la técnica del densímetro de tubo vibrante se realizó un barrido de mediciones de la densidad del petróleo



para varias isotermas en un amplio rango de presiones. Los datos experimentales, para $T = 15.56, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$ y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, desde $p = 0.1\text{ MPa}$ hasta 140 MPa (1 bar hasta 1400 bares), permitirán modelar la densidad del petróleo en función de la T y p con la ecuación modificada de Tait y, a partir de ésta, derivar algunas propiedades termodinámicas.

Los datos experimentales se presentan en la Tabla 7.5 y en la Fig. 7.3 se los grafica junto a los valores ajustados empleando la ecuación modificada de Tait.

Tabla 7.5. Datos experimentales de la densidad del petróleo.

p (MPa)	ρ (kg/m ³) 15.56 °C	ρ (kg/m ³) 20 °C	ρ (kg/m ³) 30 °C	ρ (kg/m ³) 40 °C	ρ (kg/m ³) 50 °C	ρ (kg/m ³) 60 °C	ρ (kg/m ³) 80 °C	ρ (kg/m ³) 100 °C
0.1	931.65	928.19	920.83	913.79	906.89	900.44	887.06	874.08
1	931.95	928.55	921.23	914.36	907.59	900.89	887.81	874.88
2	932.51	929.09	921.80	915.05	908.25	901.59	888.59	875.73
5	934.14	930.83	923.59	916.95	910.25	903.75	890.93	878.19
10	936.83	933.55	926.45	919.96	913.39	907.00	894.46	882.18
15	939.49	936.22	929.21	922.88	916.42	910.13	897.91	886.00
20	941.95	938.83	931.95	925.73	919.39	913.20	901.27	889.49
30	946.80	943.65	937.14	931.07	924.98	918.98	907.43	896.24
40	951.42	948.34	942.06	936.17	930.36	924.47	913.38	902.45
50	955.85	952.99	946.77	940.99	935.20	929.59	918.85	908.28
60	960.31	957.31	951.21	945.53	939.95	934.52	924.03	913.93
70	964.36	961.56	955.62	949.82	944.50	939.10	928.98	919.10
80	968.33	965.54	959.70	954.05	948.74	943.57	933.61	923.96
90	972.15	969.41	963.62	958.14	952.84	947.80	938.03	928.67
100	975.89	973.20	967.51	962.04	956.95	951.89	942.28	933.15
110	979.41	976.77	971.24	965.68	960.74	955.73	946.50	937.35
120	982.91	980.30	974.80	969.38	964.47	959.58	950.46	941.61
130	986.31	983.72	978.35	972.99	968.09	963.22	954.28	945.65
140	989.96	987.44	982.25	976.75	972.09	967.19	958.28	949.59

Con los datos experimentales de la densidad del petróleo se calcularon los coeficientes de la ecuación de Tammann-Tait modificada (7.2), (7.3) y (7.3) para la variación de la densidad respecto de la temperatura y presión; ecuación que se puede emplear para caracterizar cortes de petróleo pesado [12].

$$\rho(\text{kg/m}^3) = \rho_o \cdot \left[1 - C \cdot \ln \left(\frac{p+B}{0.1\text{ MPa}+B} \right) \right]^{-1} \quad (7.2)$$

$$\rho_o(\text{kg/m}^3) = \sum_{i=0}^2 A_i [T(K)]^i \quad (7.3)$$

$$B(\text{MPa}) = \sum_{i=0}^2 B_i [T(K)]^i \quad (7.4)$$

Donde ρ es la densidad del petróleo, ρ_o es la densidad inicial ajustada respecto de la temperatura, p es la presión a la que se encuentra el crudo en MPa, A_i, B_i, C son parámetros de ajuste de la densidad con la presión y temperatura (ver Tabla 7.6).

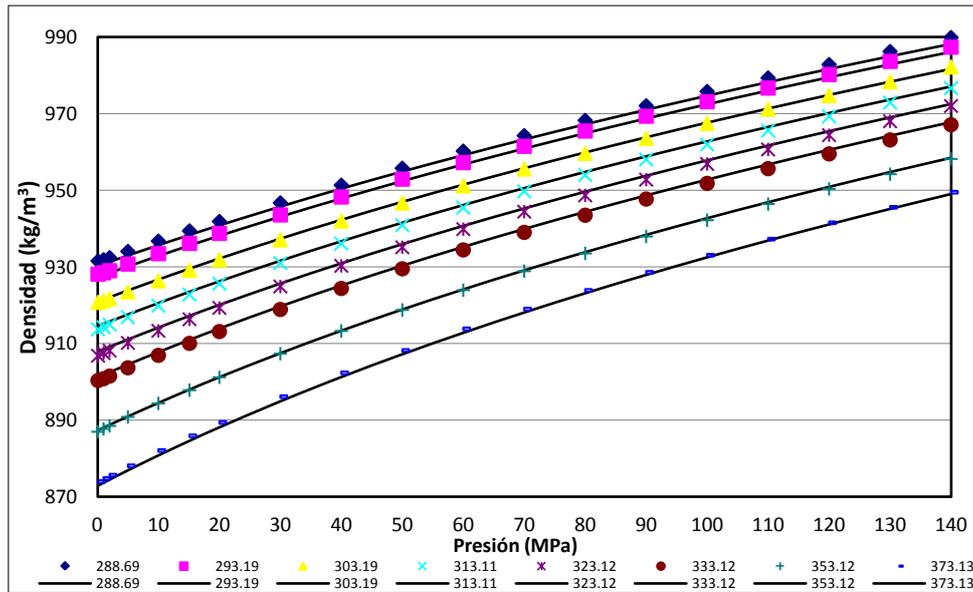


Fig. 7.3. Variación de la densidad del petróleo con la presión y la temperatura (K); los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados.

Tabla 7.6. Coeficientes y estadística de la ecuación de Tammann-Tait modificada para la ρ del petróleo.

A_0 (kg/m ³)	1056.84
A_1 (kg/m ³ K)	-0.2521
A_2 (kg/m ³ K ²)	-0.000646
B_0 (MPa)	402.94
B_1 (MPa/K)	-1.1374
B_2 (MPa/K ²)	0.000793
C	0.084936
AAD (Desv. media abs. %)	0.08
Bias (Desv. media %)	0.002
MD (Desv. máx. abs. %)	0.18
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.09
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.81

La densidad experimental del petróleo a $T = 15.56$ °C y $p = 0.1$ MPa es $\rho_{15.56}^{\circ\text{C}} = 931.65$ kg/m³. El error porcentual de la proyección de la densidad indicada en la Tabla 7.4 respecto a la densidad experimental es de -0.96 %.

La densidad experimental del petróleo a $T = 20$ °C y $p = 0.1$ MPa es $\rho_{20}^{\circ\text{C}} = 928.19$ kg/m³. El error porcentual de la proyección de la densidad indicada en la Tabla 7.3 respecto a la densidad experimental es de -0.67 %.

Los errores porcentuales anotados, en valor absoluto, son menores al 1 %; lo que confirma la identificación de los componentes y la proyección de la densidad que consta en la Tabla 7.2.

Empleando (7.1) y con el valor de la densidad experimental a $p = 0.1$ MPa y $T = 15.56$ °C ($\rho_{15.56}^{\circ\text{C}} = 931.65$ kg/m³) de Tabla 7.5, se calculó la gravedad API (ver Tabla 7.7) de la muestra de crudo; confirmando que corresponde a un petróleo pesado (según Tabla 7.1).



Tabla 7.7. Gravedad API de la muestra de crudo ($p = 0.1$ MPa y $T = 15.56$ °C); datos experimentales.

$\rho_{\text{crudo } 15.56 \text{ °C}} \text{ (kg/m}^3\text{)}$	931.65
$\rho_{\text{H}_2\text{O } 15.56 \text{ °C}} \text{ (kg/m}^3\text{)}$	999.02
Gravedad Especifica $_{15.56 \text{ °C}}^{15.56 \text{ °C}}$	0.933
$\text{API} = \frac{141.5}{\text{Gravedad Especifica}_{15.56 \text{ °C}}^{15.56 \text{ °C}}} - 131.5$	20.2

Como se puede observar, la mezcla de crudo de los pozos Blanca es de 20.2 °API; resultado similar al encontrado en Tabla 7.4 de 21.7 °API (usando proyección de propiedades a partir del reporte de la cromatografía).

Y, según el análisis estadístico del ajuste de los datos experimentales con la ecuación modificada de Tait, se cumple que el $|\text{Bias}| \leq \text{ADD}$ (Tabla 7.6), con una desviación estándar de 0.81 kg/m^3 ; confirmando la calidad de la correlación y bondad del ajuste y modelado de la densidad para caracterizar el petróleo pesado de los pozos Blanca.

7.1.3.1. Propiedades termodinámicas derivadas de la densidad

Con (7.2), (7.3), (7.4) y los parámetros A_i , B_i , C de la Tabla 7.6, se calcularon propiedades termodinámicas derivadas (coeficiente de compresibilidad isotérmica, κ_T , coeficiente de expansión térmica isobárica, α_p , y presión interna, π ; descritas en Capítulo 5) para establecer la dependencia que existente con la temperatura y la presión; Tablas 7.8, 7.9 y 7.10,.

Tabla 7.8. Coeficiente de compresibilidad isotérmica, κ_T (MPa^{-1}), del petróleo.

p (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.000617	0.000682	0.000758	0.000847
1	0.000613	0.000677	0.000752	0.000841
2	0.000609	0.000672	0.000746	0.000833
5	0.000597	0.000658	0.000729	0.000811
10	0.000579	0.000636	0.000701	0.000777
15	0.000562	0.000615	0.000676	0.000747
20	0.000545	0.000595	0.000653	0.000718
30	0.000515	0.000560	0.000610	0.000668
40	0.000489	0.000529	0.000574	0.000624
50	0.000465	0.000501	0.000541	0.000586
60	0.000443	0.000476	0.000512	0.000552
70	0.000424	0.000454	0.000487	0.000523
80	0.000406	0.000434	0.000464	0.000496
90	0.000390	0.000415	0.000443	0.000472
100	0.000375	0.000398	0.000424	0.000451
110	0.000361	0.000383	0.000406	0.000431
120	0.000348	0.000368	0.000390	0.000413
130	0.000336	0.000355	0.000376	0.000397
140	0.000325	0.000343	0.000362	0.000382

Tabla 7.9. Coeficiente de expansión térmica isobárica, α_p (K^{-1}), del petróleo.

p (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.000680	0.000718	0.000757	0.000798
1	0.000677	0.000714	0.000753	0.000794
2	0.000674	0.000711	0.000749	0.000789
5	0.000666	0.000701	0.000738	0.000775
10	0.000652	0.000685	0.000719	0.000754
15	0.000639	0.000670	0.000702	0.000734
20	0.000627	0.000657	0.000686	0.000716
30	0.000605	0.000631	0.000658	0.000683
40	0.000585	0.000609	0.000633	0.000654
50	0.000567	0.000589	0.000610	0.000629
60	0.000550	0.000571	0.000590	0.000607
70	0.000535	0.000554	0.000572	0.000587
80	0.000521	0.000539	0.000556	0.000569
90	0.000509	0.000526	0.000541	0.000553
100	0.000497	0.000513	0.000527	0.000538
110	0.000486	0.000501	0.000514	0.000525
120	0.000476	0.000490	0.000503	0.000512
130	0.000466	0.000480	0.000492	0.000501
140	0.000458	0.000471	0.000482	0.000490

Tabla 7.10. Presión interna, π (MPa), del petróleo.

p (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	323.09	329.54	332.69	332.38
1	322.83	329.37	332.60	332.38
2	322.55	329.18	332.50	332.37
5	321.68	328.59	332.20	332.34
10	320.20	327.57	331.64	332.24
15	318.69	326.52	331.04	332.08
20	317.15	325.42	330.39	331.86
30	313.98	323.11	328.94	331.23
40	310.68	320.65	327.31	330.39
50	307.27	318.06	325.52	329.35
60	303.76	315.33	323.57	328.12
70	300.14	312.49	321.47	326.72
80	296.43	309.53	319.24	325.15
90	292.63	306.46	316.88	323.42
100	288.74	303.29	314.39	321.55
110	284.77	300.01	311.78	319.53
120	280.71	296.64	309.05	317.38
130	276.58	293.18	306.22	315.10
140	272.37	289.63	303.29	312.70

En las Figs. 7.4, 7.5 y 7.6 las representaciones gráficas de la dependencia de cada propiedad con la temperatura y presión; se representan valores para las temperaturas de 293.15, 313.15, 333.15 y 353.15 K y presiones hasta 140 MPa.

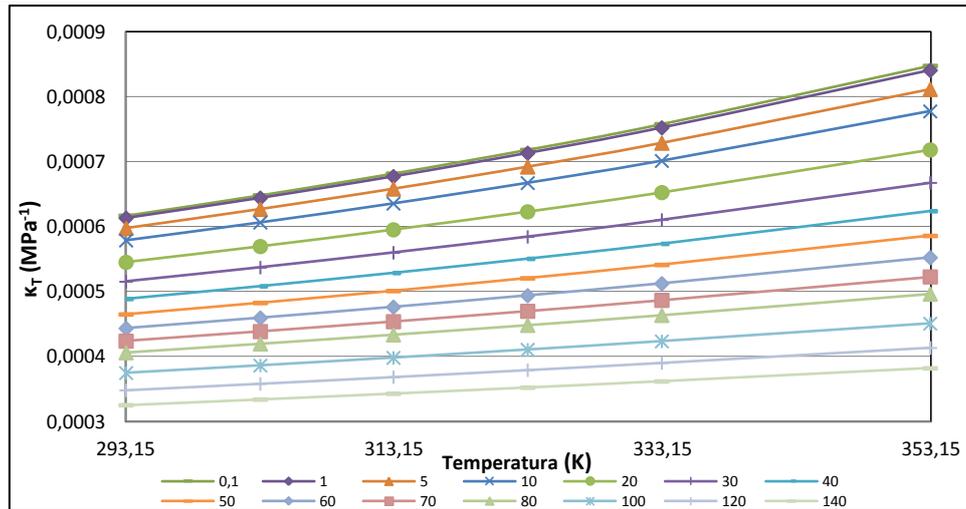


Fig. 7.4. Dependencia del coeficiente de compresibilidad isotérmica, κ_T , con la temperatura y presión (MPa).

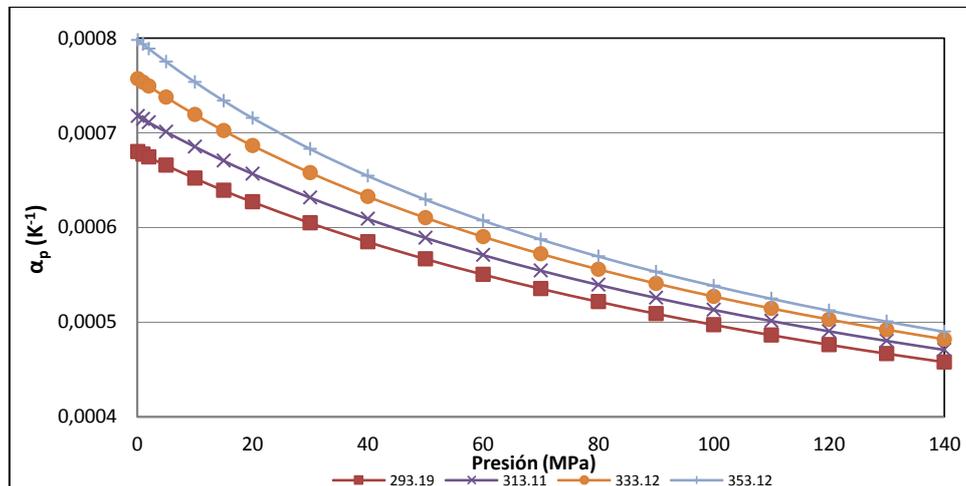


Fig. 7.5. Dependencia del coeficiente de expansión térmica isobárica, α_p , con la presión y temperatura (K).

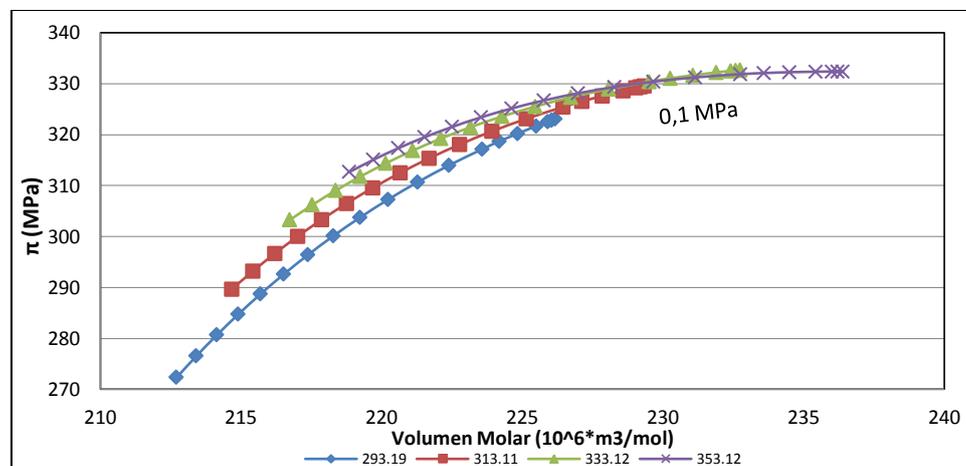


Fig. 7.6. Variación de la presión interna, π , con el volumen molar según la presión, por isoterma (K).



En la Fig. 7.4, para el intervalo de temperatura, la variación de κ_T es más pronunciada a bajas presiones ($2.305 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ para la isóbara de 0.1 MPa y $0.567 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ para la isóbara de 140 MPa). A presión constante el coeficiente aumenta con la temperatura, disminuyendo el aumento para isóbaras cada vez mayores.

En la Fig. 7.5, para el intervalo de temperatura, la variación de α_p es más pronunciada a bajas presiones a medida que aumenta la temperatura ($1.179 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ para la isóbara de 0.1 MPa y $0.322 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ para la isóbara de 140 MPa). A temperatura constante el coeficiente disminuye con la presión, pero a una tasa en decremento con aumento de la presión.

En la Fig. 7.6 el comportamiento de la presión interna del petróleo es una función cuadrática de la temperatura a volumen constante [13]: a temperatura constante la presión interna disminuye con la presión, pero a presión constante aumenta con la temperatura. Como la presión interna aumenta con la temperatura, significa que las fuerzas de repulsión y dispersión [14] aumentan con la temperatura (la presión interna es una medida de la variación de la energía interna de un líquido a medida que experimenta una expansión isotérmica pequeña). Por otro lado, la presión interna guarda relación con la longitud o tamaño de los componentes del petróleo. El valor de π es grande y los cambios con la temperatura a volumen constante son relativamente pequeños a bajas presiones, pero relativamente altos a presiones elevadas; el alto valor de π se debe a la presencia de grupos polares entre los diferentes componentes del petróleo, en Gibson y Loeffler [15] han encontrado una tendencia similar para una serie de varios fluidos aromáticos. La disminución de la presión interna con el volumen molar a lo largo de una isobara es más importante que la correspondiente variación en una isoterma [16]; se han encontrado comportamientos similares para diferentes familias de líquidos polares como las cetonas [17].

7.1.4. Viscosidad Dinámica de la Muestra de Crudo

La medición de la viscosidad dinámica de la muestra de petróleo se realizó con la técnica del viscosímetro de hilo vibrante para las isotermas de 353.15, 373.15, 393.15 y 403.15 K, desde $p = 0.1 \text{ MPa}$ hasta 60 MPa. Para cada isoterma, la máxima presión para la medición de la viscosidad dinámica se estableció en función de la respuesta del sensor de hilo vibrante; respuesta que depende de las dimensiones del hilo vibrante empleado ($R_w = 75.0793 \text{ } \mu\text{m}$ y $L_w = 50 \text{ mm}$). El máximo valor de respuesta de nuestro sensor (hilo vibrante) está entre los 35 mPa·s (35 cP), se pierda respuesta para la medición de valores superiores (empleándose hilos de menor longitud y mayores radios al nuestro para medición de viscosidades superiores).



Los datos experimentales se presentan en la Tabla 7.11 y en la Fig. 7.7 se los grafica junto a los valores ajustados empleando el Modelo VFT (Vogel, Fulcher y Tammann) [18]. Los datos experimentales reportados en la Tabla 7.11 para $T = 313.15$ y 333.15 K a $p = 0.1$ MPa se realizaron con el viscosímetro rotacional Anton Paar SVM 3000; la viscosidad dinámica a estas condiciones de T y p no pueden ser registrados por el programa de la técnica de hilo vibrante ya que superan el valor máximo de respuesta del sensor (hilo vibrante) que es de 35 mPa·s.

Tabla 7.11. Datos experimentales de la viscosidad dinámica, η (mPa·s), del petróleo.

p (MPa)	313.15 K	333.15 K	353.15 K	373.15 K	393.15 K	403.15 K
0.1	204.7	64.80	28.54	15.07	8.965	7.39
0.5			29.58	15.24	9.313	7.436
1			30.72	15.41	9.552	7.511
5				16.73	10.15	7.941
10				18.62	10.64	8.443
15				20.60	11.35	9.097
20				22.94	12.15	9.620
25				27.23	13.29	10.54
30					14.25	11.76
40					17.13	13.49
50					21.04	16.26
60						19.65

Con los datos experimentales de la η del petróleo se calcularon los coeficientes de la ecuación de dependencia de la viscosidad con la presión y la temperatura (4.3), denominada Modelo VFT (Vogel, Fulcher y Tammann) [18]. En Tabla 7.12 se presentan los valores de los coeficientes $A, B, C, E_0, E_1, E_2, F$ de la (4.3) y estadística del ajuste de la correlación.

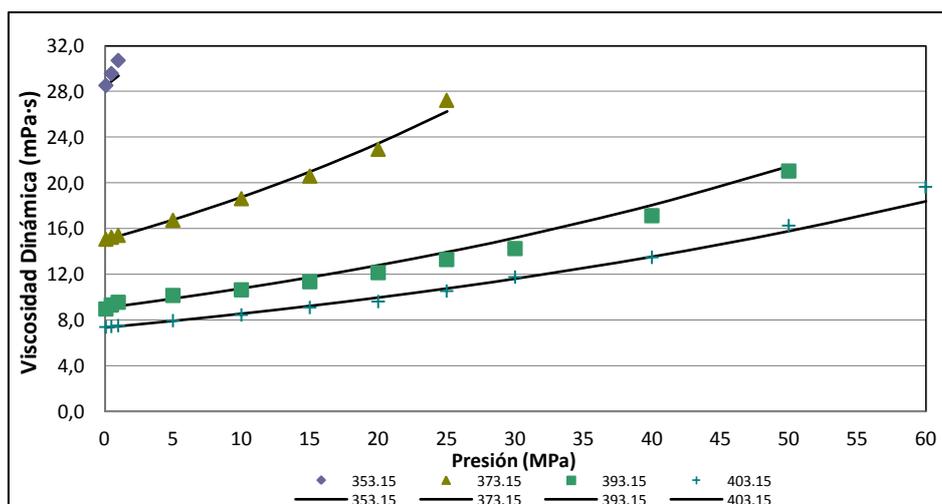


Fig. 7.7. Variación de la viscosidad dinámica, η , del petróleo con la presión y la temperatura (K); los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados.



Tabla 7.12. Coeficientes y estadística de la ecuación Modelo VFT para la viscosidad dinámica, η .

A (mPa·s)	0.14137
B (K)	770.81322
C (K)	207.93149
E ₀ (MPa)	-13.16004
E ₁ (MPa/K)	-144.07561
E ₂ (MPa/K ²)	0.50057
F	357.24891
AAD (Desv. media abs. %)	2.24
Bias (Desv. media %)	-0.16
MD (Desv. máx. abs. %)	6.97
RMS (Raiz cuad. med. %)	2.88
Desv. Estándar (mPa·s)	0.58

En Tabla 7.12, respecto del análisis estadístico para el ajuste de los datos experimentales con la ecuación del Modelo VFT, se verifica que el $|Bias| \leq ADD$, con una desviación estándar de 0.58 mPa·s; confirmando la calidad de la correlación y bondad del ajuste y modelado de la viscosidad dinámica para caracterizar el petróleo pesado de los pozos Blanca.

Con el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 también se midió la η a todas las temperaturas a presión atmosférica. Con estos datos se usó (7.7) propuesta por Mehrotra [19] para hidrocarburos muy viscosos, con la finalidad de conocer el comportamiento del fluido respecto a la temperatura a presión atmosférica, p_{atm} , o cercana a ésta ($p = 0.1$ MPa).

Tabla 7.13. Datos experimentales de la viscosidad dinámica, η , del petróleo a $p = 0.1$ MPa.

Temperatura (K)	Viscosidad (mPa·s)
313.15	204.7
333.15	64.80
353.15	28.54
373.15	15.07
393.15	8.965

$$\log(\mu_l + c) = a_1(a_2T)^b \tag{7.7}$$

En (7.7), la variable μ_l es la viscosidad dinámica. Para un gran número de hidrocarburos puros se puede emplear como datos iniciales $a_1 = 100$, $a_2 = 0.01$, b coeficiente de ajuste de la viscosidad con la temperatura expresada en Kelvin y c con valor inicial recomendado de 0.8 para crudos pesados. En la Tabla 7.14 constan los valores obtenidos en el ajuste y la estadística de la correlación; la Fig. 7.8 corresponde a la representación de los datos experimentales y los datos ajustados.



Tabla 7.14. Coeficientes y estadística del ajuste Mehrotra para la viscosidad del petróleo a $p = 0.1$ MPa.

a_1	138.2551
a_2	0.0090
b	-3.9484
c	-0.3712
AAD (Desv. media abs. %)	1.39
Bias (Desv. media %)	0.74
MD (Desv. máx. abs. %)	2.84
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.81
Desv. Estándar (mPa.s)	0.44

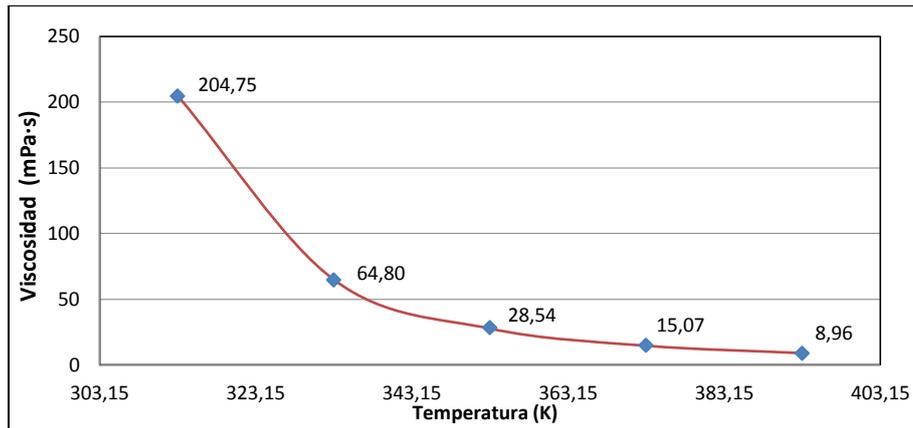


Fig. 7.8. Variación de la viscosidad dinámica, η , del petróleo con la temperatura a $p = 0.1$ MPa (puntos, datos experimentales; y, línea, ecuación Mehrotra).

Adicionalmente, en la industria petrolera suelen modelar la viscosidad realizando una regresión a la forma de recta en escala logarítmica [20] con (7.8).

$$\log(\log(\mu + c)) = a \log T + b \tag{7.8}$$

Donde T se expresa en Kelvin, c es un parámetro de ajuste, a y b son los parámetros de la recta que se pueden calcular con al menos dos valores conocidos; ver en Tabla 7.15, incluido análisis estadístico del ajuste, y en Fig. 7.9 la representación de los datos experimentales y los datos ajustados.

Tabla 7.15. Coeficientes y estadística de la recta de regresión ASTM para la viscosidad del petróleo.

A	10.1994
B	-3.9410
C	-0.6209
AAD (Desv. media abs. %)	1.44
Bias (Desv. media %)	-0.53
MD (Desv. máx. abs. %)	4.39
RMS (Raiz cuad. med. %)	2.14
Desv. Estándar (mPa.s)	0.37

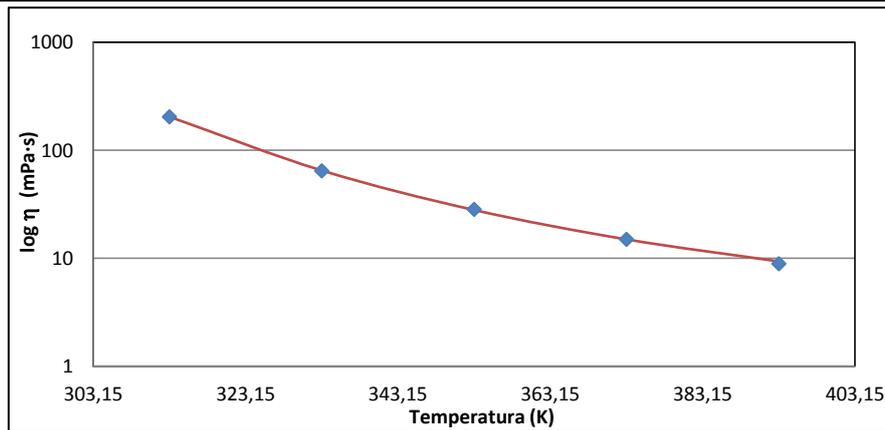


Fig. 7.9. Viscosidad ASTM para el petróleo (puntos, datos experimentales; y, línea, regresión ASTM).

De los resultados de la estadística del ajuste de los datos experimentales de la viscosidad dinámica a $p = 0.1$ MPa, tanto para la ecuación del Modelo de Mehrotra como para la recta de Regresión ASTM, se tiene que el $|Bias| \leq ADD$, con una desviación estándar de 0.44 y 0.37 mPa·s, respectivamente; lo que confirma la calidad de las correlaciones y bondad de los ajustes y modelado de la viscosidad dinámica para caracterizar el petróleo pesado de los pozos Blanca.

7.1.4.1. Propiedades termodinámicas derivadas de la viscosidad dinámica

Con (4.3) y los coeficientes $A, B, C, E_0, E_1, E_2, F$ de la Tabla 7.12, se generaron y calcularon propiedades termodinámicas derivadas para establecer la dependencia que existe con la temperatura y la presión, como: $(\partial\eta(p,T)/\partial T)_p$ denominada coeficiente viscosidad-temperatura y $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$ denominada coeficiente viscosidad-presión (descritas en Capítulo 5).

En las Tablas 7.16 y 7.17 se compilan los valores generados por las dos propiedades termodinámicas derivadas, y en las Figs. 7.10, 7.11 y 7.12 las representaciones gráficas de la dependencia de estas propiedades con la temperatura, presión y $\ln \eta$.

En Fig. 7.10 la tendencia del coeficiente viscosidad-temperatura del petróleo con la temperatura es negativa en todo el intervalo de T y p analizado, siendo más negativo cuando la presión aumenta y cuando la temperatura disminuye.

En Fig. 7.11 el coeficiente viscosidad-presión del petróleo con la presión es positivo en todo el intervalo de p y T analizado, aumenta con la presión y disminuye con la temperatura. En el intervalo de presión, la variación del coeficiente es mucho más pronunciada para la isoterma más baja.

En Fig. 7.12 los valores del coeficiente aumentan linealmente con el logaritmo de la viscosidad dinámica a temperaturas altas, pero exponencialmente a bajas temperaturas. Para todas las



isotermas, el aumento del coeficiente con el logaritmo de la viscosidad dinámica es más pronunciado a presiones altas.

Tabla 7.16. Coeficiente viscosidad-temperatura, $(\partial\eta(p,T)/\partial T)_p$, del petróleo.

p (MPa)	$(\partial\eta(p,T)/\partial T)_p$ (mPa.s.K ⁻¹) T = 333.15 K	$(\partial\eta(p,T)/\partial T)_p$ (mPa.s.K ⁻¹) T = 353.15 K	$(\partial\eta(p,T)/\partial T)_p$ (mPa.s.K ⁻¹) T = 373.15 K	$(\partial\eta(p,T)/\partial T)_p$ (mPa.s.K ⁻¹) T = 393.15 K
0.1	-3.2762	-1.0435	-0.4240	-0.2039
1	-3.4932	-1.0878	-0.4371	-0.2088
5	-4.6204	-1.3059	-0.4998	-0.2319
10	-6.4845	-1.6334	-0.5894	-0.2639
20	-12.4229	-2.5219	-0.8131	-0.3401
30	-23.1460	-3.8382	-1.1118	-0.4355
40	-42.2442	-5.7746	-1.5089	-0.5546
50	-75.8795	-8.6061	-2.0347	-0.7031
60	-134.5678	-12.7248	-2.7288	-0.8877

Tabla 7.17. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$, del petróleo.

p (MPa)	$(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$ (s) T = 333.15 K	$(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$ (s) T = 353.15 K	$(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$ (s) T = 373.15 K	$(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$ (s) T = 393.15 K
0.1				
1	3.2920	0.9090	0.3437	0.1589
5	3.9760	1.0285	0.3758	0.1702
10	5.0334	1.2002	0.4203	0.1855
20	8.0629	1.6338	0.5256	0.2203
30	12.9078	2.2234	0.6571	0.2616
40	20.6510	3.0251	0.8214	0.3105
50	33.0188	4.1148	1.0267	0.3687
60	52.7610	5.5955	1.2831	0.4377

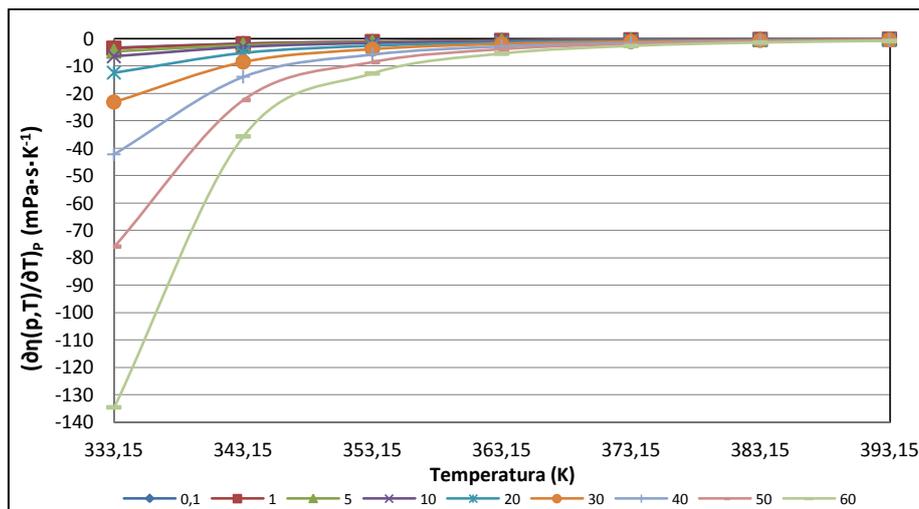


Fig. 7.10. Comportamiento del coeficiente viscosidad-temperatura, $(\partial\eta(p,T)/\partial T)_p$, del petróleo con la temperatura, por isóbara (MPa).

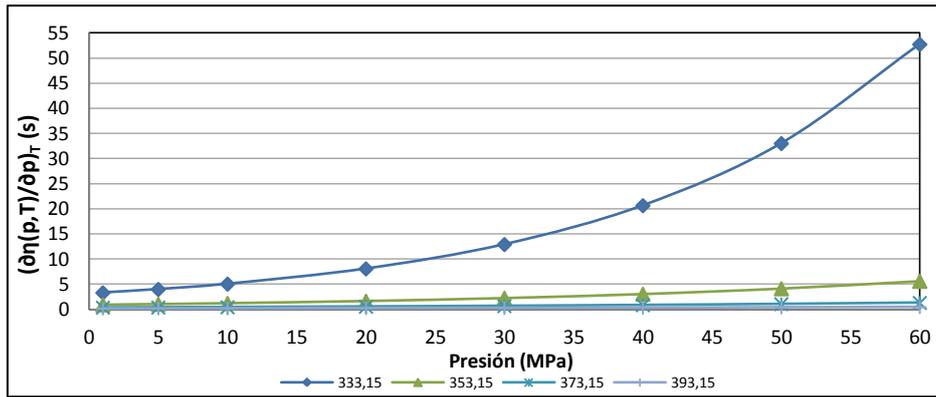


Fig. 7.11. Comportamiento del coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$, del petróleo con la presión, por isoterma (K).

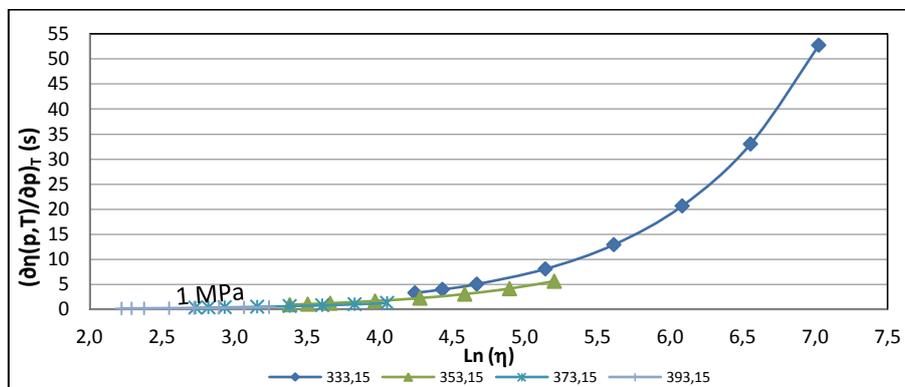


Fig. 7.12. Comportamiento del coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$, del petróleo con el $\ln \eta$ según la presión, por isoterma (K).

7.2. PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE HIDROCARBUROS, ALCOHOLES Y BIODIÉSELES

Para evaluar experimentalmente cualquier propiedad termofísica y obtener resultados fiables, los productos deben ser de gran pureza. En la Tabla 7.18 se presenta la procedencia y pureza de los productos puros empleados en la investigación, suministrada por el proveedor del producto en sus certificados de análisis cromatográfico; y, en la tabla 7.19 los datos de sus masas moleculares, temperaturas de fusión y ebullición a presión atmosférica y densidades a temperatura y presión atmosférica obtenidos de la literatura (IUPAC) o proveedor.

En la Tabla 7.20 la composición de los biodiésels estudiados, en porcentaje de masa [21].

Después de realizar el montaje y puesta a punto de la técnica del viscosímetro de hilo vibrante, y validar la obtención de datos experimentales con la medición de la η de fluidos conocidos como el tolueno y el dodecano, se realizaron una serie de medidas con diferentes compuestos puros, realizando para los que existían datos la comparación con la bibliografía.



Tabla 7.18. Características de los productos utilizados en la investigación.

Sustancia	Marca Comercial	Pureza (GC %)	Contenido agua (%)
Pentano	Sigma Aldrich No. CAS 109-66-01	≥ 99.0	≤ 0.05
n-Heptano	Fluka 51745 puriss p.a.	≥ 99.5	≤ 0.05
2,2,4 Trimetilpentano	Sigma Aldrich 32291 puriss p.a.	mín 99.5	máx 0.01
Dodecano	Sigma Aldrich D22,110-4	≥ 99.0	máx 0.01
Tolueno	Sigma Aldrich 24451-1 anhydrous	99.8	< 0.001
1,2,4 Trimetilbenceno	Aldrich Chemistry T73601, 98%	99.7	< 0.020
Ciclohexano	Sigma Aldrich 28932 puriss p.a.	≥ 99.5	≤ 0.02
1-Hexeno	Aldrich Chemistry 32032-3, 97%	99.2	< 0.020
Etanol	Panreac Química S.A. 4810 86,1611	máx 99.8	máx 0.02
1-Propanol	Sigma Aldrich 82090	≥ 99.5	≤ 0.1
1-Butanol	Sigma Aldrich 33065 puriss p.a.	≥ 99.5	máx 0.1
1-Pentanol	Sigma Aldrich 76929 puriss p.a.	≥ 99.0	
2-Propanol	Sigma Aldrich 59300 puriss p.a.	mín 99.8	máx 0.1
2-Butanol	Sigma Aldrich 19440 puriss p.a.	≥ 99.5	≤ 0.1
2-Pentanol	Fluka 76942 puriss p.a.	≥ 98.0	

Tabla 7.19. Propiedades de los compuestos puros utilizados en la investigación.

Sustancia	Masa Molecular (g·mol ⁻¹)	Punto de fusión (K)	Punto de ebullición (K)	Densidad (kg·m ⁻³) @ T (K)
Pentano	72.15	143.3	308.15-309.15	626 @ 293.15
n-Heptano	100.20	182.57	371.57	683.8 @ 293.15
2,2,4 Trimetilpentano	114.23	165.85	372.39-373.15	692-693 @ 293.15
Dodecano	170.34	263.55	489.35	750 @ 293.15
Tolueno	92.14	178.16	383.78	866.9 @ 293.15
1,2,4 Trimetilbenceno	120.19	229.35	442.5	876 @ 293.15
Ciclohexano	84.16	279.87	353.85	779 @ 293.15
1-Hexeno	84.16	133.34	336.63	673 @ 293.15
Etanol	46.07	158.9	351.6	789-790 @ 293.15
1-Propanol	60.09	146.7	370.3	803.37 @ 293.15
1-Butanol	74.12	184.53	389.15-391.15	809.8 @ 293.15
1-Pentanol	88.15	195.55	411.13	814.4 @ 293.15
2-Propanol	60.09	185	355	786.3 @ 293.15
2-Butanol	74.12	159.15	371.65	806.3 @ 293.15
2-Pentanol	88.15	223	391.15-394.15	809.2 @ 293.15

Tabla 7.20. Composición de los biodiésel estudiados, en porcentaje de masa [21].

Ésteres de Metilo	Soja	Colza	Soja + Colza
C10:0		0.01	
C12:0		0.04	0.03
C14:0	0.07	0.07	0.09
C16:0	10.76	5.22	8.90
C16:1	0.07	0.20	0.15
C18:0	3.94	1.62	2.76
C18:1	22.96	62.11	41.82
C18:2	53.53	21.07	37.51
C18:3	7.02	6.95	7.02
C20:0	0.38	0.60	0.46
C20:1	0.23	1.35	0.68
C22:0	0.80	0.35	0.46
C22:1	0.24	0.19	0.12
C24:0		0.22	



En las verificaciones de la calibración se verificó una pequeña desviación sistemática de los resultados obtenidos respecto de los valores de referencia. La variación observada no está relacionada a efectos de histéresis del sensor (hilo vibrante); se comprobó que se debía por efectos de rotación del sensor dentro de la celda de presión producto de la fuerza aplicada por el pistón de presión cada cierto tiempo. Es decir, si bien el sensor está prisionero con dos camisas de teflón entre sus extremos dentro de la celda de presión para evitar desplazamientos longitudinales, la presión aplicada por el pistón generaba una cierta fuerza tangencial induciendo rotaciones muy pequeñas en el sensor, pero que se las puede visualizar en el monitor como pequeños desfases en el despliegue de las respuestas de los voltaje inducidos real e imaginario respecto al eje de la frecuencia de oscilación. El desfase de las respuestas de los voltajes inducidos real e imaginario vs. frecuencia se puede corregir en el amplificador lock-in con el control de fase, pero la rotación del sensor expone al hilo vibrante en posiciones con un radio diferente al obtenido en la calibración inicial.

Los sensores se construyen con materiales que no son perfectamente circulares; un hilo vibrante puede tener imperfecciones de la forma circunferencial (por fabricación o por procesos de tensado), tal como lo establecen Ciotta y Trusler [22]. Las imperfecciones pueden llevar a que ocurra un desbalance en la alineación del campo magnético respecto de la dirección de oscilación transversal (voltajes inducidos) y el campo eléctrico aplicado (los campos ya no se encontrarían en planos perpendiculares). A causa de las pequeñas rotaciones del sensor dentro del campo magnético aplicado, estaría fuera de ajuste o sintonización en una zona del hilo con diámetro menor o mayor al obtenido en la calibración original, o posteriores si no se mantiene control sobre las pequeñas rotaciones que se puedan originar.

Además, el sensor donado por el Profesor Trusler era de reciente fabricado y, en el tiempo, a efectos de las presiones sometidas (hasta 140 MPa), modificaba de manera lenta su respuesta respecto a la frecuencia de resonancia, f_r , y a la frecuencia del ancho de banda medio, f_b .

Luego del control de la rotación del sensor vibrante, se realizó el montaje de la técnica del viscosímetro de hilo vibrante; se procedió a una nueva calibración del radio, R_w , y puesta a punto de la técnica tal como se describe en 3.4 Metodología Experimental. El valor del radio del hilo, R_w , obtenido por calibración a la temperatura de 293.15 K a presión de 0.1 MPa empleando tolueno es de 74.8618 μm ; el decremento logarítmico natural del hilo, Δ_o , tanto en vacío como en aire ambiente, es de $44.8 \cdot 10^{-6}$; y, la frecuencia fundamental de resonancia del hilo vibrante en vacío, f_o , es 1157.326 Hz. En Tabla 7.21 resultados de la nueva calibración; usando (3.85) se verifica el resultado de la η del tolueno a 293.15 K y 0.1 MPa.



Tabla 7.21. Resultados de calibración del hilo vibrante y cálculo de η del tolueno a 293.15 K y 0.1 MPa.

Frecuencia de resonancia en vacío	f_o (Hz)	1157.326
Constante de amortiguamiento natural del hilo	$\Delta_o \times 10^{-6}$	44.8
Densidad del hilo	ρ_s (kg/m ³)	19300
Radio del hilo calibrado	R_w (μ m)	74.8618
Frecuencia de resonancia en fluido de calibración (tolueno)	f_r (Hz)	1120.308
Ancho de banda	f_b (Hz)	21.929
Densidad del fluido de calibración (tolueno)	ρ (kg/m ³)	867.24
Viscosidad dinámica del tolueno	η (mPa · s) = $\frac{\pi f_r R_w^2 \rho}{6} \left(\frac{f_b}{f_r}\right)^2 \left(1 + \frac{\rho_s}{\rho}\right)^2$	0.59069

Respecto al valor de R_w , se tiene: en la primera calibración se obtuvo un valor 75.0793 μ m (ver Tabla 3.1), que representa una variación de 0.11 % respecto del radio nominal, y el nuevo valor de 74.8618 μ m, que representa una variación de -0.18 % respecto del radio nominal, están dentro de la variación aceptable reportada por Ciotta y Trusler [22] que emplean un hilo vibrante del mismo radio nominal y material.

Respecto a la η del tolueno: en Tabla 3.1 es de 0.5907 mPa·s, que representa una desviación de 0.014 % respecto de la $\eta = 0.5906$ mPa·s a 293.15 K y 0.1 MPa según Assael et al. [23], pero con el nuevo R_w , así como con valores diferentes de f_r y f_b (ver Tabla 7.21), es de 0.5907 mPa·s, que representa una desviación de 0.010 % respecto de la η de referencia; ambos valores están dentro de las incertidumbres evaluadas del equipo.

Si bien los valores de f_r y f_b han variado respecto a los reportados en la Tabla 3.1, se han mantenido estables a partir de esta fecha; variando claro está, en función de las condiciones experimentales de presión, temperatura y densidad del fluido cuya η se está evaluando.

Para validar la técnica con el valor de R_w , se replicó la medición de la η del tolueno en el rango de temperatura 293.15 - 373.15 K y presiones hasta 140 MPa. Los datos experimentales de Tabla 7.22 corresponden a la segunda serie de mediciones de la η del tolueno, en correspondencia con los valores obtenidos en la calibración del sensor según Tabla 7.21; y se comparan con valores de referencia para la η del tolueno según Assael et al. [23] en Tabla 3.3.



Tabla 7.22. Datos experimentales de la viscosidad dinámica del tolueno con la técnica del hilo vibrante.

P (MPa)	η (mPa·s) 293.15 K	η (mPa·s) 298.15 K	η (mPa·s) 313.15 K	η (mPa·s) 323.15 K	η (mPa·s) 333.15 K	η (mPa·s) 348.15 K	η (mPa·s) 353.15 K	η (mPa·s) 373.15 K
0.1	0.5907	0.5557	0.4682	0.4221	0.3815	0.3308	0.3161	0.2652
1	0.5948	0.5598	0.4726	0.4249	0.3842	0.3338	0.3185	0.2675
5	0.6142	0.5778	0.4873	0.4388	0.3965	0.3445	0.3307	0.2774
10	0.6381	0.6003	0.5070	0.4569	0.4133	0.3594	0.3435	0.2893
20	0.6872	0.6478	0.5452	0.4917	0.4464	0.3884	0.3715	0.3147
30	0.7405	0.6950	0.5869	0.5271	0.4784	0.4189	0.4004	0.3390
40	0.7907	0.7450	0.6297	0.5661	0.5132	0.4467	0.4284	0.3636
50	0.8463	0.7957	0.6714	0.6048	0.5495	0.4788	0.4576	0.3876
60	0.9035	0.8472	0.7139	0.6439	0.5826	0.5088	0.4880	0.4138
70	0.9656	0.9035	0.7603	0.6831	0.6219	0.5399	0.5178	0.4377
80	1.0261	0.9603	0.8071	0.7259	0.6592	0.5732	0.5486	0.4649
100	1.1553	1.0829	0.9036	0.8118	0.7356	0.6409	0.6132	0.5187
120	1.2970	1.2124	1.0125	0.9041	0.8178	0.7106	0.6793	0.5723
140	1.4538	1.3569	1.1249	1.0067	0.9047	0.7863	0.7482	0.6322

En Tabla 7.23 la estadística de la desviación relativa porcentual de los datos experimentales respecto a valores de referencia [23] y en Fig. 7.13 representación de la desviación relativa porcentual. En Tabla 7.23 también constan los coeficientes del ajuste de los datos experimentales a la correlación VFT [24] con la estadística de la desviación relativa porcentual de los datos experimentales respecto los valores correlacionados. En Fig. 7.14 se representan los datos experimentales y sus valores correlacionados a ecuación VFT. En Fig. 7.15 la representación de la desviación relativa porcentual de los datos experimentales respecto a los valores correlacionados a ecuación VFT [24].

Tabla 7.23. Estadística de la desviación porcentual de los datos experimentales respecto de los valores de referencia para la η del tolueno, según Assael et al. [23]. Y, coeficientes y estadística de la correlación de los datos experimentales de la η del tolueno con ecuación VFT [24].

	Desviaciones Relativas	Correlación VFT
A (mPa·s)		0.01545
B (K)		1053.29263
C (K)		4.21606
E_0 (MPa)		0.98433
E_1 (MPa/K)		1.45819
E_2 (MPa/K ²)		-0.00217
F		1.94045
AAD (Desv. media abs. %)	0.10	0.54
Bias (Desv. media %)	0.018	0.13
MD (Desv. máx. abs. %)	0.30	2.53
RMS (Raíz cuad. med. %)	0.14	0.69
Desv. Estándar General %	0.13	0.68
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0009	0.0045

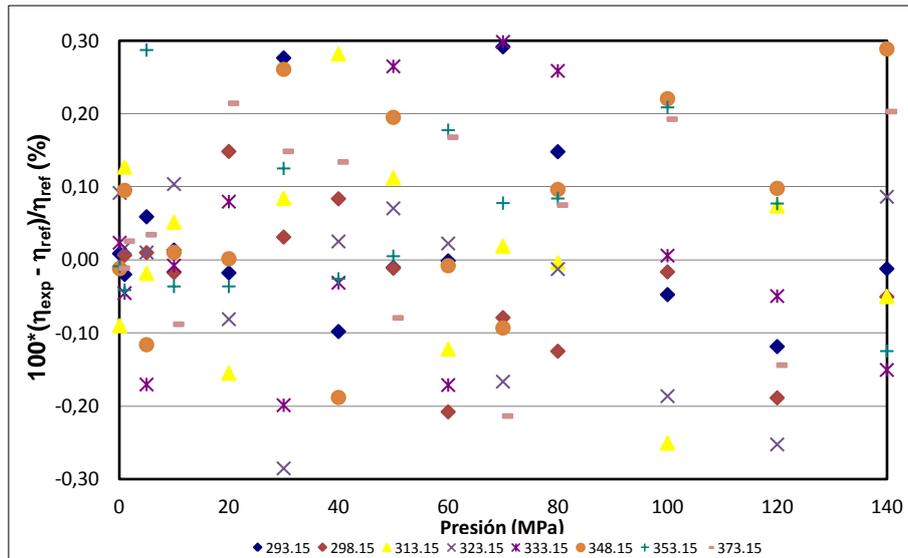


Fig. 7.13. Desviación relativa porcentual de la viscosidad dinámica del tolueno con la presión y la temperatura (K); datos experimentales respecto valores de referencia según Assael et al. [23].

En la Fig. 7.13, el comportamiento o tendencia de los datos experimentales de la η respecto a la p y T es similar al comportamiento de la primera serie de medidas (Fig. 3.22), pero con una menor amplitud en la desviación relativa porcentual de los datos experimentales respecto de los valores de referencia (Tabla 7.23). Por ejemplo, para la primera serie de medidas del tolueno, en Tabla 3.4, la MD es 0.97 %, la AAD de 0.31 % y la desviación estándar de 0.0028 mPa·s (± 0.40 %); y, para del segundo grupo de datos experimentales se tiene, en Tabla 7.23, una MD de 0.30 %, una AAD de 0.10 % y una desviación estándar de 0.0009 mPa·s (± 0.13 %).

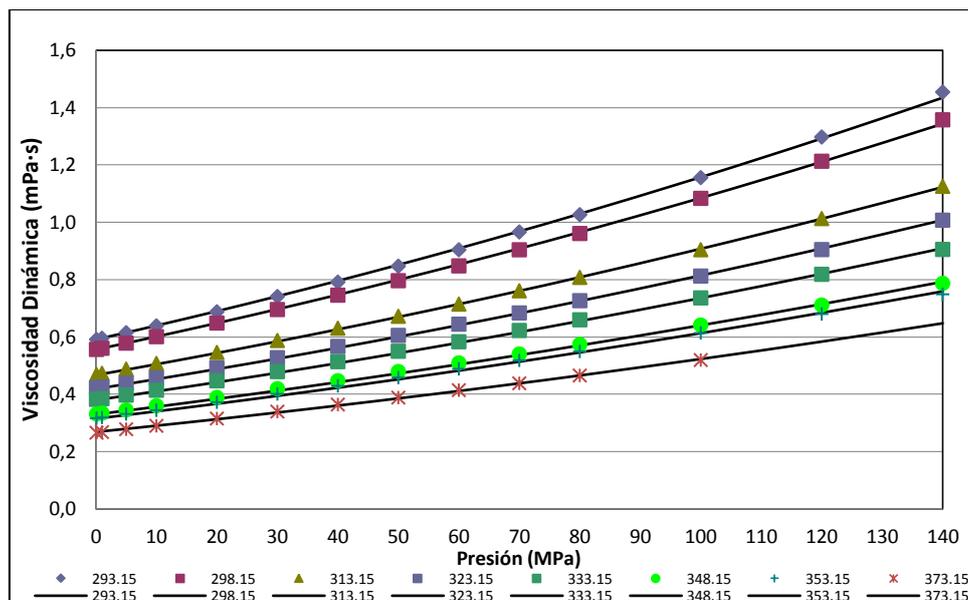


Fig. 7.14. Variación de la η del tolueno con la presión y la temperatura (K); los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados con VFT [24].

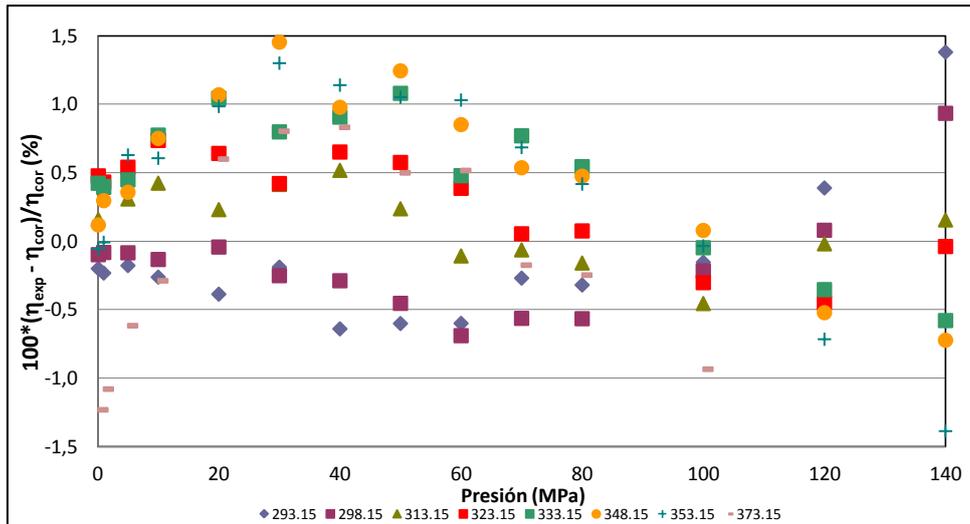


Fig. 7.15. Desviación relativa porcentual de la viscosidad dinámica del tolueno con la presión y la temperatura (K); datos experimentales respecto valores correlacionados con VFT [24].

En Fig. 7.16 se representan los datos experimentales y sus valores correlacionados al modelo de RHS según Assael et al. [25] y según la propuesta de este trabajo. En Tabla 7.24 los coeficientes de los respectivos ajuste al modelo.

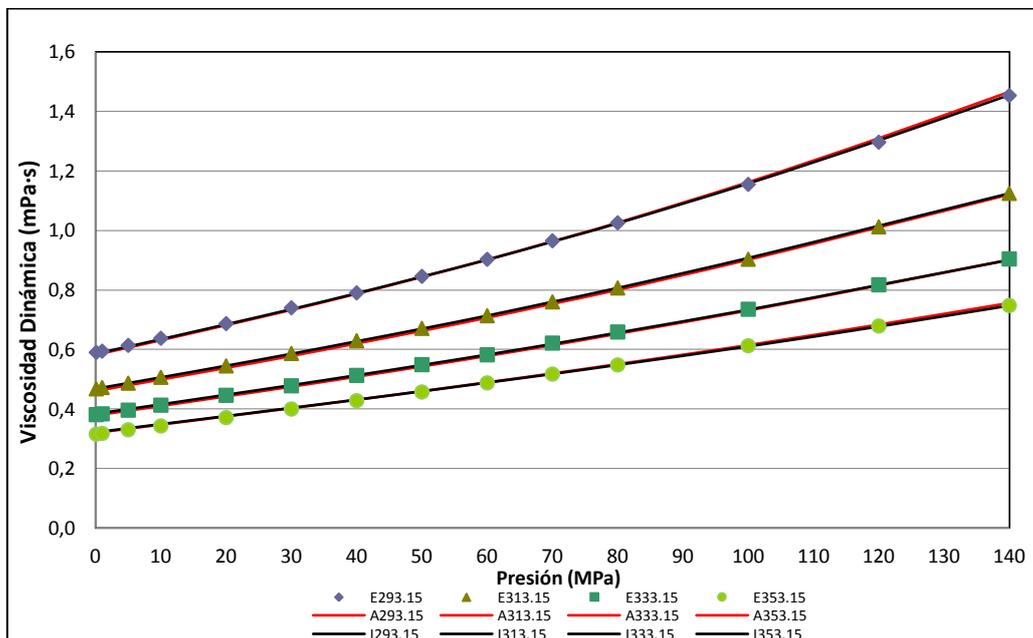


Fig. 7.16. Variación de la η del tolueno con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (A) con modelo RHS según Assael et al. [25], (I) según este trabajo.



Tabla 7.24. Coeficientes del modelo RHS para la η del tolueno; según Assael et al. [25] y según propuesta en este trabajo.

	Coeficientes	Assael et al. [25]	Este trabajo
V_0	v1	-3324.7	28.2216
	v2	529.47	-0.0267
	v3	12.163	3553.8115
	v4	9.48786	-1.3180
	v5	-0.0855176	3.7551
	v6	0.00603463	1.3157
	v7	-0.0015797	
	v8	0.00039901	
	v9	-0.000022309	
R_η	r1	1.030	1.0695
$a_{\eta i}$	a0	1.0945	1.0945
	a1	-9.26324	-9.26324
	a2	71.0385	71.0385
	a3	-301.9012	-301.9012
	a4	797.69	797.69
	a5	-1221.977	-1221.977
	a6	987.5574	987.5574
	a7	-319.4636	-319.4636

En Tabla 7.25 comparación de la estadística del ajuste al modelo RHS según Assael et al. [25] y según propuesta de este trabajo. En Fig. 7.17 la representación gráfica de las desviaciones porcentuales de los datos experimentales respecto a valores ajustados usando modelo RHS según propuesta de la investigación, respectivamente.

Tabla 7.25. Estadística de la desviación porcentual de los datos experimentales respecto valores ajustados al modelo RHS para la η del tolueno, según Assael et al. [25] y según este trabajo.

	Assael et al. [25]	Este trabajo
AAD (Desv. media abs. %)	0.85	0.42
Bias (Desv. media %)	0.41	-0.12
MD (Desv. máx. abs. %)	1.78	1.89
RMS (Raíz cuad. med. %)	0.96	0.61
Desv. Estándar General %	0.87	0.61
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0059	0.0030

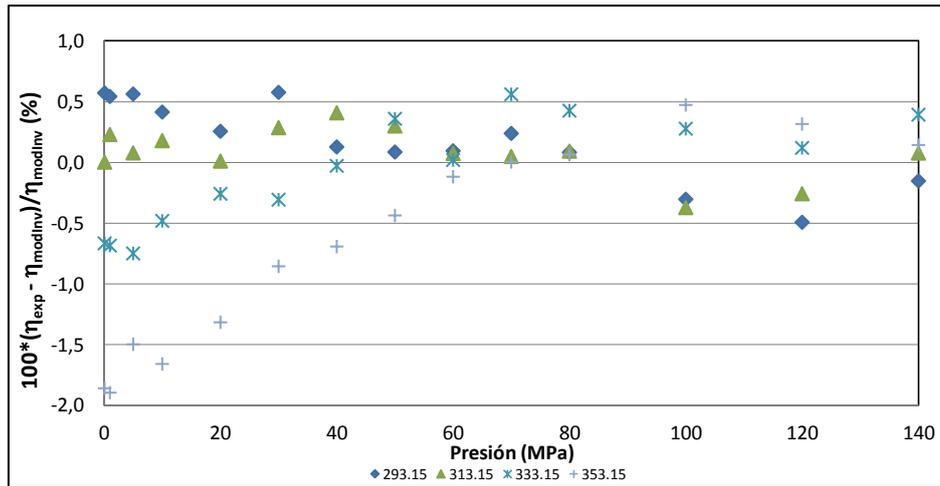


Fig. 7.17. Desviación relativa porcentual de la η del tolueno con la presión y la temperatura (K); datos experimentales respecto valores ajustados a modelo RHS propuesto en esta investigación.

De manera similar, observando las Figs. 7.16 y 7.17, el comportamiento o tendencia de los datos experimentales y de los valores ajustados al modelo RHS (según Assael et al. [25] y según este trabajo), así como de la desviación relativa porcentual de los datos experimentales respecto a valores ajustados con la propuesta de este trabajo, es similar al comportamiento de la primera serie de medidas (Figs. 4.1 y 4.3), pero con una menor amplitud en la desviación relativa porcentual de los datos experimentales respecto de los valores obtenidos aplicando los modelos (Tabla 7.25). Por ejemplo, de Tabla 4.2, para el modelado del primer grupo de datos experimentales al modelo RHS según otros autores se tiene una MD de 2.30 %, una AAD de 0.93 % y una desviación estándar de 0.0070 mPa·s (± 0.95 %); y, al modelo RHS con la propuesta de este trabajo se tiene una MD de 2.36 %, con una AAD de 0.55 % y una desviación estándar de 0.0045 mPa·s (± 0.75 %). Para segundo grupo de datos, Tabla 7.25, modelando los datos experimentales al modelo RHS según otros autores se tiene una MD de 1.78 %, con una AAD de 0.85 % y una desviación estándar de 0.0059 mPa·s (± 0.87 %), y con el modelo RHS con la propuesta de este trabajo se tiene una MD de 1.89 %, con una AAD de 0.42 % y una desviación estándar de 0.0030 mPa·s (± 0.61 %).

Para los siguientes datos experimentales, el equipo se operó con $R_w = 74.8618 \mu\text{m}$ y el $\Delta_o = 44.8 \cdot 10^{-6}$, en el rango de temperaturas de 288.15 a 423.15 K y en presión de 0.1 a 140 MPa, para un máximo de respuesta del sensor (hilo vibrante) de 35 mPa·s, con una incertidumbre expandida con factor de cobertura $k = 2$ (nivel de confianza del 95% distribución normal) en la medida de la η es 0.011 mPa·s (± 0.8 %); evaluada en base al documento GUM 2008 [26].



7.2.1. Resultados Experimentales para la Densidad y su Correlación

En general, los datos experimentales de las densidades de los compuestos puros se obtuvieron para el intervalo de 273.15 – 393.15 K y 0.1 – 140 MPa, pero para cada compuesto en particular, el intervalo se estableció según sus propiedades, es decir, según la temperatura de ebullición a presión atmosférica y del punto de solidificación a presión superior de la atmosférica.

Las densidades experimentales de los compuestos puros se presentan dentro de tres grupos: hidrocarburos (8), alcoholes (7) y biodiéselos (3). Para el grupo de los hidrocarburos, las densidades experimentales del tolueno están tabuladas en el Capítulo 2, Tabla 2.3.

Los tres biodiéselos son compuestos de la colza y soja; se obtuvieron datos experimentales de las densidades tanto la colza como de la soja, así como de la mezcla de colza + soja (considerada compuesto puro).

Los datos experimentales de la densidad del petróleo (muestra de crudo de los pozos Blanca) están tabulados en la primera sección de este capítulo, Tabla 7.5, para el intervalo de 273.15 – 373.15 K y 0.1 – 140 MPa; se obtuvieron datos hasta la temperatura de 403.15 K.

Las densidades experimentales de los hidrocarburos puros tipo alcano (pentano, heptano, iso-octano, dodecano), alqueno (1-hexeno), cicloalcano (ciclohexano) y aromático (tolueno, pseudocumeno) en las Tablas 7.26 - 7.32; de los alcoholes puros tipo 1-alcohol (etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol) y 2-alcohol (2-propanol, 2-butanol, 2-pentanol) en las Tablas 7.33 - 7.39; y, de los biodiéselos (colza, colza + soja, soja) en las Tablas 7.40 - 7.42.

Hidrocarburos

Tabla 7.26. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del Pentano.

P (MPa)	293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	343.15 K	353.15 K	373.15 K
0.1	626.22	616.21						
1	627.36	617.47	607.38	597.05	586.45	575.53	564.21	540.05
2.5	629.24	619.51	609.62	599.50	589.14	578.46	567.40	543.74
5	632.24	622.79	613.18	603.39	593.37	583.05	572.36	549.40
10	637.88	628.89	619.78	610.53	601.07	591.34	581.24	559.33
20	647.94	639.66	631.31	622.85	614.21	605.29	595.98	575.42
30	656.75	649.00	641.20	633.30	625.22	616.86	608.06	588.32
40	664.61	657.27	649.90	642.42	634.76	626.79	618.36	599.19
50	671.72	664.72	657.68	650.54	643.20	635.54	627.39	608.62
60	678.23	671.51	664.74	657.87	650.80	643.38	635.45	616.99
70	684.25	677.75	671.22	664.58	657.72	650.51	642.75	624.54
80	689.84	683.55	677.21	670.76	664.09	657.04	649.44	631.43
100	699.99	694.03	688.02	681.89	675.51	668.74	661.37	643.67
120	709.06	703.36	697.61	691.72	685.57	679.02	671.83	654.36
140	717.26	711.78	706.24	700.55	694.60	688.21	681.17	663.88

Tabla 7.27. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del 1-Hexeno.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	691.50	672.90	653.80	634.00	
1	692.30	673.80	655.00	635.40	614.43
2	693.20	674.90	656.20	636.90	616.41
5	695.90	678.00	659.90	641.20	621.95
10	700.10	682.80	665.50	647.70	630.17
15	704.10	687.40	670.70	653.80	637.39
20	707.90	691.70	675.60	659.40	643.85
30	715.00	699.70	684.60	669.50	655.08
40	721.50	707.00	692.70	678.40	664.65
50	727.60	713.60	700.00	686.40	673.04
60	733.20	719.80	706.70	693.70	680.51
70	738.60	725.60	713.00	700.50	687.27

Tabla 7.28. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del Ciclohexano.

P (MPa)	293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	778.41	769.03	759.70	750.15	740.54	718.40
1	779.17	769.83	760.31	750.83	741.17	719.62
2	780.01	770.74	761.32	751.86	742.29	720.94
5	782.55	773.44	764.18	754.91	745.59	724.79
10	786.57	777.74	768.70	759.74	750.79	730.80
15	790.33	781.71	773.00	764.32	755.66	736.40
20	794.01	785.58	777.11	768.72	760.21	741.63
30		792.82	784.73	776.75	768.78	751.19
40		799.37	791.74	784.13	776.53	759.78

Tabla 7.29. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del Heptano.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	363.15 K	371.15 K
0.1	683.28	679.15	666.41	648.70	630.15	620.56	612.74
1	684.14	680.03	667.40	649.86	631.54	622.10	614.42
5	687.80	683.82	671.61	654.77	637.38	628.53	621.39
10	692.13	688.29	676.54	660.45	644.02	635.76	629.17
20	700.09	696.47	685.47	670.58	655.63	648.25	642.45
30	707.27	703.83	693.43	679.45	665.60	658.85	653.60
40	713.82	710.54	700.62	687.37	674.36	668.09	663.26
50	719.87	716.71	707.19	694.53	682.21	676.32	671.81
60	725.48	722.43	713.25	701.09	689.33	683.75	679.51
70	730.72	727.76	718.87	707.14	695.86	690.54	686.53
80	735.65	732.77	724.14	712.77	701.90	696.81	692.98
100	744.70	741.96	733.75	723.00	712.80	708.07	704.55
120	752.88	750.25	742.38	732.12	722.45	718.02	714.75
140	760.35	757.81	750.23	740.37	731.15	726.95	723.88



Tabla 7.30. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del iso-Octano (2,2,4 Trimetilpentano).

P (MPa)	273.15 K	283.15 K	293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	707.65	699.90	691.72	683.44	675.11	666.63	658.24	639.69
1	708.53	700.65	692.64	684.46	676.19	667.84	659.35	641.15
5	712.08	704.44	696.67	688.80	680.79	672.78	664.69	647.31
10	716.25	708.82	701.40	693.75	686.18	678.42	670.79	654.33
20	723.89	716.91	709.97	702.86	695.77	688.61	681.55	666.66
30	730.88	724.26	717.55	710.85	704.21	697.56	690.97	677.28
40	737.33	730.93	724.55	718.22	711.90	705.61	699.43	686.66
50	743.21	737.10	731.08	725.03	718.92	712.87	707.00	695.07
60	748.69	742.91	737.09	731.25	725.44	719.61	713.97	702.73
70	754.00	748.36	742.73	737.08	731.52	725.91	720.38	709.76
80	758.96	753.50	748.06	742.60	737.18	731.73	726.49	716.28
100	768.22	763.09	757.94	752.68	747.60	742.43	737.52	728.06
120	776.69	771.78	766.87	761.91	756.99	752.18	747.48	738.53
140	784.89	780.19	775.35	770.60	765.92	761.30	756.71	747.98

Tabla 7.31. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del Pseudocumeno (1,2,4 Trimetilbenceno).

P (MPa)	273.15 K	283.15 K	293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	891.19	883.48	875.32	867.30	859.11	850.97	842.99	826.44
1	891.83	883.91	875.93	867.92	859.81	851.74	843.57	827.30
5	894.26	886.45	878.59	870.72	862.78	854.86	846.90	831.00
10	897.25	889.50	881.85	874.14	866.36	858.58	850.86	835.51
20	902.79	895.31	887.98	880.51	873.10	865.66	858.25	843.70
30	908.06	900.82	893.66	886.49	879.33	872.22	865.08	851.19
40	913.06	905.97	899.03	892.13	885.23	878.35	871.49	858.11
50	917.76	910.91	904.17	897.49	890.73	884.07	877.46	864.61
60	922.23	915.65	909.12	902.52	896.06	889.50	883.23	870.68
70	926.61	920.10	913.65	907.41	900.95	894.69	888.44	876.37
80	930.79	924.47	918.21	912.03	905.76	899.65	893.55	881.79
100	938.76	932.67	926.66	920.69	914.74	908.85	903.07	891.79
120	946.15	940.39	934.57	928.78	923.05	917.41	911.85	901.09
140	953.48	947.91	942.26	936.63	931.03	925.72	920.24	909.79

Tabla 7.32. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del Dodecano.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	348.15 K	353.15 K	373.15 K
0.1	748.99	745.45	734.73	727.48	720.15	709.02	705.27	690.07
1	749.63	746.11	735.44	728.23	720.95	709.89	706.17	691.08
5	752.43	748.98	738.55	731.51	724.41	713.65	710.04	695.44
10	755.81	752.44	742.27	735.42	728.53	718.11	714.62	700.57
20	762.18	758.95	749.24	742.73	736.19	726.35	723.07	709.91
30	768.10	765.00	755.68	749.45	743.21	733.84	730.72	718.29
40	773.65	770.66	761.67	755.67	749.68	740.72	737.74	725.89
50	778.87	775.97	767.27	761.48	755.71	747.08	744.22	732.87
60	783.80	780.99	772.55	766.94	761.35	753.02	750.26	739.32
70	788.48	785.74	777.53	772.08	766.65	758.58	755.90	745.34
80	792.94	790.26	782.25	776.94	771.66	763.82	761.22	750.98
100	801.25	798.69	791.03	785.97	780.94	773.48	771.02	761.31
120	808.90	806.43	799.07	794.21	789.39	782.24	779.89	770.62
135	814.27	811.86	804.70	799.96	795.27	788.33	786.04	777.06



Alcoholes

Tabla 7.33. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del Etanol.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	333.15 K	343.15 K	348.15 K
0.1	789.59	785.34	772.31	754.24	744.91	740.17
1	790.37	786.15	773.19	755.24	745.98	741.27
5	793.75	789.63	777.00	759.54	750.54	745.97
10	797.79	793.79	781.53	764.61	755.90	751.48
20	805.34	801.53	789.90	773.88	765.65	761.48
30	812.28	808.64	797.52	782.24	774.38	770.40
40	818.71	815.21	804.53	789.85	782.30	778.47
50	824.72	821.34	811.03	796.85	789.56	785.85
60	830.35	827.08	817.08	803.34	796.27	792.67
70	835.66	832.48	822.77	809.40	802.51	799.01
80	840.69	837.59	828.12	815.09	808.36	804.94
100	850.01	847.05	838.01	825.53	819.07	815.78
120	858.52	855.67	846.98	834.95	828.71	825.52
140	866.35	863.61	855.20	843.55	837.49	834.39

Tabla 7.34. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del 1-Propanol.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	363.15 K	368.15 K
0.1	803.38	799.41	787.20	770.20	752.37	743.15	738.46
1	804.08	800.13	787.98	771.08	753.36	744.20	739.54
5	807.10	803.24	791.37	774.88	757.62	748.69	744.16
10	810.74	806.98	795.42	779.39	762.62	753.97	749.57
20	817.57	813.98	802.96	787.71	771.78	763.55	759.37
30	823.89	820.44	809.88	795.26	780.00	772.11	768.09
40	829.78	826.46	816.28	802.19	787.48	779.86	775.97
50	835.29	832.08	822.23	808.60	794.35	786.95	783.18
60	840.49	837.37	827.81	814.57	800.71	793.50	789.82
70	845.40	842.36	833.06	820.17	806.64	799.59	795.99
80	850.06	847.10	838.02	825.43	812.20	805.30	801.76
100	858.73	855.90	847.21	835.13	822.39	815.72	812.30
120	866.67	863.95	855.58	843.92	831.58	825.09	821.76
140	874.01	871.38	863.28	851.97	839.96	833.62	830.36

Tabla 7.35. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del 1-Butanol.

P (MPa)	273.15 K	283.15 K	293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	824.45	817.27	809.58	801.90	794.13	786.19	778.23	758.40
1	825.11	817.75	810.26	802.65	794.88	787.01	778.90	759.33
5	827.83	820.59	813.24	805.75	798.16	790.46	782.56	763.35
10	831.12	823.99	816.81	809.48	802.07	794.51	786.89	768.13
20	837.23	830.39	823.55	816.48	809.40	802.23	794.96	776.98
30	842.98	836.33	829.63	822.92	816.08	809.24	802.21	785.02
40	848.52	842.00	835.51	828.98	822.36	815.73	809.10	792.42
50	853.52	847.23	840.91	834.61	828.25	821.77	815.35	799.27
60	858.33	852.24	846.10	839.98	833.71	827.55	821.28	805.67
70	862.99	857.07	851.03	845.11	839.03	833.00	826.87	811.66
80	867.41	861.58	855.78	849.94	844.03	838.18	832.21	817.32
100	875.87	870.33	864.68	859.02	853.41	847.74	842.08	827.75
120	883.65	878.32	872.89	867.45	862.01	856.60	851.12	837.23
140	891.42	886.32	880.91	875.70	870.50	865.20	859.90	845.93

Tabla 7.36. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del 1-Pentanol.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	363.15 K	368.15 K
0.1	814.77	799.42	783.36	766.59	757.94	753.54
1	815.44	800.17	784.21	767.53	758.93	754.57
5	818.35	803.43	787.84	771.59	763.20	758.95
10	821.85	807.31	792.15	776.36	768.22	764.08
20	828.42	814.55	800.11	785.09	777.34	773.40
30	834.49	821.18	807.34	792.93	785.49	781.71
40	840.15	827.32	813.97	800.07	792.88	789.21
50	845.45	833.02	820.10	806.62	799.64	796.07
60	850.43	838.37	825.81	812.69	805.88	802.40
70	855.14	843.39	831.16	818.35	811.68	808.28
80	859.61	848.14	836.19	823.65	817.12	813.77
100	867.92	856.93	845.45	833.37	827.05	823.80
120	875.52	864.93	853.84	842.12	835.97	832.81
140	882.54	872.29	861.52	850.10	844.09	840.99

Tabla 7.37. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del 2-Propanol.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	343.15 K	353.15 K
0.1	785.52	767.96	749.16	739.09	728.45
1	786.35	768.90	750.25	740.26	729.71
5	789.94	772.98	754.92	745.26	735.07
10	794.20	777.79	760.36	751.06	741.26
20	802.08	786.58	770.19	761.46	752.26
30	809.25	794.49	778.91	770.62	761.86
40	815.84	801.68	786.77	778.81	770.40
50	821.94	808.29	793.93	786.25	778.12
60	827.63	814.42	800.51	793.07	785.18
70	832.96	820.13	806.62	799.37	791.68
80	837.98	825.49	812.32	805.24	797.72
100	847.25	835.31	822.71	815.91	808.66
120	855.64	844.16	832.01	825.44	818.40
140	863.33	852.23	840.45	834.07	827.20

Tabla 7.38. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del 2-Butanol.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	822.01	806.34	789.37	772.07	751.06
1	822.67	807.05	790.16	772.81	752.12
5	825.46	810.17	793.65	776.84	756.68
10	828.81	813.86	797.80	781.56	762.04
20	835.08	820.75	805.50	790.21	771.83
30	840.91	827.13	812.50	798.01	780.62
40	846.35	833.04	819.05	805.22	788.60
50	851.52	838.63	825.09	811.84	795.93
60	856.41	843.88	830.78	818.07	802.72
70	861.04	848.92	836.20	823.89	809.05
80	865.61	853.74	841.35	829.41	814.98
100	874.05	862.66	850.87	839.67	825.86
120	881.81	870.90	859.59	848.87	835.66
140	889.69	878.97	868.01	857.76	844.61



Tabla 7.39. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del 2-Pentanol.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
0.1	808.90	791.77	773.75	754.84	745.05	735.04
1	809.62	792.59	774.69	755.92	746.21	736.28
5	812.72	796.12	778.71	760.53	751.15	741.57
10	816.44	800.31	783.46	765.91	756.88	747.68
20	823.38	808.06	792.14	775.63	767.16	758.53
30	829.76	815.12	799.94	784.25	776.20	768.02
40	835.69	821.61	807.05	792.01	784.30	776.46
50	841.21	827.62	813.58	799.09	791.65	784.08
60	846.39	833.23	819.63	805.59	798.39	791.05
70	851.28	838.48	825.27	811.63	804.62	797.47
80	855.90	843.43	830.56	817.26	810.42	803.43
100	864.47	852.56	840.26	827.52	820.95	814.23
120	872.29	860.84	848.99	836.70	830.36	823.85
140	879.49	868.42	856.95	845.04	838.87	832.54

Biodiéseles

Tabla 7.40. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del biodiésel de Colza.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	373.15 K	393.15 K
0.1	896.46	881.87	867.55	853.15	838.88	824.99	810.03
1	896.92	882.66	868.10	853.85	839.54	825.64	810.78
5	899.09	885.01	870.78	856.79	842.74	828.42	814.14
10	901.76	887.86	873.93	860.24	846.61	832.54	818.96
20	906.90	893.53	880.01	866.76	853.70	840.30	827.48
30	911.74	898.69	885.67	873.01	860.40	847.72	835.36
40	916.53	903.69	890.96	878.60	866.63	854.41	842.45
50	921.06	908.46	896.11	884.05	872.300	860.76	849.00
60	926.88	912.95	900.90	889.34	877.79	866.58	855.31
70	931.48	917.28	905.59	894.19	883.05	872.13	861.14
80	936.63	921.44	909.98	898.97	888.09	877.49	866.76
100	945.28	929.43	918.55	907.91	897.37	887.27	877.15
120	953.01	936.90	926.11	915.93	905.91	896.13	886.45
140	960.14	943.87	933.39	923.49	913.89	904.44	895.01

Tabla 7.41. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), de la mezcla de biodiésel de Colza y de Soja.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	373.15 K	393.15 K
0.1	896.88	882.41	868.06	853.71	839.47	825.67	810.70
1	897.28	883.16	868.68	854.46	840.13	826.34	811.46
5	899.49	885.54	871.40	857.41	843.35	829.12	814.86
10	902.19	888.39	874.58	860.88	847.22	833.25	819.61
20	907.23	894.00	880.63	867.44	854.34	841.02	828.16
30	912.54	899.24	886.31	873.61	861.01	848.46	836.01
40	921.90	904.26	891.71	879.31	867.28	855.18	843.14
50	927.36	909.01	896.77	884.75	873.00	861.46	849.80
60	932.58	913.54	901.63	889.97	878.48	867.30	856.00
70	937.26	917.84	906.25	894.82	883.62	872.89	861.86
80	941.78	922.02	910.70	899.65	888.78	878.14	867.49
100	949.86	930.05	919.11	908.45	898.07	887.93	877.83
120	957.37	937.43	926.80	916.64	906.63	896.81	887.22
140	964.10	944.35	933.97	924.31	914.70	905.27	895.79



Tabla 7.42. Datos experimentales: densidad, ρ (kg/m³), del biodiésel de Soja.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	373.15 K	393.15 K
0.1	897.75	883.46	869.09	854.56	840.26	826.45	811.36
1	898.34	884.21	869.68	855.32	840.96	827.07	812.15
5	900.61	886.58	872.40	858.29	844.16	829.83	815.60
10	903.29	889.42	875.52	861.72	848.04	833.99	820.38
20	910.38	894.96	881.59	868.31	855.21	841.80	828.94
30	921.17	900.29	887.29	874.45	861.84	849.21	836.84
40	927.44	905.23	892.66	880.23	868.03	855.99	843.99
50	932.78	910.04	897.74	885.60	873.87	862.27	850.53
60	937.86	914.55	902.61	890.83	879.31	868.09	856.79
70	942.54	918.86	907.18	895.70	884.70	873.56	862.65
80	947.02	923.03	911.65	900.52	889.64	878.93	868.29
100	955.11	930.99	920.13	909.34	898.88	888.74	878.62
120	962.26	938.47	927.73	917.58	907.38	897.58	888.02
140	968.74	946.70	935.07	925.05	915.45	905.99	896.62

Correlación y ajuste estadístico de los datos experimentales de la densidad

Los datos experimentales de las Tablas 7.26 - 7.42 (obtenidos con el densímetro de tubo vibrante para cada uno de los compuestos puros), fueron correlacionados con la ecuación de Tammann-Tait modificada (2.35), (2.36) y (2.37).

En las Tablas 7.43, 7.44 y 7.45 se compilan los coeficientes de la ecuación de Tammann-Tait modificada con el ajuste estadístico de cada una de las correlaciones de los compuestos puros por grupo (Hidrocarburos, Alcoholes y Biodiésel).

La compilación por grupos tiene como finalidad visualizar la tendencia o comportamiento de los coeficientes de la correlación. Para ello, los resultados han sido tabulados según masa molecular y estructura molecular dentro de cada grupo de compuestos puros (Hidrocarburos, Alcoholes y Biodiésel). Si bien varios de los compuestos puros, tanto de los Hidrocarburos como de los Alcoholes, tienen iguales masas moleculares, no así sus estructuras moleculares. En los hidrocarburos, el 1-hexeno pertenece a la familia de los alquenos y el ciclohexano pertenece a los alcanos cíclicos, ambos con el mismo número de carbonos e hidrógenos; es decir, misma masa molecular pero estructura molecular diferente, y entre los alcoholes, por ejemplo, el 1-propanol, 1-butanol y 1-pentanol tienen iguales masas moleculares que el 2-propanol, 2-butanol y 2-pentanol, pero éstos son isómeros de los 1-alcoholes con estructura molecular diferente.

En las Figs. 7.18 - 7.34 la representación de los datos experimentales y los valores correlacionados de los compuestos puros, a excepción de los datos experimentales del Tolueno cuya representación está en la Fig. 2.6.

Tabla 7.43. Coeficientes y estadística de la ecuación de Tammann-Tait modificada para la densidad, ρ , de Hidrocarburos.

Hidrocarburo	Pentano	1-Hexeno	Ciclohexano	Tolueno	Heptano	Isooctano	Pseudocumeno	Dodecano
Tipo Hidrocarburo	Alcano	Alqueno	Cicloalcano	Aromático	Alcano	Alcano (Isómero)	Aromático	Alcano
Fórmula General	C5H12	C6H12	C6H12	C7H8	C7H16	C8H18	C9H12	C12H26
Número de Carbono	5	6	6	7	7	8	9	12
Masa Molec. (g.mol ⁻¹)	72.149	84.161	84.161	92.138	100.202	114.229	120.193	170.335
A ₀ (kg/m ³)	803.979	835.310	835.314	1102.550	835.310	835.310	1081.084	957.542
A ₁ (kg/m ³ K)	-0.229911	-0.174789	0.469026	-0.682718	-0.213816	-0.174593	-0.606049	-0.690204
A ₂ (kg/m ³ K ²)	-0.001271	-0.001291	-0.002266	-0.000416	-0.001040	-0.001074	-0.000327	-0.000069
B ₀ (MPa)	213.319	239.434	329.969	489.978	273.830	270.148	340.864	364.446
B ₁ (MPa/K)	-0.831273	-0.890901	-1.083100	-1.919549	-0.961154	-0.945566	-1.062041	-1.358614
B ₂ (MPa/K ²)	0.000802	0.000786	0.000793	0.002020	0.000801	0.000793	0.000791	0.001378
C	0.084019	0.077734	0.087875	0.090332	0.085082	0.090187	0.078602	0.083805
AAD (Desv. media abs. %)	0.072	0.057	0.034	0.011	0.0033	0.018	0.041	0.040
Bias (Desv. media %)	-0.024	-0.026	-0.0072	-0.0004	-0.0001	0.0035	-0.015	-0.018
MD (Desv. máx. abs. %)	0.20	0.18	0.076	0.06	0.0082	0.060	0.14	0.15
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.092	0.068	0.040	0.016	0.0040	0.023	0.05	0.048
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.64	0.51	0.33	0.14	0.029	0.17	0.47	0.37

Tabla 7.44. Coeficientes y estadística de la ecuación de Tammann-Tait modificada para la densidad, ρ , de Alcoholes.

Alcohol	Etanol	1-Propanol	1-Butanol	1-Pentanol	2-Propanol	2-Butanol	2-Pentanol
Masa Molec. (g.mol ⁻¹)	46.0717	60.0994	74.1271	88.1548	60.0994	74.1271	88.1548
A ₀ (kg/m ³)	837.000	836.000	835.314	835.287	835.500	835.315	835.287
A ₁ (kg/m ³ K)	0.456254	0.484941	0.554653	0.514576	0.475117	0.591705	0.557064
A ₂ (kg/m ³ K ²)	-0.002112	-0.002041	-0.002186	-0.002005	-0.002204	-0.002351	-0.002219
B ₀ (MPa)	301.043	312.735	338.598	308.035	295.218	343.886	310.546
B ₁ (MPa/K)	-0.994619	-1.005872	-1.052794	-0.988642	-0.970313	-1.092964	-1.019862
B ₂ (MPa/K ²)	0.000802	0.000803	0.000802	0.000801	0.000752	0.000785	0.000801
C	0.086734	0.084552	0.091392	0.080593	0.086692	0.088309	0.080060
AAD (Desv. media abs. %)	0.025	0.044	0.057	0.053	0.042	0.068	0.054
Bias (Desv. media %)	0.0002	0.0008	0.0003	0.0015	0.016	-0.0003	0.0011
MD (Desv. máx. abs. %)	0.058	0.11	0.15	0.11	0.13	0.14	0.12
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.029	0.050	0.067	0.06	0.05	0.071	0.065
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.24	0.49	0.58	0.51	0.42	0.62	0.54



Tabla 7.45. Coeficientes y estadística de la ecuación de Tammann-Tait modificada para la densidad, ρ , de Biodiéseles.

Biodiesel - Petróleo	Colza	Colza + Soja	Soja	Petróleo
Fórmula General	C18,93H35,27O2	C18,86H35,17O2	C18,83H35,14O2	CnHm
Número de Carbono	18.93	18.86	18.83	15
Masa Molec. (g.mol ⁻¹)	882.000	880.000	878.000	209.755
A ₀ (kg/m ³)	1102.034	1099.705	1056.839	1056.841
A ₁ (kg/m ³ K)	-0.775231	-0.760138	-0.500388	-0.252063
A ₂ (kg/m ³ K ²)	0.000085	0.000066	-0.000316	-0.000646
B ₀ (MPa)	541.982	505.271	339.705	402.942
B ₁ (MPa/K)	-1.971599	-1.902947	-1.015140	-1.137403
B ₂ (MPa/K ²)	0.002020	0.002020	0.000793	0.000793
C	0.092940	0.084554	0.080149	0.084936
AAD (Desv. media abs. %)	0.020	0.033	0.055	0.075
Bias (Desv. media %)	0.0005	-0.014	-0.024	0.0015
MD (Desv. máx. abs. %)	0.11	0.15	0.18	0.18
RMS (Raíz cuad. med. %)	0.026	0.045	0.066	0.085
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.23	0.40	0.60	0.81

Se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales de las densidades de los compuestos puros con la ecuación de Tammann-Tait modificada.

Para los Hidrocarburos, Tabla 7.43, los coeficientes de los ajustes muestran tendencia definida según número de carbonos (masa molecular) y estructura molecular dependiendo de la familia del hidrocarburo. Para todos los fluidos se cumple la condición $|Bias| \leq AAD$, la desviación máxima (MD) es del 0.20 % y las desviaciones estándares son menores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la ρ de $0.60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\pm 0.06 \%$), a excepción del pentano con $0.64 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. A temperatura constante, los datos experimentales de la ρ se ordenan como:

$$\rho_{\text{pentano}} < \rho_{1\text{-hexeno}} < \rho_{\text{heptano}} < \rho_{\text{iso-octano}} < \rho_{\text{dodecano}} < \rho_{\text{ciclohexano}} < \rho_{\text{tolueno}} \\ < \rho_{\text{pseudocumeno}}$$

La ρ aumenta en el sentido de los compuestos alifáticos, seguido por los cíclicos y por último los aromáticos. Esto probablemente se debe a la mayor rigidez y simetría que permiten unas fuerzas intermoleculares de atracción (London) más efectivas que posee un hidrocarburo cíclico, así como la estabilidad debida a la estructura electrónica de la molécula (resonancia) que poseen los aromáticos. Y dentro de los alifáticos se puede observar que la ρ aumenta a medida que se ramifican o se crea una insaturación en la cadena, siendo los menos densos los alcanos lineales, y los más densos los no saturados.

Para los Alcoholes, Tabla 7.44, los coeficientes de los ajustes también muestran una marcada tendencia respecto al número de carbonos (masa molecular) y estructura molecular. Para todos los alcoholes se cumple la condición $|Bias| \leq AAD$, la MD es menor que 0.15 % y las desviaciones estándares son menores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de



la ρ de $0.60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\pm 0.06 \%$), a excepción del 2-butanol con $0.62 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. A temperatura constante, los datos experimentales de la ρ se ordenan como:

$$\rho_{\text{etanol}} < \rho_{1\text{-propanol}} < \rho_{1\text{-butanol}} < \rho_{1\text{-pentanol}}$$

$$\rho_{2\text{-propanol}} < \rho_{1\text{-propanol}}; \rho_{2\text{-butanol}} < \rho_{1\text{-butanol}}; \rho_{2\text{-pentanol}} < \rho_{1\text{-pentanol}}$$

La ρ aumenta según el número de carbonos del alcohol, pero decrece con el alcohol de cadena ramificada; por ejemplo, del 2-propanol respecto del 1-propanol. Este hecho se puede atribuir a la isomería del compuesto, ya que el volumen molar en el fluido de moléculas lineales (1-alcohol) es mayor al volumen molar ocupado por las moléculas ramificadas (2-alcohol) pero con volumen intersticial menor.

Y, para los Biodiéseles, Tabla 7.45, los coeficientes de los ajustes presentan una tendencia respecto a la estructura molecular y número de carbonos e hidrógenos (masa molecular). Se cumple la condición $|\text{Bias}| \leq \text{AAD}$, la MD es menor que el 0.20 % y las desviaciones estándares son menores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la ρ de $0.60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\pm 0.06 \%$). A temperatura constante, se pueden ordenar los datos experimentales de la ρ como:

$$\rho_{\text{colza}} < \rho_{\text{colza+soja}} < \rho_{\text{soja}}$$

La densidad aumenta en sentido contrario al número de carbonos e hidrógenos (de mayor a menor masa molecular, pero también de mayor a menor volumen molar del compuesto).

Para validar los datos experimentales obtenidos con el densímetro de tubo vibrante, se realizó la comparación para los compuestos de los que se dispone de información en la literatura; se evidencia poca información de la densidad en los 2-alcoholes.

Por ejemplo, Cibulka et al. [27-29] correlacionan los datos experimentales ρpT de varios autores con una ecuación tipo Tait: en [27], la correlación de los datos para el pentano, heptano y dodecano presentan RMS de 0.121, 0.153 y 0.083 %, respectivamente; en [28], la correlación de los datos para el tolueno y pseudocumeno presentan RMS de 0.052 y 0.046 %, respectivamente; y, en [29], la correlación de los datos del 1-hexeno y ciclohexano, presentan RMS de 0.159 y 0.087 %, respectivamente. Nuestros valores de RMS son algo menores. Las desviaciones relativas porcentuales (MD, RMS) de valores reportados por los autores citados respecto de nuestros datos experimentales son: pentano (0.80 %, 0.26 %), heptano (0.31 %, 0.13 %), dodecano (0.30 %, 0.14 %), tolueno (0.14 %, 0.057 %), pseudocumeno (0.23 %, 0.095 %), 1-hexeno (0.14 %, 0.069 %), ciclohexano (0.040 %, 0.021 %).

En el trabajo de Comuñas [13], para verificar el calibrado del densímetro de oscilación mecánica Anton Paar DMA 60/512P, circuito de medida de tubo vibrante para intervalo 0.1 - 70 MPa con incertidumbre de $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, la desviación estándar del ajuste de los datos experimentales del iso-octano con ecuación tipo Tait es de $0.3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, superior a nuestra

desviación estándar de $0.17 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ con incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la ρ de $0.60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Las desviaciones relativas porcentuales, MD y RMS, de valores reportados por [14] respecto de nuestros datos experimentales son 0.67 % y 0.30 %, respectivamente.

Para los *n*-Alcoholes (del metanol al 1-decanol), Assael et al. [30] reporta una AAD de $\pm 0.05 \%$, similar con la nuestra de 0.025, 0.044, 0.057 y 0.053 % para el etanol, 1-propanol, 1-butanol y 1-pentanol, respectivamente. Las desviaciones relativas porcentuales (MD, RMS) de valores reportados por [30] respecto de nuestros datos experimentales son: etanol (0.91 %, 0.38 %), 1-propanol (0.50 %, 0.20 %), 1-butanol (0.43 %, 0.15 %), 1-pentanol (0.29 %, 0.15 %).

En [31] reporta desviación estándar de $0.169 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para el 2-propanol usando densímetro de tubo vibrante calibrado con incertidumbre de $\pm 0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, nuestra desviación estándar es $0.42 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ con incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la ρ de $0.60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. La MD y RMS de valores reportados por [31] respecto de nuestros datos experimentales son 0.32 % y 0.20 %.

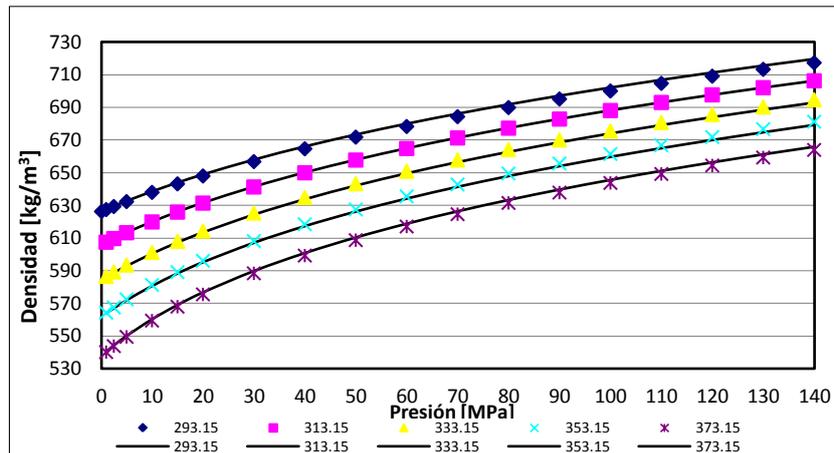


Fig. 7.18. Variación de la densidad del pentano con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

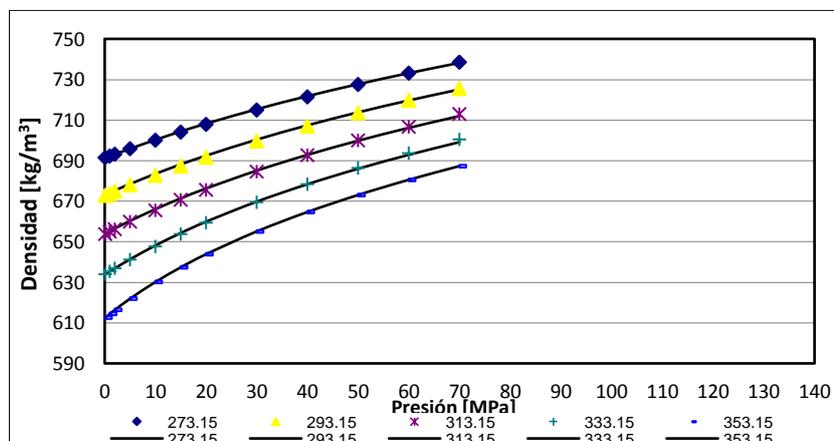


Fig. 7.19. Variación de la densidad del 1-hexeno con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

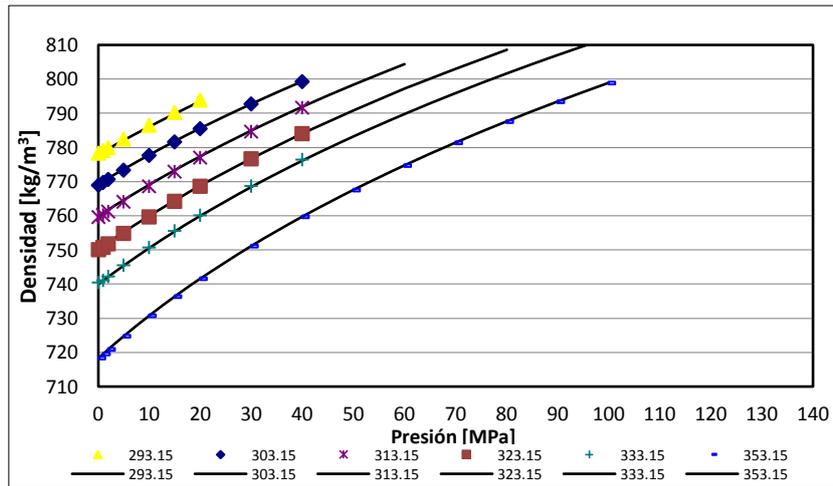


Fig. 7.20. Variación de la densidad del ciclohexano con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

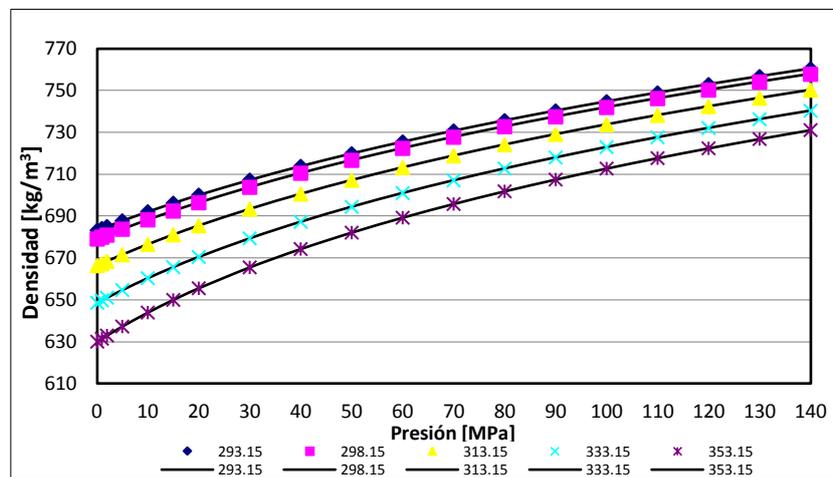


Fig. 7.21. Variación de la densidad del heptano con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

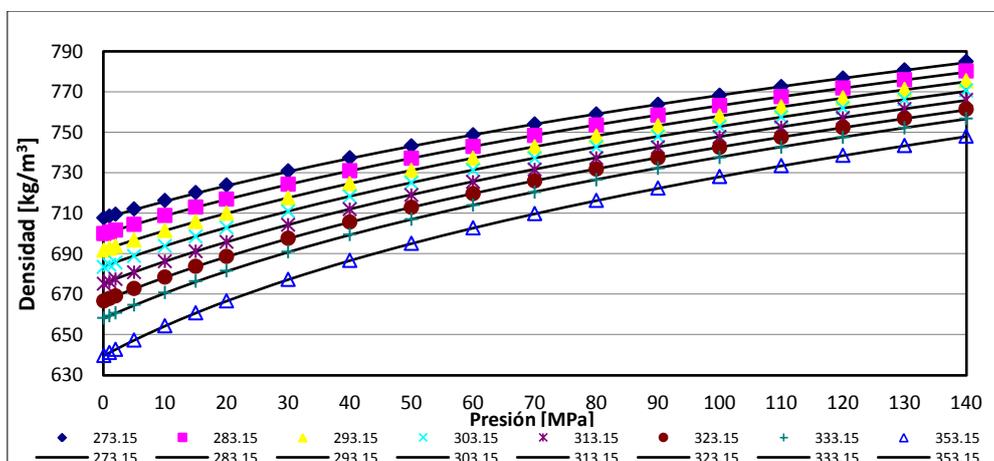


Fig. 7.22. Variación de la densidad del iso-octano con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

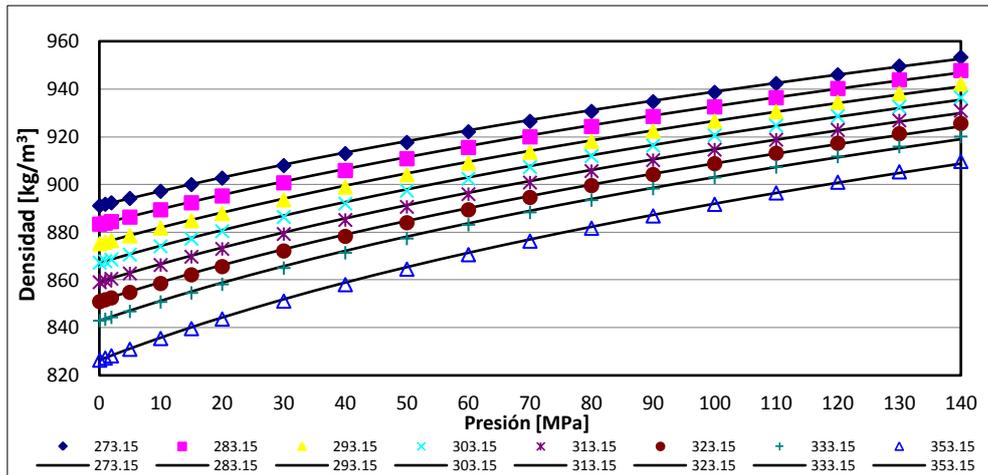


Fig. 7.23. Variación de la densidad del pseudoceluloso con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

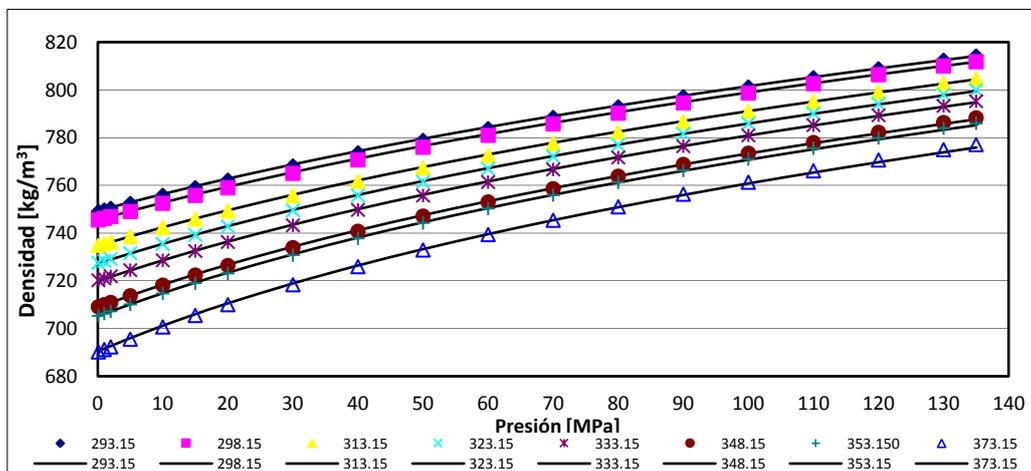


Fig. 7.24. Variación de la densidad del dodecano con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

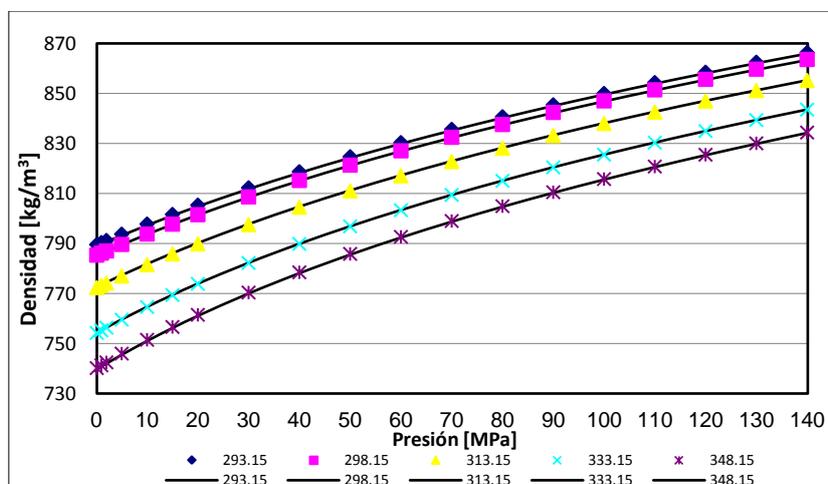


Fig. 7.25. Variación de la densidad del etanol con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

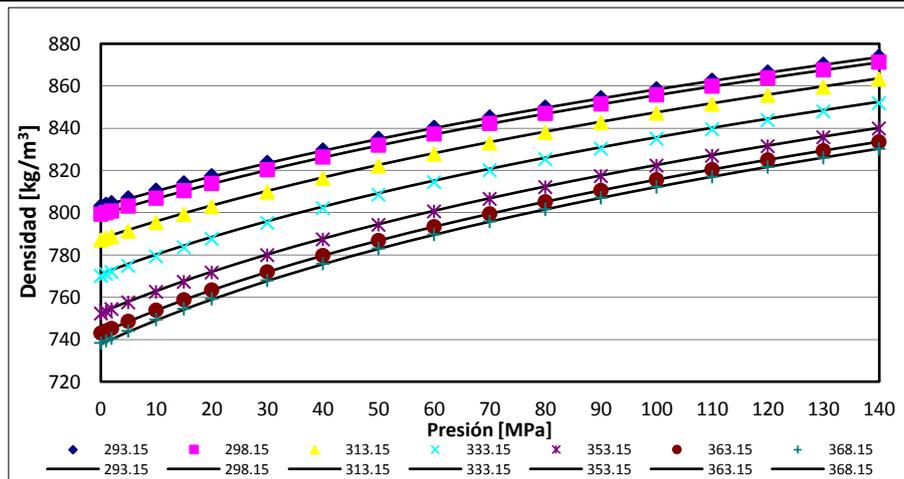


Fig. 7.26. Variación de la densidad del 1-propanol con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

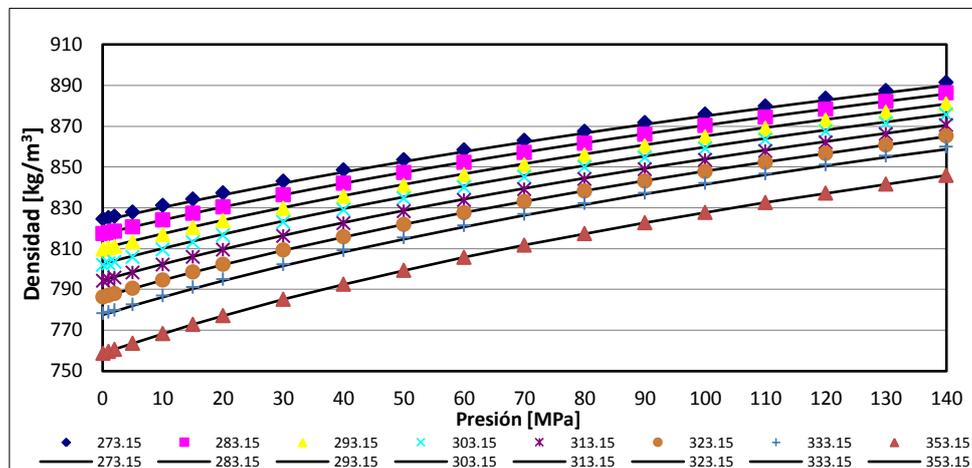


Fig. 7.27. Variación de la densidad del 1-butanol con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

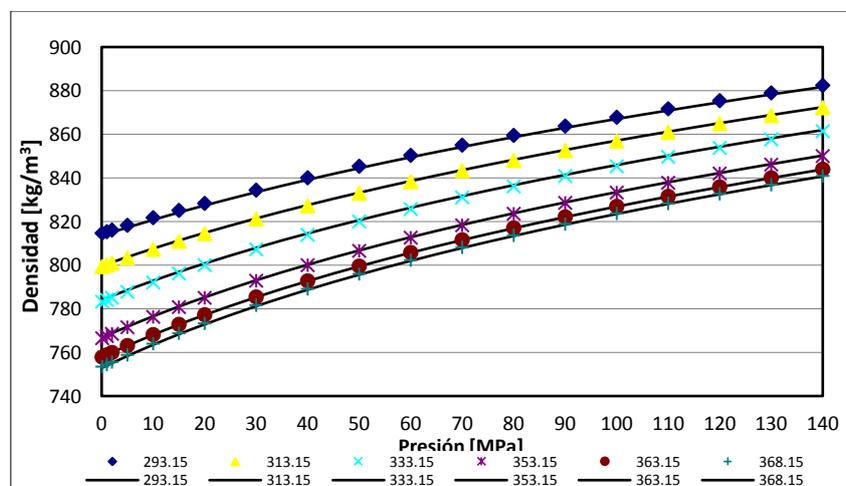


Fig. 7.28. Variación de la densidad del 1-pentanol con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

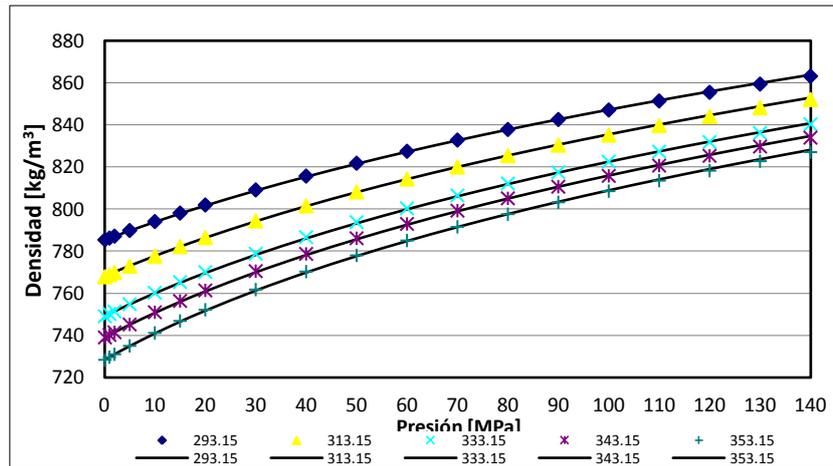


Fig. 7.29. Variación de la densidad del 2-propanol con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

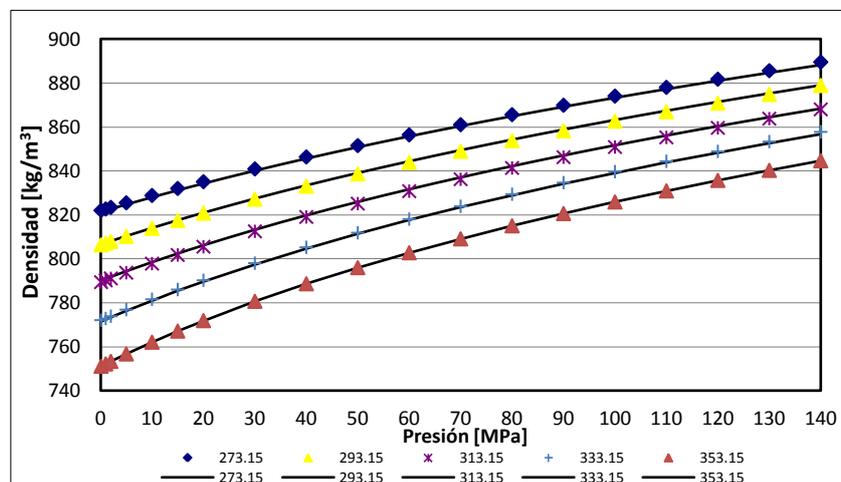


Fig. 7.30. Variación de la densidad del 2-butanol con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

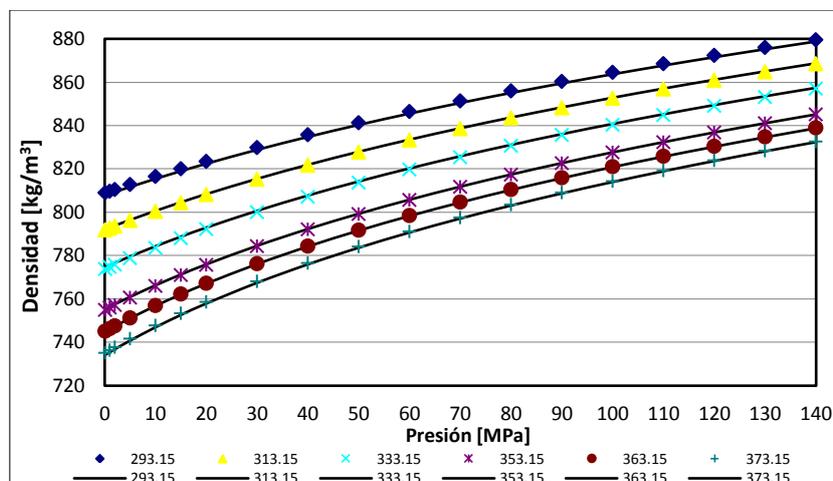


Fig. 7.31. Variación de la densidad del 2-pentanol con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

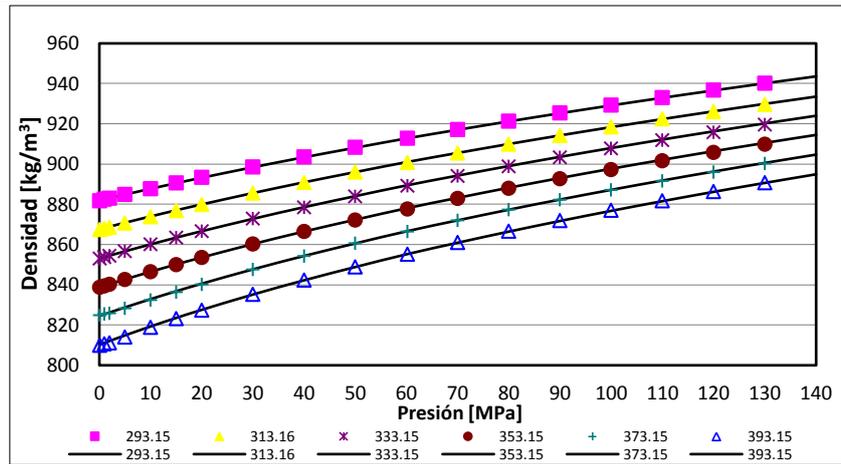


Fig. 7.32. Variación de la densidad de la colza con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

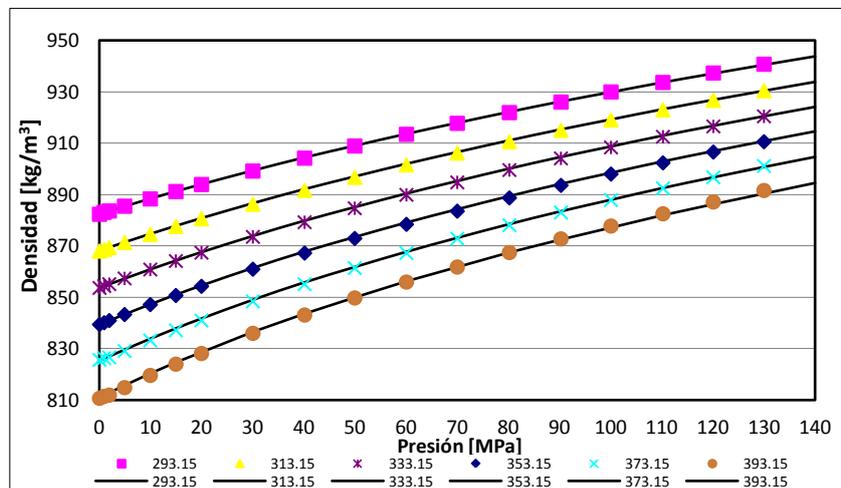


Fig. 7.33. Variación de la densidad de la colza + soja con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

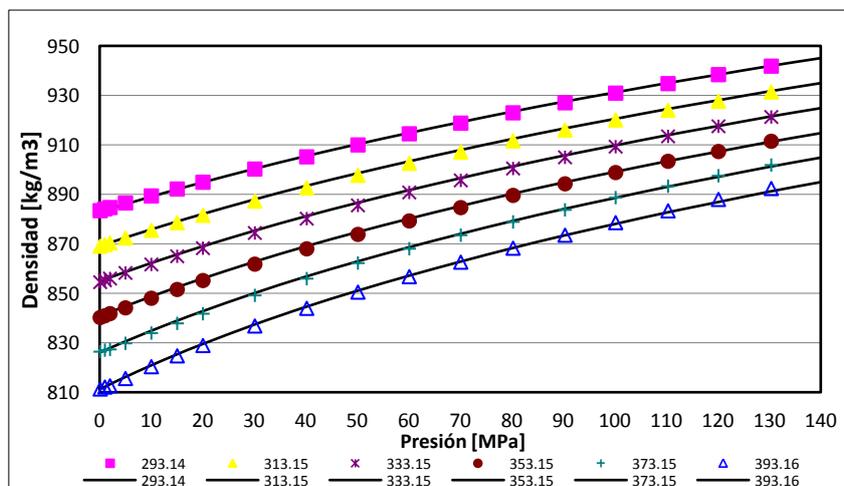


Fig. 7.34. Variación de la densidad de la soja con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).



7.2.2. Propiedades Termodinámicas Derivadas a partir de la densidad, ρ

Con los valores de los coeficientes (A_i , B_i , C) de las correlaciones de los datos experimentales de las densidades de los compuestos puros, usando la Ecuación de Tammann-Tait modificada definida como (2.26), compilados en las Tablas 7.43, 7.44 y 7.45, se obtuvieron las propiedades termodinámicas derivadas de la densidad: expansión térmica isobárica, α_p , compresibilidad isotérmica, κ_T , y presión interna, π . Las expresiones empleadas para las propiedades termodinámicas derivadas fueron: (5.4) o (5.5) para la α_p , (5.9) para la κ_T y (5.10) para la π .

Pero según Cerdeiriña et al. [32] y Troncoso et al. [33], también se obtuvo la α_p por derivación de la densidad a presión constante mediante una función polinómica de grado $n = 2$ respecto a la temperatura; es decir, para la densidad se empleó (5.6) y para la α_p se usó (5.8).

En las Tablas 7.46, 7.47 y 7.48 (por grupo: Hidrocarburos, Alcoholes y Biodiésels) la estadística del ajuste de los datos experimentales de la densidad a la función polinómica de grado $n = 2$, así como los coeficientes a_i (a_0 , a_1 , a_2) para la función de la densidad, pero solo para la isóbara de $p = 0.1$ MPa (se obtuvieron los coeficientes para el resto de isóbaras de la investigación). En las tablas también se incluyen las desviaciones estándares del ajuste de los datos experimentales de la densidad con la función polinómica.

El significado de cada una de estas propiedades termodinámicas derivadas se establece en el Capítulo 5 y, en la primera parte de este capítulo, con los datos experimentales de la densidad de la muestra de crudo, se describe la dependencia de cada una de ellas respecto a la presión y la temperatura; el comportamiento es similar para cada uno de los compuestos puros de esta investigación.

Y siendo extenso representar las tres propiedades termodinámicas derivadas de la densidad (α_p , κ_T , π) de todos los compuestos puros estudiados, en las Figs. 7.35 - 7.52 se las representa por grupo para visualizar la dependencia que existe respecto a la masa molecular (y estructura molecular) de cada uno de ellos por grupo, pero solo para dos isóbaras ($p = 0.1$ MPa y $p = 100$ MPa) y dos isotermas ($T = 293.15$ K y $T = 353.15$ K); lo que permite verificar la variación de estas propiedades termodinámicas derivadas respecto a la presión y la temperatura.



Tabla 7.46. Estadística del ajuste de datos experimentales de la densidad, ρ , de Hidrocarburos a una función polinómica, coeficientes a $p = 0.1$ MPa y desviaciones estándares del ajuste de los datos experimentales de la densidad con la función polinómica y de las propiedades termodinámicas derivadas.

Función Polinómica: $\rho = a_0 + a_1T + a_2T^2$ @ $p = 0.1$ MPa - 140 MPa								
Hidrocarburo	Pentano	1-Hexeno	Ciclohexano	Tolueno	Heptano	Isooctano	Pseudocumeno	Dodecano
Tipo Hidrocarburo	Alcano	Alqueno	Cicloalcano	Aromático	Alcano	Alcano (Isómero)	Aromático	Alcano
Fórmula General	C5H12	C6H12	C6H12	C7H8	C7H16	C8H18	C9H12	C12H26
Número de Carbono	5	6	6	7	7	8	9	12
Masa Molec. (g.mol ⁻¹)	72.149	84.161	84.161	92.1381	100.202	114.229	120.193	170.335
AAD (Desv. media abs. %)	0.066	0.059	0.035	0.013	0.063	0.041	0.018	0.023
Bias (Desv. media %)	-0.0008	-0.019	-0.0010	-0.0002	-0.0005	-0.013	-0.0001	-0.0002
MD (Desv. máx. abs. %)	0.24	0.12	0.072	0.073	0.16	0.11	0.049	0.060
RMS (Raíz cuad. med. %)	0.085	0.067	0.040	0.017	0.079	0.049	0.022	0.028
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.56	0.56	0.33	0.16	0.57	0.47	0.20	0.22
Parámetros para $\rho = a_0 + a_1T + a_2T^2$ @ $p = 0.1$ MPa								
a_0 (kg/m ³)	756.960	851.400	856.740	1114.600	834.170	849.720	1093.500	921.980
a_1 (kg/m ³ K)	0.065079	-0.275944	0.339927	-0.755640	-0.204613	-0.264796	-0.683467	-0.472497
a_2 (kg/m ³ K ²)	-0.001745	-0.001133	-0.002072	-0.000306	-0.001057	-0.000934	-0.000207	-0.000400
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.18	0.19	0.35	0.12	0.070	0.18	0.11	0.073
Coef. Expans. Térmico Isobárico α_p [K ⁻¹]								
Desv. Estándar (K ⁻¹)	1.24E-05	2.12E-06	3.17E-06	5.45E-07	1.29E-06	2.17E-06	8.77E-07	6.85E-07
Compresibilidad Isotérmica κ_T [MPa ⁻¹]								
Desv. Estándar (MPa ⁻¹)	1.92E-05	8.37E-06	1.92E-06	4.47E-08	2.79E-07	1.80E-06	2.05E-06	8.77E-06
Presión Interna π [MPa]								
Desv. Estándar (MPa)	5.21	0.77	0.97	0.36	0.37	1.35	0.55	4.05



Tabla 7.47. Estadística del ajuste de datos experimentales de la densidad, ρ , de Alcoholes a una función polinómica, coeficientes a $p = 0.1$ MPa y desviaciones estándares del ajuste de los datos experimentales de la densidad con la función polinómica y de las propiedades termodinámicas derivadas.

Función Polinómica: $\rho = a_0 + a_1T + a_2T^2$ @ $p = 0.1$ MPa - 140 MPa							
Alcohol	Etanol	1-Propanol	1-Butanol	1-Pentanol	2-Propanol	2-Butanol	2-Pentanol
Masa Molec. (g.mol ⁻¹)	46.0717	60.0994	74.1271	88.1548	60.0994	74.1271	88.1548
AAD (Desv. media abs. %)	0.0068	0.0061	0.050	0.0060	0.015	0.070	0.015
Bias (Desv. media %)	-0.00027	-0.0002	0.0017	-0.0003	-0.0003	0.00001	-0.0003
MD (Desv. máx. abs. %)	0.016	0.014	0.12	0.015	0.037	0.11	0.034
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.0080	0.0071	0.059	0.0071	0.019	0.073	0.018
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.064	0.057	0.50	0.058	0.15	0.63	0.15
Parámetros para $\rho = a_0 + a_1T + a_2T^2$ @ $p = 0.1$ MPa							
a_0 (kg/m ³)	951.940	945.950	880.230	957.760	859.110	872.590	957.930
a_1 (kg/m ³ K)	-0.260	-0.182	0.268462	-0.223254	0.332359	0.346501	-0.180
a_2 (kg/m ³ K ²)	-0.001	-0.001	-0.001733	-0.000901	-0.001989	-0.001950	-0.001
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.085	0.071	0.46	0.081	0.13	0.45	0.079
Coef. Expans. Térmico Isobárico α_p [K ⁻¹]							
Desv. Estándar (K ⁻¹)	1.51E-06	1.19E-06	4.44E-06	5.76E-07	2.14E-06	2.44E-06	1.62E-06
Compresibilidad Isotérmica κ_T [MPa ⁻¹]							
Desv. Estándar (MPa ⁻¹)	2.82E-06	2.19E-06	9.86E-07	7.58E-07	1.15E-05	2.95E-06	8.06E-06
Presión Interna π [MPa]							
Desv. Estándar (MPa)	0.95	0.74	1.90	0.72	2.77	1.49	1.96



Tabla 7.48. Estadística del ajuste de datos experimentales de la densidad, ρ , de Biodiéselos a una función polinómica, coeficientes a $p = 0.1$ MPa y desviaciones estándares del ajuste de los datos experimentales de la densidad con la función polinómica y de las propiedades termodinámicas derivadas.

Función Polinómica: $\rho = a_0 + a_1T + a_2T^2$ @ $p = 0.1$ MPa - 140 MPa				
Biodiesel - Petróleo	Colza	Colza + Soja	Soja	Petróleo
Fórmula General	C18,93H35,27O2	C18,86H35,17O2	C18,83H35,14O2	CnHm
Número de Carbono	19.93	18.86	18.83	15
Masa Molec. (g.mol ⁻¹)	882.000	880.000	878.000	209.755
AAD (Desv. media abs. %)	0.020	0.017	0.020	0.049
Bias (Desv. media %)	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0002
MD (Desv. máx. abs. %)	0.064	0.056	0.13	0.15
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.024	0.021	0.026	0.061
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.218	0.19	0.24	0.56
Parámetros para $\rho = a_0 + a_1T + a_2T^2$ @ $p = 0.1$ MPa				
Biodiesel - Petróleo	Colza	Colza + Soja	Soja	Petróleo
a_0 (kg/m ³)	1085.700	1087.300	1090.300	1121.700
a_1 (kg/m ³ K)	-0.678513	-0.686108	-0.694769	-0.638517
a_2 (kg/m ³ K ²)	-0.000057	-0.000044	-0.000037	-0.000077
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.22	0.24	0.26	0.67
Coef. Expans. Térmico Isobárico α_p [K ⁻¹]				
Desv. Estándar (K ⁻¹)	1.09E-06	1.11E-06	1.90E-06	6.14E-06
Compresibilidad Isotérmica κ_T [MPa ⁻¹]				
Desv. Estándar (MPa ⁻¹)	3.31E-06	8.64E-07	3.61E-06	3.01E-06
Presión Interna π [MPa]				
Desv. Estándar (MPa)	1.37	0.67	2.13	2.55

Siguiendo [32,33], se obtuvo la α_p por derivación de la densidad a presión constante mediante una función polinómica de grado $n = 2$ respecto a la temperatura, pero en la literatura hay poca información de la estadística generada del ajuste de datos experimentales a una función polinómica para la ρ . Observando la estadística del ajuste de los datos experimentales de la ρ a la función polinómica de grado $n = 2$, se comprueba que la desviación estándar de los compuestos puros es menor que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la ρ de $0.60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\pm 0.06 \%$), a excepción del 2-butanol con $0.63 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

En las tablas solo se incluyen los coeficientes a_i (a_0, a_1, a_2) para la isóbara de $p = 0.1$ MPa, comprobando que los coeficientes de los ajustes, tanto para los hidrocarburos como para los alcoholes y biodiéselos, muestran tendencia definida según número de carbonos y estructura molecular. Además, todas las desviaciones estándares son menores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la ρ de $0.60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\pm 0.06 \%$).

En [31], con densímetro de tubo vibrante calibrado con incertidumbre de $\pm 0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, reporta una desviación estándar de $0.169 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ con ecuación Tait para el 2-propanol, pero también ajustan los datos experimentales a una función polinómica de grado $n = 3$ y obtienen una AAD de 0.009% , Bias de 0.0001% , MD de 0.038% y desviación estándar de $0.10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

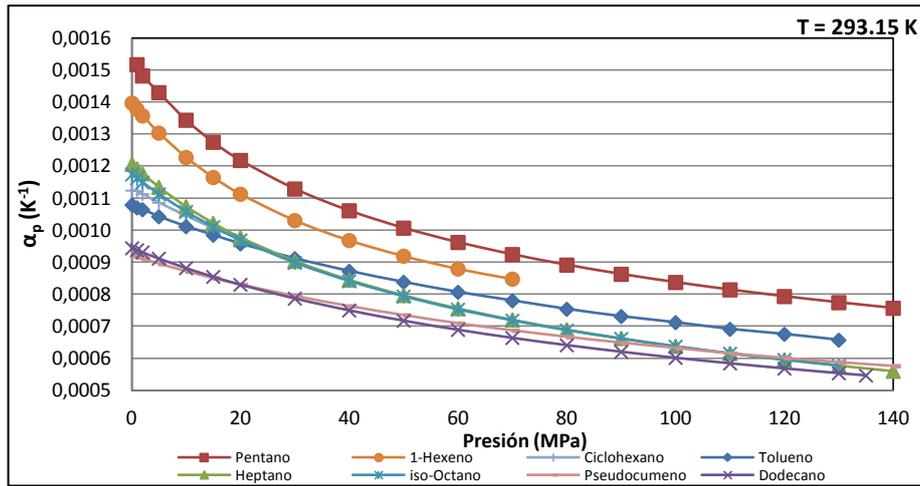


Fig. 7.35. Dependencia del coeficiente de expansión térmica isobárica, α_p , con la presión a 293.15 K en Hidrocarburos.

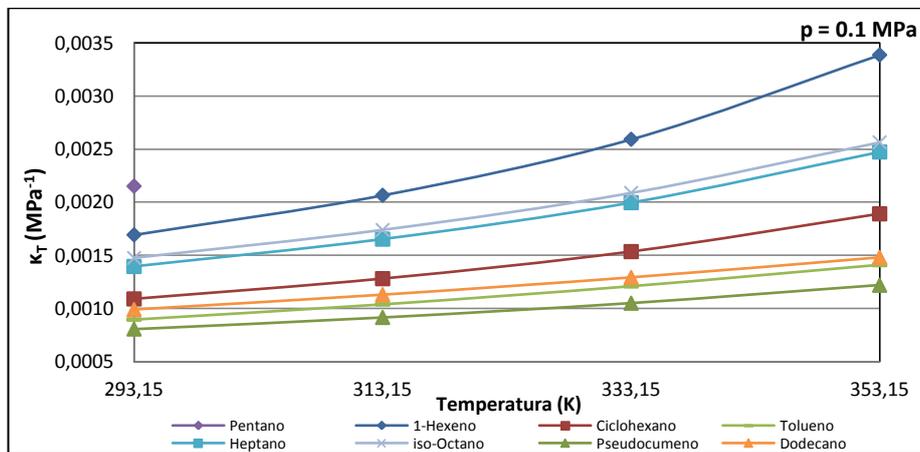


Fig. 7.36. Dependencia del coeficiente de compresibilidad isotérmica, κ_T , con la temperatura a 0.1 MPa en Hidrocarburos.

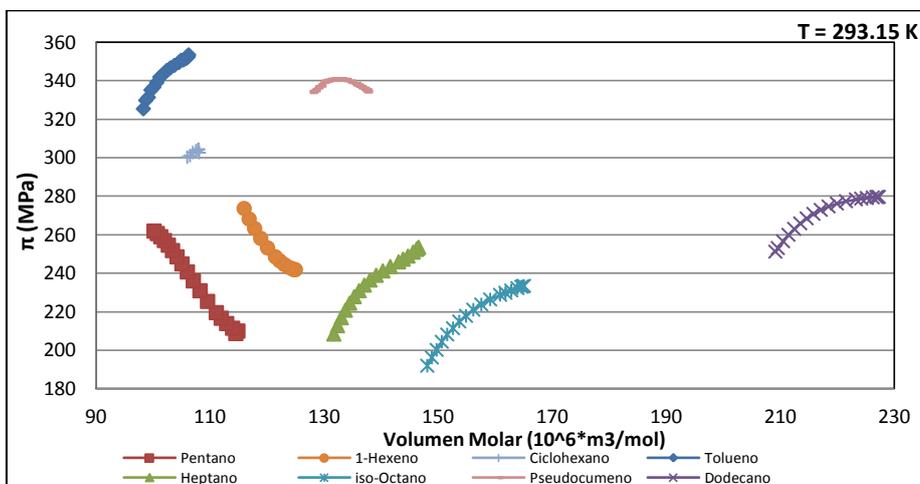


Fig. 7.37. Variación de la presión interna, π , con el volumen molar según la presión a 293.15 K en Hidrocarburos.

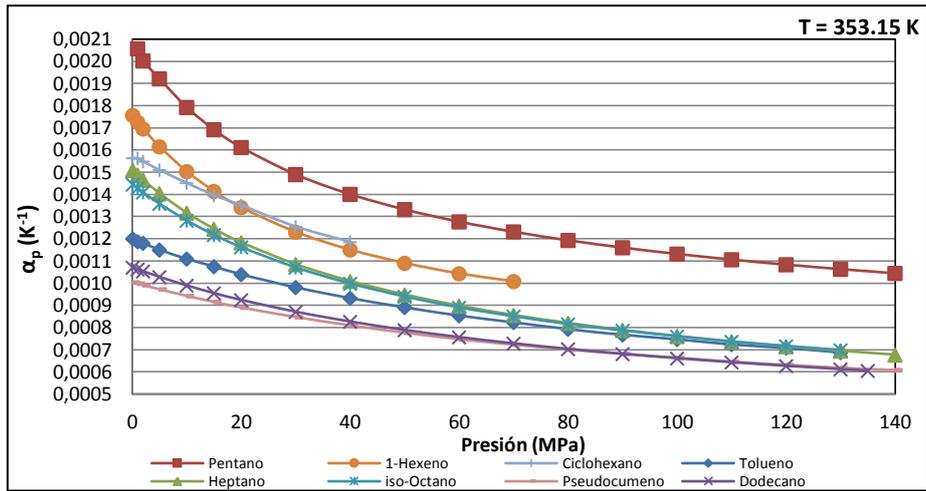


Fig. 7.38. Dependencia del coeficiente de expansión térmica isobárica, α_p , con la presión a 353.15 K en Hidrocarburos.

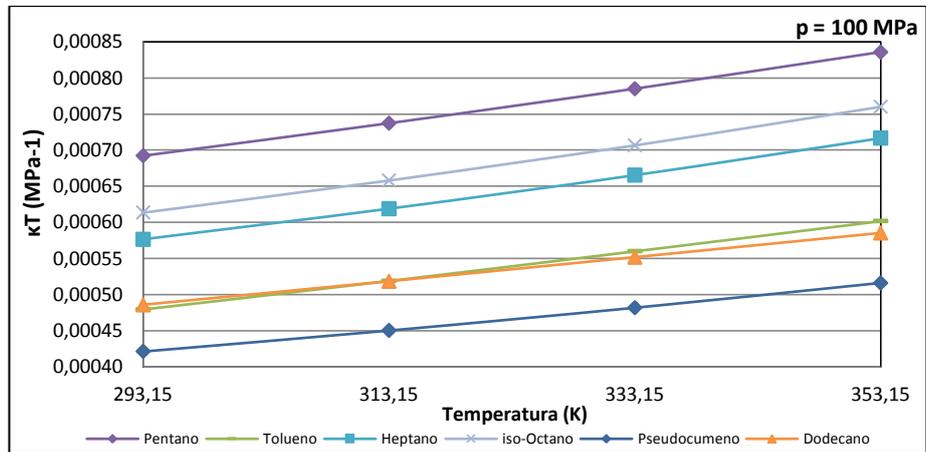


Fig. 7.39. Dependencia del coeficiente de compresibilidad isotérmica, κ_T , con la temperatura a 100 MPa en Hidrocarburos.

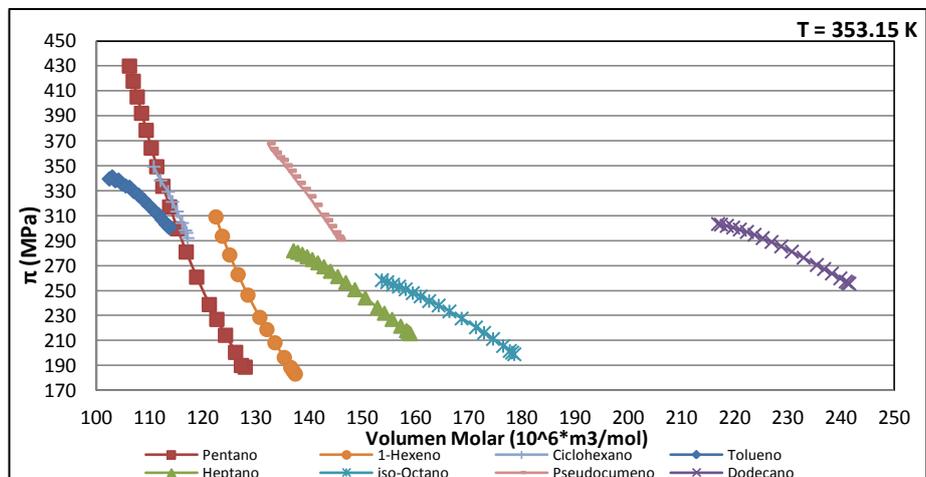


Fig. 7.40. Variación de la presión interna, π , con el volumen molar según la presión a 353.15 K en Hidrocarburos.

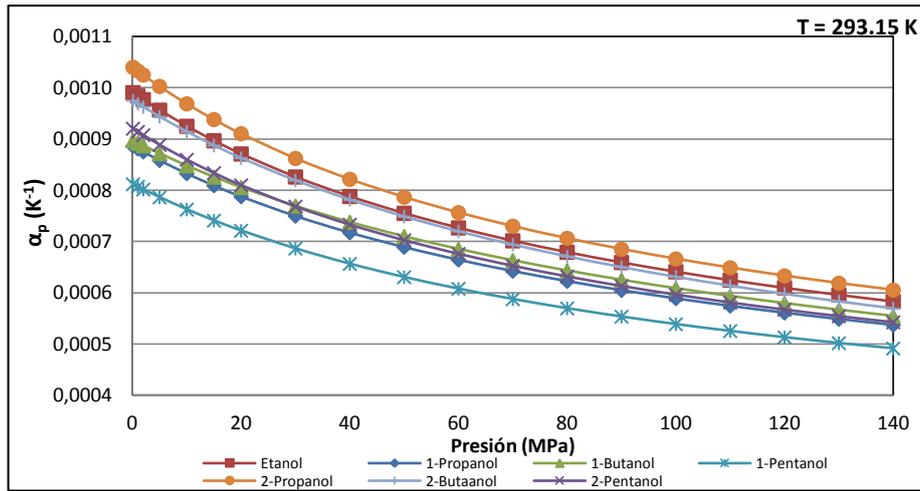


Fig. 7.41. Dependencia del coeficiente de expansión térmica isobárica, α_p , con la presión a 293.15 K en Alcoholes.

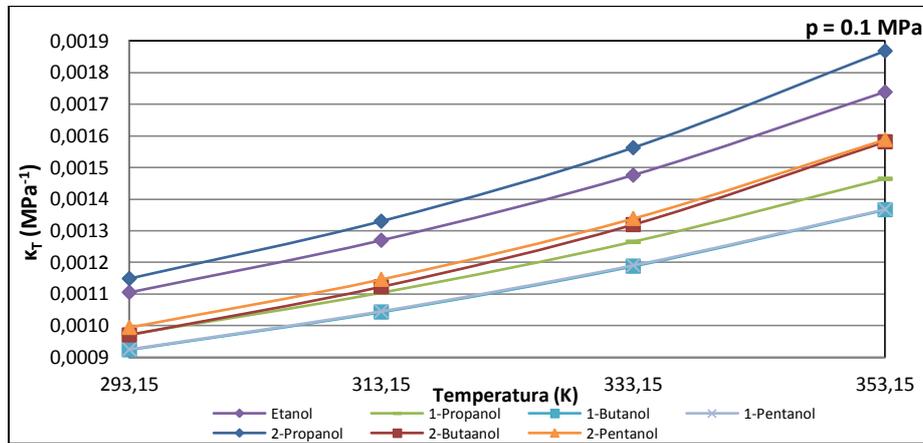


Fig. 7.42. Dependencia del coeficiente de compresibilidad isotérmica, κ_T , con la temperatura a 0.1 MPa en Alcoholes.

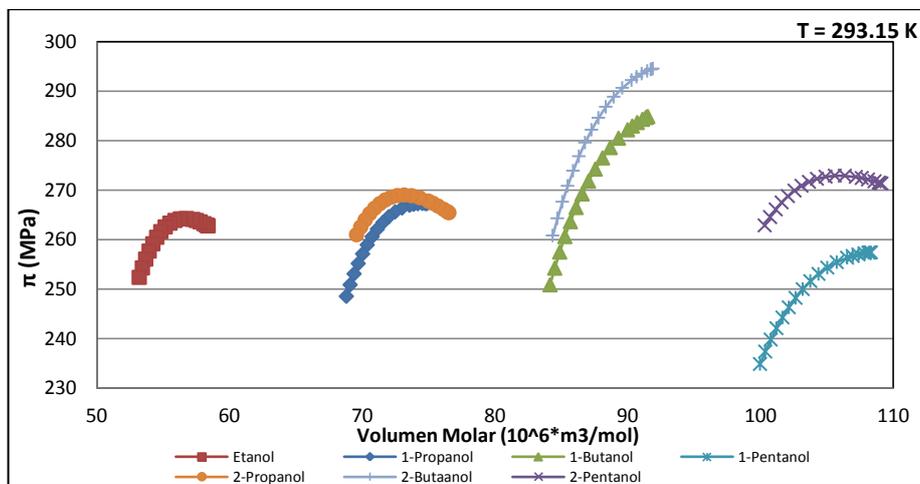


Fig. 7.43. Variación de la presión interna, π , con el volumen molar según la presión a 293.15 K en Alcoholes.

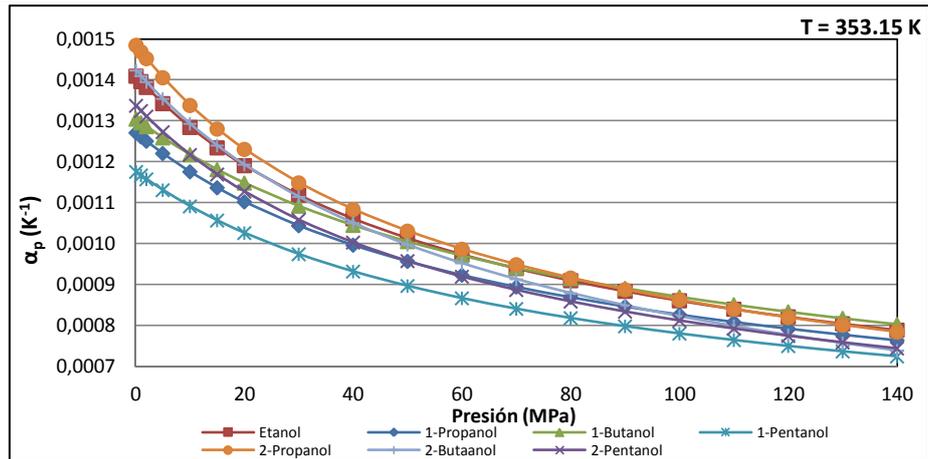


Fig. 7.44. Dependencia del coeficiente de expansión térmica isobárica, α_p , con la presión a 353.15 K en Alcoholes.

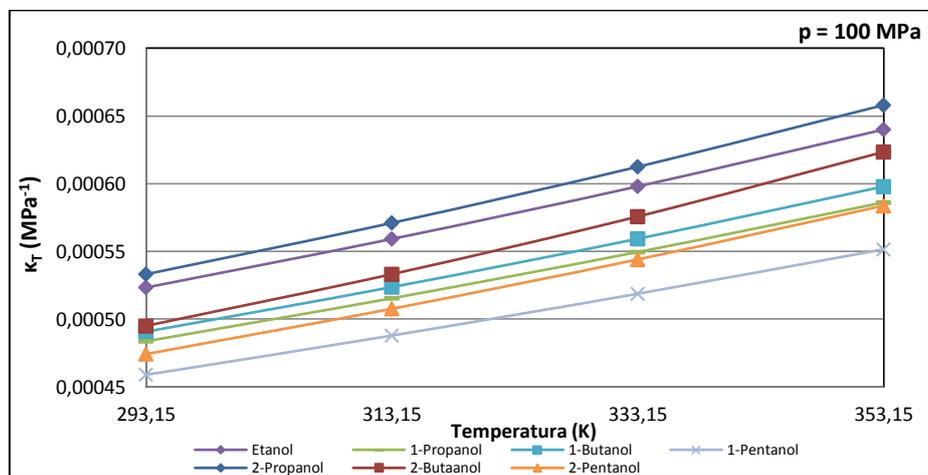


Fig. 7.45. Dependencia del coeficiente de compresibilidad isotérmica, κ_T , con la temperatura a 100 MPa en Alcoholes.

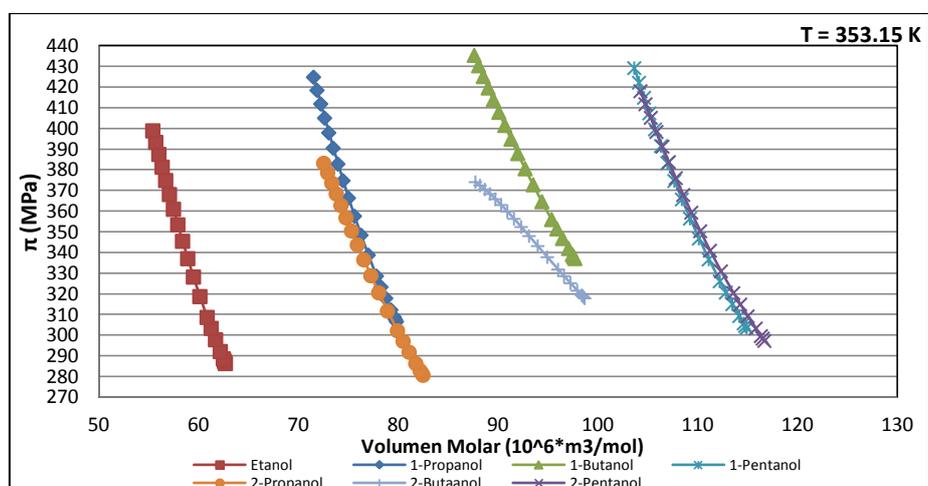


Fig. 7.46. Variación de la presión interna, π , con el volumen molar según la presión a 353.15 K en Alcoholes.

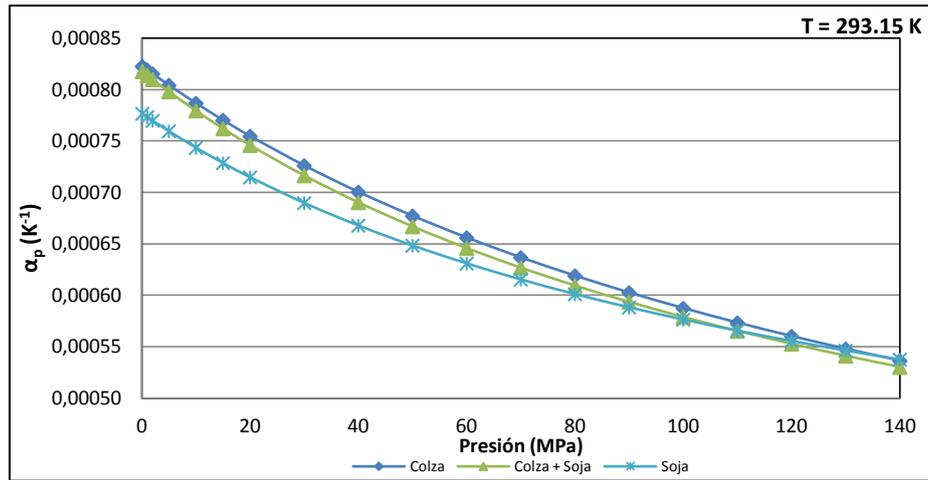


Fig. 7.47. Dependencia del coeficiente de expansión térmica isobárica, α_p , con la presión a 293.15 K en Biodiéseles.

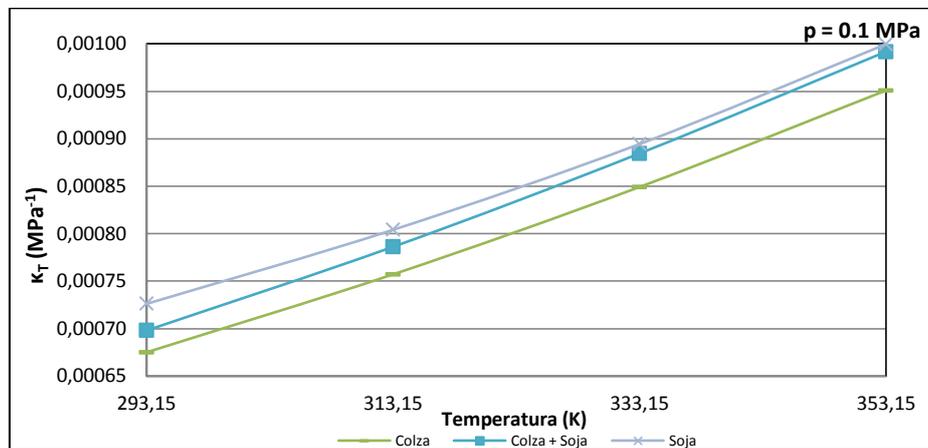


Fig. 7.48. Dependencia del coeficiente de compresibilidad isotérmica, κ_T , con la temperatura a 0.1 MPa en Biodiéseles.

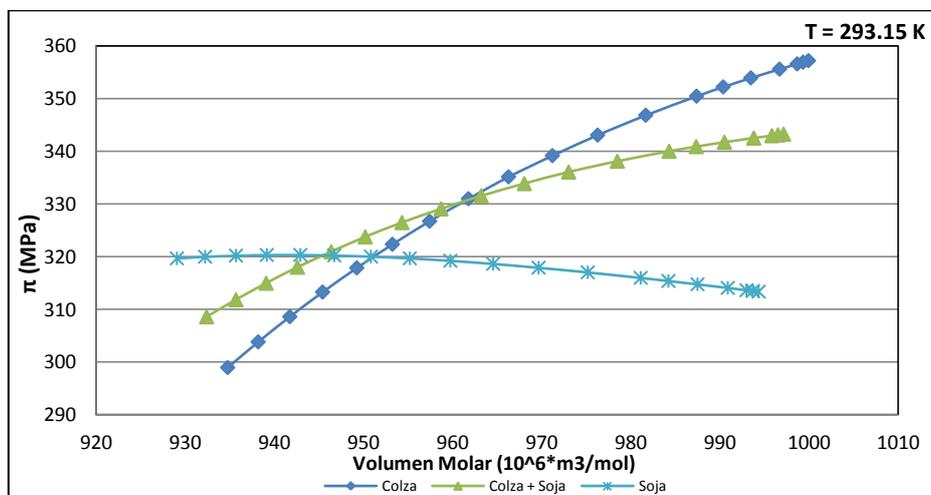


Fig. 7.49. Variación de la presión interna, π , con el volumen molar según la presión a 293.15 K en Biodiéseles.

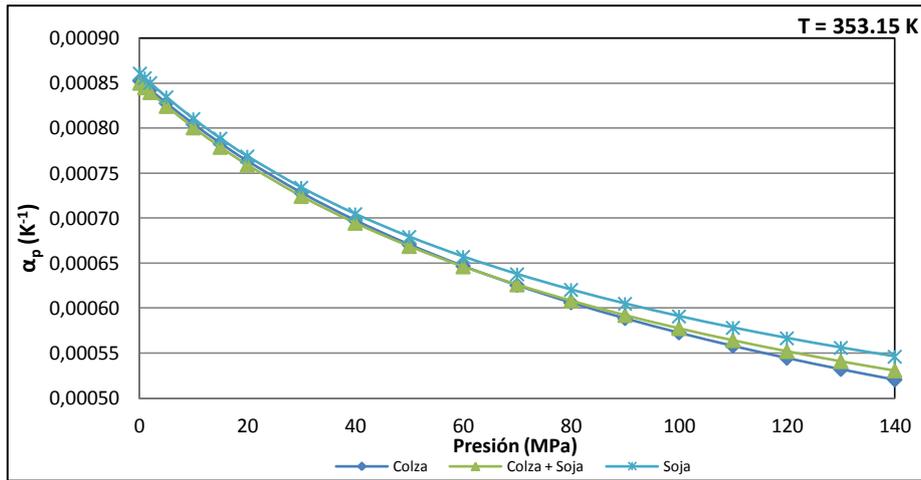


Fig. 7.50. Dependencia del coeficiente de expansión térmica isobárica, α_p , con la presión a 353.15 K en Biodiéseles.

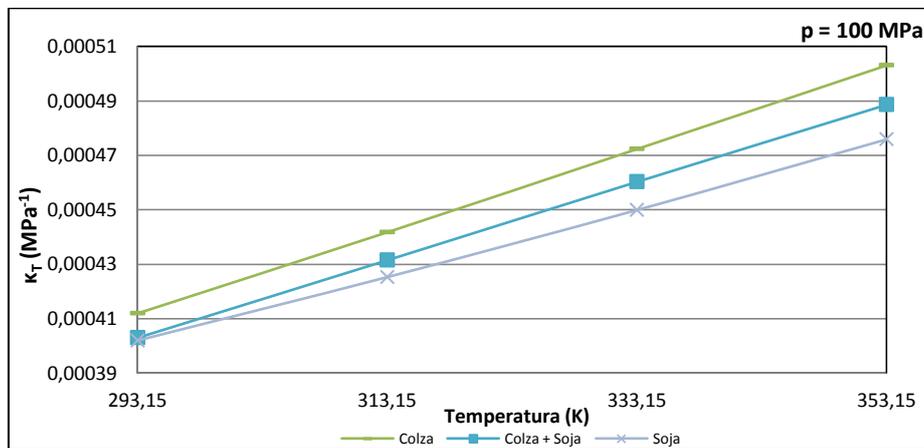


Fig. 7.51. Dependencia del coeficiente de compresibilidad isotérmica, κ_T , con la temperatura a 100 MPa en Biodiéseles.

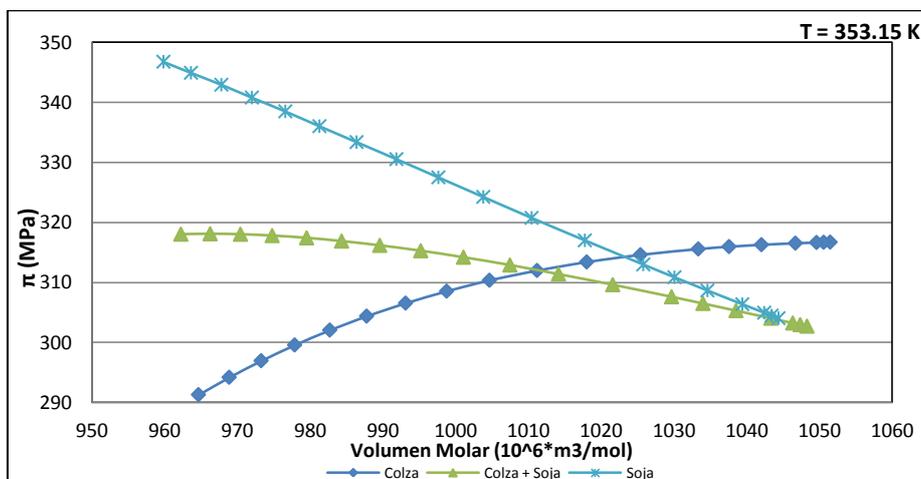


Fig. 7.52. Variación de la presión interna, π , con el volumen molar según la presión a 353.15 K en Biodiéseles.



7.2.3. Resultados Experimentales para la Viscosidad Dinámica y su Correlación

En general, los datos experimentales de las viscosidades dinámicas de los compuestos puros se obtuvieron para el intervalo de 293.15 – 393.15 K y 0.1 – 140 MPa, pero para cada compuesto en particular, el intervalo se estableció según sus propiedades intensivas (por la temperatura de ebullición a presión atmosférica y el punto de solidificación a presión superior de la atmosférica) y por el rango de trabajo del baño termostatzado empleado en la técnica del viscosímetro de hilo vibrante: 20 - 300 °C.

Las viscosidades dinámicas experimentales de los compuestos puros también se presentan dentro de tres grupos: hidrocarburos (8), alcoholes (7) y biodieseles (3); ver Tablas 7.49 – 7.65. Para los Hidrocarburos, la primera serie de datos experimentales de la η del tolueno está en el Capítulo 3, Tabla 3.2. La segunda serie de datos experimentales de la η del tolueno, luego del control de la rotación del sensor vibrante tal como se describe al inicio de la segunda sección de este capítulo, en la Tabla 7.22. En el Capítulo 3, Tabla 3.6, hay datos experimentales de la η del dodecano, pero se realizó una nueva determinación de la propiedad termofísica luego del control de la rotación del sensor de hilo vibrante; similar que para el tolueno.

También se obtuvieron los datos experimentales de las viscosidades dinámicas de los tres (3) biodieseles: colza, mezcla de colza + soja y soja.

Los datos experimentales de la η del Petróleo (muestra de crudo de los pozos Blanca) están en la primera sección de este capítulo, Tabla 7.11, para el intervalo de 313.15 – 403.15 K y 0.1 – 60 MPa (por la capacidad de medición del sensor de hilo vibrante que es de 35 mPa·s).

Hidrocarburos

Tabla 7.49. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del Pentano.

P (MPa)	293.15 K	303.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	373.15 K
0.1	0.2315	0.2096				
1	0.2338	0.2121	0.1932	0.1622		
2.5	0.2375	0.2159	0.1967	0.1653	0.1400	0.1187
5	0.2440	0.2216	0.2021	0.1704	0.1445	0.1229
10	0.2565	0.2334	0.2133	0.1802	0.1535	0.1306
20	0.2813	0.2561	0.2343	0.1986	0.1698	0.1451
30	0.3059	0.2785	0.2549	0.2164	0.1852	0.1578
40	0.3306	0.3008	0.2752	0.2335	0.1997	0.1701
50	0.3555	0.3232	0.2952	0.2502	0.2136	0.1814
60	0.3808	0.3454	0.3155	0.2670	0.2272	0.1924
70	0.4065	0.3686	0.3359	0.2834	0.2406	0.2031
80	0.4325	0.3917	0.3568	0.2996	0.2542	0.2136
100	0.4869	0.4396	0.3987	0.3332	0.2802	0.2342
120	0.5438	0.4891	0.4427	0.3675	0.3069	0.2541

Tabla 7.50. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del 1-Hexeno.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.2926	0.2376	0.2011	
1	0.2979	0.2408	0.2034	0.1728
5	0.3092	0.2513	0.2140	0.1821
10	0.3272	0.2669	0.2257	0.1935
20	0.3538	0.2968	0.2504	0.2159
30	0.3811	0.3243	0.2747	0.2378
40	0.4109	0.3471	0.2987	0.2592
50	0.4449	0.3707	0.3231	0.2802
60	0.4762	0.3938	0.3491	0.3009
70	0.5065	0.4201	0.3699	0.3211

Tabla 7.51. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del Ciclohexano.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.0055	0.7172	0.5341	0.4233
1	1.0210	0.7224	0.5393	0.4273
5	1.0590	0.7783	0.5876	0.4541
10	1.1238	0.8339	0.6264	0.4848
20	1.2775	0.9576	0.7112	0.5582
30		1.0551	0.7992	0.6317
40		1.1648	0.8843	0.7098

Tabla 7.52. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del Heptano.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	363.15 K
0.1	0.4151	0.3914	0.3379	0.2821	0.2406	0.2224
1	0.42021	0.3962	0.3412	0.2844	0.2435	0.2254
5	0.4354	0.4142	0.3540	0.2965	0.2549	0.2374
10	0.4579	0.4329	0.3735	0.3121	0.2672	0.2493
20	0.5013	0.4756	0.4074	0.3415	0.2957	0.2757
30	0.5459	0.5175	0.4462	0.3746	0.3216	0.2996
40	0.5950	0.5613	0.4806	0.4061	0.3493	0.3252
50	0.6406	0.6081	0.5208	0.4355	0.3730	0.3504
60	0.6927	0.6535	0.5563	0.4681	0.4019	0.3754
70	0.7446	0.7026	0.5992	0.5022	0.4304	0.3978
80	0.7965	0.7519	0.6400	0.5337	0.4570	0.4243
100	0.9106	0.8572	0.7259	0.6030	0.5119	0.4782
120	1.0284	0.9720	0.8176	0.6736	0.5735	0.5314
140	1.1602	1.0889	0.9137	0.7509	0.6335	0.5865



Tabla 7.53. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del 2,2,4 Trimetilpentano.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	348.15 K	353.15 K
0.1	0.5064	0.4746	0.4035	0.3645	0.3265	0.2829	0.2738
1	0.5100	0.4819	0.4114	0.3694	0.3296	0.2863	0.2748
5	0.5399	0.5090	0.4353	0.3915	0.3515	0.3060	0.2923
10	0.5733	0.5388	0.4633	0.4157	0.3754	0.3274	0.3175
20	0.6366	0.6027	0.5177	0.4640	0.4216	0.3692	0.3570
30	0.7059	0.6672	0.5775	0.5146	0.4705	0.4131	0.3966
40	0.7817	0.7394	0.6351	0.5714	0.5232	0.4565	0.4379
50	0.8608	0.8154	0.6902	0.6255	0.5790	0.5022	0.4853
60	0.9567	0.8956	0.7509	0.6832	0.6246	0.5476	0.5294
70	1.0416	0.9815	0.8173	0.7420	0.6779	0.6049	0.5738
80	1.1268	1.0698	0.8861	0.7969	0.7280	0.6507	0.6288
100	1.3157	1.2345	1.0450	0.9249	0.8361	0.7538	0.7176
120	1.5180	1.4345	1.1953	1.0679	0.9606	0.8640	0.8245
140	1.7391	1.6480	1.3627	1.2102	1.0951	0.9770	0.9332

Tabla 7.54. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del 1,2,4 Trimetilbenceno.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.8929	0.6989	0.5596	0.4527
1	0.9065	0.7096	0.5646	0.4566
5	0.9417	0.7359	0.5885	0.4711
10	0.9769	0.7606	0.6066	0.4886
20	1.0610	0.8203	0.6476	0.5283
30	1.1479	0.8894	0.6942	0.5626
40	1.2332	0.9528	0.7426	0.5993
50	1.3362	1.0264	0.7922	0.6375
60	1.4349	1.0996	0.8456	0.6768
70	1.5664	1.1708	0.9004	0.7177
80	1.6926	1.2493	0.9675	0.7606
100	1.9518	1.4146	1.0938	0.8518
120	2.2875	1.5986	1.2212	0.9515
140	2.6681	1.8238	1.3427	1.0646

Tabla 7.55. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del Dodecano.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	348.15 K	353.15 K	373.15 K
0.1	1.4915	1.3623	1.0648	0.9197	0.8028	0.6669	0.6297	0.5083
1	1.5076	1.3777	1.0758	0.9288	0.8113	0.6741	0.6363	0.5140
5	1.5802	1.4425	1.1260	0.9720	0.8489	0.7056	0.6663	0.5384
10	1.6740	1.5277	1.1902	1.0263	0.8968	0.7458	0.7044	0.5708
20	1.8717	1.7047	1.3243	1.1406	0.9957	0.8280	0.7823	0.6351
30	2.0848	1.8951	1.4661	1.2602	1.0992	0.9133	0.8626	0.7008
40	2.3138	2.0993	1.6167	1.3874	1.2073	1.0016	0.9463	0.7688
50	2.5610	2.3187	1.7766	1.5206	1.3213	1.0944	1.0331	0.8378
60	2.8253	2.5541	1.9467	1.6624	1.4409	1.1906	1.1234	0.9098
70	3.1146	2.8073	2.1279	1.8105	1.5671	1.2918	1.2177	0.9843
80	3.4252	3.0794	2.3207	1.9687	1.6996	1.3973	1.3161	1.0616
100	4.1205	3.6875	2.7452	2.3158	1.9874	1.6241	1.5269	
120	4.9291	4.3914	3.2281	2.7053	2.3078	1.8726	1.7582	
135	5.6214	4.9899	3.6339	3.0274	2.5725	2.0764	1.9462	

**Alcoholes**Tabla 7.56. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del Etanol.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	333.15 K	343.15 K	348.15 K
0.1	1.2170	1.1056	0.8369	0.5962	0.5041	0.4677
1	1.2223	1.1103	0.8422	0.5971	0.5080	0.4707
5	1.2491	1.1438	0.8689	0.6158	0.5272	0.4904
10	1.2972	1.1828	0.9016	0.6462	0.5544	0.5132
20	1.3776	1.2561	0.9659	0.6953	0.5990	0.5573
30	1.4576	1.3337	1.0251	0.7331	0.6362	0.5967
40	1.5441	1.4105	1.0833	0.7809	0.6852	0.6330
50	1.6224	1.4750	1.1333	0.8312	0.7192	0.6593
60	1.6928	1.5533	1.1953	0.8632	0.7524	0.6945
70	1.7830	1.6350	1.2410	0.9012	0.7829	0.7338
80	1.8584	1.7102	1.2976	0.9403	0.8172	0.7569
100	2.0256	1.8619	1.3913	1.0116	0.8861	0.8221
120	2.1933	2.0219	1.4962	1.0944	0.9484	0.8881
140	2.3918	2.1619	1.5929	1.1690	1.0137	0.9516

Tabla 7.57. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del 1-Propanol.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	363.15 K	368.15 K
0.1	2.2420	1.9926	1.4077	0.9254	0.6262	0.5259	0.4872
1	2.2696	2.0051	1.4200	0.9354	0.6421	0.5356	0.4934
5	2.3391	2.0611	1.4730	0.9795	0.6686	0.5612	0.5123
10	2.4275	2.1404	1.5359	1.0100	0.6959	0.5863	0.5384
20	2.6468	2.3263	1.6768	1.1066	0.7656	0.6476	0.5916
30	2.8336	2.4974	1.7904	1.1881	0.8339	0.6918	0.6428
40	3.0075	2.6613	1.9034	1.2809	0.8833	0.7512	0.6899
50	3.2351	2.8549	2.0458	1.3619	0.9473	0.8012	0.7441
60	3.3739	3.0288	2.1440	1.4197	1.0036	0.8493	0.7926
70	3.6118	3.2144	2.2919	1.5056	1.0533	0.9000	0.8404
80	3.8464	3.3998	2.4046	1.5863	1.1120	0.9533	0.8793
100	4.3248	3.8069	2.6796	1.7660	1.2301	1.0512	0.9744
120	4.7717	4.2218	2.9480	1.9100	1.3499	1.1497	1.0642
140	5.2478	4.6597	3.1919	2.1337	1.4911	1.2595	1.1586

Tabla 7.58. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del 1-Butanol.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	348.15 K	353.15 K
0.1	2.9686	2.6013	1.7968	1.4288	1.1564	0.8579	0.7903
1	3.0011	2.6221	1.8132	1.4401	1.1722	0.8647	0.7943
5	3.1084	2.7151	1.8899	1.4910	1.2273	0.8956	0.8284
10	3.2435	2.8337	1.9672	1.5559	1.2905	0.9349	0.8637
20	3.4787	3.0785	2.1399	1.6899	1.3888	1.0161	0.9473
30	3.7881	3.3335	2.3189	1.8294	1.5041	1.1007	1.0405
40	4.0777	3.5987	2.4799	1.9745	1.6240	1.1887	1.1017
50	4.4007	3.8741	2.6295	2.1251	1.7414	1.2801	1.2100
60	4.7398	4.1596	2.8520	2.2813	1.8671	1.3749	1.2952
70	5.0764	4.4554	3.0886	2.4431	2.0137	1.4730	1.3838
80	5.4377	4.7613	3.2466	2.6104	2.1367	1.5746	1.4734
100	6.1645	5.4037	3.6858	2.9616	2.3839	1.7879	1.6762
120	6.9795	6.0869	4.1920	3.3351	2.6327	2.0149	1.8566
140	7.8435	6.8109	4.6383	3.6822	2.8831	2.2554	2.0372

Tabla 7.59. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del 1-Pentanol.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
0.1	4.1787	3.7139	2.5388	1.5897	1.0493	0.8720	0.7189
1	4.2227	3.7222	2.5700	1.5955	1.0558	0.8741	0.7239
5	4.3749	3.8464	2.6465	1.6740	1.0983	0.9073	0.7557
10	4.6132	4.0362	2.7741	1.7477	1.1479	0.95060	0.8026
20	5.1388	4.4649	3.0214	1.9261	1.2527	1.0376	0.8685
30	5.6255	4.8704	3.2894	2.0650	1.3743	1.1261	0.9413
40	5.9960	5.2648	3.5604	2.2528	1.4759	1.2257	1.0152
50	6.6173	5.6828	3.8321	2.4158	1.5923	1.3212	1.0934
60	7.1129	6.1981	4.1467	2.5828	1.7128	1.4140	1.1809
70	7.6797	6.6101	4.4250	2.7682	1.8321	1.5131	1.2703
80	8.3425	7.1354	4.7676	2.9532	1.9520	1.6048	1.3443
100	9.7137	8.2355	5.4811	3.3674	2.1649	1.7947	1.5003
120	11.3159	9.6589	6.2650	3.7966	2.4340	2.0125	1.6533
140	13.1184	11.0828	7.1655	4.1856	2.6998	2.2030	1.8210

Tabla 7.60. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del 2-Propanol.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	333.15 K	343.15 K	348.15 K	353.15 K
0.1	2.6572	2.3141	1.5720	0.9587	0.7461	0.6548	0.5772
1	2.6841	2.3384	1.5886	0.9680	0.7484	0.6632	0.5865
5	2.7651	2.4321	1.6588	1.0152	0.7873	0.7008	0.6150
10	2.9166	2.5348	1.7358	1.0684	0.8355	0.7369	0.6565
20	3.1952	2.7867	1.9157	1.1752	0.9264	0.8167	0.7212
30	3.4670	3.0342	2.0763	1.2874	1.0112	0.8971	0.7965
40	3.7672	3.2878	2.2443	1.4028	1.1097	0.9835	0.8793
50	4.0990	3.5578	2.4118	1.5062	1.1968	1.0682	0.9566
60	4.4387	3.8905	2.5970	1.6055	1.2858	1.1387	1.0234
70	4.7253	4.1072	2.7901	1.7254	1.3676	1.2237	1.0928
80	5.0487	4.4045	2.9723	1.8310	1.4587	1.3013	1.1598
100	5.7617	5.0102	3.3182	2.0539	1.6066	1.4412	1.2910
120	6.5621	5.6636	3.7890	2.2781	1.7824	1.5728	1.4085
140	7.4654	6.3082	4.1775	2.5329	1.9250	1.7125	1.5379

Tabla 7.61. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del 2-Butanol.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	3.7673	3.1017	1.8391	1.0067	0.6198
1	3.8127	3.1230	1.8616	1.0229	0.6273
5	3.9784	3.2800	1.9473	1.0776	0.6577
10	4.2349	3.4623	2.0407	1.1332	0.6999
20	4.6964	3.8727	2.2624	1.2538	0.7717
30	5.1590	4.2525	2.5028	1.3718	0.8354
40	5.6926	4.6968	2.7339	1.4910	0.9088
50	6.2739	5.1418	2.9896	1.6242	0.9898
60	6.8312	5.5527	3.2370	1.7594	1.0703
70	7.3767	6.0442	3.5578	1.9051	1.1512
80	8.0561	6.5440	3.8413	2.0814	1.2422
100	9.5979	7.6464	4.4560	2.4273	1.4436
120	11.3141	9.0527	5.1795	2.7156	1.6442
140	13.3798	10.4292	5.9325	3.0991	1.8452



Tabla 7.62. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del 2-Pentanol.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
0.1	4.4811	3.6773	2.2818	1.3255	0.8057	0.6487	0.4917
1	4.5360	3.7278	2.3079	1.3490	0.8126	0.6565	0.5003
5	4.7857	3.9032	2.4102	1.3859	0.8525	0.6901	0.5278
10	5.0297	4.1681	2.5315	1.4645	0.9037	0.7336	0.5635
20	5.6834	4.6944	2.8321	1.6425	1.0052	0.8176	0.6299
30	6.3839	5.1770	3.1407	1.79500	1.0991	0.8979	0.6968
40	7.0396	5.7605	3.4479	1.9639	1.2134	0.9927	0.7720
50	7.9479	6.4574	3.7950	2.1563	1.3321	1.0907	0.8493
60	8.6560	7.0599	4.1639	2.3277	1.4452	1.1860	0.9267
70	9.5209	7.6979	4.5232	2.5478	1.5574	1.2783	0.9992
80	10.7495	8.5467	4.9024	2.7261	1.6796	1.3756	1.0716
100	12.8578	10.2442	5.7362	3.1632	1.9073	1.5574	1.2075
120	15.6433	12.1596	6.7577	3.6309	2.1539	1.7537	1.3536
140	18.5067	14.0500	7.7450	4.1200	2.4125	1.9568	1.5010

Biodieseles

Tabla 7.63. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del biodiésel de Colza.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	373.15 K	393.15 K
0.1	6.9272	4.2168	2.8581	2.1111	1.6844	1.3331
1	6.9686	4.2685	2.9237	2.1619	1.6781	1.3587
5	7.3678	4.4605	3.0204	2.2655	1.7698	1.4149
10	7.8369	4.7664	3.2215	2.3676	1.8501	1.4955
20	8.9972	5.3188	3.6150	2.6378	2.0748	1.6341
30	10.2961	5.9777	3.9309	2.9123	2.2539	1.7959
40	11.6169	6.6419	4.4058	3.2135	2.4794	1.9754
50	13.2853	7.3327	4.8746	3.5213	2.7282	2.1501
60	15.0129	8.0281	5.3262	3.7866	2.9303	2.3374
70	17.3165	9.0243	5.7900	4.1855	3.1476	2.4961
80	19.6565	10.1513	6.3425	4.5245	3.3679	2.6937
100	25.2547	12.3938	7.5276	5.2376	3.9020	3.0717
120		15.3905	8.9643	5.9875	4.4867	3.4369
140			10.5177	6.9632	5.0622	3.8522

Tabla 7.64. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del biodiésel de Colza + Soja.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	373.15 K	393.15 K
0.1	6.9834	4.3365	3.1447	2.4361	1.9194	1.6266
1	7.0773	4.4193	3.1989	2.4377	1.9394	1.6453
5	7.4659	4.5773	3.3185	2.5497	2.0707	1.7063
10	7.8401	4.8410	3.4483	2.6327	2.1232	1.8012
20	8.6552	5.4488	3.8240	2.9005	2.3270	1.9647
30	9.7231	6.0008	4.2367	3.1759	2.5268	2.1017
40	11.1647	6.6616	4.6445	3.4546	2.7509	2.2809
50	12.2914	7.2547	5.0092	3.8280	2.9566	2.4658
60	13.9330	8.0634	5.4100	4.0441	3.2199	2.6467
70	15.7076	8.9751	5.9918	4.4557	3.4399	2.8479
80	17.5791	9.7109	6.5152	4.8073	3.6794	3.0087
100		11.9333	7.5415	5.5821	4.1335	3.3668
120		14.2422	8.8403	6.2927	4.6788	3.7470
140		17.2331	10.3616	7.2315	5.1973	4.1115

Tabla 7.65. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del biodiésel de Soja.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	373.15 K	393.15 K
0.1	6.5431	4.1684	2.9561	2.2726	1.7766	1.4817
1	6.5434	4.1922	2.9845	2.2879	1.7876	1.4985
5	6.8781	4.3661	3.1073	2.3662	1.8548	1.5837
10	7.3277	4.6595	3.2733	2.4698	2.0047	1.6522
20	8.2945	5.1301	3.5534	2.7008	2.1722	1.8114
30	9.4037	5.7237	3.9824	3.0005	2.3778	1.9662
40	10.5898	6.3029	4.3460	3.2838	2.5901	2.1238
50	12.0890	6.9053	4.7512	3.5552	2.8209	2.3028
60	13.6640	7.6232	5.1696	3.8968	3.0612	2.4666
70	15.3268	8.3214	5.6306	4.2206	3.2770	2.6550
80	17.2883	9.2177	6.1868	4.5600	3.4738	2.8289
100	22.1914	11.1780	7.2174	5.1645	3.9870	3.1943
120	28.1134	13.6702	8.6211	5.8686	4.4540	3.5589
140		16.3143	10.1576	6.7733	5.0467	3.9355

Correlación y ajuste estadístico de los datos experimentales de la viscosidad dinámica

Los datos experimentales de las Tablas 7.49 – 7.65, obtenidos con el viscosímetro de hilo vibrante, fueron correlacionados con la ecuación VFT [24] usando (4.3). Sólo las η experimentales de los compuestos puros del grupo Hidrocarburos fueron ajustadas al modelo RHS según Assael et al. [25] con (4.21) y (4.22). Y, todos los datos experimentales obtenidos fueron modelados con (4.21) y (4.24) propuestas en esta investigación.

En las Tablas 7.66, 7.67 y 7.68 se compilan los coeficientes usando la ecuación VFT, el modelo RHS según Assael et al. [25] y el modelo RHS con la propuesta de la Investigación, respectivamente; incluido el ajuste estadístico de cada una de las correlaciones de los compuestos puros para el grupo Hidrocarburos.

En las Tablas 7.69 y 7.70 se compilan los coeficientes usando ecuación VFT y modelo RHS modificado en este trabajo, respectivamente; incluido el ajuste estadístico de cada una de las correlaciones de los compuestos puros para el grupo Alcoholes.

En las Tablas 7.71 y 7.72 se compilan los coeficientes usando ecuación VFT y modelo RHS modificado en este trabajo, respectivamente; incluido el ajuste estadístico de cada una de las correlaciones de los compuestos puros para el grupo Biodiésel.

Como ya se indicó, la compilación por grupos tiene como finalidad visualizar la tendencia o comportamiento de los coeficientes de la correlación; los resultados han sido tabulados según masa molecular y estructura molecular dentro de cada grupo de compuestos puros (Hidrocarburos, Alcoholes y Biodiésel).

En las Figs. 7.53 - 7.69 la representación de los datos experimentales y los valores correlacionados de cada uno de los compuestos puros, a excepción de los datos experimentales del tolueno que están representados en las Figs. 7.14 y 7.16.



Tabla 7.66. Coeficientes y estadística de la ecuación VFT [24] para la η de Hidrocarburos.

Hidrocarburo	Pentano	1-Hexeno	Ciclohexano	Tolueno	Heptano	Isooctano	Pseudocumeno	Dodecano
A (mPa·s)	0.008908	0.010296	0.012098	0.015453	0.014083	0.013663	0.020268	0.019214
B (K)	1049.233	1050.344	1061.140	1053.293	1054.627	1053.543	1056.129	1059.051
C (K)	-28.9907	-20.8278	53.1065	4.2161	-18.7437	1.5209	14.3510	49.5801
E_0 (MPa)	0.981010	0.952313	0.900262	0.98433	0.753608	0.895194	0.918859	0.985752
E_1 (MPa/K)	0.441738	0.610431	0.665291	1.45819	0.720528	0.792000	1.144714	0.993873
E_2 (MPa/K ²)	-0.000464	-0.001261	-0.001247	-0.00217	-0.000567	-0.001248	0.003561	-0.000314
F	1.009119	0.811207	1.300160	1.94045	1.679047	1.639677	5.465709	3.167174
AAD (Desv. media abs. %)	0.66	0.62	0.98	0.54	1.66	0.99	1.19	1.15
Bias (Desv. media %)	0.061	0.13	0.30	0.13	1.13	0.35	0.66	0.51
MD (Desv. máx. abs. %)	2.32	2.33	2.62	2.53	5.84	2.49	2.34	5.53
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.93	0.84	1.23	0.69	2.36	1.20	1.35	1.74
Desv. Estándar (mPa.s)	0.0032	0.0033	0.014	0.0045	0.010	0.0083	0.015	0.030

Tabla 7.67. Coeficientes y estadística del Modelo RHS según Assael et al. [25] para la η de Hidrocarburos.

Hidrocarburo	Pentano	1-Hexeno	Ciclohexano	Tolueno	Heptano	Isooctano	Pseudocumeno	Dodecano
v_1	81.17130	117.874	-3324.70	-3324.70	117.874	117.874	-3324.70	117.874
v_2	-0.04617	0.15	529.47	529.47	0.15	0.15	529.47	0.15
v_3		-0.25275	12.16300	12.163	-0.25275	-0.25275	12.163	-0.25275
v_4		5.480E-04	9.48786	9.48786	5.480E-04	5.480E-04	9.488	5.480E-04
v_5		-4.246E-07	-0.08552	-8.552E-02	-4.246E-07	-4.246E-07	-8.552E-02	-4.246E-07
v_6		1.27	0.00603	6.035E-03	1.27	1.27	6.035E-03	1.27
v_7		-9.000E-04	-0.00158	-1.58E-03	-9.00E-04	-9.00E-04	-1.580E-03	-9.00E-04
v_8		13.27	0.00040	3.990E-04	13.27	13.27	3.990E-04	13.27
v_9		0.025	-0.00002	-2.231E-05	0.025	0.025	-2.231E-05	0.025
r_1	0.998	1.039	0.99763	0.800	0.995	0.995	0.995	0.995
r_2	2.171E-02	3.067E-01	0.01488	1.003E-03	-8.587E-04	-7.409E-04	-0.002	-9.096E-04
r_3	7.729E-04	-5.757E-02	0.10009	4.518E-03	5.677E-03	6.655E-03	0.000	5.233E-03
a_0	1.0945	1.0945	1.0945	1.0945	1.0945	1.0945	1.095	1.0945
a_1	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.263	-9.2632
a_2	71.0385	71.0385	71.0385	71.0385	71.0385	71.0385	71.039	71.0385
a_3	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.901	-301.9012
a_4	797.69	797.69	797.69	797.69	797.69	797.69	797.69	797.69
a_5	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977
a_6	987.5574	987.5574	987.5574	987.5574	987.5574	987.5574	987.557	987.5574
a_7	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.464	-319.4636
AAD (Desv. media abs. %)	0.036	5.27	16.64	0.85	0.49	2.29	3.72	1.11
Bias (Desv. media %)	0.0064	3.19	-4.066	0.41	-0.32	-0.88	-1.39	-0.48
MD (Desv. máx. abs. %)	0.13	10.41	33.089	1.78	1.37	6.31	13.74	2.50
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.047	5.83	19.075	0.96	0.58	2.83	5.039	1.25
Desv. Estándar (mPa.s)	0.0001	0.019	0.18	0.0059	0.0031	0.017	0.060	0.031

Tabla 7.68. Coeficientes y estadística del Modelo RHS modificada en este trabajo para la η de Hidrocarburos.

Hidrocarburo	Pentano	1-Hexeno	Ciclohexano	Tolueno	Heptano	Isooctano	Pseudocumeno	Dodecano
v_1	31.146	27.309	27.282	28.221	28.608	28.283	28.337	29.419
v_2	-0.040	0.010	0.019	-0.027	-0.001	-0.001	-0.046	0.090
v_3	3553.814	3553.812	3553.812	3553.812	3553.814	3553.812	3553.811	3553.812
v_4	-1.374	-0.963	-0.968	-1.318	-0.949	-0.945	-1.301	-0.626
v_5	5.857	2.702	4.289	3.755	4.719	2.232	3.836	0.784
v_6	1.293	1.376	1.079	1.316	1.205	1.609	1.381	0.791
r_1	1.392	1.075	1.134	0.801	2.800	1.048	0.813	1.003
r_2	2.513	0.547	0.790	0.006	3.519	0.381	0.114	0.088
r_3	-0.513	-0.091	-0.135	0.005	-0.535	-0.043	-0.010	-0.003
a_0	1.0945	1.0945	1.0945	1.0945	1.0945	1.0945	1.0945	1.0945
a_1	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.2632
a_2	71.0385	71.0385	71.0385	71.0385	71.0385	71.0385	71.0385	71.0385
a_3	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.9012
a_4	797.69	797.69	797.69	797.69	797.69	797.69	797.69	797.69
a_5	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977
a_6	987.5574	987.5574	987.5574	987.5574	987.5574	987.5574	987.5574	987.5574
a_7	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.4636
AAD (Desv. media abs. %)	0.054	1.075	1.045	0.42	0.24	1.33	2.009	0.65
Bias (Desv. media %)	-0.0004	-0.17	-0.092	-0.12	0.028	-0.49	0.74	0.27
MD (Desv. máx. abs. %)	0.21	2.46	3.094	1.89	0.89	5.10	5.53	1.51
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.070	1.28	1.32	0.61	0.32	1.79	2.49	0.81
Desv. Estándar (mPa.s)	0.0002	0.0040	0.012	0.0030	0.0014	0.010	0.025	0.016



Tabla 7.69. Coeficientes y estadística de la ecuación VFT [24] para la η de Alcoholes.

Alcohol	Etanol	1-Propanol	1-Butanol	1-Pentanol	2-Propanol	2-Butanol	2-Pentanol
A (mPa·s)	0.001720	0.001395	0.011849	0.001852	0.000877	0.005043	0.001707
B (K)	2132.402	2134.909	1068.232	2135.914	2138.970	1071.345	1689.314
C (K)	-31.717	4.141	99.922	16.895	26.554	131.268	78.407
E_0 (MPa)	1.018659	1.020227	0.946033	1.031171	0.832542	-3.807156	-17.899954
E_1 (MPa/K)	0.964006	1.082503	0.961762	1.125233	0.917060	1.141258	0.638114
E_2 (MPa/K ²)	-0.001880	-0.001830	-0.001261	0.000362	-0.001285	-0.000372	0.003153
F	0.860929	1.345871	1.633896	3.438986	1.604284	3.246164	5.191172
AAD (Desv. media abs. %)	0.94	1.20	1.12	1.77	2.076	1.22	4.39
Bias (Desv. media %)	0.31	0.63	0.057	1.093	0.44	0.70	3.44
MD (Desv. máx. abs. %)	3.46	3.98	2.38	6.19	6.49	2.46	14.99
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.20	1.55	1.31	2.30	2.59	1.40	6.09
Desv. Estándar (mPa.s)	0.013	0.022	0.037	0.051	0.046	0.058	0.14

Tabla 7.70. Coeficientes y estadística del Modelo RHS según este trabajo para la η de Alcoholes.

Alcohol	Etanol	1-Propanol	1-Butanol	1-Pentanol	2-Propanol	2-Butanol	2-Pentanol
V_1	31.1300	31.1174	31.1202	36.7507	31.0024	31.3052	36.8006
V_2	-0.00674	0.00994	0.02546	0.00752	0.01130	0.00293	-0.02433
V_3	3553.8174	3553.8174	3553.8172	3553.8143	3553.8175	3553.8174	3553.8143
V_4	-1.17278	-0.98728	-0.90631	-0.84240	-0.97141	-0.87970	-0.83147
V_5	0.81429	0.77474	0.64931	0.51991	0.88596	1.27440	0.74724
V_6	0.78038	0.85216	0.95413	1.63164	0.72620	1.36464	1.98094
r_1	49.724	119.578	54.957	44.839	119.308	55.070	46.110
r_2	-0.260	-0.578	-0.277	-0.120	-0.537	-0.284	-0.214
r_3	3.578E-04	7.326E-04	3.649E-04	4.463E-05	6.150E-04	3.781E-04	2.972E-04
a_0	1.0945	1.0945	1.0945	1.0945	1.0945	1.0945	1.0945
a_1	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.2632
a_2	71.0385	71.0385	71.0385	71.0385	71.0385	71.0385	71.0385
a_3	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.9012
a_4	797.69	797.69	797.69	797.69	797.69	797.69	797.69
a_5	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977
a_6	987.5574	987.5574	987.5574	987.5574	987.5574	987.5574	987.5574
a_7	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.4636
AAD (Desv. media abs. %)	1.88	1.27	1.50	1.45	1.72	1.82	4.87
Bias (Desv. media %)	-0.51	-0.21	-0.28	0.13	0.0005	-0.34	1.32
MD (Desv. máx. abs. %)	7.65	6.19	4.86	5.69	5.89	6.97	12.68
RMS (Raiz cuad. med. %)	2.51	1.77	1.98	2.011	2.34	2.42	6.21
Desv. Estándar (mPa.s)	0.019	0.025	0.037	0.078	0.039	0.059	0.21



Tabla 7.71. Coeficientes y estadística de la ecuación VFT [24] para la η de Biodiéseles.

Biodiesel - Petróleo	Colza	Colza + Soja	Soja	Petróleo
A (mPa·s)	0.153211	0.331418	0.197486	0.141368
B (K)	506.920	337.893	477.076	770.813
C (K)	160.154	182.246	156.846	207.931
E ₀ (MPa)	-32.368932	-32.367115	-74.240591	-13.160042
E ₁ (MPa/K)	0.339053	0.622818	-0.173860	-144.075615
E ₂ (MPa/K ²)	0.006606	0.006612	0.005763	0.500571
F	8.621722	8.620571	5.049472	357.248906
AAD (Desv. media abs. %)	3.051	1.52	2.53	2.24
Bias (Desv. media %)	1.84	1.51	2.28	-0.16
MD (Desv. máx. abs. %)	10.62	5.65	10.39	6.97
RMS (Raiz cuad. med. %)	4.17	2.14	3.77	2.88
Desv. Estándar (mPa.s)	0.22	0.11	0.28	0.58

Tabla 7.72. Coeficientes y estadística del Modelo RHS según este trabajo para la η de Biodiéseles.

Biodiesel - Petróleo	Colza	Colza + Soja	Soja	Petróleo
V ₁	83.482	83.482	83.482	38.136
V ₂	-0.063	-0.059	-0.056	0.050
V ₃	3560.855	3560.855	3560.855	3553.870
V ₄	-0.374	-0.380	-0.371	-0.599
V ₅	3.850	3.850	3.858	2.559
V ₆	1.484	1.487	1.469	0.948
r ₁	0.807	0.807	0.807	1.014
r ₂	0.131	0.132	0.132	0.251
r ₃	0.029	0.038	0.038	0.258
a ₀	-4.8020	-4.7969	-4.7843	-9.2054
a ₁	-0.7631	-0.7594	-0.7437	13.5415
a ₂	80.3143	80.3168	80.3042	74.4735
a ₃	-304.0861	-304.0845	-304.1400	-317.2029
a ₄	780.29	780.29	780.19	777.66
a ₅	-1238.331	-1238.330	-1238.444	-1230.122
a ₆	992.3387	992.3390	992.2820	997.6790
a ₇	-297.4194	-297.4192	-297.4238	-298.2712
AAD (Desv. media abs. %)	2.56	2.12	2.84	1.79
Bias (Desv. media %)	-0.79	-0.70	-0.53	0.08
MD (Desv. máx. abs. %)	12.037	8.069	11.038	5.81
RMS (Raiz cuad. med. %)	3.68	2.75	2.93	2.44
Desv. Estándar (mPa.s)	0.098	0.098	0.15	0.42

Se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales de las viscosidades dinámicas de los compuestos puros con la ecuación VFT [24], con el modelo RHS según Assael et al. [25] y con el modelo RHS propuesto en este trabajo; dependiendo del grupo y de sus compuestos, se evidencian diferencias apreciables de los ajustes respecto de la ecuación o modelos usados.

Para los Hidrocarburos, en Tabla 7.66, los coeficientes de los ajustes a la ecuación VFT muestran tendencia definida según número de carbonos (masa molecular) y estructura molecular. El máximo valor de AAD es 1.66 % para el heptano, la MD es variable hasta un valor



máximo de 5.84 % también para el heptano, y las desviaciones estándares son menores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la η de 0.011 mPa·s (± 0.8 %) a excepción del ciclohexano, pseudocumeno y dodecano (0.014, 0.015 y 0.030 mPa·s, respectivamente). El comportamiento variable de MD deriva de la marcada desviación entre los datos experimentales y los valores correlacionados con el modelo VFT basado en una fuerte dependencia de p y T (comportamiento similar se verificó en la fase de calibración y comprobación de la calibración del viscosímetro con tolueno y dodecano, respectivamente).

En el ajuste al modelo RHS según Assael et al. [25], Tabla 7.67, se observan valores altos en la estadística de los compuestos 1-hexeno, ciclohexano, iso-octano y pseudocumeno, pero para pentano, tolueno, heptano y dodecano la estadística es aceptable. Esta discrepancia radica en que el modelo RHS dispone de sendas expresiones para los alcanos lineales (desde el C_1 hasta el C_{16}) y para los aromáticos; la expresión propuesta por Assael et al. para los alcanos lineales no se adapta al iso-octano que es un isómero del C_8 , como tampoco se adapta la expresión de los aromáticos al pseudocumeno (aromático con anillo de benceno y tres radicales metil) ni al ciclohexano o al 1-hexeno (ver en Figs. 7.54, 7.57, 7.58 y 7.59 las diferencias en los ajustes).

Los coeficientes del ajuste al modelo RHS propuesto en este trabajo, Tabla 7.68, verifican una marcada tendencia respecto a la masa y estructura molecular, y los valores estadísticos exhiben mejor consistencia que las dos tablas previas.

A temperatura constante, los datos experimentales de la η se ordenan como:

$$\eta_{pentano} < \eta_{1-hexeno} < \eta_{heptano} < \eta_{iso-octano} < \eta_{tolueno} < \eta_{pseudocumeno} < \eta_{ciclohexano} < \eta_{dodecano}$$

A primera vista, la η aumenta en el sentido de los compuestos alifáticos, seguido por los cíclicos y por último los aromáticos. Pero la estructura molecular del compuesto define la tendencia en el valor de la η ; los fluidos de estructuras moleculares lineales (alifáticos) con pesos moleculares altos son más viscosos que los fluidos con estructuras moleculares lineales (alifáticos) de bajo peso molecular; las estructuras moleculares lineales insaturadas (alquenos) son menos viscosas que las estructuras moleculares alifáticas cíclicas; y, en las estructuras moleculares aromáticas la η aumenta según el número de radicales metil, pero las estructuras moleculares aromáticas presentan menor η que las estructuras moleculares alifáticas cíclicas con el mismo número de carbonos en el anillo o ciclo (en los alifáticos cíclicos sus cadenas son saturadas, con un menor volumen molar y volumen intersticial). Los hidrocarburos serán más o menos viscosos según el volumen molar sea mayor o menor y el volumen intersticial sea mayor o menor a medida que se ramifican o se crea una insaturación en la cadena.



Para los Alcoholes, en Tabla 7.69, los coeficientes de los ajustes a la ecuación VFT presentan cierta tendencia respecto al número de carbonos (masa molecular) y estructura molecular, tanto para los 1-alcohol como para los 2-alcohol. El máximo valor de AAD es 4.39 % para el 2-pentanol, la MD es variable hasta un valor máximo de 14.99 % también para el 2-pentanol, y las desviaciones estándares son mayores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la η de 0.011 mPa·s (± 0.8 %). El comportamiento variable de MD deriva de la marcada desviación entre los datos experimentales y los valores correlacionados con el modelo VFT basado en una fuerte dependencia de p y T .

No se correlacionaron los datos experimentales de la η de los alcoholes al modelo RHS según Assael et al. [38], en especial para los 2-alcohol que presentan ramificación en su estructura molecular; las expresiones del modelo (desarrolladas para n -Alcoholes) no generan un buen ajuste estadístico. Los coeficientes del ajuste al modelo RHS propuesto en esta investigación, Tabla 7.70, verifican una marcada tendencia respecto a la masa y estructura molecular, y los valores del ajuste estadístico presentan mejor consistencia que los de la Tabla 7.69.

A temperatura constante, los datos experimentales de la η se ordenan como:

$$\begin{aligned} \eta_{etanol} &< \eta_{1-propanol} < \eta_{1-butanol} < \eta_{1-pentanol} \\ \eta_{2-propanol} &< \eta_{2-butanol} < \eta_{2-pentanol} \\ \eta_{1-propanol} &< \eta_{2-propanol}; \eta_{1-butanol} < \eta_{2-butanol}; \eta_{1-pentanol} < \eta_{2-pentanol} \end{aligned}$$

La η aumenta según el número de carbonos del alcohol; las estructuras moleculares son más largas según el número de carbonos, ocupan más volumen molecular. También aumenta en el alcohol de cadena ramificada; por ejemplo, del 2-propanol respecto del 1-propanol. Este hecho se puede atribuir a la isomería del compuesto, aumenta el volumen molecular en el fluido de moléculas ramificadas (2-alcohol), pero disminuye el volumen intersticial.

Para los Biodiéselos, Tabla 7.71, los coeficientes de los ajustes a la ecuación VFT muestran tendencia respecto a la estructura molecular y número de carbonos e hidrógenos (masa molecular). Los máximos valores de AAD y MD son 3.05 % y 10.62 %, respectivamente, para el biodiesel de Colza, y las desviaciones estándares son mayores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la η de 0.011 mPa·s (± 0.8 %).

Los coeficientes del ajuste al modelo RHS propuesto en esta investigación, Tabla 7.72, son similares en los tres biodiéselos, con estadística más consistente que en la Tabla 7.71.

A temperatura constante, se pueden ordenar los datos experimentales de la η como:

$$\eta_{soja} < \eta_{colza} < \eta_{colza+soja}$$

La η crece según número de carbonos e hidrógenos (mayor masa molecular y mayor volumen molar; aumentando en compuestos más compactos por disminución del volumen intersticial).



Para validar los datos experimentales, se realizó la comparación con información disponible en la literatura para compuestos similares.

Por ejemplo, en [34] emplean la técnica del viscosímetro de hilo vibrante (anclado en uno de sus extremos y suspendido un peso dentro del fluido objeto de medición) con una precisión de $\pm 0.5 \%$, determinan la η del *n*-pentano en el intervalo de 303 - 383 K hasta 100 MPa; los datos experimentales fueron correlacionados al modelo RHS con una desviación estándar de $\pm 1.1 \%$. Nuestros datos ajustados al modelo RHS tienen una RMS del 0.047 % y desviación estándar de 0.0001 mPa·s, con una incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la η de 0.011 mPa·s ($\pm 0.8 \%$). Las desviaciones relativas porcentuales, MD y RMS, de valores reportados por [34] respecto de nuestros datos experimentales son 0.15 % y 0.055 %, respectivamente.

En [35] emplean un instrumento de hilo vibrante operado en el modo forzado de oscilación, con una incertidumbre estimada de los resultados de $\pm 2.5 \%$, determinan la η del 2,2,4-trimetilpentano (iso-octano) en el intervalo de 198 - 348 K hasta 100 MPa; los datos experimentales fueron correlacionados al modelo RHS con una desviación estándar de $\pm 0.8 \%$. Con el modelo RHS propuesto en esta investigación la desviación estándar es 0.010 mPa·s, con una incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la η de 0.011 mPa·s ($\pm 0.8 \%$). Las desviaciones relativas porcentuales, MD y RMS, de valores reportados por [35] respecto de nuestros datos experimentales son 2.80 % y 1.21 %, respectivamente.

En [36] presentan la correlación de datos experimentales de otros autores al modelo RHS para los alcanos, desde el metano hasta el hexadecano en el intervalo de 90 - 375 K hasta 280 MPa, según el alcano, con una exactitud en $\pm 6 \%$ de la predicción. Con el modelo RHS propuesto en este trabajo se tiene para el heptano una RMS del 0.32 % y para el dodecano una RMS de 0.81 %. La MD y RMS de valores reportados por [36] respecto de nuestros datos experimentales son: pentano (0.18 %, 0.059 %), heptano (0.48 %, 0.24 %), dodecano (0.097 %, 0.27 %).

En [37] presentan la correlación de los datos experimentales de otros autores al modelo RHS: para el iso-octano en el intervalo de 198 - 348 K hasta 100 MPa con una Desv. Prom. % de 1.5 % y una MD de 4.5 %; y, para el ciclohexano en el intervalo de 298 - 333 K a 0.1 MPa con una Desv. Prom. % de 0.2 % y una MD de 0.3 %. La MD y RMS de valores reportados por [37] respecto a datos experimentales del iso-octano son 2.80 % y 1.21 %, y para el ciclohexano de 2.62 % y 1.23 %, respectivamente.

En [25] realizan la correlación y predicción de los coeficientes según modelo RHS para los hidrocarburos aromáticos; aseguran que el esquema puede predecir los coeficientes de las propiedades de transporte para estos sistemas hasta 600 MPa con una exactitud de $\pm 6 \%$. Con el modelo RHS propuesto en este trabajo se mejora la exactitud citada, tanto con la estadística



de los datos del tolueno como con la de los del pseudocumeno (no está evaluado en [25]) que tiene valores relativamente altos: MD de 5.53 %, RMS de 2.49 % y desviación estándar 0.025 mPa·s. Las desviaciones relativas porcentuales, MD y RMS, de valores reportados por [25] respecto a los datos experimentales del tolueno son 0.30 % y 0.13 %, respectivamente.

Para los *n*-Alcoholes (del metanol al 1-decanol), en [38] reportan una AAD promedio de ± 2.4 % para todos los datos correlacionados. La AAD usando VFT es 0.94, 1.20, 1.12 y 1.77 % para el etanol, 1-propanol, 1-butanol y 1-pentanol, respectivamente, y con modelo propuesto en este trabajo es 1.88, 1.27, 1.55 y 1.45 %, respectivamente. La MD y RMS de nuestros datos experimentales respecto de valores calculados usando modelo de [38] son: etanol (15.10 %, 6.99 %), 1-propanol (41.32 %, 18.80 %), 1-butanol (9.31 %, 3.93 %), 1-pentanol (20.38 %, 10.25 %); las expresiones del modelo para *n*-Alcoholes en [38] no generan un buen ajuste estadístico.

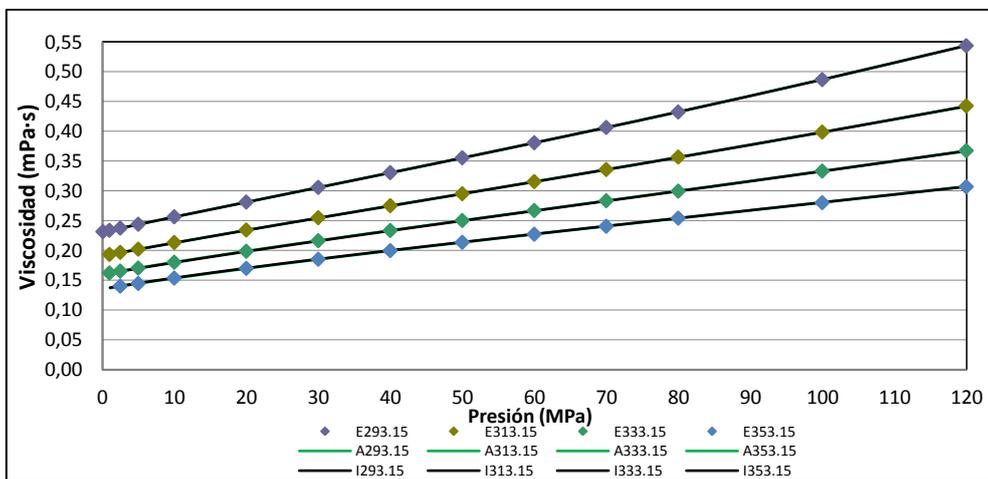


Fig. 7.53. Variación de la η del pentano con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (A) con modelo RHS según Assael et al. [25], (I) según este trabajo.

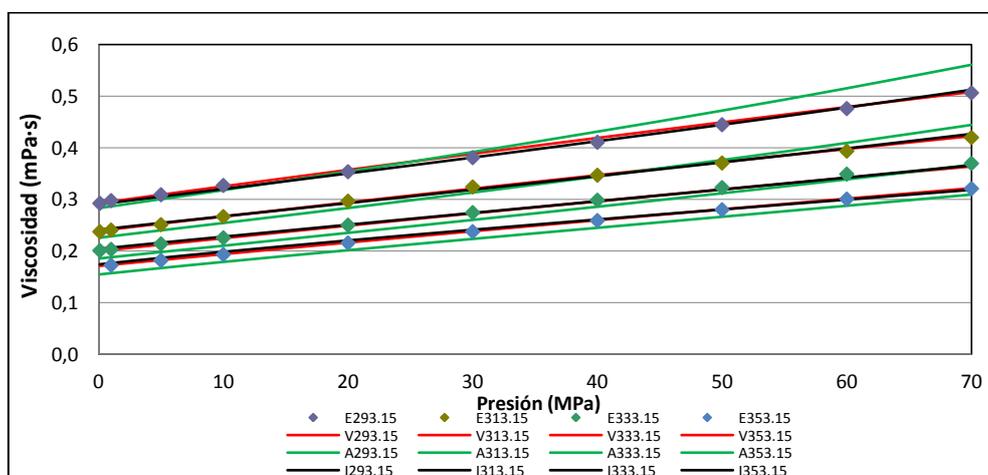


Fig. 7.54. Variación de la η del 1-hexeno con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (V) correlacionados con VFT [24], (A) con modelo RHS según Assael et al. [25], (I) según este trabajo.

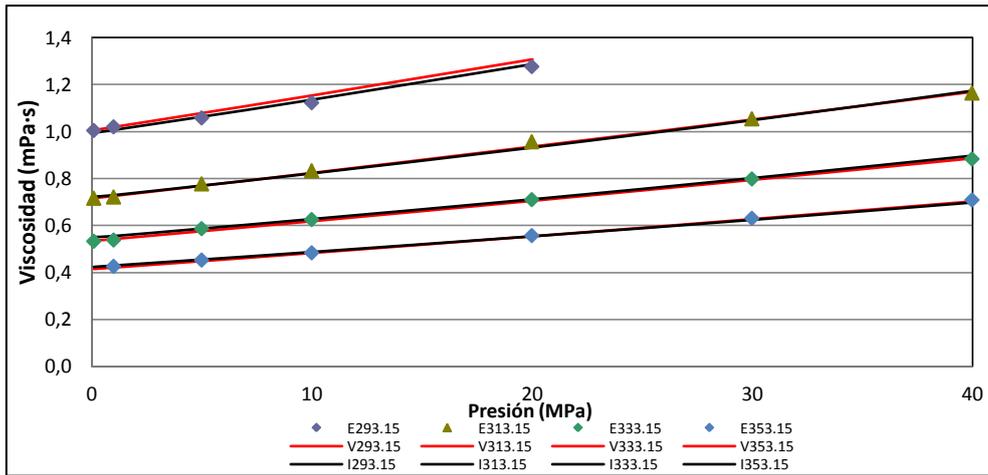


Fig. 7.55. Variación de la η del ciclohexano con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (V) con correlacionados VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

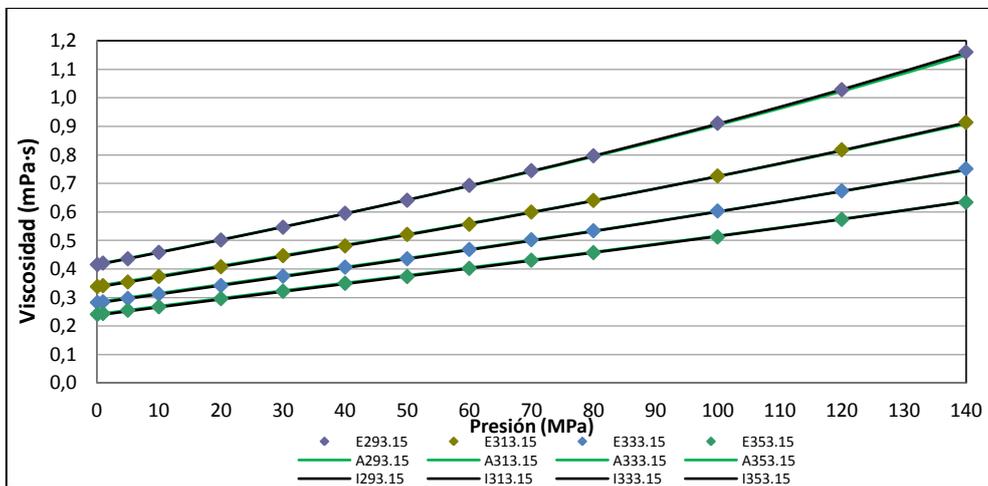


Fig. 7.56. Variación de la η del heptano con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (V) correlacionados con VFT [24], (A) con modelo RHS según Assael et al. [25], (I) según este trabajo.

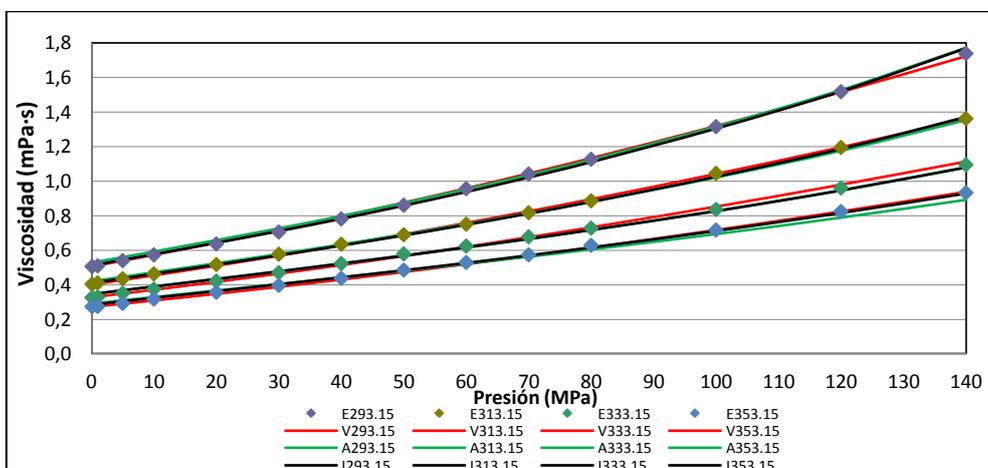
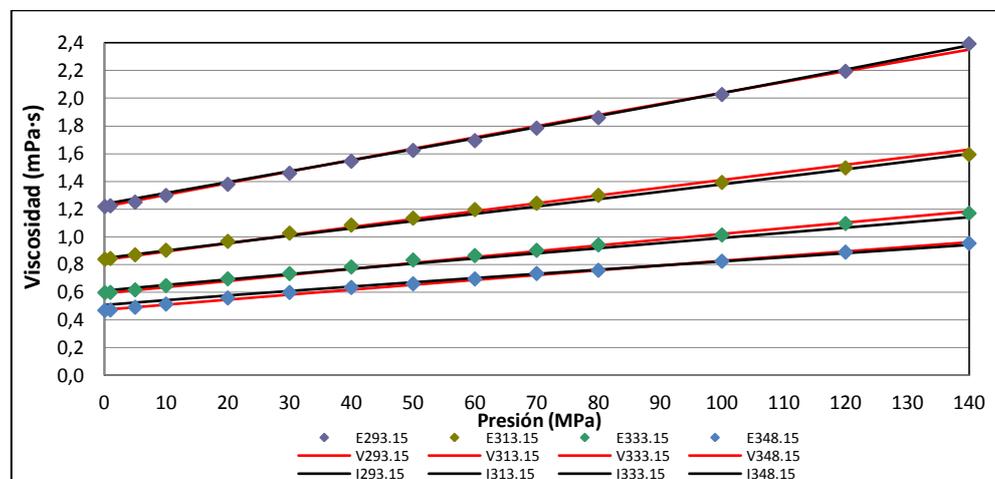
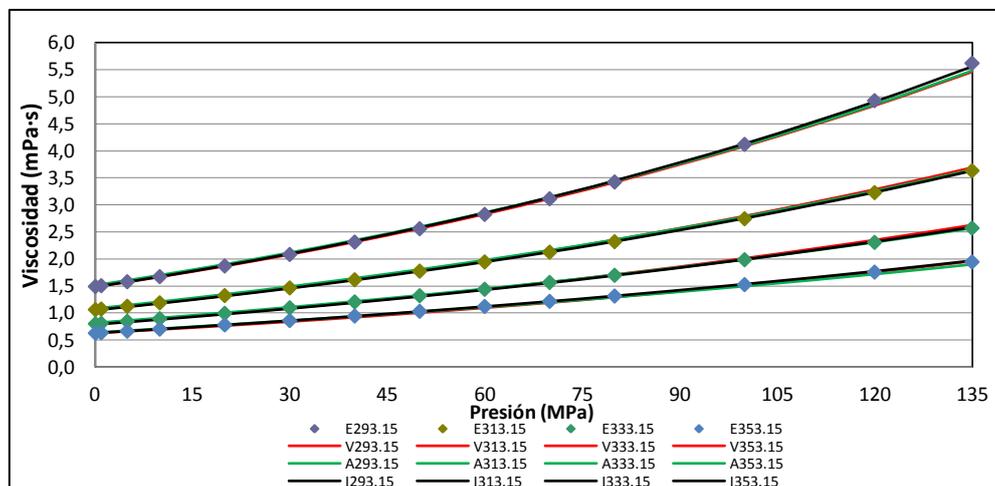
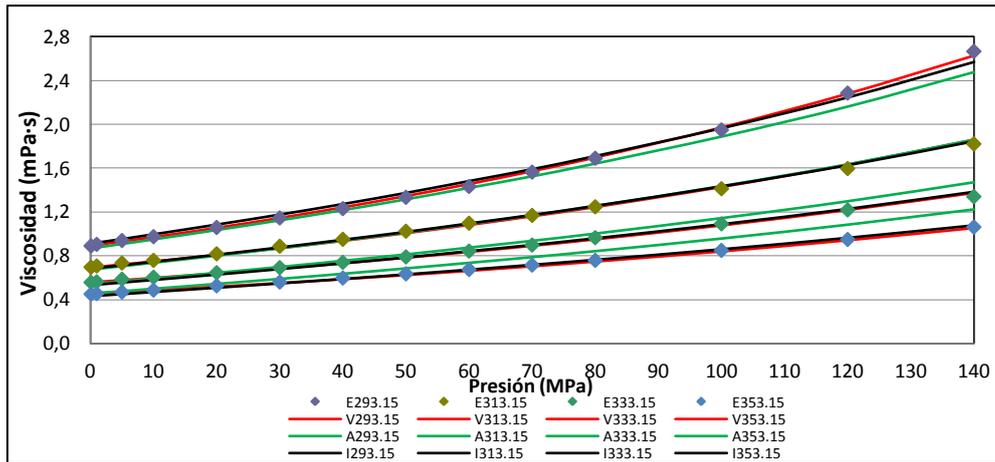


Fig. 7.57. Variación de la η del iso-octano con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (V) correlacionados con VFT [24], (A) con modelo RHS según Assael et al. [25], (I) según este trabajo.



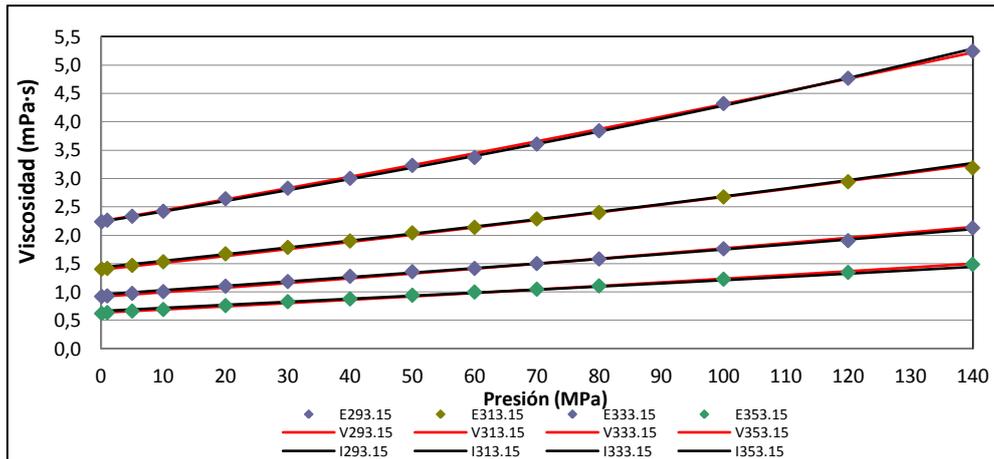


Fig. 7.61. Variación de la η del 1-propanol con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (V) correlacionados con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

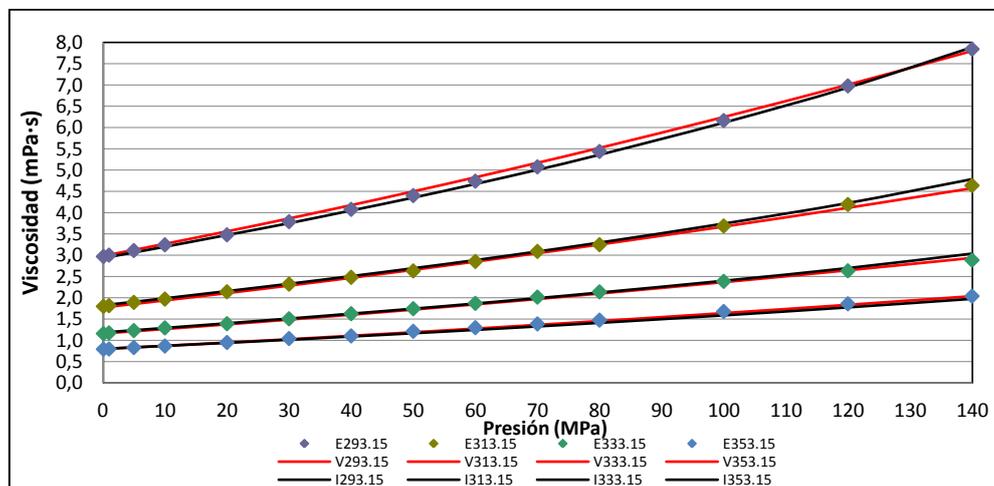


Fig. 7.62. Variación de la η del 1-butanol con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (V) correlacionados con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

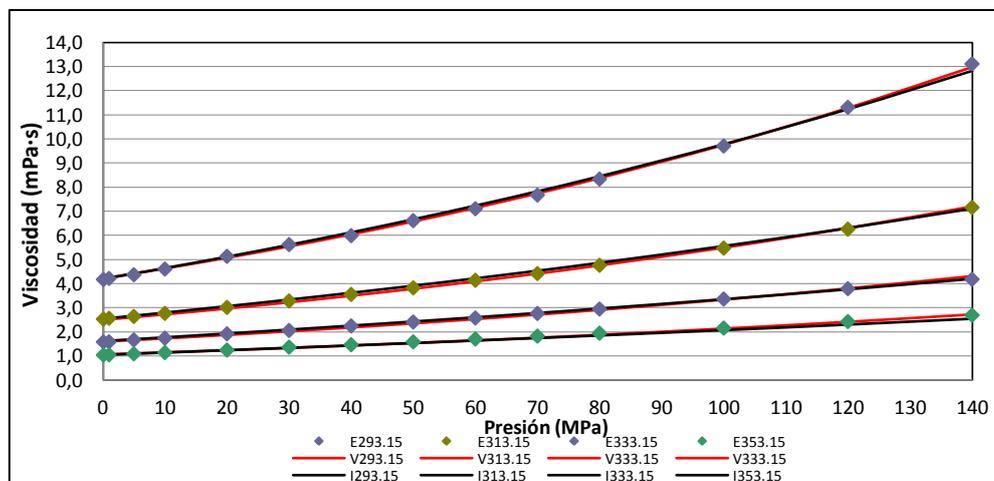


Fig. 7.63. Variación de la η del 1-pentanol con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (V) correlacionados con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

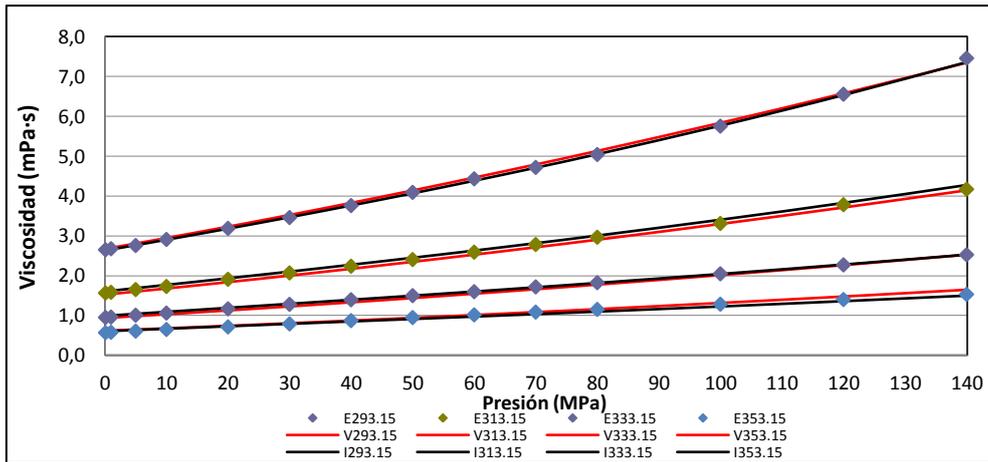


Fig. 7.64. Variación de la η del 2-propanol con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (V) correlacionados con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

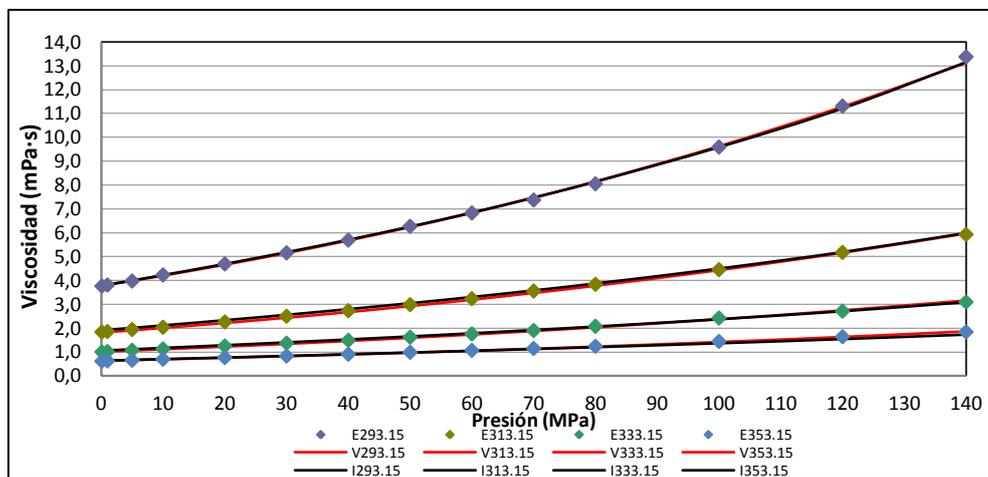


Fig. 7.65. Variación de la η del 2-butanol con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (V) correlacionados con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

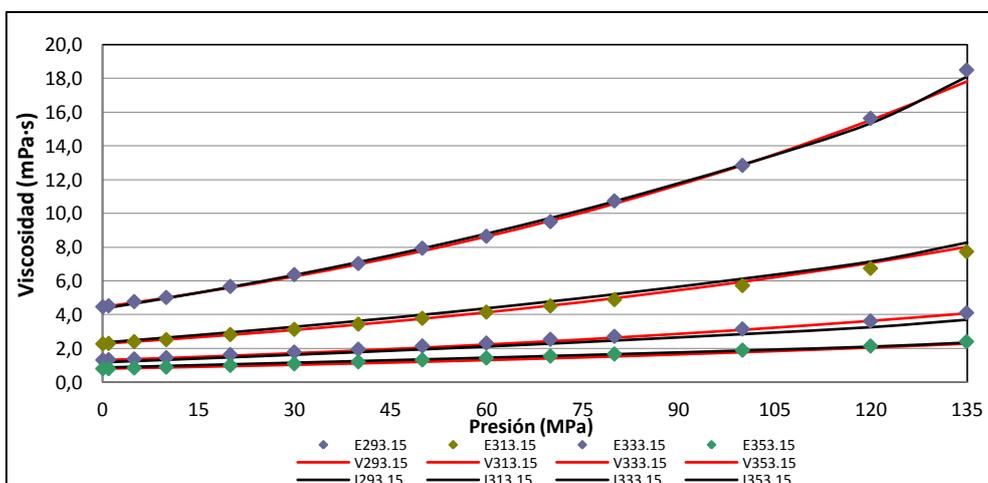


Fig. 7.66. Variación de la η del 2-pentanol con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (V) correlacionados con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

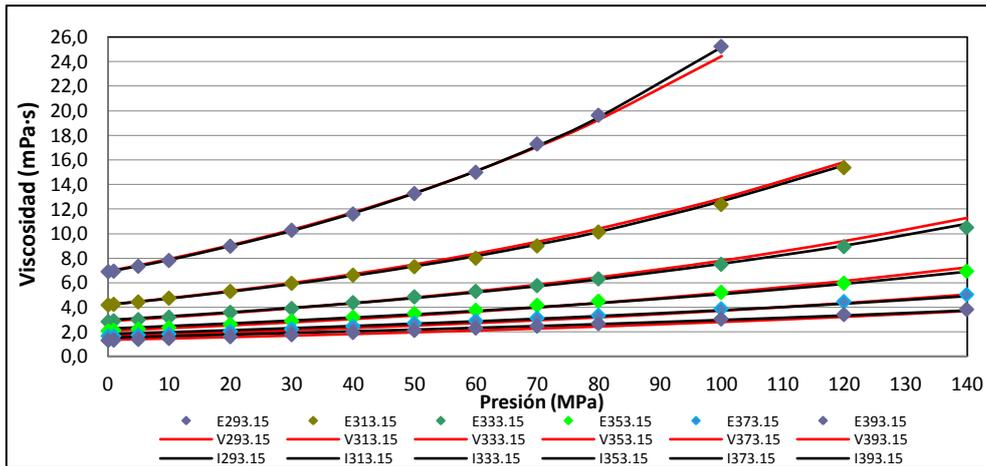


Fig. 7.67. Variación de la η de la colza con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (V) correlacionados con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

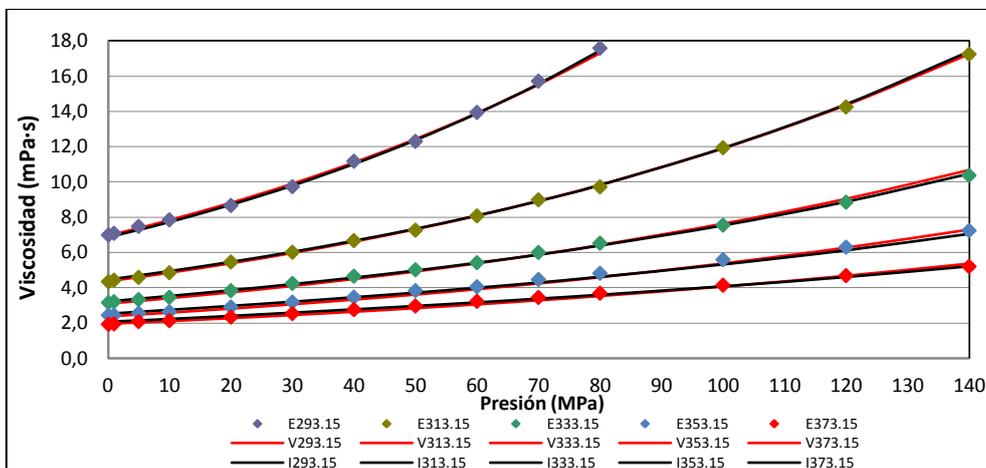


Fig. 7.68. Variación de la η de la colza +soja con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (V) correlacionados con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

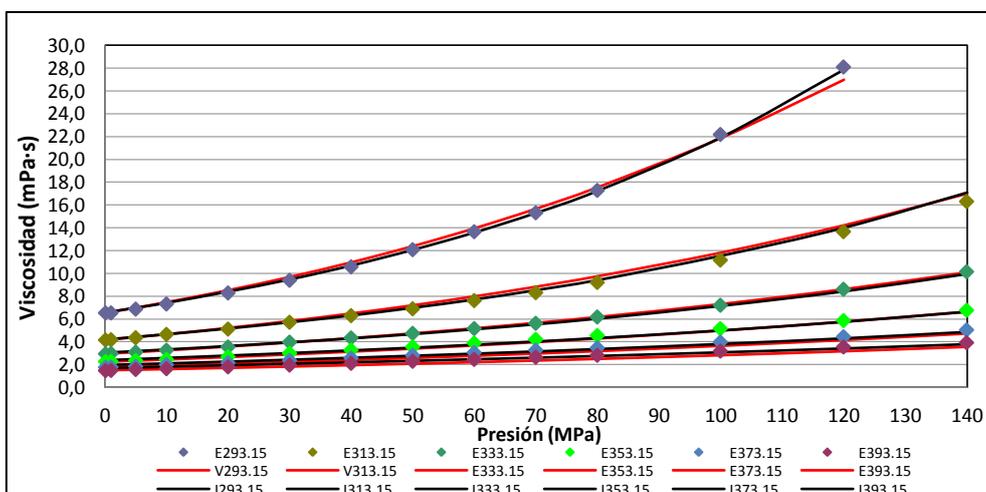


Fig. 7.69. Variación de la η de la soja con la presión y la temperatura (K); (E) datos experimentales, (V) correlacionados con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.



Datos experimentales de la viscosidad obtenidos con viscosímetro Stabinger

Con el viscosímetro Stabinger también se obtuvieron datos experimentales de la viscosidad dinámica a presión atmosférica de los compuestos puros en el intervalo de 293.15 – 373.15 K; en correspondencia con las temperaturas definidas en las Tablas 7.49 - 7.65. Estos datos han servido para corroborar la fiabilidad del viscosímetro de hilo vibrante.

En las Tablas 7.73 y 7.74, así como en las Tablas 7.75 y 7.76, y en las Tablas 7.77 y 7.78, las viscosidades dinámicas experimentales a presión atmosférica de los compuestos puros (por grupos: Hidrocarburos, Alcoholes y Biodiésels) usando el viscosímetro Stabinger a 293.15, 313.15, 333.15 y 353.15 K, y las desviaciones relativas porcentuales de las viscosidades dinámicas obtenidas con viscosímetro de hilo vibrante a 0.1 MPa respecto a las viscosidades usando el viscosímetro Stabinger, respectivamente. En Figs. 7.79 – 7.87 representación gráfica de las viscosidades dinámicas obtenidas con viscosímetro Stabinger (por grupos: Hidrocarburos, Alcoholes y Biodiésels).

Tabla 7.73. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), de Hidrocarburos puros.

Hidrocarburo	Temperatura (K)	293.15	313.15	333.15	353.15
	Masa Molec. (g.mol ⁻¹)	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
Pentano	72.149	0.2315			
1-Hexeno	84.161	0.2922	0.2384	0.2008	
Ciclohexano	84.161	1.0005	0.7128	0.5326	0.4239
Tolueno	92.138	0.5906	0.4686	0.3814	0.3161
Heptano	100.202	0.4147	0.3371	0.2819	0.2404
iso-Octano	114.229	0.5075	0.4069	0.3271	0.2715
Pseudocumeno	120.193	0.8926	0.7005	0.5608	0.4521
Dodecano	170.335	1.4916	1.0648	0.8029	0.6296

Tabla 7.74. Desviación relativa % de la viscosidad, η , de Hidrocarburos obtenidos con viscosímetro de hilo vibrante a 0.1 MPa respecto a datos experimentales usando viscosímetro Stabinger.

Hidrocarburo	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
Pentano	0.01			
1-Hexeno	0.14	-0.33	0.16	
Ciclohexano	0.50	0.62	0.29	-0.15
Tolueno	0.02	-0.09	0.04	-0.02
Heptano	0.10	0.23	0.07	0.09
iso-Octano	-0.21	-0.84	-0.19	0.84
Pseudocumeno	0.03	-0.23	-0.21	0.12
Dodecano	-0.01	0.002	-0.02	0.03



Tabla 7.75. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (kg/m^3), de Alcoholes puros.

Alcohol	Temperatura (K)	293.15	313.15	333.15	353.15
	Masa Molec. ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
Etanol	46.072	1.2069	0.8403	0.6006	
1-Propanol	60.099	2.2233	1.4026	0.9324	0.6316
1-Butanol	74.127	2.9590	1.7940	1.1543	0.7837
1-Pentanol	88.155	4.1416	2.5342	1.5870	1.0436
2-Propanol	60.099	2.6536	1.5669	0.9534	
2-Butanol	74.127	3.7438	1.8324	1.0111	0.6218
2-Pentanol	88.155	4.4381	2.2704	1.3222	0.8005

Tabla 7.76. Desviación relativa % de la viscosidad, η , de Alcoholes obtenidos con viscosímetro de hilo vibrante a 0.1 MPa respecto a datos experimentales usando viscosímetro Stabinger.

Alcohol	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
Etanol	0.83	-0.40	-0.74	
1-Propanol	0.84	0.36	-0.74	-0.86
1-Butanol	0.33	0.16	0.18	0.84
1-Pentanol	0.90	0.18	0.17	0.56
2-Propanol	0.14	0.32	0.55	
2-Butanol	0.63	0.36	-0.44	-0.32
2-Pentanol	0.97	0.50	0.26	0.65

Tabla 7.77. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (kg/m^3), de Biodiéseles.

Biodiésel	Temperatura (K)	293.15	313.15	333.15	353.15
	Masa Molec. ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
Colza	882.0	6.8920	4.2139	2.8579	2.1005
Colza + Soja	880.0	6.9442	4.3212	3.1218	2.4234
Soja	878.0	6.5313	4.1580	2.9441	2.2625

Tabla 7.78. Desviación relativa % de la η de Biodiéseles obtenidos con viscosímetro de hilo vibrante a 0.1 MPa respecto a datos experimentales usando viscosímetro Stabinger.

Biodiésel	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
Colza	0.51	0.07	0.01	0.50
Colza + Soja	0.57	0.35	0.73	0.53
Soja	0.18	0.25	0.41	0.45

El viscosímetro Stabinger se lo empleó para tener un valor de referencia (y de comparación) de la η a presión atmosférica de compuestos puros y mezclas en el inicio de la obtención de datos experimentales con la técnica del viscosímetro de hilo vibrante a partir de 0.1 MPa; pero los datos obtenidos son confiables vistos los resultados reportados en Tablas 7.74, 7.76 y 7.78, por calibración se estimó una incertidumbre del 1 % en mediciones de la viscosidad dinámica.

Para el grupo de hidrocarburos, Tabla 7.74, en valor absoluto, la mayor desviación relativa porcentual es 0.84 % para el iso-octano a 313.15 K y 353.15 K, la menor desviación relativa porcentual es 0.002 % para el dodecano a 313,15 K. La desviación relativa promedio es 0.2 %.



Para el grupo de alcoholes, Tabla 7.76, en valor absoluto, la mayor desviación relativa porcentual es 0.97 % para el 2-pentanol a 293.15 K, la menor desviación relativa porcentual es 0.14 % para el 2-propanol a 293,15 K. La desviación relativa promedio es de 0.51 %.

Para el grupo de biodiéseles, Tabla 7.78, en valor absoluto, la mayor desviación relativa porcentual es 0.73 % para la mezcla colza + soja a 333.15 K, y la menor desviación relativa porcentual es 0.01 % para la colza a 333,15 K. La desviación relativa porcentual es de 0.38 %.

7.2.4. Propiedades Termodinámicas Derivadas a partir de la η

Con los valores de los coeficientes (A , B , C , E_0 , E_1 , E_2 , F) de las correlaciones de los datos experimentales de las viscosidades dinámicas de los compuestos puros, usando la Ecuación VFT definida como (4.3), compilados en las Tablas 7.66, 7.69 y 7.71, se obtuvieron las propiedades termodinámicas derivadas de la viscosidad dinámica: coeficiente viscosidad-temperatura, $(\delta\eta/\delta T)_p$, y coeficiente viscosidad-presión, $(\delta\eta/\delta p)_T$; también se grafica el coeficiente $(\delta\eta/\delta p)_T$ en función del $\ln(\eta)$ para varias isotermas. Las expresiones empleadas para las propiedades termodinámicas derivadas fueron: (5.11) para la $(\delta\eta/\delta T)_p$ y (5.12) para la $(\delta\eta/\delta p)_T$.

El significado de cada una de estas propiedades termodinámicas derivadas se establece en el Capítulo 5 y, en la primera parte de este capítulo, con los datos experimentales de la viscosidad dinámica de la muestra de crudo, se describe la dependencia de cada una de ellas respecto a la presión y la temperatura; el comportamiento es similar para cada uno de los compuestos puros de esta investigación.

Y siendo extenso representar las dos propiedades termodinámicas derivadas de la viscosidad dinámica ($(\delta\eta/\delta T)_p$, $(\delta\eta/\delta p)_T$), incluida la representación de $(\delta\eta/\delta p)_T$ vs. $\ln(\eta)$, de todos los compuestos puros estudiados, en las Figs. 7.70 - 7.87 se las representa por grupo para visualizar la dependencia que existe respecto a la masa molecular (y estructura molecular) de cada uno de ellos por grupo, pero solo para dos isóbaras ($p = 0.1$ MPa y $p = 100$ MPa) y dos isotermas ($T = 293.15$ K y $T = 353.15$ K); lo que permite verificar la variación de estas propiedades termodinámicas derivadas respecto a la presión y la temperatura.

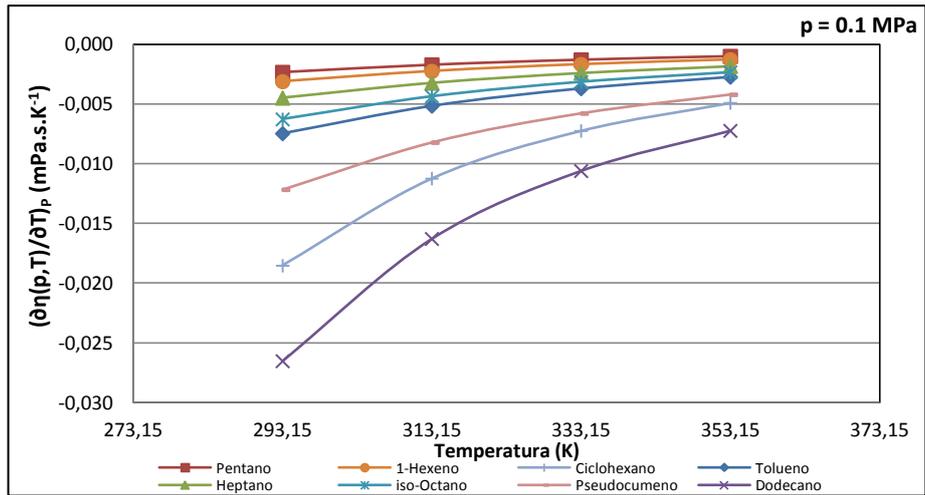


Fig. 7.70. Coeficiente viscosidad-temperatura, $(\partial\eta(p,T)/\partial T)_p$, en Hidrocarburos; $p = 0.1 \text{ MPa}$.

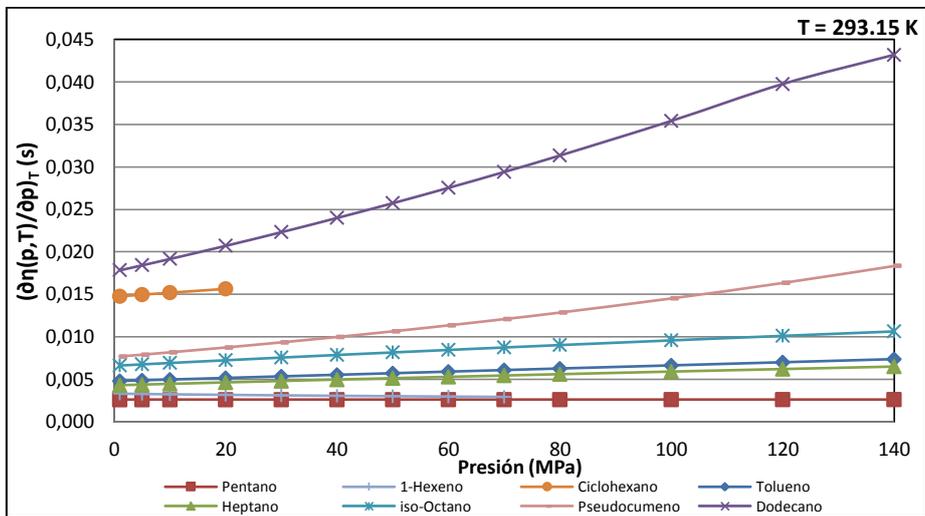


Fig. 7.71. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$, en Hidrocarburos; $T = 293.15 \text{ K}$.

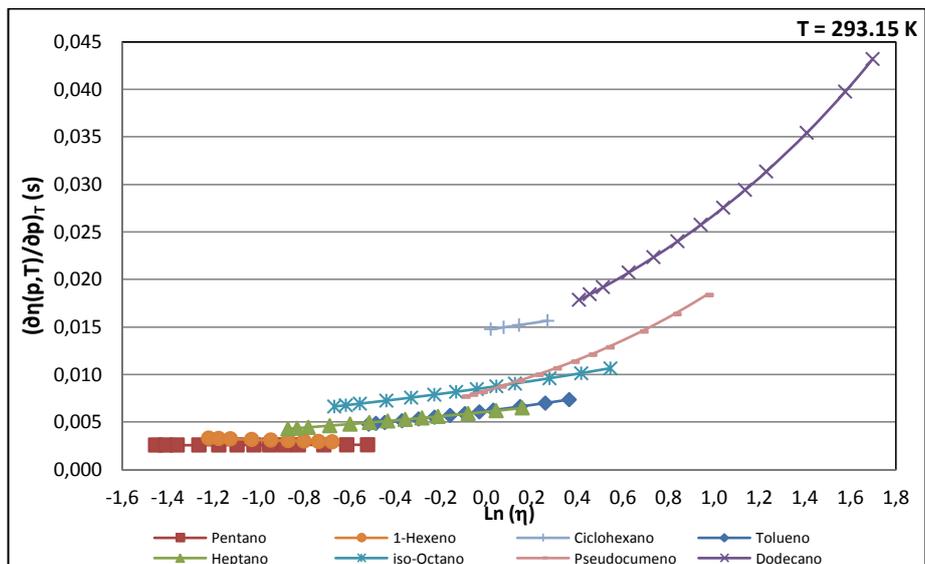


Fig. 7.72. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$, con el $\text{Ln } \eta$ en Hidrocarburos; $T = 293.15 \text{ K}$.

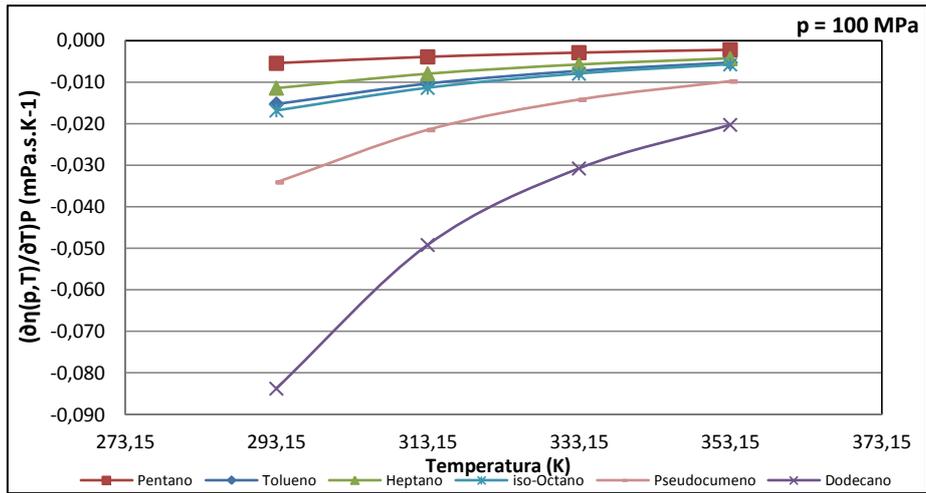


Fig. 7.73. Coeficiente viscosidad-temperatura, $(\partial\eta(p,T)/\partial T)_P$, en Hidrocarburos; p = 100 MPa.

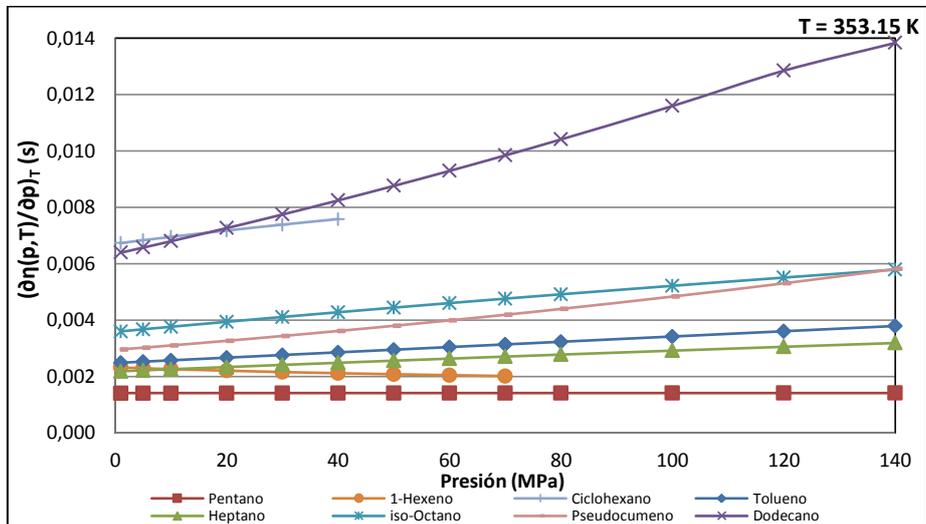


Fig. 7.74. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$, en Hidrocarburos; T = 353.15 K.

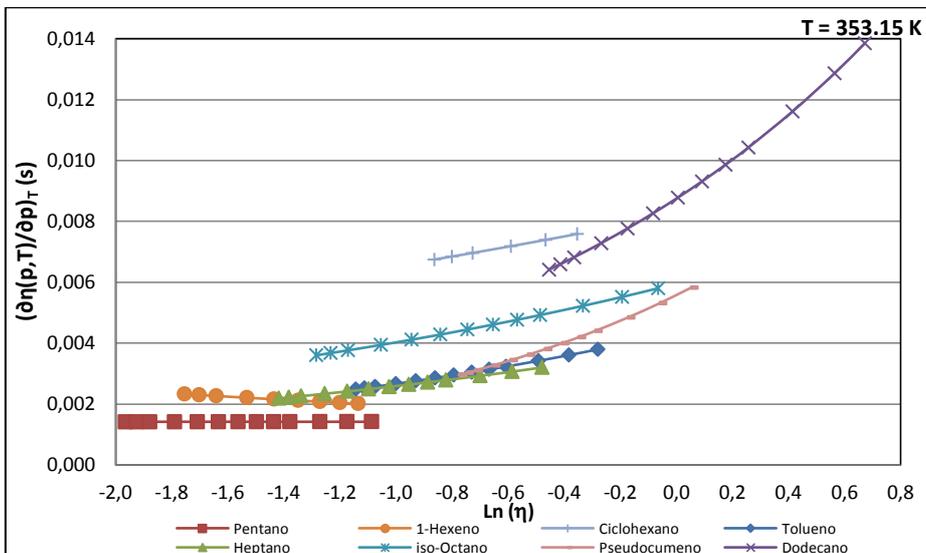


Fig. 7.75. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$, con el Ln η en Hidrocarburos; T = 353.15 K.

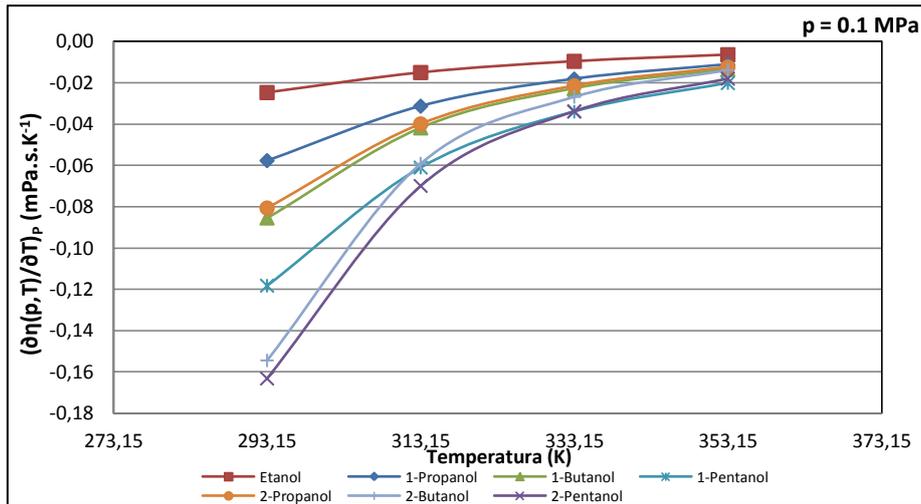


Fig. 7.76. Coeficiente viscosidad-temperatura, $(\partial\eta(p,T)/\partial T)_p$, en Alcoholes; $p = 0.1 \text{ MPa}$.

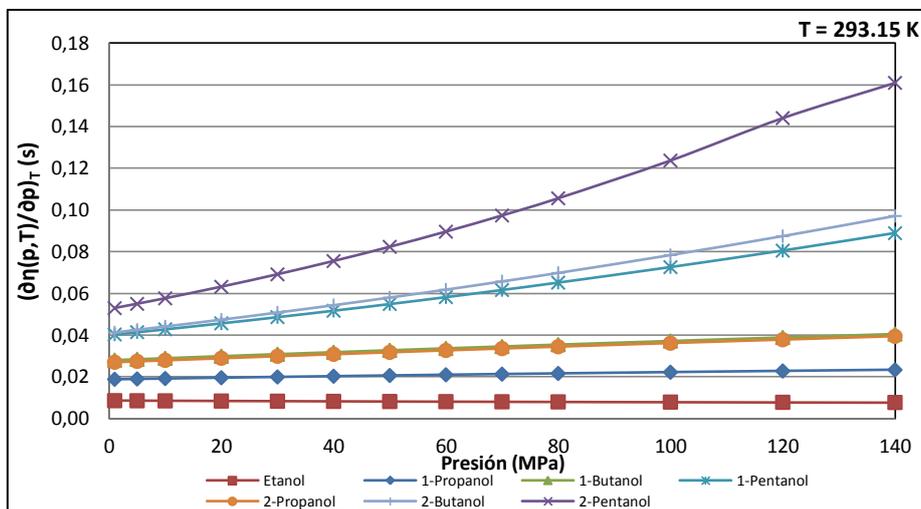


Fig. 7.77. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$, en Alcoholes; $T = 293.15 \text{ K}$.

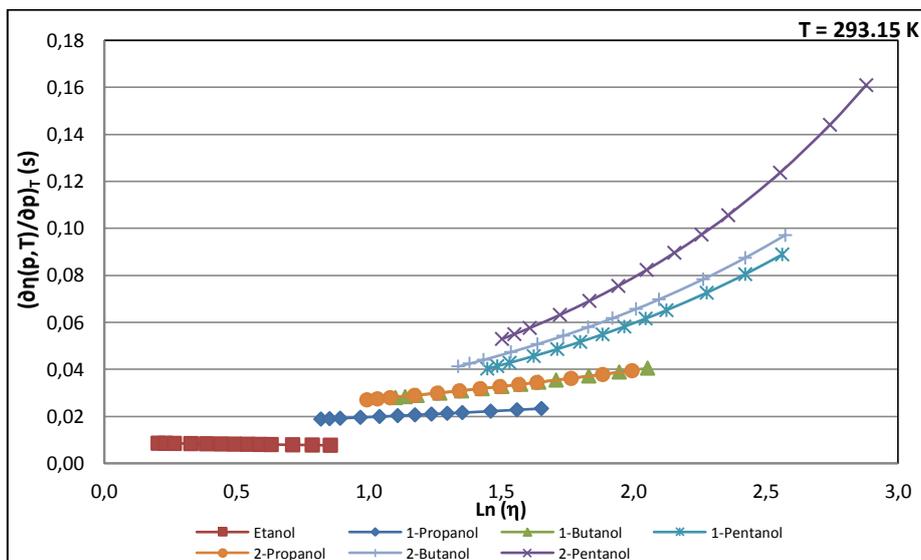


Fig. 7.78. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$, con el $\text{Ln } \eta$ en Alcoholes; $T = 293.15 \text{ K}$.

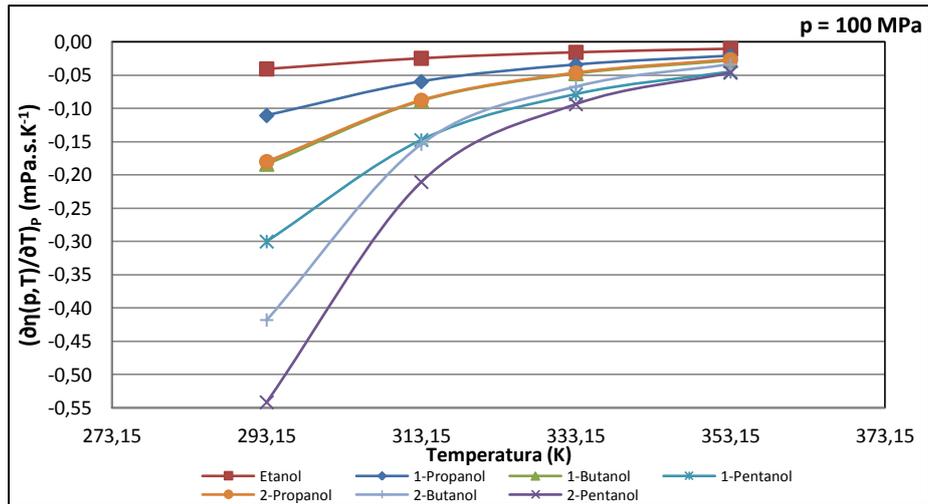


Fig. 7.79. Coeficiente viscosidad-temperatura, $(\partial\eta(p,T)/\partial T)_p$, en Alcoholes; $p = 100$ MPa.

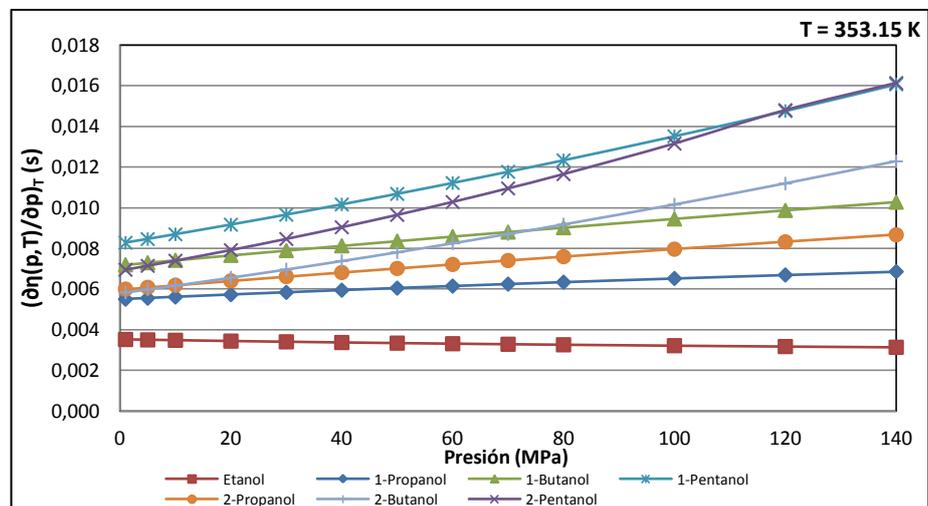


Fig. 7.80. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$, en Alcoholes; $T = 353,15$ K.

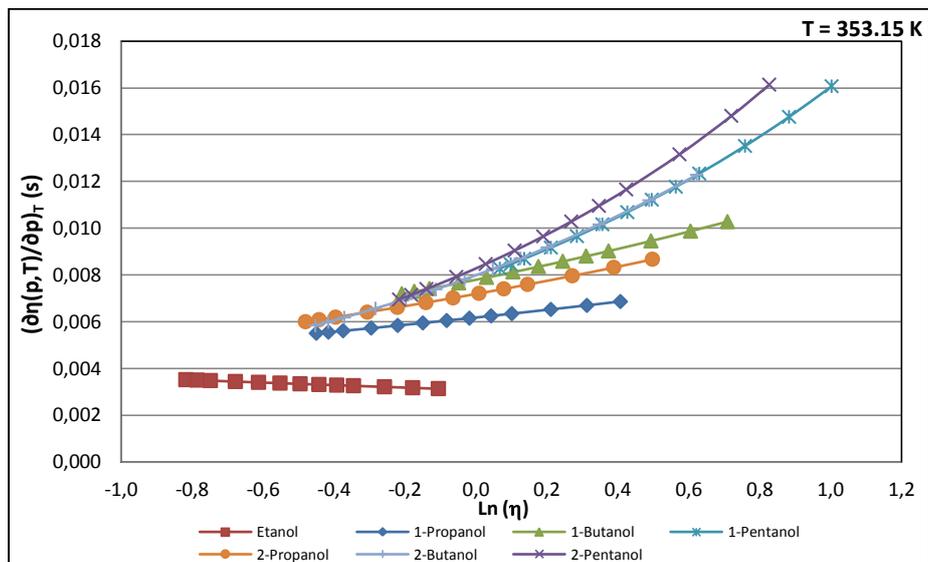


Fig. 7.81. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$, con el $\ln \eta$ en Alcoholes; $T = 353,15$ K.

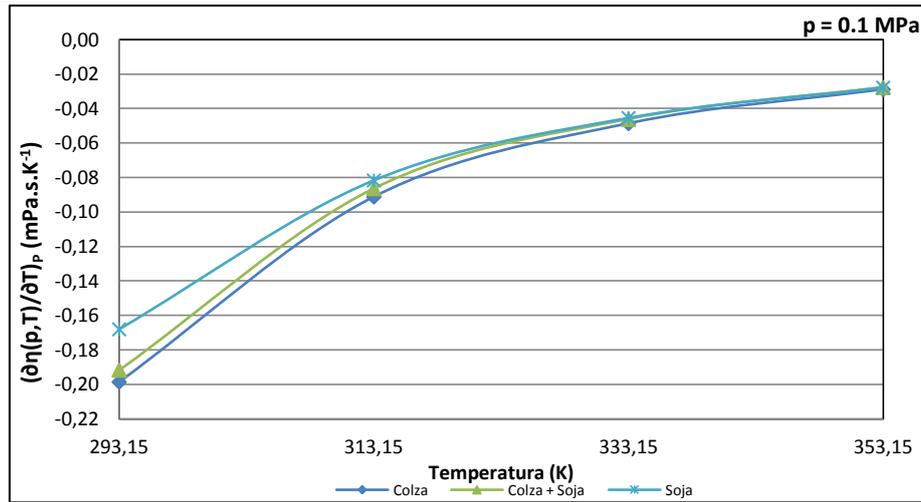


Fig. 7.82. Coeficiente viscosidad-temperatura, $(\partial\eta(p,T)/\partial T)_p$, en Biodiéseles; $p = 0.1 \text{ MPa}$.

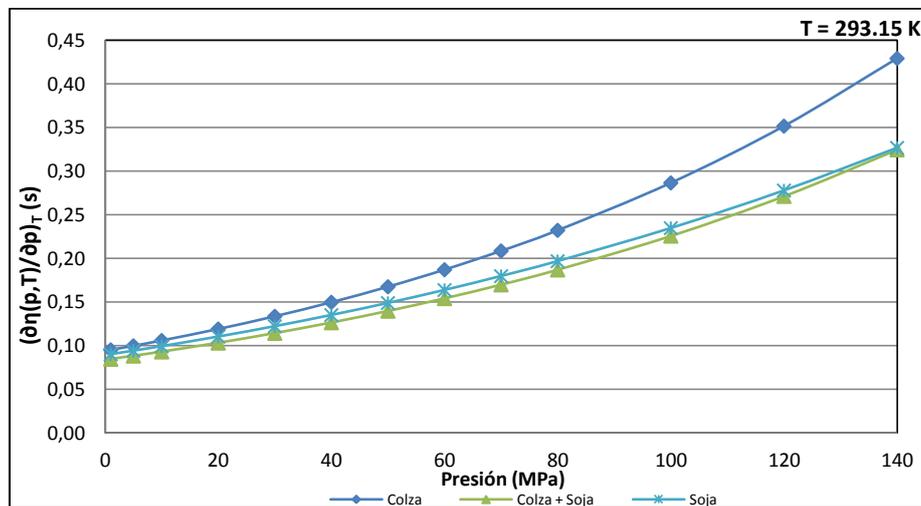


Fig. 7.83. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$, en Biodiéseles; $T = 293.15 \text{ K}$.

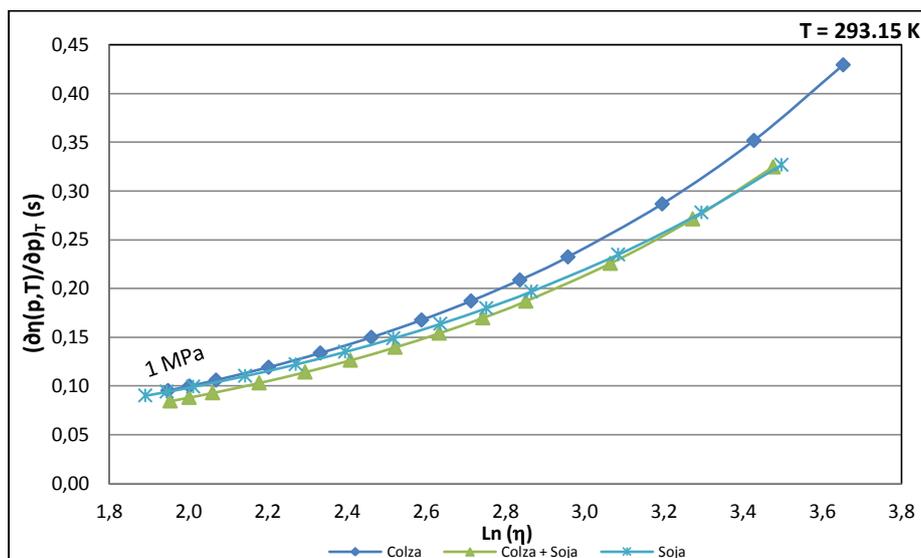


Fig. 7.84. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$, con el $\text{Ln } \eta$ en Biodiéseles; $T = 293.15 \text{ K}$.

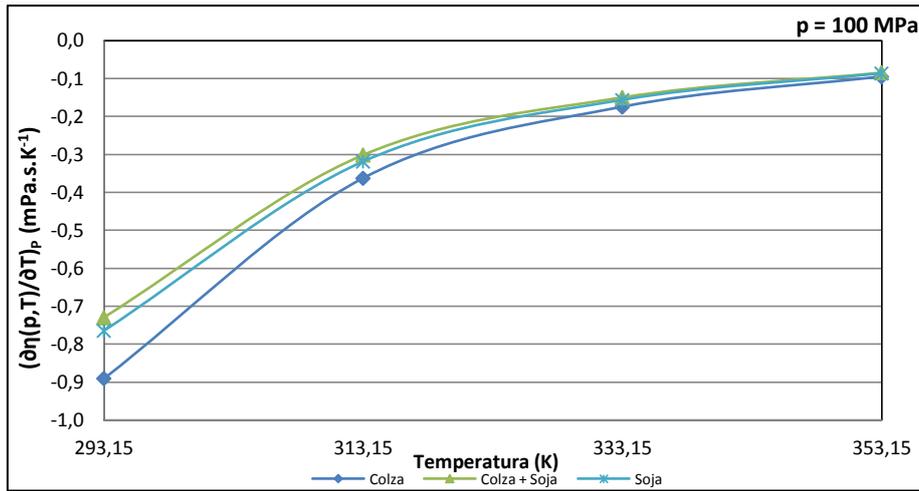


Fig. 7.85. Coeficiente viscosidad-temperatura, $(\partial\eta(p,T)/\partial T)_p$, en Biodiéseles; $p = 100$ MPa.

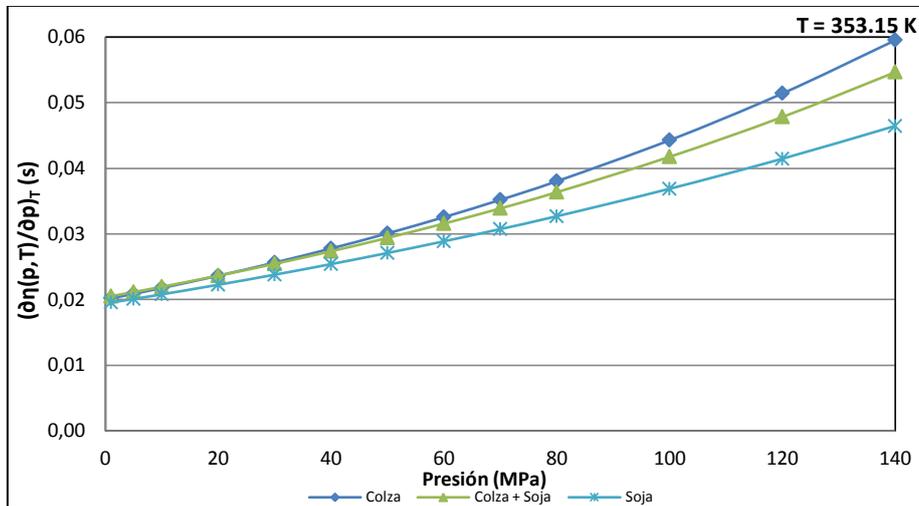


Fig. 7.86. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$, en Biodiéseles; $T = 353.15$ K.

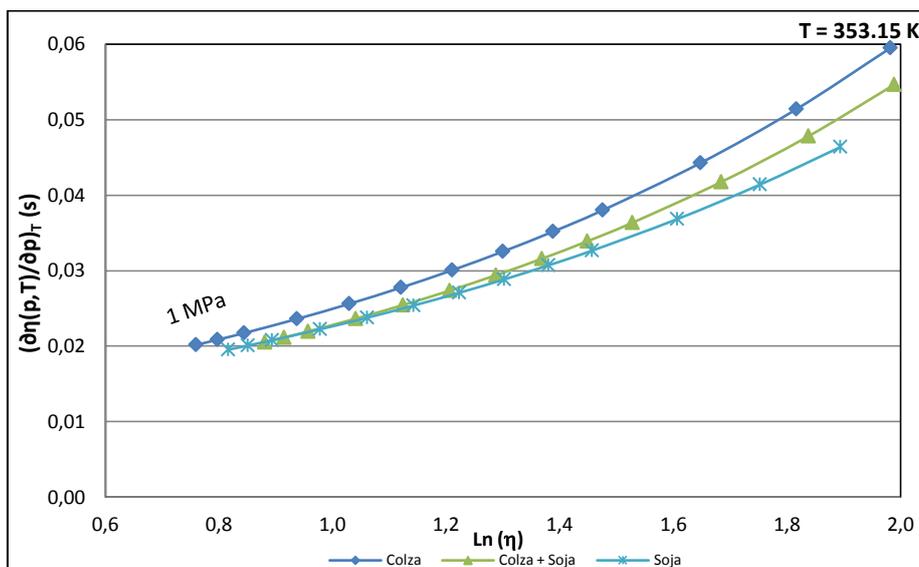


Fig. 7.87. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_T$, con el $\ln \eta$ en Biodiéseles; $T = 353.15$ K.



7.3. PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE MEZCLAS

Se prepararon seis sistemas binarios a partir de hidrocarburos y alcoholes. Los sistemas son:

- 1-hexeno + 1-butanol
- ciclohexano + 1-butanol
- iso-octano + 1-butanol,
- iso-octano + 2-butanol
- 1,2,4 trimetilbenceno + 1-butanol
- 1,2,4 trimetilbenceno + 2-butanol.

Para cada sistema binario se prepararon cinco mezclas de composición en fracción molar del alcohol (1), $x_1 = 0.0, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0$.

Para cada una de las mezclas binarias se obtuvieron datos experimentales de las propiedades termofísicas (densidad y viscosidad dinámica) y, de sus correlaciones, propiedades termodinámicas derivadas, así como funciones termodinámicas de mezcla y de exceso, incluidas varias propiedades derivadas de mezcla y de exceso.

Ayudado en las tres técnicas experimentales descritas en los Capítulos 2, 3 y 6, se obtuvieron los datos experimentales de las propiedades termofísicas a las temperaturas de 293.15, 313.15, 333.15 y 353.15 K, tanto a presión atmosférica como para el intervalo de presión de 0.1 - 140 MPa.

7.3.1. Resultados Experimentales para la Densidad, su Correlación y Propiedades Termodinámicas Derivadas

Si bien se planificó obtener los datos experimentales de las densidades de las mezclas binarias para el intervalo de 0.1 – 140 MPa a las temperaturas de 293.15, 313.15, 333.15 y 353.15 K, se tiene como límite el punto de solidificación a presión superior de la atmosférica.

En las Tablas 7.79 - 7.96 los datos experimentales de las densidades de las mezclas binarias obtenidas con el densímetro de tubo vibrante.

Tabla 7.79. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol; x=0.3.

P (Mpa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	725.51	707.79	689.28	669.96	648.74
1	726.39	708.72	690.36	671.09	650.26
2	727.27	709.73	691.56	672.47	651.91
5	729.87	712.70	694.97	676.46	656.66
10	734.04	717.40	700.30	682.63	663.93
15	737.97	721.83	705.32	688.39	670.55
20	741.73	726.11	710.04	693.67	676.65
30	748.75	733.83	718.67	703.30	687.57
40	755.25	740.97	726.53	712.00	697.18
50	761.32	747.50	733.75	719.92	705.78
60	766.79	753.85	740.47	726.91	713.60
70	772.12	759.58	746.62	733.54	720.78

Tabla 7.80. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol; x=0.5.

P (Mpa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	751.07	734.00	715.99	697.34	676.32
1	751.93	734.87	716.99	698.33	677.72
2	752.75	735.82	718.11	699.61	679.24
5	755.23	738.59	721.24	703.26	683.64
10	759.12	743.00	726.21	708.96	690.47
15	762.90	747.18	730.95	714.29	696.76
20	766.48	751.19	735.34	719.26	702.60
30	773.12	758.52	743.44	729.31	713.19
40	779.36	765.28	750.99	737.62	722.62
50	785.12	771.52	757.82	745.08	731.15
60	790.23	777.93	765.04	751.88	738.95
70	795.45	783.55	771.12	758.48	746.15

Tabla 7.81. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol; x=0.8.

P (Mpa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	794.15	778.28	761.80	744.76	724.52
1	794.87	779.03	762.64	745.56	725.64
2	795.61	779.85	763.58	746.63	726.87
5	797.82	782.32	766.33	749.73	730.43
10	801.35	786.22	770.66	754.61	736.02
15	804.74	789.98	774.80	759.27	741.23
20	807.97	793.55	778.71	763.57	746.11
30	814.03	800.16	786.03	771.61	755.04
40	819.82	806.39	792.79	779.08	763.08
50	825.18	812.18	799.09	785.90	770.40
60	830.09	817.88	805.18	792.17	777.13
70	834.97	823.08	810.79	798.15	783.37

Tabla 7.82. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol; x=0.3.

P (MPa)	293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	783.87	774.59	765.23	755.65	746.06	723.88
1	784.54	775.41	766.10	756.63	746.90	725.10
2	785.38	776.31	767.07	757.67	748.01	726.44
5	787.90	779.00	769.89	760.65	751.26	730.33
10	791.89	783.19	774.34	765.44	756.39	736.42
15	795.58	787.11	778.60	769.94	761.22	742.07
20	799.18	790.89	782.60	774.19	765.68	747.37
30		798.07	790.08	782.23	774.08	757.04
40		804.65	797.07	789.43	781.73	765.74
50			803.55	796.18	788.82	773.65
60			809.61	802.48	795.40	780.92
70				808.37	801.48	787.66
80				813.95	807.35	793.95
100					818.05	805.41

Tabla 7.83. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol; x=0.5.

P (MPa)	293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	789.69	780.88	771.85	762.66	753.29	731.93
1	790.38	781.66	772.70	763.55	754.13	733.09
2	791.20	782.53	773.63	764.56	755.20	734.35
5	793.58	785.12	776.36	767.43	758.36	738.03
10	797.50	789.18	780.72	772.05	763.26	743.78
15	801.21	793.11	784.81	776.46	767.89	749.14
20	804.71	796.76	788.76	780.59	772.27	754.15
30		803.74	796.01	788.32	780.38	763.33
40		810.22	802.81	795.49	787.90	771.59
50			809.18	801.99	794.77	779.10
60			815.04	808.12	801.31	786.01
70				814.00	807.20	792.41
80				819.43	812.94	798.39
100					818.36	803.99

Tabla 7.84. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol; x=0.8.

P (MPa)	293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	800.72	792.33	784.26	775.75	767.24	747.48
1	801.37	793.32	785.07	776.63	767.97	748.52
2	802.15	794.14	785.95	777.56	768.97	749.66
5	804.47	796.57	788.51	780.28	771.88	753.00
10	808.16	800.50	792.64	784.60	776.49	758.27
15	811.68	804.16	796.50	788.68	780.80	763.22
20	815.05	807.66	800.21	792.65	784.93	767.90
30		814.39	807.18	799.92	792.59	776.54
40		820.58	813.66	806.72	799.65	784.40
50			819.76	812.96	806.20	791.63
60			825.54	818.89	812.34	798.32
70				824.49	818.13	804.55
80				829.77	823.60	810.40
100					828.95	815.92

Tabla 7.85. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol; x=0.3.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	729.43	713.38	696.47	679.18	660.03
1	730.28	714.23	697.48	680.21	661.46
2	731.13	715.20	698.61	681.53	663.01
5	733.66	718.06	701.86	685.25	667.45
10	737.65	722.56	706.94	691.07	674.24
15	741.48	726.82	711.76	696.49	680.42
20	745.10	730.88	716.26	701.53	686.09
30	751.83	738.31	724.46	710.66	696.23
40	758.14	745.13	731.94	718.85	705.13
50	763.91	751.43	738.78	726.29	713.08
60		757.21	745.07	732.67	720.28
70		762.59	750.82	738.83	726.88

Tabla 7.86. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol; x=0.5.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	749.04	733.17	716.45	699.37	680.05
1	749.86	734.01	717.38	700.31	681.34
2	750.68	734.93	718.45	701.55	682.76
5	753.10	737.64	721.51	705.06	686.83
10	756.93	741.94	726.36	710.56	693.15
15	760.63	746.09	730.96	715.72	698.97
20	764.10	749.93	735.27	720.54	704.36
30	770.66	757.14	743.17	729.26	714.11
40	776.72	763.69	750.41	737.20	722.78
50	782.43	769.85	757.07	744.46	730.59

Tabla 7.87. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol; x=0.8.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	788.25	772.96	756.88	740.21	720.82
1	789.03	773.70	757.72	741.02	721.91
2	789.79	774.52	758.67	742.10	723.10
5	791.98	776.97	761.38	745.18	726.57
10	795.51	780.87	765.70	750.02	732.03
15	798.90	784.58	769.82	754.63	737.15
20	802.13	788.17	773.72	758.98	741.96
30	808.21	794.79	781.01	766.94	750.83
40	813.96	800.98	787.81	774.29	758.85
50	819.35	806.76	794.00	781.07	766.19

Tabla 7.88. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x=0.3.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	727.82	711.21	693.82	675.56	655.73
1	728.76	712.39	694.94	676.95	657.25
5	732.24	716.39	699.58	682.26	663.61
10	736.39	720.97	704.87	688.30	670.80
20	743.85	729.50	714.30	699.01	683.26
30	750.76	737.06	722.70	708.50	693.86
40	757.12	744.06	730.36	716.81	703.12
50	763.10	750.48	737.43	724.46	711.38
60	768.58	756.40	743.86	731.43	718.85
70	773.82	762.06	749.91	737.97	725.68
80	778.78	767.31	755.53	744.00	731.98
100	788.05	777.12	766.05	755.11	743.31
120	796.68	786.00	775.62	765.31	753.32
140	804.53	794.50	784.25	774.26	762.31

Tabla 7.89. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x=0.5.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	746.75	730.00	712.28	693.93	673.34
1	747.60	731.04	713.27	695.14	674.75
5	751.00	734.84	717.78	700.19	680.70
10	754.98	739.28	722.86	706.02	687.51
20	762.28	747.48	732.10	716.36	699.54
30	769.05	754.89	740.29	725.50	709.95
40	775.16	761.69	747.85	733.86	719.17
50	781.05	768.06	754.66	741.34	727.47
60	786.56	773.93	760.98	748.25	735.03
70	791.67	779.44	767.04	754.63	741.98
80	796.53	784.67	772.62	760.65	748.43
100	805.65	794.38	782.92	771.67	760.11
120	814.22	803.24	792.46	781.83	770.48
140	821.92	811.69	800.94	790.75	779.86

Tabla 7.90. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x=0.8.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	785.92	769.47	751.84	732.96	711.75
1	786.59	770.61	752.76	734.19	713.00
5	789.75	774.02	756.84	738.76	718.34
10	793.44	778.02	761.43	744.07	724.52
20	800.20	785.58	769.91	753.62	735.58
30	806.49	792.42	777.52	762.09	745.30
40	812.28	798.77	784.58	769.84	754.00
50	817.78	804.76	791.07	776.94	761.88
60	823.03	810.38	797.13	783.52	769.11
70	827.93	815.62	802.78	789.66	775.79
80	832.60	820.61	808.22	795.46	782.01
100	841.29	829.95	818.19	806.14	793.32
120	849.62	838.64	827.22	816.06	803.43
140	857.15	846.51	835.57	824.91	812.59

Tabla 7.91. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol; x=0.3.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	876.10	859.88	843.22	826.29	807.28
1	876.71	860.52	843.92	826.89	808.17
5	879.21	863.27	847.01	830.37	812.04
10	882.23	866.61	850.68	834.45	816.65
20	887.95	872.92	857.59	842.09	825.21
30	893.37	878.73	864.00	849.17	833.03
40	898.41	884.22	870.04	855.78	840.24
50	903.25	889.52	875.74	861.89	846.94
60	907.89	894.45	881.06	867.69	853.20
70	912.24	899.26	886.15	873.12	859.08
80	916.55	903.84	891.16	878.35	864.63
100	924.63	912.42	900.20	888.06	874.89
120	932.17	920.42	908.63	896.99	884.23
140	939.62	928.05	916.46	905.26	892.81

Tabla 7.92. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol; x=0.5.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	864.28	848.25	831.64	814.71	795.55
1	864.92	848.90	832.33	815.34	796.46
5	867.49	851.71	835.48	818.84	800.37
10	870.59	855.11	839.21	823.01	805.02
20	876.37	861.52	846.20	830.74	813.64
30	881.82	867.41	852.73	837.88	821.52
40	887.00	873.02	858.82	844.56	828.77
50	891.89	878.31	864.55	850.75	835.50
60	896.51	883.37	869.97	856.61	841.79
70	901.01	888.17	875.07	862.15	847.70
80	905.34	892.78	880.08	867.42	853.27
100	913.52	901.51	889.26	877.17	863.57
120	921.13	909.49	897.77	886.15	872.93
140	928.56	917.30	905.91	894.77	881.53

Tabla 7.93. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol; x=0.8.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	842.76	827.25	811.11	794.51	776.42
1	843.39	827.89	811.83	795.15	777.33
5	846.04	830.80	815.07	798.75	781.27
10	849.20	834.25	818.89	803.01	785.95
20	855.15	840.81	826.02	810.91	794.65
30	860.78	846.85	832.62	818.18	802.60
40	866.04	852.55	838.85	824.91	809.93
50	871.06	857.93	844.65	831.19	816.74
60	875.79	863.02	850.11	837.09	823.11
70	880.36	867.92	855.33	842.66	829.10
80	884.78	872.60	860.33	847.96	834.76
100	893.11	881.38	869.64	857.81	845.22
120	900.82	889.52	878.17	866.86	854.74
140	908.41	897.45	886.46	875.48	863.49

Tabla 7.94. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol; x=0.3.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	874.04	857.43	840.25	822.73	803.15
1	874.66	858.09	840.96	823.35	804.08
5	877.23	860.91	844.11	826.92	808.11
10	880.31	864.29	847.91	831.13	812.89
20	886.09	870.73	854.92	839.00	821.75
30	891.57	876.66	861.46	846.20	829.80
40	896.73	882.24	867.62	852.96	837.21
50	901.58	887.55	873.45	859.24	844.07
60	906.20	892.56	878.82	865.12	850.47
70	910.67	897.34	884.10	870.61	856.48
80	914.98	902.02	888.98	876.01	862.14
100	923.13	910.70	898.24	885.82	872.58
120	930.73	918.73	906.69	894.85	882.06
140	937.91	926.30	914.65	903.27	890.75

Tabla 7.95. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol; x=0.5.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	861.83	845.00	827.53	810.05	790.44
1	862.49	845.68	828.27	810.73	791.41
5	865.11	848.58	831.54	814.41	795.61
10	868.23	852.05	835.42	818.79	800.58
20	874.18	858.63	842.69	826.93	809.77
30	879.74	864.70	849.42	834.35	818.10
40	884.96	870.45	855.79	841.27	825.75
50	889.99	875.82	861.64	847.68	832.82
60	894.63	880.92	867.18	853.71	839.41
70	899.18	885.86	872.44	859.31	845.59
80	903.52	890.50	877.55	864.78	851.40
100	911.78	899.36	886.92	874.71	862.11
120	919.44	907.46	895.58	883.93	871.83
140	926.99	915.28	904.00	892.46	880.73

Tabla 7.96. Datos experimentales: ρ (kg/m³) de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol; x=0.8.

P (MPa)	273.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	840.12	823.58	805.99	787.34	768.12
1	840.80	824.31	806.76	788.06	769.15
5	843.48	827.30	810.15	791.97	773.56
10	846.73	830.96	814.19	796.54	778.78
20	852.85	837.70	821.75	804.99	788.35
30	858.59	843.97	828.62	812.67	796.99
40	863.89	849.76	835.06	819.78	804.87
50	869.03	855.28	841.11	826.36	812.14
60	873.78	860.49	846.73	832.52	818.88
70	878.33	865.49	852.08	838.44	825.18
80	882.84	870.20	857.26	843.80	831.10
100	891.22	879.12	866.68	853.90	841.98
120	898.93	887.36	875.36	863.26	851.81
140	906.26	895.07	883.48	871.69	860.80



Correlación y ajuste estadístico de los datos experimentales de la densidad

Los datos experimentales de las Tablas 7.79 - 7.96 fueron correlacionados con la ecuación de Tammann-Tait modificada usando (2.35), (2.36) y (2.37).

En las Tablas 7.97 - 7.102 se compilan los coeficientes de la ecuación de Tammann-Tait modificada con el ajuste estadístico de cada una de las correlaciones de las mezclas binarias de los seis (6) sistemas binarios de hidrocarburo y alcohol. La compilación se realizó en función de la fracción molar de uno de los componentes puros de la mezcla, lo que permite visualizar la tendencia o comportamiento de los coeficientes de la correlación. Es decir, en sentido de $x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0$; que es la fracción molar del alcohol.

En las Figs. 7.88 - 7.105 la representación de los datos experimentales y los valores correlacionados de cada una de las mezclas para los seis (6) sistemas binarios estudiados.

Tabla 7.97. Coeficientes y estadística de la ecuación de Tammann-Tait modificada para la ρ de la mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A_0 (kg/m ³)	835.311	835.312	835.314
A_1 (kg/m ³ K)	0.025356	0.170559	0.398196
A_2 (kg/m ³ K ²)	-0.001568	-0.001758	-0.002016
B_0 (MPa)	278.682	309.144	304.377
B_1 (MPa/K)	-0.976277	-1.042027	-1.005071
B_2 (MPa/K ²)	0.000801	0.000791	0.000794
C	0.089345	0.092526	0.084186
AAD (Desv. media abs. %)	0.026	0.045	0.063
Bias (Desv. media %)	0.0004	0.0024	-0.0016
MD (Desv. máx. abs. %)	0.044	0.095	0.079
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.028	0.051	0.063
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.22	0.42	0.55

Tabla 7.98. Coeficientes y estadística de la ecuación de Tammann-Tait modificada para la ρ de la mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A_0 (kg/m ³)	835.314	835.314	835.314
A_1 (kg/m ³ K)	0.503418	0.510567	0.514444
A_2 (kg/m ³ K ²)	-0.002319	-0.002275	-0.002161
B_0 (MPa)	345.991	320.963	343.567
B_1 (MPa/K)	-1.133827	-1.052900	-1.099076
B_2 (MPa/K ²)	0.000809	0.000791	0.000809
C	0.088357	0.084834	0.088044
AAD (Desv. media abs. %)	0.020	0.028	0.021
Bias (Desv. media %)	0.0008	-0.0089	0.0028
MD (Desv. máx. abs. %)	0.056	0.081	0.056
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.025	0.032	0.025
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.21	0.28	0.21



Tabla 7.99. Coeficientes y estadística de la ecuación de Tammann-Tait modificada para la ρ de la mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A ₀ (kg/m ³)	835.311	835.312	835.313
A ₁ (kg/m ³ K)	-0.020133	0.101911	0.339376
A ₂ (kg/m ³ K ²)	-0.001348	-0.001534	-0.001879
B ₀ (MPa)	263.253	279.633	309.783
B ₁ (MPa/K)	-0.933411	-0.960605	-1.009286
B ₂ (MPa/K ²)	0.000802	0.000796	0.000794
C	0.081986	0.085176	0.088545
AAD (Desv. media abs. %)	0.025	0.039	0.053
Bias (Desv. media %)	-0.0021	-0.0004	0.0021
MD (Desv. máx. abs. %)	0.051	0.059	0.078
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.030	0.041	0.054
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.23	0.34	0.47

Tabla 7.100. Coeficientes y estadística de la ecuación de Tammann-Tait modificada para la ρ de la mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol.

X = 2-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A ₀ (kg/m ³)	835.311	835.312	835.314
A ₁ (kg/m ³ K)	-0.003787	0.130978	0.392283
A ₂ (kg/m ³ K ²)	-0.001429	-0.001670	-0.002102
B ₀ (MPa)	256.190	285.963	312.280
B ₁ (MPa/K)	-0.918437	-0.983938	-1.039722
B ₂ (MPa/K ²)	0.000801	0.000792	0.000791
C	0.082933	0.087732	0.086646
AAD (Desv. media abs. %)	0.050	0.029	0.029
Bias (Desv. media %)	-0.015	0.0007	0.0032
MD (Desv. máx. abs. %)	0.19	0.074	0.084
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.062	0.035	0.035
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.50	0.28	0.29

Tabla 7.101. Coeficientes y estadística de la ecuación de Tammann-Tait modificada para la ρ de la mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A ₀ (kg/m ³)	983.265	958.026	958.025
A ₁ (kg/m ³ K)	-0.036328	0.049837	-0.110157
A ₂ (kg/m ³ K ²)	-0.001308	-0.001444	-0.001144
B ₀ (MPa)	373.426	380.462	375.740
B ₁ (MPa/K)	-1.142648	-1.223094	-1.208588
B ₂ (MPa/K ²)	0.000811	0.000972	0.000973
C	0.088084	0.088727	0.092168
AAD (Desv. media abs. %)	0.033	0.038	0.022
Bias (Desv. media %)	-0.0026	-0.0028	0.0017
MD (Desv. máx. abs. %)	0.071	0.091	0.061
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.035	0.041	0.025
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.33	0.38	0.22



Tabla 7.102. Coeficientes y estadística de la ecuación de Tammann-Tait modificada para la ρ de la mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol.

X = 2-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A_0 (kg/m ³)	983.265	983.265	983.264
A_1 (kg/m ³ K)	-0.029100	-0.103600	-0.231500
A_2 (kg/m ³ K ²)	-0.001362	-0.001253	-0.001070
B_0 (MPa)	373.430	373.430	362.990
B_1 (MPa/K)	-1.152799	-1.160699	-1.148400
B_2 (MPa/K ²)	0.000811	0.000811	0.000819
C	0.087665	0.089138	0.089196
AAD (Desv. media abs. %)	0.030	0.031	0.016
Bias (Desv. media %)	-0.0023	-0.00004	0.0017
MD (Desv. máx. abs. %)	0.056	0.059	0.035
RMS (Raíz cuad. med. %)	0.032	0.033	0.018
Desv. Estándar (kg/m ³)	0.30	0.30	0.16

Se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales de las densidades de las mezclas de los seis sistemas binarios con la ecuación de Tammann-Tait modificada. En las Tablas 7.97 - 7.102, los coeficientes de los ajustes muestran tendencia definida según la fracción molar del alcohol en la mezcla. Todas las desviaciones máximas (MD) son menores que el 0.19 % y las desviaciones estándares son menores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la ρ de $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\pm 0.06 \%$).

Para mezclas equimolares, a temperatura constante, los datos experimentales de la ρ , respecto al 1-alcohol y respecto al 2-alcohol, se ordenan así:

$$\rho_{\text{iso-octano+1-butanol}} < \rho_{\text{1-hexeno+1-butanol}} < \rho_{\text{ciclohexano+1-butanol}} < \rho_{\text{pseudocumeno+1-butanol}}$$

$$\rho_{\text{iso-octano+2-butanol}} < \rho_{\text{pseudocumeno+2-butanol}}$$

y respecto a los hidrocarburos, se tiene:

$$\rho_{\text{iso-octano+2-butanol}} < \rho_{\text{iso-octano+1-butanol}}$$

$$\rho_{\text{pseudocumeno+2-butanol}} < \rho_{\text{pseudocumeno+1-butanol}}$$

En mezclas con un mismo tipo de alcohol (1-alcohol ó 2-alcohol), la ρ aumenta en el sentido de los compuestos alifáticos, seguido por los cíclicos y por último los aromáticos; posiblemente a la falta de interacciones fuertes entre el iso-octano y el 1-butanol que solo poseen fuerzas intermoleculares de dispersión, haciendo que la densidad de su mezcla sea menor a la obtenida para la mezcla pseudocumeno + 1-butanol que tiene mayor interacción molecular debido a la estabilidad de la estructura electrónica (resonancia) que presentan los aromáticos. Para las mezclas con el mismo hidrocarburo, la ρ decrece con el alcohol de cadena ramificada, del 2-butanol respecto del 1-butanol. Posiblemente debido a la isomería del compuesto, ya



que el volumen molar en la mezcla de fluidos de moléculas lineales (1-alcohol) es menor al volumen intersticial ocupado por las moléculas ramificadas (2-alcohol).

En la literatura existe poca información de la ρ para nuestras mezclas y validar los datos experimentales en el intervalo de 293.15 K - 353.15 K y 0.1 MPa - 140 MPa. Por ejemplo, en [39] miden la velocidad del sonido en la mezcla de *n*-butanol + 2,2,4-trimetilpentano a 288.15 K y presión atmosférica para calcular la aparente velocidad del sonido en exceso y la compresibilidad isentrópica de la mezcla, aún cuando realizan la determinación de la densidad de los compuestos puros empleando un picnómetro capilar simple con una incertidumbre de $\pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ para el cálculo del volumen molar de la mezcla. En el trabajo de [40] se determina la viscosidad dinámica del 2-butanol con alcanos (C_8 , C_{10} y C_{12}) a varias temperaturas (293.15, 298.15 y 313.15 K) y presión atmosférica; es decir, aún cuando el C_8 (*n*-octano) es un alifático lineal, su estructura molecular y propiedades termofísicas son diferentes al iso-octano. Pero realizaron la determinación de las densidades de los líquidos puros y de las mezclas usando un densímetro de tubo vibrante digital Anton Paar DSA-5000 con una exactitud y precisión de $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y $\pm 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, respectivamente. Las curvas del V_m^E y de la η^E respecto a la fracción molar del 2-butanol reportadas en [40], presentan comportamientos similares a nuestras curvas para el iso-octano, en lugar del *n*-octano, a presión atmosférica.

En [41] se estudian las propiedades termodinámicas de combustibles líquidos de nueva generación mediante sistemas binarios de hidrocarburos y de alcoholes. No hay similitud con las mezclas de esta investigación, pero la ρ de los compuestos puros y de las mezclas se determinó con un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HPM con incertidumbre expandida ($k = 2$) de $\pm 0.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ en el intervalo 273.15 K - 333.15 K hasta 70 MPa; los resultados permiten visualizar el comportamiento de la función termodinámica de exceso V_m^E . En [42] se realiza la investigación termodinámica de equilibrios binarios y ternarios de aditivos oxigenados en hidrocarburos. Entre los tres sistemas binarios de hidrocarburos y de alcoholes hay datos experimentales de la ρ para la mezcla ciclohexano + 1-butanol a 298.15, 313.15, 328.15 y 343.15 K hasta 50 MPa. La ρ de los compuestos puros y de las mezclas se determinó con un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HPM con incertidumbre expandida ($k = 2$) de $\pm 0.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; la tendencia estadística del ajuste de los datos experimentales con ecuación de Tait (desviación estándar de 0.043, 0.044, 0.049 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para $x = 0.3, 0.5, 0.8$) es comparable a nuestros resultados (desviación estándar de 0.21, 0.28, 0.21 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para $x = 0.3, 0.5, 0.8$). La MD, RMS y desviación estándar a 313.15 K hasta 50 MPa de los datos experimentales reportados por [42] respecto a los nuestros son: 0.13 %, 0.073 % y 0.36 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para $x = 0.3$; 0.12 %, 0.066 % y 0.34 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para $x = 0.5$; 0.12 %, 0.060 % y 0.35 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para $x = 0.8$.

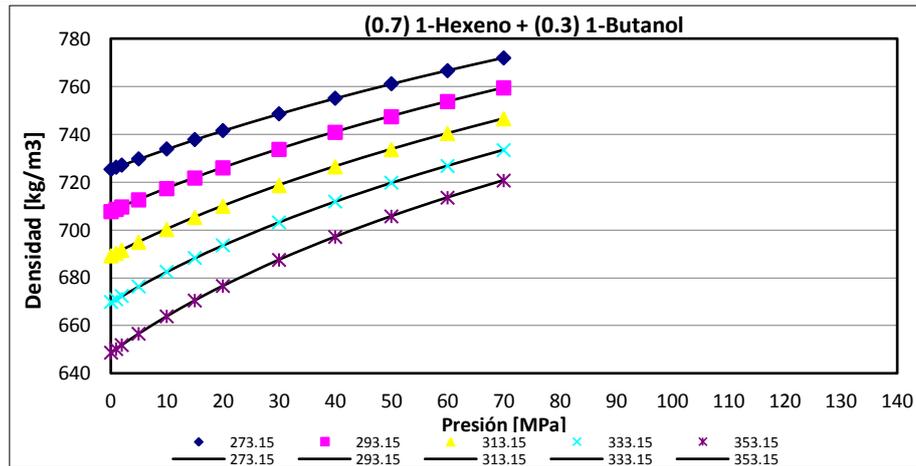


Fig. 7.88. Variación de la ρ de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol, $x=0.3$, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

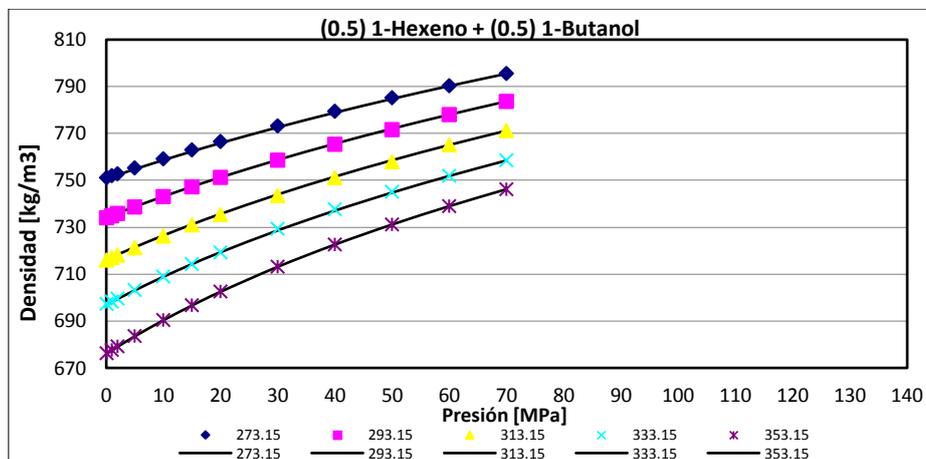


Fig. 7.89. Variación de la ρ de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol, $x=0.5$, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

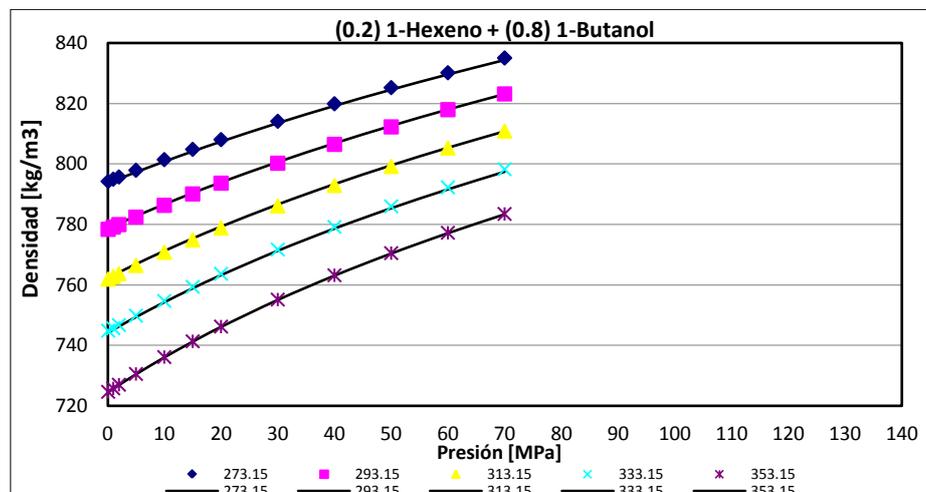


Fig. 7.90. Variación de la ρ de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol, $x=0.8$, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

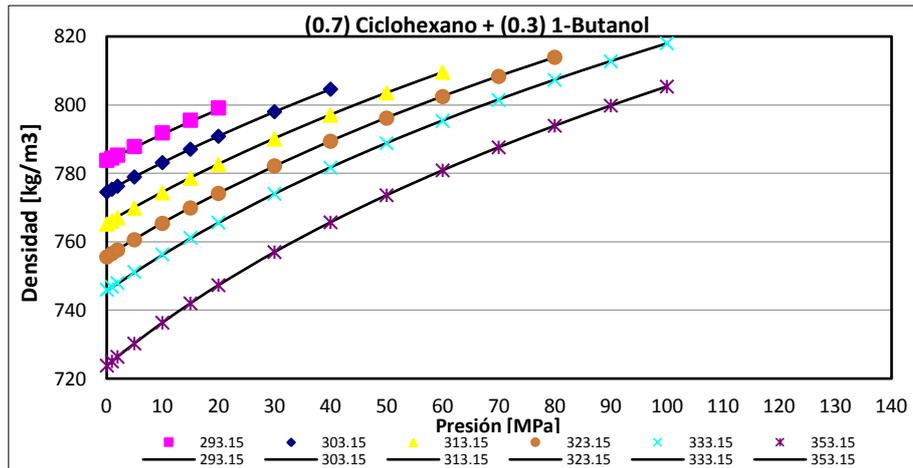


Fig. 7.91. Variación de la ρ de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol, x=0.3, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

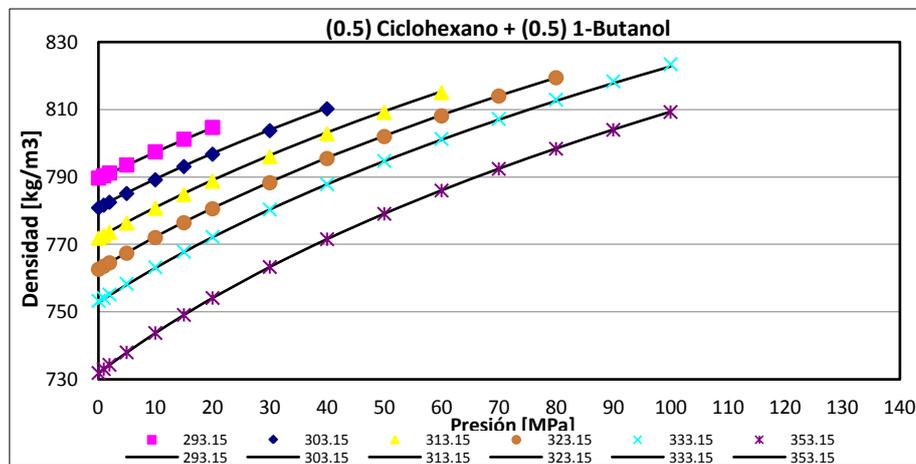


Fig. 7.92. Variación de la ρ de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol, x=0.5, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

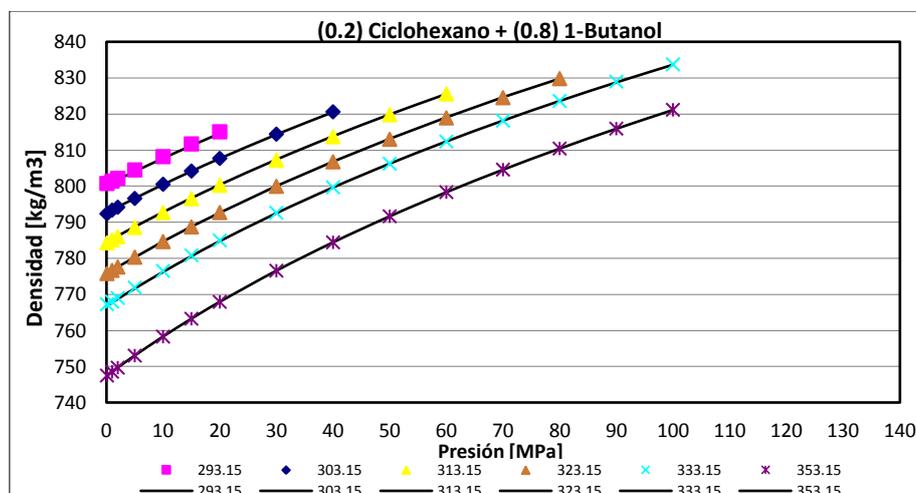


Fig. 7.93. Variación de la ρ de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol, x=0.8, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

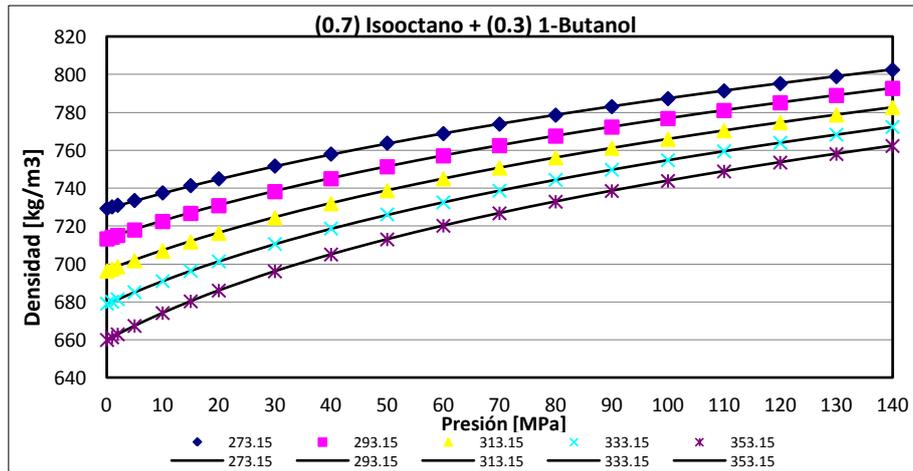


Fig. 7.94. Variación de la ρ de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol, x=0.3, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

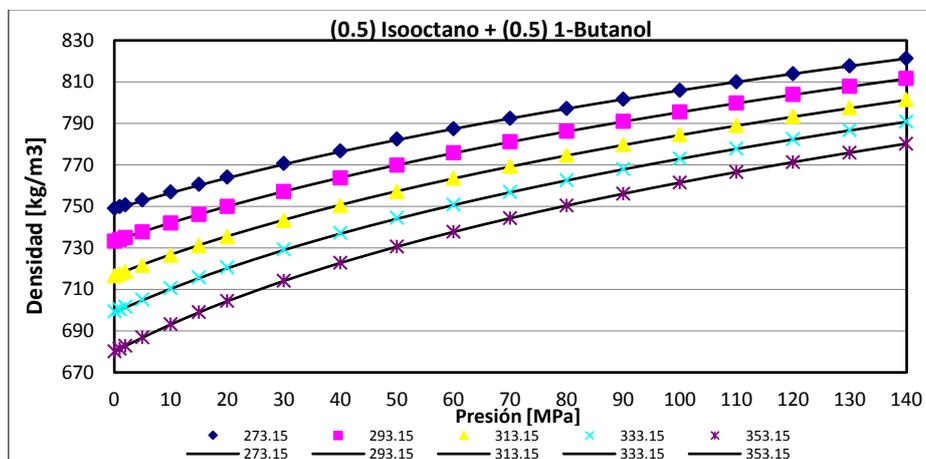


Fig. 7.95. Variación de la ρ de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol, x=0.5, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

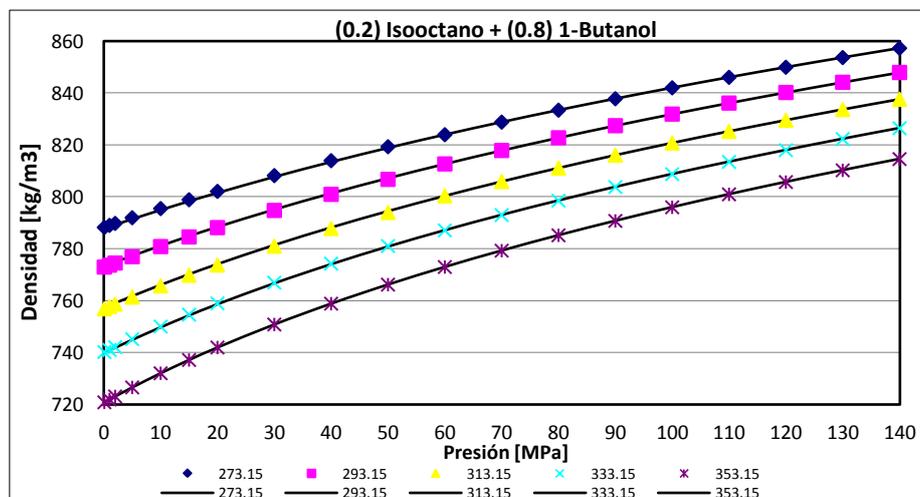


Fig. 7.96. Variación de la ρ de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol, x=0.8, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

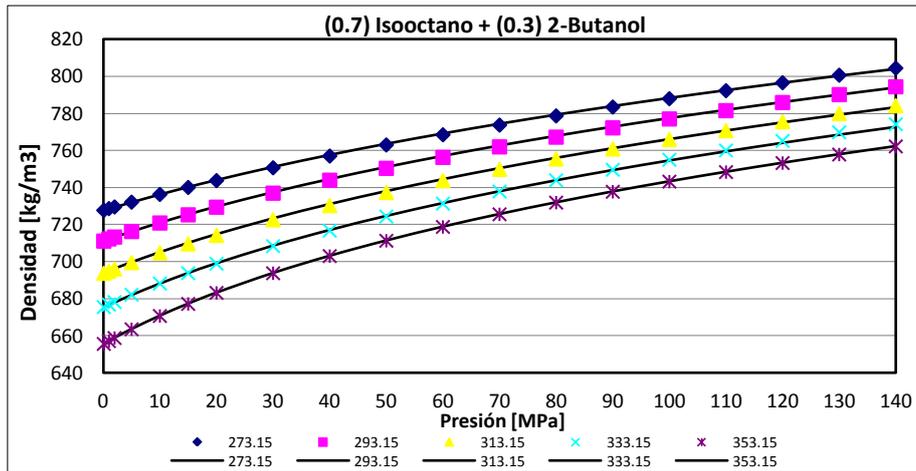


Fig. 7.97. Variación de la ρ de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol, $x=0.3$, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

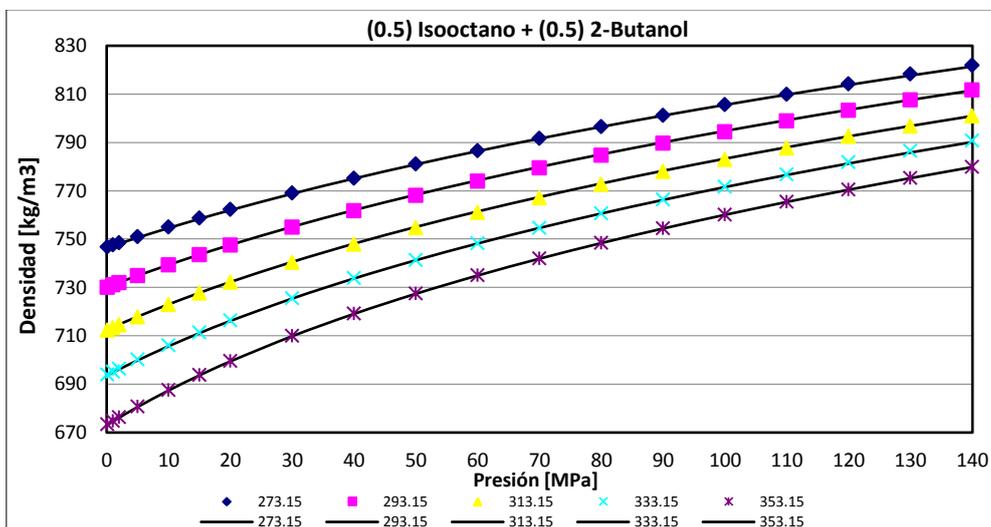


Fig. 7.98. Variación de la ρ de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol, $x=0.5$, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

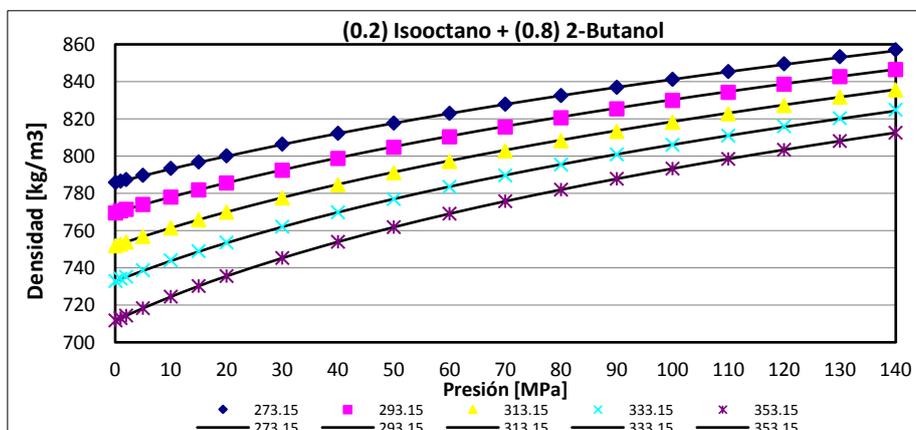


Fig. 7.99. Variación de la ρ de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol, $x=0.8$, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

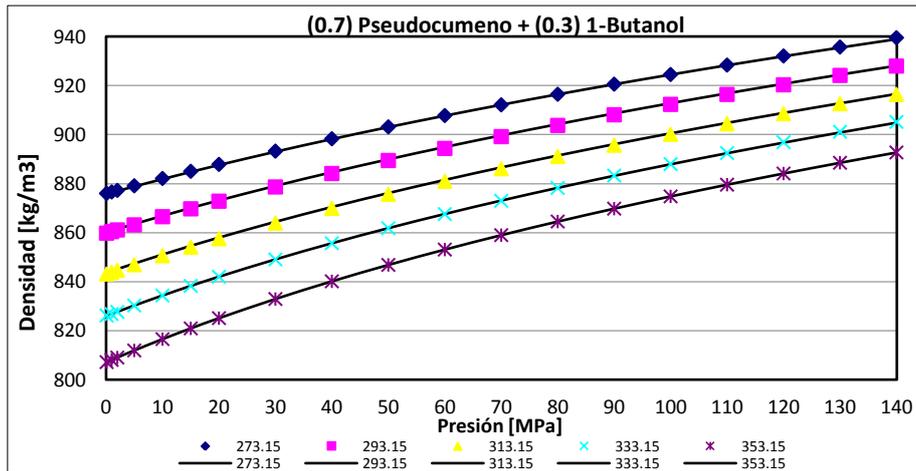


Fig. 7.100. Var. de la ρ de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol, $x=0.3$, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

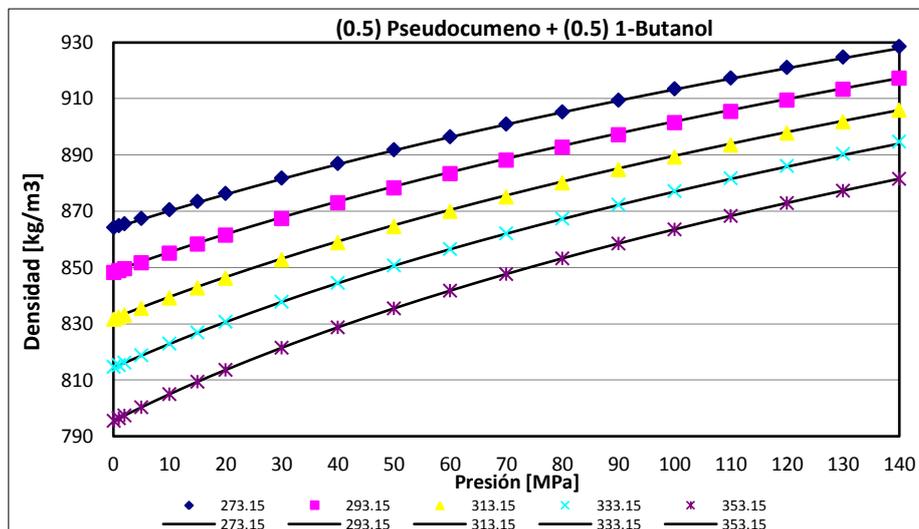


Fig. 7.101. Var. de la ρ de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol, $x=0.5$, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

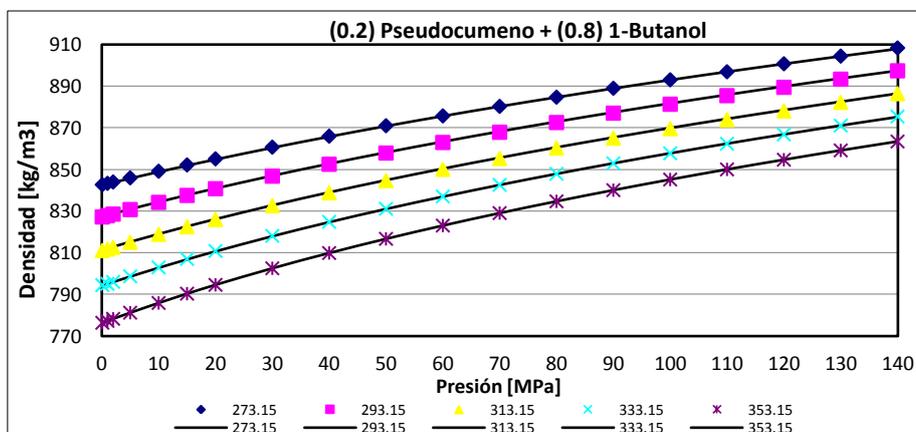


Fig. 7.102. Var. de la ρ de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol, $x=0.8$, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

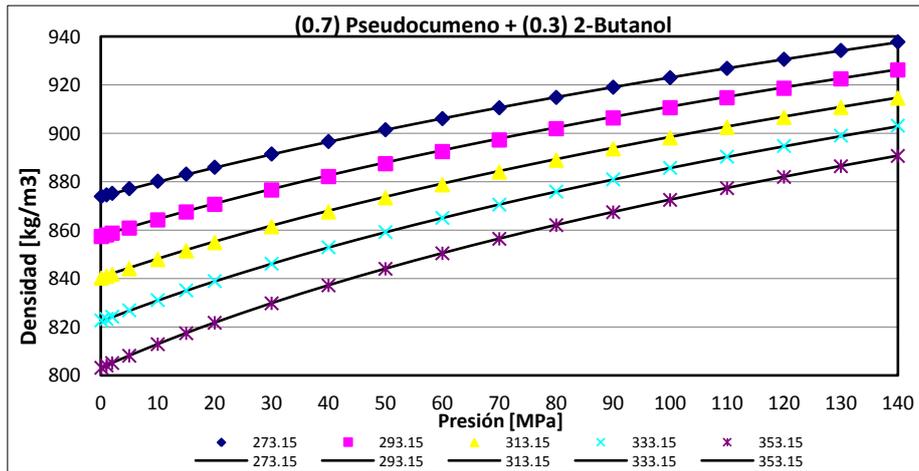


Fig. 7.103. Var. de la ρ de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol, $x=0.3$, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

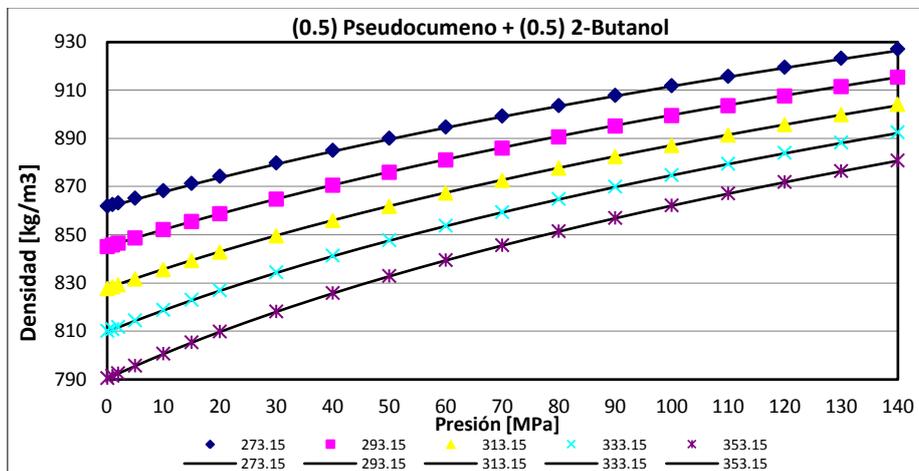


Fig. 7.104. Var. de la ρ de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol, $x=0.5$, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).

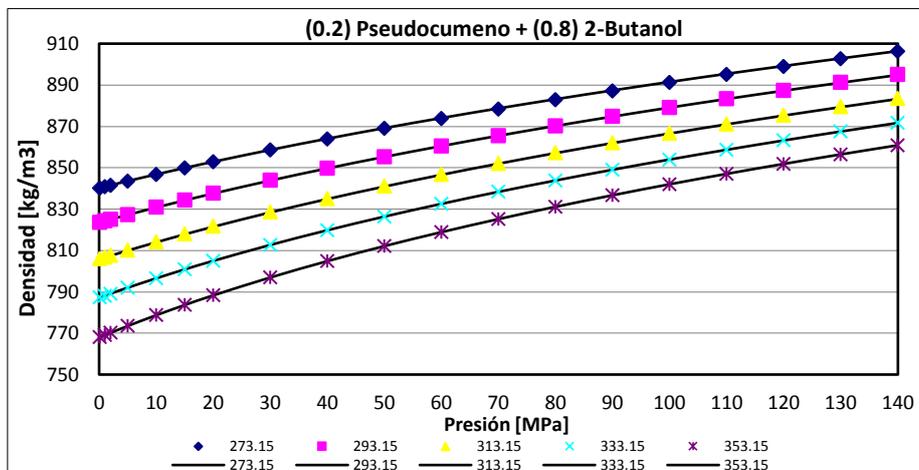


Fig. 7.105. Var. de la ρ de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol, $x=0.8$, con la presión y la temperatura (los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a valores correlacionados).



Propiedades termodinámicas derivadas de las mezclas

Con los valores de los coeficientes (A_i , B_i , C) de las correlaciones de los datos experimentales de las densidades de las mezclas para los seis sistemas binarios, usando la ecuación de Tammann-Tait modificada definida como (2.26), compilados en las Tablas 7.97 - 7.102, se obtuvieron las propiedades termodinámicas derivadas: expansión térmica isobárica de mezcla, α_{pm} , compresibilidad isotérmica de mezcla, κ_{Tm} , y presión interna de mezcla, π_m . Las expresiones empleadas para las propiedades termodinámicas derivadas de las mezclas fueron: (5.52) para la α_{pm} , (5.58) para la κ_{Tm} y (5.61) para la π_m .

Según [32,33], la α_{pm} se puede obtener por derivación de la densidad de la mezcla a presión constante con una función polinómica de grado $n = 2$ respecto a la temperatura. Usando (5.6) se determina la densidad de la mezcla (por isóbara), obteniéndose un conjunto de coeficientes a_i (a_0 , a_1 , a_2) por isóbara en cada una de las mezclas de los seis sistemas binarios y, aplicando la (5.8), se calcula α_{pm} ; los valores calculados son relativamente similares a los obtenidos usando la ecuación de Tammann-Tait. Se puede desarrollar la expresión polinómica (5.53) para expresar la densidad en función de la fracción molar y temperatura, y por diferenciación obtener la α_{pm} con (5.55); pero no la aplicamos ya que solo trabajamos con mezclas para tres fracciones molares.

El enfoque de la Tesis Doctoral es la determinación experimental de las propiedades termofísicas fundamentales, la ρ y la η , para el conocimiento de las propiedades de los fluidos de interés (sea como compuesto puro o como mezcla); pero al trabajar con mezclas se obtienen las denominadas propiedades termodinámicas derivadas de las mezclas, a más de las funciones termodinámicas de exceso (en las que más adelante centramos nuestra atención). No exentas de interés en su conocimiento, como la información generada de las propiedades termodinámicas derivadas de las mezclas es extensa, a modo de ejemplo se reportan resultados para α_{pm} , κ_{Tm} y π_m de la mezcla binaria (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol (biocombustible de segunda generación).

En las Figs. 7.106 - 7.111, para el sistema (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol, se representan las propiedades termodinámicas derivadas (α_{pm} , κ_{Tm} y π_m) respecto a la fracción molar para dos isóbaras ($p = 0.1$ MPa y $p = 100$ MPa) y dos isothermas ($T = 293.15$ K y $T = 353.15$ K); se verifica la variación de estas propiedades termodinámicas respecto a la presión y la temperatura.

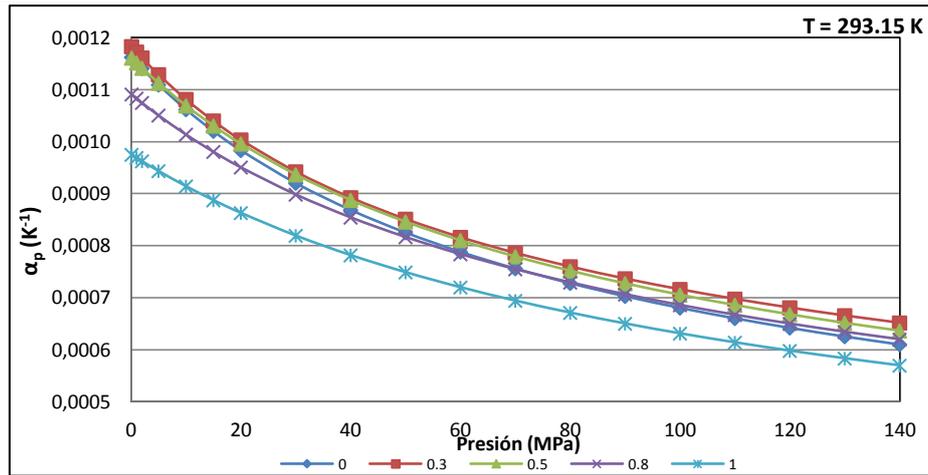


Fig. 7.106. Dependencia del coeficiente de expansión térmica isobárica, α_{pm} , con la presión a 293.15 K según fracción molar en (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol.

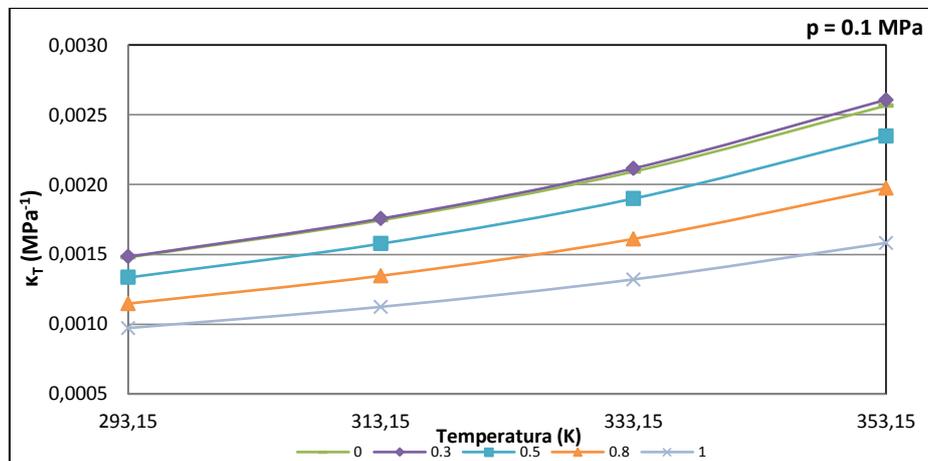


Fig. 7.107. Dependencia del coeficiente de compresibilidad isotérmica, κ_{Tm} , con la temperatura a 0.1 MPa según fracción molar en (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; $p = 0.1 \text{ MPa}$.

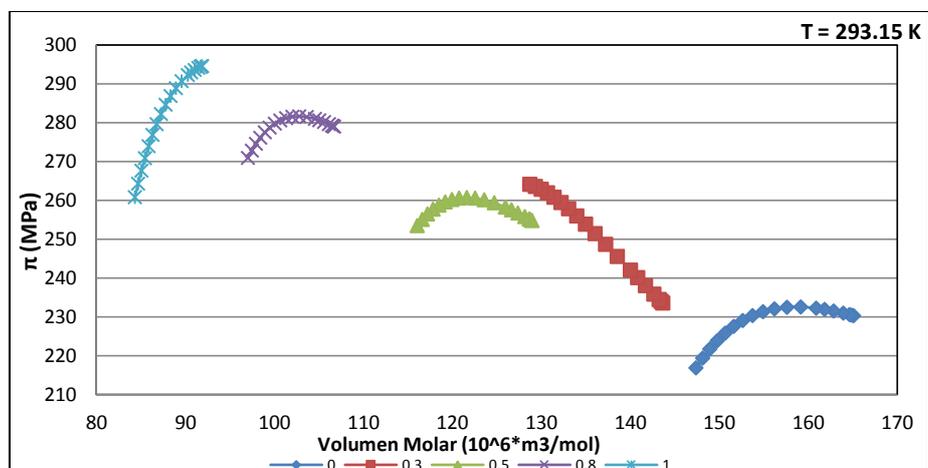


Fig. 7.108. Variación de la presión interna, π_m , con el volumen molar según la presión a 293.15 K en (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x , fracción molar.

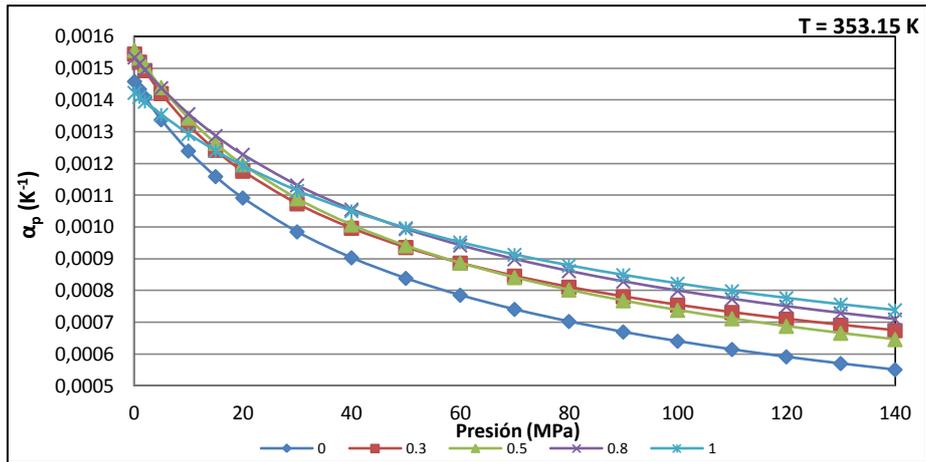


Fig. 7.109. Dependencia del coeficiente de expansión térmica isobárica, α_{pm} , con la presión a 353.15 K según fracción molar en (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol.

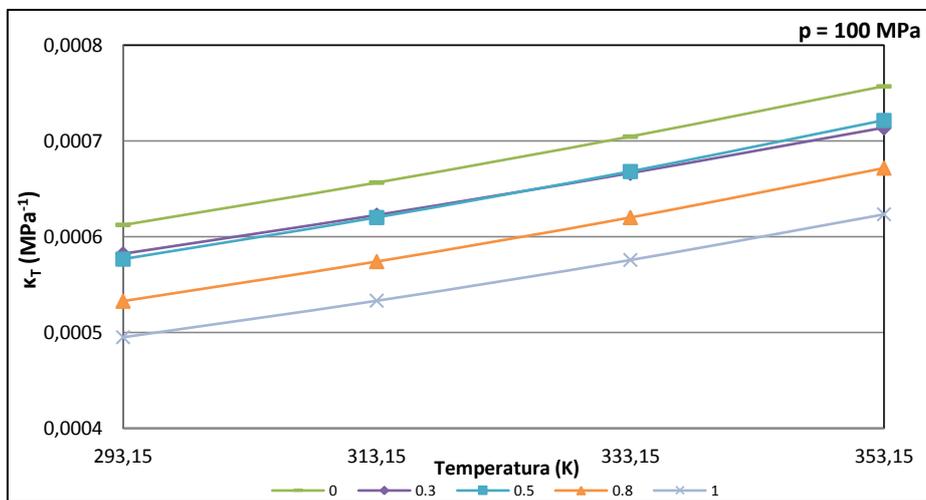


Fig. 7.110. Dependencia del coeficiente de compresibilidad isotérmica, κ_{Tm} , con la temperatura a 100 MPa según fracción molar en (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol.

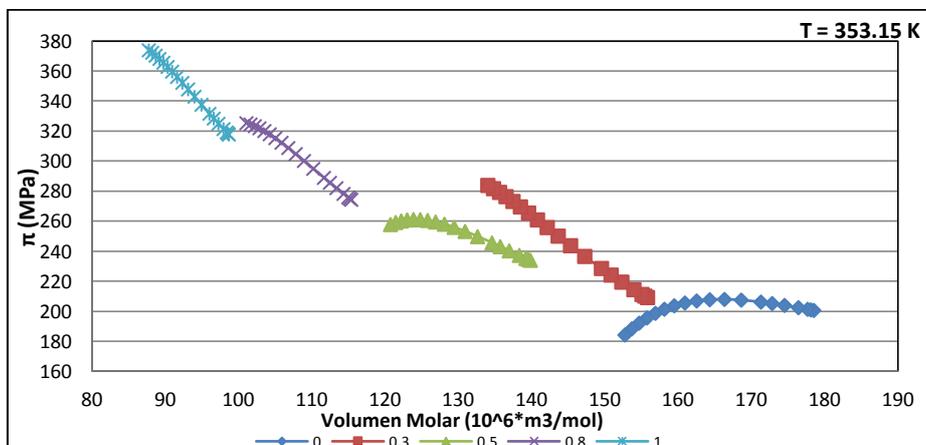


Fig. 7.111. Variación de la presión interna, π_m , con el volumen molar según la presión a 353.15 K en (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x, fracción molar.



7.3.2. Resultados Experimentales para la Viscosidad Dinámica, su Correlación y Propiedades Termodinámicas Derivadas

De manera similar, la obtención de los datos experimentales de la viscosidad dinámica estuvo limitado por el punto de solidificación a presión superior de la atmosférica. Ver Tablas 7.103 - 7.120.

Tabla 7.103. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol; x=0.3.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.4354	0.3422	0.2605	0.2166
1	0.4415	0.3449	0.2618	0.2190
5	0.4630	0.3581	0.2763	0.2293
10	0.4855	0.3775	0.2937	0.2441
20	0.5288	0.4165	0.3280	0.2679
30	0.5728	0.4547	0.3577	0.2912
40	0.6301	0.4943	0.3905	0.3172
50	0.6784	0.5335	0.4221	0.3440
60	0.7332	0.5772	0.4497	0.3693
70	0.7916	0.6095	0.4818	0.3960

Tabla 7.104. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol; x=0.5.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.6841	0.4947	0.3610	0.2796
1	0.6908	0.5054	0.3643	0.2821
5	0.7210	0.5256	0.3883	0.2930
10	0.7594	0.5579	0.4082	0.3186
20	0.8387	0.6097	0.4558	0.3442
30	0.9212	0.6686	0.4983	0.3789
40	1.0067	0.7233	0.5411	0.4144
50	1.0953	0.7992	0.5810	0.4480
60	1.1868	0.8445	0.6246	0.4819
70	1.2814	0.8887	0.6704	0.5130

Tabla 7.105. Valores experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol; x=0.8.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.5660	1.0044	0.6824	0.4902
1	1.5881	1.0158	0.6909	0.4945
5	1.6546	1.0626	0.7253	0.5126
10	1.7438	1.1189	0.7578	0.5352
20	1.8878	1.2091	0.8251	0.5794
30	2.0560	1.3184	0.8945	0.6269
40	2.2107	1.4230	0.9643	0.6759
50	2.3859	1.5387	1.0380	0.7255
60	2.5763	1.6518	1.1132	0.7761
70	2.7591	1.7472	1.1950	0.8289

Tabla 7.106. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) Ciclohexano+ (x) 1-Butanol; x=0.3.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.1394	0.7889	0.5728	0.4378
1	1.1552	0.7992	0.5817	0.4451
5	1.2165	0.8415	0.6183	0.4758
10	1.2969	0.9030	0.6611	0.5033
20	1.4382	1.0083	0.7450	0.5728
30		1.1048	0.8235	0.6423
40		1.2193	0.9058	0.7087
50		1.3324	0.9957	0.7747
60		1.4420	1.0843	0.8402
70			1.1843	0.9061
80			1.2874	0.9703
100			1.4775	1.1180

Tabla 7.107. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) Ciclohexano+ (x) 1-Butanol; x=0.5.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.4567	0.9664	0.6622	0.4941
1	1.4686	0.9882	0.6691	0.4985
5	1.5354	1.0382	0.7096	0.5340
10	1.6190	1.1040	0.7562	0.5601
20	1.8381	1.2125	0.8518	0.6292
30		1.3500	0.9362	0.6971
40		1.4690	1.0234	0.7668
50		1.6098	1.1163	0.8335
60		1.7576	1.2095	0.9025
70			1.3093	0.9834
80			1.4088	1.0508
100			1.6143	1.1906

Tabla 7.108. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) Ciclohexano+ (x) 1-Butanol; x=0.8.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	2.2866	1.4052	0.9017	0.6277
1	2.3032	1.4230	0.9131	0.6310
5	2.3903	1.4771	0.9658	0.6609
10	2.5091	1.5499	1.0210	0.6899
20	2.7624	1.7258	1.1247	0.7581
30		1.8765	1.2262	0.8224
40		2.0352	1.3300	0.8956
50		2.1944	1.4404	0.9685
60		2.3629	1.5381	1.0429
70			1.6446	1.1134
80			1.7572	1.1927
100			1.9940	1.3567

Tabla 7.109. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol; x=0.3.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.6510	0.4938	0.3855	0.3085
1	0.6579	0.4951	0.3922	0.3131
5	0.6912	0.5303	0.4188	0.3362
10	0.7318	0.5681	0.4439	0.3574
20	0.8168	0.6344	0.4973	0.3982
30	0.9098	0.7073	0.5520	0.4475
40	1.0037	0.7728	0.6073	0.4910
50	1.1077	0.8419	0.6677	0.5403
60	1.2148	0.9375	0.7297	0.5920
70	1.3241	1.0048	0.7944	0.6322
80	1.4330	1.0809	0.8570	0.6788
100	1.6792	1.2353	0.9892	0.7915
120	1.9417	1.4135	1.1334	0.8951
140	2.2110	1.5872	1.2794	1.0073

Tabla 7.110. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol; x=0.5.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.8986	0.6427	0.4739	0.3658
1	0.9064	0.6458	0.4756	0.3715
5	0.9556	0.6742	0.5003	0.3955
10	0.9979	0.7086	0.5334	0.4195
20	1.1399	0.8024	0.5894	0.4654
30	1.2741	0.8924	0.6494	0.5151
40	1.4151	0.9864	0.7134	0.5714
50	1.5621	1.0844	0.7814	0.6195
60	1.7386	1.1864	0.8534	0.6790
70	1.8946	1.2924	0.9294	0.7319
80	2.0546	1.4024	1.0094	0.7953
100	2.3866	1.6344	1.1814	0.9151
120	2.7346	1.8824	1.3694	1.0260
140	3.0986	2.1464	1.5734	1.1396

Tabla 7.111. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol; x=0.8.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.7768	1.1512	0.7766	0.5523
1	1.8049	1.1611	0.7891	0.5621
5	1.8374	1.2164	0.8182	0.5811
10	1.9489	1.2788	0.8680	0.6183
20	2.1606	1.4021	0.9602	0.6708
30	2.3535	1.5404	1.0400	0.7334
40	2.5778	1.6740	1.1321	0.7930
50	2.8262	1.8245	1.2315	0.8609
60	3.0379	1.9723	1.3283	0.9278
70	3.3084	2.1136	1.4194	0.9984
80	3.5368	2.2830	1.5314	1.0690
100	4.0663	2.6193	1.7347	1.2026
120	4.6535	2.9540	1.9733	1.3654
140	5.3221	3.3279	2.2125	1.5259

Tabla 7.112. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x=0.3.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.6047	0.4647	0.3574	0.2785
1	0.6090	0.4677	0.3614	0.2825
5	0.6391	0.4936	0.3814	0.2981
10	0.6863	0.5264	0.4083	0.3222
20	0.7692	0.5924	0.4584	0.3642
30	0.8642	0.6612	0.5124	0.4069
40	0.9608	0.7328	0.5669	0.4472
50	1.0646	0.8134	0.6217	0.4904
60	1.1733	0.8859	0.6795	0.5400
70	1.2820	0.9597	0.7435	0.5886
80	1.3950	1.0395	0.8018	0.6326
100	1.6604	1.2233	0.9315	0.7318
120	1.9255	1.4145	1.0571	0.8276
140	2.2397	1.5977	1.1959	0.9377

Tabla 7.113. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x=0.5.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.7922	0.5643	0.4132	0.3272
1	0.7970	0.5722	0.4166	0.3330
5	0.8463	0.6074	0.4455	0.3490
10	0.8968	0.6501	0.4682	0.3730
20	1.0004	0.7349	0.5293	0.4151
30	1.1313	0.8188	0.6041	0.4619
40	1.2466	0.9032	0.6689	0.5088
50	1.3853	0.9870	0.7304	0.5576
60	1.5412	1.0816	0.7967	0.6147
70	1.7003	1.1792	0.8604	0.6678
80	1.8529	1.2722	0.9339	0.7221
100	2.1693	1.5092	1.0887	0.8402
120	2.5162	1.7402	1.2357	0.9461
140	2.9130	1.9726	1.4084	1.0695

Tabla 7.114. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x=0.8.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.6731	0.9784	0.6203	0.4165
1	1.7069	0.9858	0.6310	0.4213
5	1.7935	1.0427	0.6669	0.4405
10	1.9134	1.1100	0.7064	0.4671
20	2.1396	1.2529	0.7854	0.5216
30	2.3946	1.4003	0.8701	0.5729
40	2.6831	1.5595	0.9706	0.6309
50	2.9933	1.7070	1.0700	0.6907
60	3.2757	1.8686	1.1718	0.7546
70	3.6451	2.0486	1.2708	0.8214
80	3.9393	2.2302	1.3873	0.8973
100	4.7016	2.6208	1.6133	1.0463
120	5.4449	3.0515	1.8311	1.2057
140	6.3230	3.5518	2.0826	1.3667

Tabla 7.115. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol; x=0.3.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.0044	0.7478	0.5848	0.4547
1	1.0191	0.7546	0.5927	0.4576
5	1.0660	0.7792	0.6096	0.4793
10	1.1039	0.8286	0.6356	0.4978
20	1.1968	0.8853	0.6805	0.5414
30	1.2916	0.9596	0.7326	0.5770
40	1.3912	1.0253	0.7951	0.6166
50	1.5157	1.1054	0.8476	0.6590
60	1.6503	1.1811	0.9060	0.7031
70	1.8042	1.2706	0.9707	0.7463
80	1.9383	1.3566	1.0297	0.7895
100	2.2361	1.5314	1.1766	0.8968
120	2.5783	1.7529	1.3082	0.9970
140	2.9557	1.9686	1.4472	1.1166

Tabla 7.116. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol; x=0.5.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.2272	0.8685	0.6443	0.4950
1	1.2281	0.8775	0.6496	0.4993
5	1.2903	0.9012	0.6816	0.5174
10	1.3481	0.9526	0.7029	0.5381
20	1.4616	1.0290	0.7530	0.5739
30	1.5884	1.1160	0.8089	0.6155
40	1.7301	1.2010	0.8688	0.6521
50	1.8695	1.2930	0.9271	0.6945
60	2.0307	1.4022	0.9904	0.7392
70	2.1965	1.4925	1.0594	0.7855
80	2.4009	1.6115	1.1310	0.8338
100	2.7733	1.8208	1.2953	0.9482
120	3.2609	2.0651	1.4528	1.0623
140	3.7185	2.3673	1.6150	1.1936

Tabla 7.117. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol; x=0.8.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.9586	1.2541	0.8537	0.6105
1	1.9768	1.2707	0.8605	0.6180
5	2.0572	1.3318	0.8976	0.6396
10	2.1770	1.3849	0.9400	0.6670
20	2.3813	1.5057	1.0264	0.7229
30	2.5630	1.6447	1.1069	0.7805
40	2.7573	1.7593	1.1968	0.8397
50	2.9951	1.9206	1.2820	0.9004
60	3.2411	2.0462	1.3791	0.9627
70	3.4810	2.1871	1.4665	1.0264
80	3.7543	2.3425	1.5774	1.0916
100	4.2890	2.6496	1.7711	1.2263
120	4.8493	2.9949	1.9450	1.3666
140	5.4698	3.3359	2.1353	1.5122

Tabla 7.118. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol; x=0.3.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.9506	0.7080	0.5390	0.4300
1	0.9531	0.7098	0.5411	0.4360
5	0.9988	0.7427	0.5710	0.4507
10	1.0508	0.7727	0.5928	0.4678
20	1.1371	0.8356	0.6340	0.4988
30	1.2385	0.9034	0.6817	0.5358
40	1.3337	0.9814	0.7313	0.5700
50	1.4518	1.0552	0.7840	0.6050
60	1.5704	1.1316	0.8388	0.6450
70	1.7019	1.2245	0.8962	0.6863
80	1.8507	1.3031	0.9559	0.7294
100	2.1515	1.4908	1.0885	0.8210
120	2.4698	1.6671	1.2384	0.9204
140	2.8377	1.9037	1.3855	1.0382

Tabla 7.119. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol; x=0.5.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.1083	0.7802	0.5777	0.4439
1	1.1168	0.7964	0.5881	0.4481
5	1.1729	0.8335	0.6122	0.4670
10	1.2352	0.8676	0.6383	0.4891
20	1.3291	0.9318	0.6899	0.5215
30	1.4624	1.0310	0.7390	0.5615
40	1.5914	1.1078	0.7961	0.5952
50	1.7390	1.2042	0.8558	0.6372
60	1.9063	1.3004	0.9176	0.6813
70	2.0606	1.3944	0.9822	0.7260
80	2.2572	1.5020	1.0463	0.7743
100	2.6197	1.7164	1.1958	0.8710
120	3.0326	1.9364	1.3660	0.9782
140	3.4926	2.1924	1.5275	1.0926

Tabla 7.120. Datos experimentales: η (mPa-s) de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol; x=0.8.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.8337	1.0970	0.7185	0.4963
1	1.8627	1.1307	0.7301	0.5000
5	1.9641	1.1872	0.7583	0.5157
10	2.0992	1.2444	0.7963	0.5386
20	2.3259	1.3632	0.8656	0.5840
30	2.6114	1.5147	0.9569	0.6316
40	2.8969	1.6663	1.0394	0.6809
50	3.2290	1.8355	1.1304	0.7349
60	3.5610	2.0046	1.2189	0.7906
70	3.9173	2.1865	1.3205	0.8490
80	4.2736	2.3683	1.4237	0.9092
100	5.0903	2.7407	1.6530	1.0399
120	6.1165	3.2186	1.8984	1.1748
140	7.1427	3.6927	2.1444	1.3394



Correlación y ajuste estadístico de los datos experimentales de la viscosidad dinámica

Los datos experimentales de las Tablas 7.103 – 7.120, obtenidos con el viscosímetro de hilo vibrante, fueron correlacionados con la ecuación VFT [24] usando (4.3). Con las expresiones (4.21) y (4.24) propuestas en este trabajo al Modelo RHS, se ajustaron los datos experimentales de las mezclas de los seis (6) sistemas binarios apoyándose en (4.28), (4.32), (4.33) y (4.34). Los datos experimentales también fueron modelados y ajustados usando el Modelo de Eyring apoyado con leyes de mezclas según (4.42) y (4.43).

En las Tablas 7.121 - 7.132 se compilan los coeficientes usando la ecuación VFT, el modelo RHS con la propuesta de este trabajo y el Modelo de Eyring apoyado con leyes de mezcla; incluido el ajuste estadístico de cada una de las correlaciones y modelamiento de las mezclas binarias estudiadas.

En las Figs. 7.112 - 7.129 la representación de los datos experimentales y los valores correlacionados de la viscosidad dinámica de las mezclas binarias de los seis (6) sistemas binarios.

Tabla 7.121. Coeficientes y estadística de la ecuación VFT [24] para la η de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A (mPa·s)	0.008854	0.007948	0.009139
B (K)	1060.249	1063.730	1068.318
C (K)	21.373	54.390	85.516
E_0 (MPa)	0.893788	0.753429	0.701818
E_1 (MPa/K)	0.772156	0.689103	0.736057
E_2 (MPa/K ²)	-0.001057	-0.000567	-0.000537
F	1.468608	1.677896	1.679897
AAD (Desv. media abs. %)	1.41	1.39	1.069
Bias (Desv. media %)	0.62	0.83	0.59
MD (Desv. máx. abs. %)	2.29	2.42	2.47
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.58	1.58	1.29
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0076	0.011	0.018



Tabla 7.122. Coeficientes y estadística de la ecuación VFT [24] para la η de de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A (mPa·s)	0.011116	0.010212	0.009790
B (K)	1065.732	1066.589	1069.902
C (K)	62.989	78.209	97.065
E ₀ (MPa)	0.896270	0.754713	0.701735
E ₁ (MPa/K)	0.625172	0.488076	0.595080
E ₂ (MPa/K ²)	-0.001057	-0.000567	-0.000488
F	1.256979	1.279366	1.499093
AAD (Desv. media abs. %)	0.88	0.98	1.24
Bias (Desv. media %)	0.51	0.29	-0.17
MD (Desv. máx. abs. %)	2.34	2.33	2.21
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.12	1.20	1.38
Desv. Estándar (mPa·s)	0.013	0.014	0.023

Tabla 7.123. Coeficientes y estadística de la ecuación VFT [24] para la η de de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A (mPa·s)	0.011784	0.010460	0.010464
B (K)	1061.195	1063.730	1068.284
C (K)	28.733	54.390	85.225
E ₀ (MPa)	0.892080	0.752861	0.701445
E ₁ (MPa/K)	0.713657	0.599120	0.680099
E ₂ (MPa/K ²)	-0.001057	-0.000567	-0.000547
F	1.555158	1.680003	1.679671
AAD (Desv. media abs. %)	1.21	0.99	1.30
Bias (Desv. media %)	0.46	-0.12	0.27
MD (Desv. máx. abs. %)	2.42	2.35	2.23
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.39	1.20	1.47
Desv. Estándar (mPa·s)	0.013	0.012	0.034

Tabla 7.124. Coeficientes y estadística de la ecuación VFT [24] para la η de de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol.

X = 2-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A (mPa·s)	0.010529	0.009209	0.005711
B (K)	1061.633	1063.730	1069.939
C (K)	31.483	54.390	104.830
E ₀ (MPa)	0.781575	0.753318	0.641357
E ₁ (MPa/K)	0.614066	0.598874	0.592676
E ₂ (MPa/K ²)	-0.000636	-0.000567	-0.000313
F	1.726718	1.748949	1.992079
AAD (Desv. media abs. %)	1.27	1.12	1.13
Bias (Desv. media %)	0.24	0.46	-0.083
MD (Desv. máx. abs. %)	2.50	2.47	2.32
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.40	1.37	1.31
Desv. Estándar (mPa·s)	0.012	0.012	0.020



Tabla 7.125. Coeficientes y estadística de la ecuación VFT [24] para la η de de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A (mPa·s)	0.016279	0.013864	0.011366
B (K)	1062.108	1064.579	1068.336
C (K)	35.582	55.724	85.738
E ₀ (MPa)	0.898696	0.408135	0.589666
E ₁ (MPa/K)	0.683318	1.060617	0.716754
E ₂ (MPa/K ²)	0.001147	0.003709	-0.000327
F	2.783975	5.559397	1.797448
AAD (Desv. media abs. %)	1.22	1.045	0.83
Bias (Desv. media %)	0.49	0.78	0.28
MD (Desv. máx. abs. %)	2.38	2.26	2.34
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.42	1.23	1.020
Desv. Estándar (mPa·s)	0.017	0.016	0.020

Tabla 7.126. Coeficientes y estadística de la ecuación VFT [24] para la η de de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol.

X = 2-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A (mPa·s)	0.014780	0.011928	0.001323
B (K)	1062.416	1077.243	1941.331
C (K)	38.104	55.450	24.707
E ₀ (MPa)	0.925548	0.763728	-2.452095
E ₁ (MPa/K)	0.920427	0.306068	-0.065456
E ₂ (MPa/K ²)	0.002767	0.002346	0.002980
F	4.531228	2.937613	2.910860
AAD (Desv. media abs. %)	1.21	1.29	1.077
Bias (Desv. media %)	0.92	0.94	0.87
MD (Desv. máx. abs. %)	2.21	2.39	2.15
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.36	1.47	1.22
Desv. Estándar (mPa·s)	0.014	0.016	0.020



Tabla 7.127. Coeficientes y estadística del Modelo RHS modificado en este trabajo y Modelo Eyring para la η de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.0	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8	X = 1.0
v ₁	27.30885				31.12019
v ₂	0.01020				0.02546
v ₃	3553.81165				3553.81716
v ₄	-0.96338				-0.90631
v ₅	2.70247				0.64931
v ₆	1.37625				0.95413
α		2.24257	2.40385	2.13672	
β		0.00334	0.00208	0.00080	
r ₁	1.07454				54.95703
r ₂	0.54717				-0.27721
r ₃	-0.09110				0.00036
a ₀	1.0945	1.0868	1.1145	0.9834	1.0945
a ₁	-9.2632	-9.2948	-9.2565	-9.2888	-9.2632
a ₂	71.0385	70.8029	70.7925	71.0393	71.0385
a ₃	-301.9012	-302.4310	-302.5745	-301.9038	-301.9012
a ₄	797.6900	797.0597	796.8043	797.6822	797.6900
a ₅	-1221.9770	-1222.3374	-1222.5088	-1221.9745	-1221.9770
a ₆	987.5574	987.5465	987.5832	987.5742	987.5574
a ₇	-319.4636	-319.3245	-319.1645	-319.4429	-319.4636
AAD (Desv. media abs. %)	1.075	1.13	1.072	0.62	1.50
Bias (Desv. media %)	-0.17	-0.030	-0.011	-0.057	-0.28
MD (Desv. máx. abs. %)	2.46	3.13	3.88	1.37	4.86
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.28	1.40	1.36	0.74	1.98
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0040	0.0064	0.0088	0.0083	0.037

Modelo Eyring (Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo)				
Temperatura (K)	293,15	313,15	333,15	353,15
AAD (Desv. media abs. %)	0.020	0.036	0.10	0.17
Bias (Desv. media %)	-0.0028	-0.0087	-0.0083	-0.057
MD (Desv. máx. abs. %)	0.15	0.24	0.70	1.25
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.040	0.066	0.19	0.33
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0002	0.0003	0.0007	0.0009
Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo (Joule.mol ⁻¹) @ p = 0.1 - 70 MPa				
AAD (Desv. media abs. %)	0.000028	0.000023	0.000023	0.000027
Bias (Desv. media %)	0.00000025	-0.000022	-0.000021	-0.000010
MD (Desv. máx. abs. %)	0.00011	0.00011	0.00012	0.00012
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.000041	0.000047	0.000047	0.000044
Desv. Estándar (Joule.mol ⁻¹)	0.00028	0.052	0.078	0.00042



Tabla 7.128. Coeficientes y estadística del Modelo RHS modificado en este trabajo y Modelo Eyring para la η de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.0	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8	X = 1.0
v_1	27.28227				31.12019
v_2	0.01885				0.02546
v_3	3553.81176				3553.81716
v_4	-0.96757				-0.90631
v_5	4.28916				0.64931
v_6	1.07868				0.95413
α		1.77851	1.95120	2.18268	
β		0.00167	0.00128	0.00031	
r_1	1.13420				54.95703
r_2	0.78991				-0.27721
r_3	-0.13518				0.00036
a_0	1.0945	1.0207	1.0012	1.0026	1.0945
a_1	-9.2632	-9.2890	-9.3067	-9.2786	-9.2632
a_2	71.0385	71.0313	71.0129	71.0429	71.0385
a_3	-301.9012	-301.9059	-301.9267	-301.9060	-301.9012
a_4	797.6900	797.6847	797.6638	797.6761	797.6900
a_5	-1221.9770	-1221.9769	-1221.9925	-1221.9804	-1221.9770
a_6	987.5574	987.5649	987.5561	987.5708	987.5574
a_7	-319.4636	-319.4536	-319.4585	-319.4445	-319.4636
AAD (Desv. media abs. %)	1.045	1.33	1.24	1.028	1.50
Bias (Desv. media %)	-0.092	0.055	0.055	-0.13	-0.28
MD (Desv. máx. abs. %)	3.094	4.40	2.96	2.22	4.86
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.32	1.59	1.45	1.21	1.98
Desv. Estándar (mPa·s)	0.012	0.017	0.019	0.018	0.037

Modelo Eyring (Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo)				
Temperatura (K)	293,15	313,15	333,15	353,15
AAD (Desv. media abs. %)	0.0038	0.013	0.029	0.077
Bias (Desv. media %)	0.0001	0.0021	0.0021	0.021
MD (Desv. máx. abs. %)	0.016	0.059	0.15	0.39
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.0065	0.021	0.049	0.13
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0001	0.0002	0.0004	0.0007
Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo (Joule.mol ⁻¹) @ p = 0.1 - 40 MPa				
AAD (Desv. media abs. %)	0.000039	0.000033	0.000029	0.000025
Bias (Desv. media %)	-0.000011	0.000004	-0.000002	0.000004
MD (Desv. máx. abs. %)	0.00013	0.000090	0.00011	0.000083
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.000056	0.000046	0.000044	0.000036
Desv. Estándar (Joule.mol ⁻¹)	0.00021	0.0074	0.00019	0.00015



Tabla 7.129. Coeficientes y estadística del Modelo RHS modificado en este trabajo y Modelo Eyring para la η de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.0	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8	X = 1.0
v_1	28.28268				31.12019
v_2	-0.00104				0.02546
v_3	3553.81152				3553.81716
v_4	-0.94479				-0.90631
v_5	2.23187				0.64931
v_6	1.60914				0.95413
α		2.42430	2.54516	2.67642	
β		0.00267	0.00186	0.00134	
r_1	1.04761				54.95703
r_2	0.38062				-0.27721
r_3	-0.04321				0.00036
a_0	1.0945	0.7365	0.7115	0.6100	1.0945
a_1	-9.2632	-8.7963	-8.8380	-8.4732	-9.2632
a_2	71.0385	71.3530	71.3257	71.6539	71.0385
a_3	-301.9012	-302.4888	-302.4679	-302.5477	-301.9012
a_4	797.6900	796.2192	796.2958	795.9021	797.6900
a_5	-1221.9770	-1223.2233	-1223.1462	-1223.1803	-1221.9770
a_6	987.5574	987.3574	987.3755	988.0752	987.5574
a_7	-319.4636	-318.9940	-319.0240	-317.9123	-319.4636
AAD (Desv. media abs. %)	1.33	2.11	2.07	1.16	1.50
Bias (Desv. media %)	-0.49	0.58	0.80	-0.38	-0.28
MD (Desv. máx. abs. %)	5.10	4.14	7.58	3.05	4.86
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.79	2.39	2.98	1.39	1.98
Desv. Estándar (mPa·s)	0.010	0.020	0.022	0.021	0.037

Modelo Eyring (Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo)				
Temperatura (K)	293,15	313,15	333,15	353,15
AAD (Desv. media abs. %)	0.0048	0.011	0.024	0.051
Bias (Desv. media %)	0.0036	-0.000094	0.0046	-0.0055
MD (Desv. máx. abs. %)	0.030	0.15	0.31	0.76
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.0090	0.027	0.055	0.13
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0001	0.0002	0.0003	0.0005
Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo (Joule.mol ⁻¹) @ p = 0.1 - 140 MPa				
AAD (Desv. media abs. %)	0.000024	0.000021	0.000023	0.000022
Bias (Desv. media %)	-0.000007	-0.000014	-0.000022	-0.000019
MD (Desv. máx. abs. %)	0.00011	0.00011	0.00011	0.00011
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.000041	0.000039	0.000045	0.000046
Desv. Estándar (Joule.mol ⁻¹)	0.0071	0.0080	0.044	0.011



Tabla 7.130. Coeficientes y estadística del Modelo RHS modificado en este trabajo y Modelo Eyring para la η de de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol.

X = 2-Butanol (fracción)	X = 0.0	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8	X = 1.0
v ₁	28.28268				31.30519
v ₂	-0.00099				0.00293
v ₃	3553.81152				3553.81741
v ₄	-0.94478				-0.87970
v ₅	2.23187				1.27440
v ₆	1.60916				1.36464
α		2.27495	2.32569	2.24795	
β		0.00284	0.00311	0.00372	
r ₁	1.04761				55.07006
r ₂	0.38062				-0.28414
r ₃	-0.04321				0.00038
a ₀	1.0945	0.9702	0.9621	0.9500	1.0945
a ₁	-9.2632	-8.9135	-8.9502	-8.9408	-9.2632
a ₂	71.0385	71.1493	71.1272	71.2096	71.0385
a ₃	-301.9012	-302.6287	-302.6034	-302.5241	-301.9012
a ₄	797.6900	796.2505	796.3275	796.4621	797.6900
a ₅	-1221.9770	-1223.0127	-1222.9273	-1222.4308	-1221.9770
a ₆	987.5574	987.6361	987.6872	988.6968	987.5574
a ₇	-319.4636	-318.7177	-318.6928	-317.3719	-319.4636
AAD (Desv. media abs. %)	1.33	2.18	2.79	4.40	1.82
Bias (Desv. media %)	-0.66	0.28	0.74	-0.64	-0.34
MD (Desv. máx. abs. %)	5.20	6.48	6.91	15.53	6.97
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.82	2.70	3.32	5.30	2.42
Desv. Estándar (mPa·s)	0.011	0.022	0.029	0.076	0.059

Modelo Eyring (Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo)				
Temperatura (K)	293,15	313,15	333,15	353,15
AAD (Desv. media abs. %)	0.011	0.022	0.040	0.049
Bias (Desv. media %)	0.000027	-0.0072	0.013	0.015
MD (Desv. máx. abs. %)	0.12	0.31	0.35	0.48
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.024	0.058	0.082	0.10
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0002	0.0003	0.0004	0.0004
Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo (Joule.mol ⁻¹) @ p = 0.1 Mpa				
AAD (Desv. media abs. %)	0.000029	0.000028	0.000029	0.000022
Bias (Desv. media %)	0.000008	0.000006	-0.000006	-0.000022
MD (Desv. máx. abs. %)	0.000078	0.000075	0.00011	0.000096
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.000039	0.000038	0.000045	0.000040
Desv. Estándar (Joule.mol ⁻¹)	0.00040	0.0088	0.00031	0.00021



Tabla 7.131. Coeficientes y estadística del Modelo RHS modificado en este trabajo y Modelo Eyring para la η de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.0	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8	X = 1.0
v_1	28.33704				31.12019
v_2	-0.04647				0.02546
v_3	3553.81146				3553.81716
v_4	-1.30135				-0.90631
v_5	3.83641				0.64931
v_6	1.38101				0.95413
α		2.09054	2.18004	2.85119	
β		0.00257	0.00188	0.00175	
r_1	0.81286				54.95703
r_2	0.11402				-0.27721
r_3	-0.00991				0.00036
a_0	1.09450	1.81468	1.90853	1.21254	1.09450
a_1	-9.26324	-8.84568	-9.12382	-9.47022	-9.26324
a_2	71.03850	70.74176	70.48657	70.95540	71.03850
a_3	-301.90120	-304.23623	-304.20233	-302.22912	-301.90120
a_4	797.69000	793.85204	794.26197	796.98530	797.69000
a_5	-1221.97700	-1223.67782	-1223.17875	-1222.57599	-1221.97700
a_6	987.55740	990.15031	990.35380	987.51097	987.55740
a_7	-319.46360	-314.33591	-314.42373	-319.56859	-319.46360
AAD (Desv. media abs. %)	2.0091	1.81	1.47	2.99	1.50
Bias (Desv. media %)	0.74	-0.15	-0.12	-0.018	-0.28
MD (Desv. máx. abs. %)	5.53	6.78	4.51	11.96	4.86
RMS (Raiz cuad. med. %)	2.49	2.29	1.80	3.95	1.98
Desv. Estándar (mPa·s)	0.025	0.024	0.024	0.062	0.037

Modelo Eyring (Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo)				
Temperatura (K)	293,15	313,15	333,15	353,15
AAD (Desv. media abs. %)	0.0044	0.0070	0.018	0.022
Bias (Desv. media %)	0.00093	0.0020	0.0079	0.012
MD (Desv. máx. abs. %)	0.044	0.093	0.17	0.20
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.0088	0.016	0.035	0.040
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0001	0.0001	0.0003	0.0003
Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo (Joule.mol ⁻¹) @ p = 0.1 - 140 MPa				
AAD (Desv. media abs. %)	0.000024	0.000024	0.000024	0.000025
Bias (Desv. media %)	-0.000021	-0.000019	-0.000020	-0.000020
MD (Desv. máx. abs. %)	0.00012	0.00013	0.00011	0.00012
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.000045	0.000043	0.000047	0.000048
Desv. Estándar (Joule.mol ⁻¹)	0.00026	0.019	0.022	0.092



Tabla 7.132. Coeficientes y estadística del Modelo RHS modificado en este trabajo y Modelo Eyring para la η de de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol.

X = 2-Butanol (fracción)	X = 0.0	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8	X = 1.0
v ₁	28.33704				31,30519
v ₂	-0.04647				0,00293
v ₃	3553.81146				3553,81741
v ₄	-1.30135				-0,87970
v ₅	3.83641				1,27440
v ₆	1.38101				1,36464
α		2.11003	2.13109	1,78624	
β		0.00315	0.00306	0,00373	
r ₁	0.81286				55,07006
r ₂	0.11402				-0,28414
r ₃	-0.00991				0,00038
a ₀	1.09450	1.36185	2.13237	1.27131	1.09450
a ₁	-9.26324	-9.47753	-9.05101	-9.32946	-9.26324
a ₂	71.03850	70.62585	70.44065	71.06174	71.03850
a ₃	-301.90120	-302.43726	-304.36100	-302.62252	-301.90120
a ₄	797.69000	797.10463	794.02185	795.92724	797.69000
a ₅	-1221.97700	-1222.37658	-1223.41263	-1223.33234	-1221.97700
a ₆	987.55740	987.52899	990.19918	988.18294	987.55740
a ₇	-319.46360	-319.20535	-314.51393	-317.67872	-319.46360
AAD (Desv. media abs. %)	2.01	1.57	2.13	4.07	1.82
Bias (Desv. media %)	0.74	-0.11	-0.0038	0.44	-0.34
MD (Desv. máx. abs. %)	5.53	4.43	5.84	15.88	6.97
RMS (Raiz cuad. med. %)	2.49	1.90	2.52	5.60	2.42
Desv. Estándar (mPa·s)	0.025	0.020	0.033	0.088	0.059

Modelo Eyring (Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo)				
Temperatura (K)	293,15	313,15	333,15	353,15
AAD (Desv. media abs. %)	0.0085	0.013	0.022	0.044
Bias (Desv. media %)	-0.0003	-0.0015	-0.0051	0.021
MD (Desv. máx. abs. %)	0.057	0.11	0.22	0.37
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.016	0.025	0.042	0.081
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004
Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo (Joule.mol ⁻¹) @ p = 0.1 - 140 MPa				
AAD (Desv. media abs. %)	0.000029	0.000026	0.000023	0.000025
Bias (Desv. media %)	-0.000014	-0.000019	-0.000021	-0.000010
MD (Desv. máx. abs. %)	0.00013	0.00012	0.00012	0.00013
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.000048	0.000048	0.000047	0.000042
Desv. Estándar (Joule.mol ⁻¹)	0.00056	0.0027	0.074	0.0065



En su conjunto, se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales de las viscosidades dinámicas de las mezclas de los seis (6) sistemas binarios con la ecuación VFT [24], con el modelo RHS propuesto en esta investigación y con el modelo de Eyring apoyado con leyes de mezclas; los coeficientes de los ajustes muestran tendencia definida según la fracción molar del alcohol en la mezcla, pero se evidencian diferencias apreciables de los ajustes respecto de la ecuación o modelos empleados.

Los coeficientes de los ajustes de los datos experimentales de la η de las mezclas de los seis sistemas binarios al modelo VFT, Tablas 7.121 – 7.126, muestran tendencia definida según la fracción molar del alcohol en la mezcla para cada sistema binario; observando consistencia en los valores estadísticos de cada uno de los análisis. Si bien el ajuste de los datos experimentales de la η a la ecuación VFT es aceptable, en los cuadros superiores de las Tablas 7.127 – 7.132 constan los coeficientes del ajuste al modelo RHS propuesto en este trabajo, incluyendo la estadística del ajuste. Tanto los v_i (v_1, v_2, \dots, v_5) que son los coeficientes para calcular el V_o como los r_i (r_1, r_2, \dots, r_5) que son los coeficientes para calcular el R_η de los compuestos puros (Tabla 7.74 para los hidrocarburos y Tabla 7.76 para alcoholes), es la base de nuestra propuesta para usar en modelo RHS. Los a_i (a_0, a_1, \dots, a_7) a $x = 0.0$ y $x = 1.0$ son los coeficientes universales del modelo RHS y constantes para los compuestos puros; α y β se obtienen para usar en regla de mezcla cuadrática y evaluar el V_o de la mezcla.

Las desviaciones estándares de las mezclas ($x = 0.3, 0.5$ y 0.8) para los seis sistemas binarios son aceptables de cara a la incertidumbre expandida ($k = 2$) de la medida de la viscosidad.

En los cuadros inferiores de las Tablas 7.127 – 7.132 la estadística del ajuste de los datos experimentales de la η de las mezclas al modelo de Eyring apoyado en leyes de mezcla, expresión (4.42). Los valores estadísticos alcanzados son satisfactorios para las mezclas de los seis sistemas binarios estudiados, con desviaciones estándares menores que la incertidumbre expandida ($k= 2$) de 0.011 mPa·s.

Para mezclas equimolares, a temperatura constante, los datos experimentales de la η , respecto al 1-alcohol y respecto al 2-alcohol, se ordenan como:

$$\eta_{1-hexeno+1-butanol} < \eta_{iso-octano+1-butanol} < \eta_{pseudocumeno+1-butanol} < \eta_{ciclohexano+1-butanol}$$

$$\eta_{iso-octano+2-butanol} < \eta_{pseudocumeno+2-butanol}$$

y respecto a los hidrocarburos, se tiene:

$$\eta_{iso-octano+2-butanol} < \eta_{iso-octano+1-butanol}$$

$$\eta_{pseudocumeno+2-butanol} < \eta_{pseudocumeno+1-butanol}$$



A primera vista, en mezclas con un mismo tipo de alcohol (1-alcohol ó 2-alcohol), la tendencia del incremento de la η está definida por la estructura molecular del otro compuesto de la mezcla: con estructuras moleculares lineales insaturadas (alquenos) presentan viscosidades bajas respecto de mezclas con compuestos de estructuras moleculares alifáticas lineales, seguido de los aromáticos y de los alifáticos cíclicos; las estructuras moleculares aromáticas presentan menor viscosidad que las estructuras moleculares alifáticas cíclicas con el mismo número de carbonos en el anillo o ciclo (en los alifáticos cíclicos sus cadenas son saturados, con un menor volumen molar). La η en la mezcla con compuestos aromáticos es mayor que con compuestos alifáticos; posiblemente a la falta de interacciones fuertes entre el iso-octano y el 1-butanol que solo poseen fuerzas intermoleculares de dispersión, haciendo que el volumen molar de su mezcla sea mayor al obtenido para la mezcla pseudocumeno + 1-butanol que tiene mayor interacción molecular debido a la estabilidad de la estructura electrónica (resonancia) que presentan los aromáticos.

Para las mezclas con el mismo hidrocarburo, la η decrece con el alcohol de cadena ramificada, del 2-butanol respecto del 1-butanol. Posiblemente debido a la isomería del alcohol, ya que el volumen molar en la mezcla con fluidos de moléculas lineales (1-alcohol) es menor al volumen molar ocupado con fluidos de moléculas ramificadas (2-alcohol).

En la literatura hay poca información de la η para nuestras mezclas y validar los datos experimentales en el intervalo de 293.15 K - 353.15 K y 0.1 MPa - 140 MPa. Por ejemplo, en [39] miden la velocidad del sonido en la mezcla de *n*-butanol + 2,2,4-trimetilpentano a 288.15 K y presión atmosférica para calcular la aparente velocidad del sonido en exceso y la compresibilidad isentrópica de la mezcla. En el trabajo de [40] se determina la viscosidad dinámica del 2-butanol con los alcanos octano, decano y dodecano (C_8 , C_{10} y C_{12}) a varias temperaturas y presión atmosférica; es decir, aún cuando el C_8 (*n*-octano) es un alifático lineal, es un isómero con estructura molecular diferente, así como con propiedades termofísicas diferentes al iso-octano.

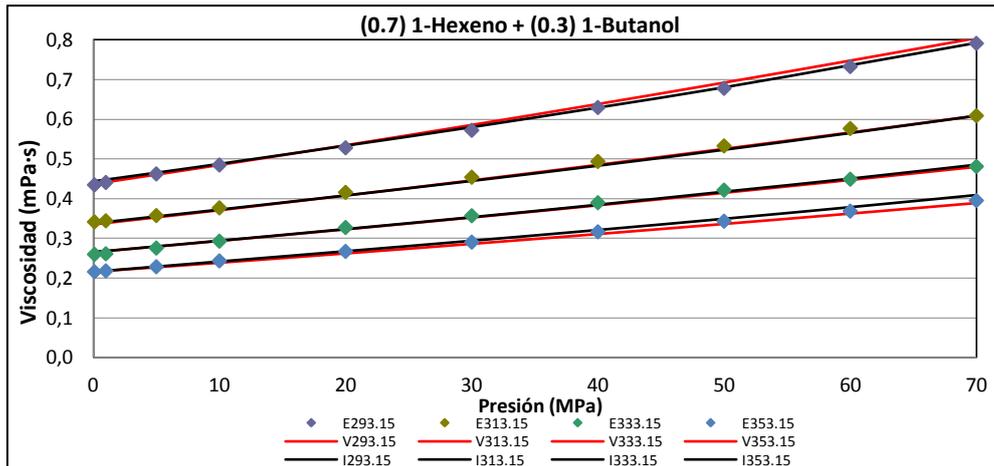


Fig. 7.112. Variación de η de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol, $x=0.3$ con la presión y la temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

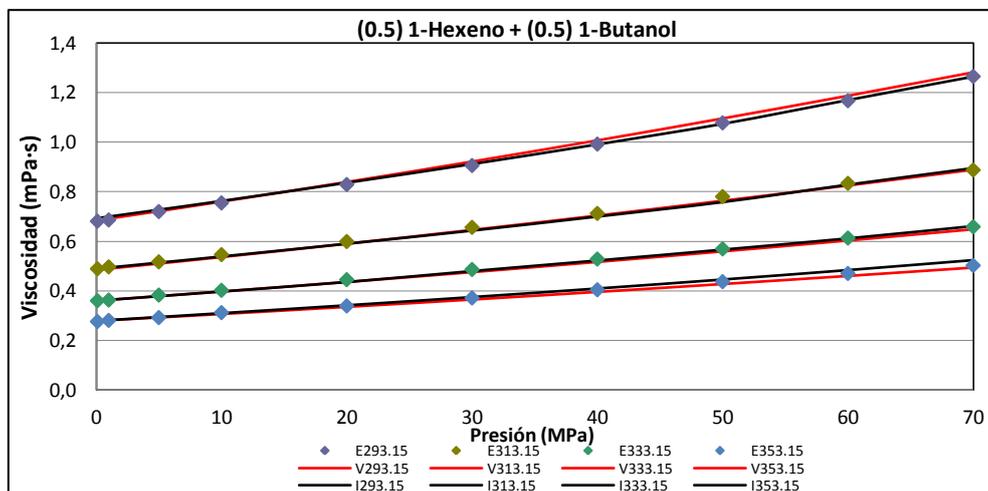


Fig. 7.113. Variación de η de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol, $x=0.5$ con la presión y la temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

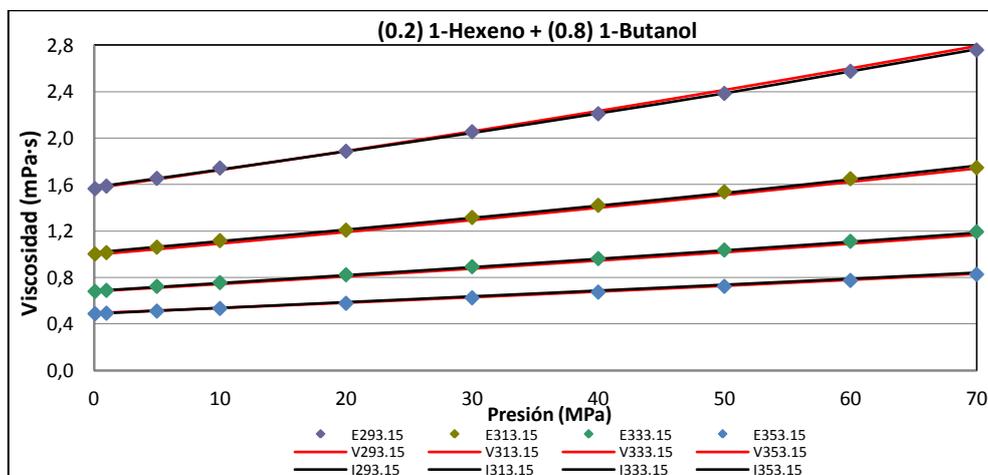


Fig. 7.114. Variación de η de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol, $x=0.8$ con la presión y la temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

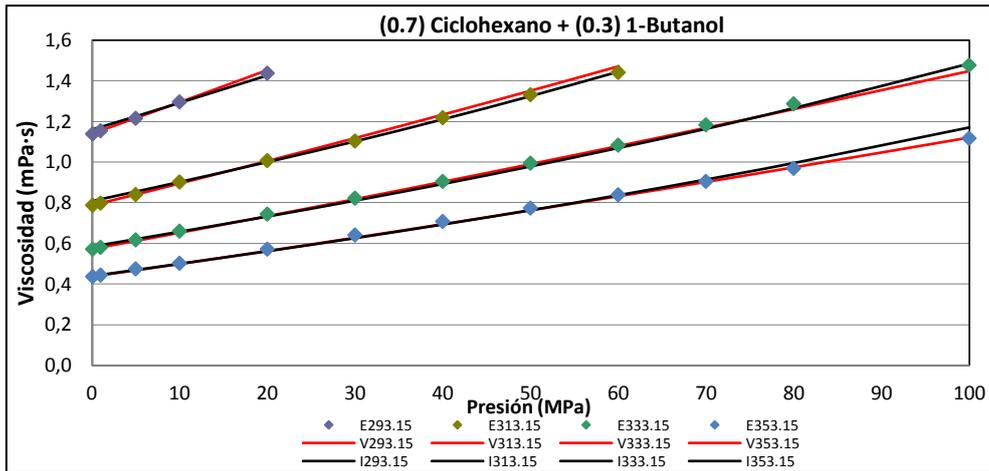


Fig. 7.115. Variación de η de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol, $x=0.3$ con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

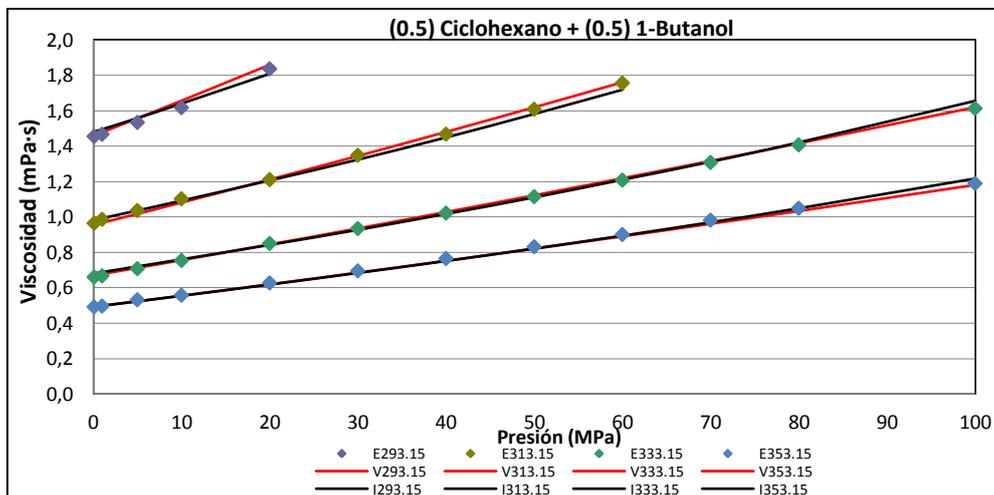


Fig. 7.116. Variación de η de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol, $x=0.5$ con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

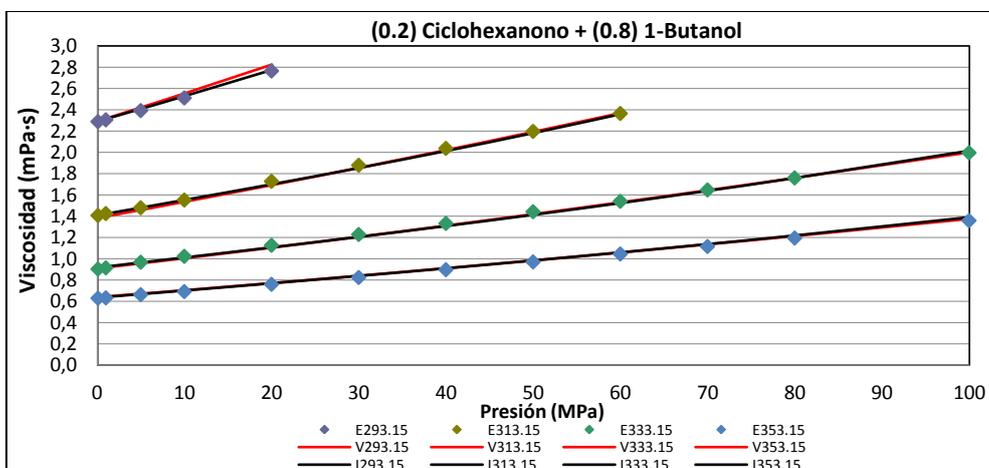


Fig. 7.117. Variación de η de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol, $x=0.8$ con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

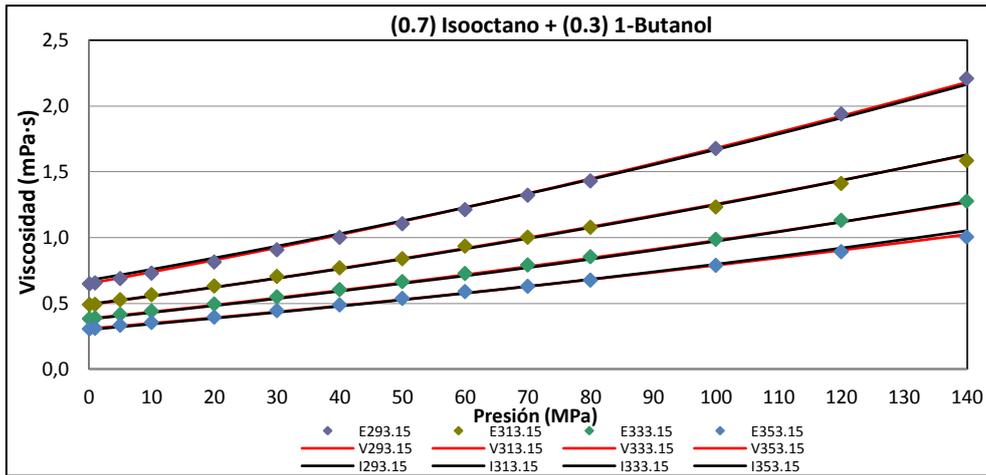


Fig. 7.118. Variación de η de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol, x=0.3 con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

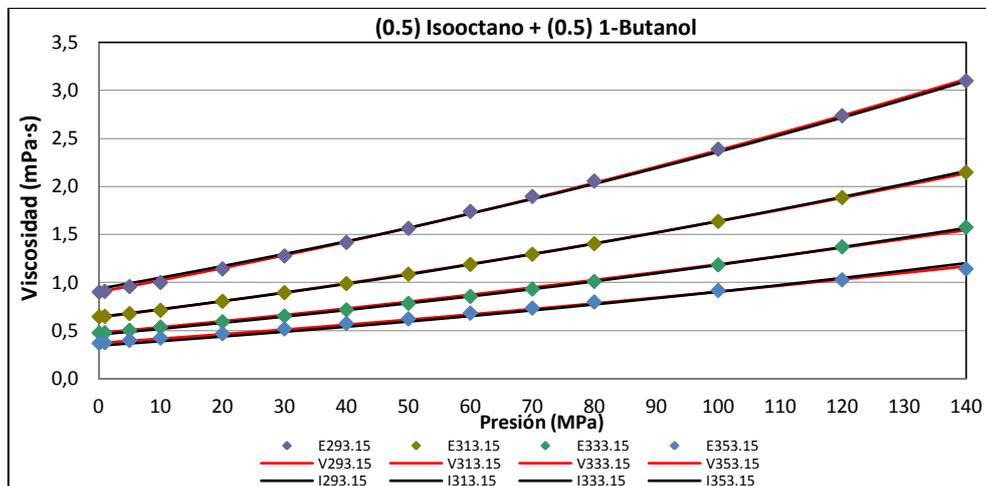


Fig. 7.119. Variación de η de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol, x=0.5 con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

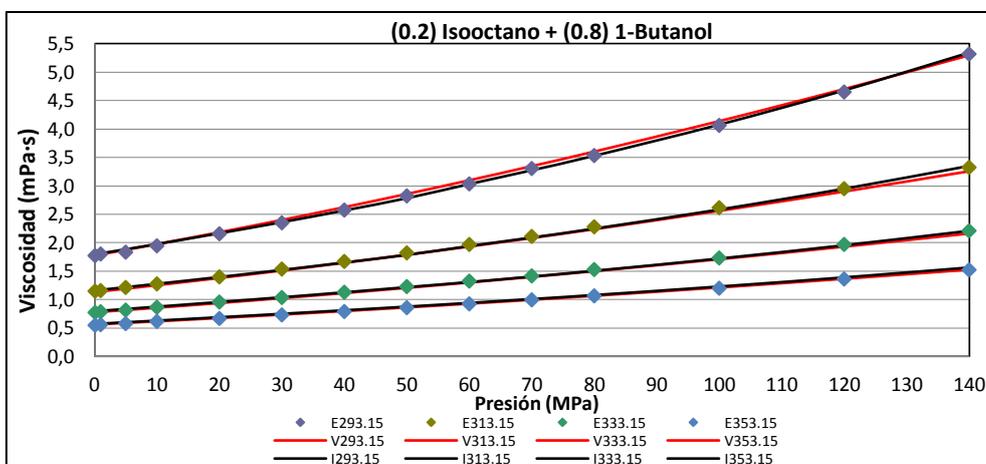


Fig. 7.120. Variación de η de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol, x=0.8 con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

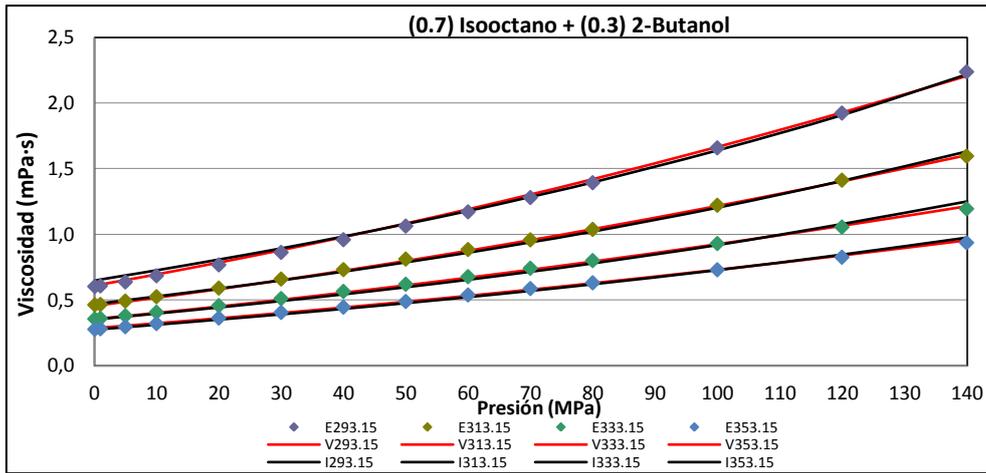


Fig. 7.121. Variación de η de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol, x=0.3 con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

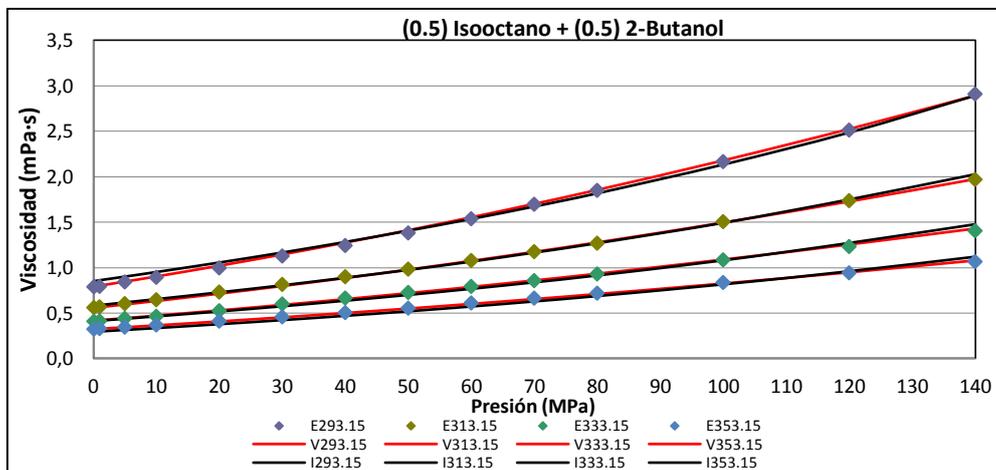


Fig. 7.122. Variación de η de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol, x=0.5 con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

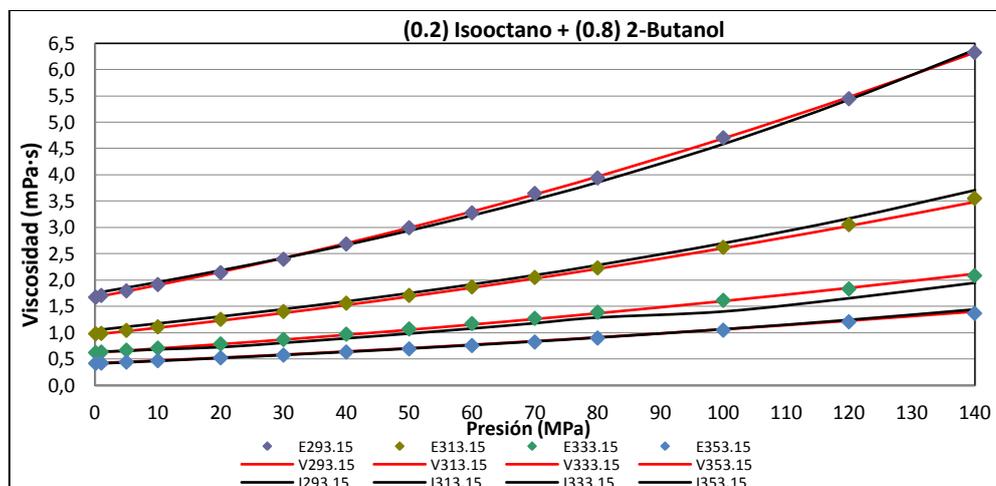


Fig. 7.123. Variación de η de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol, x=0.8 con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

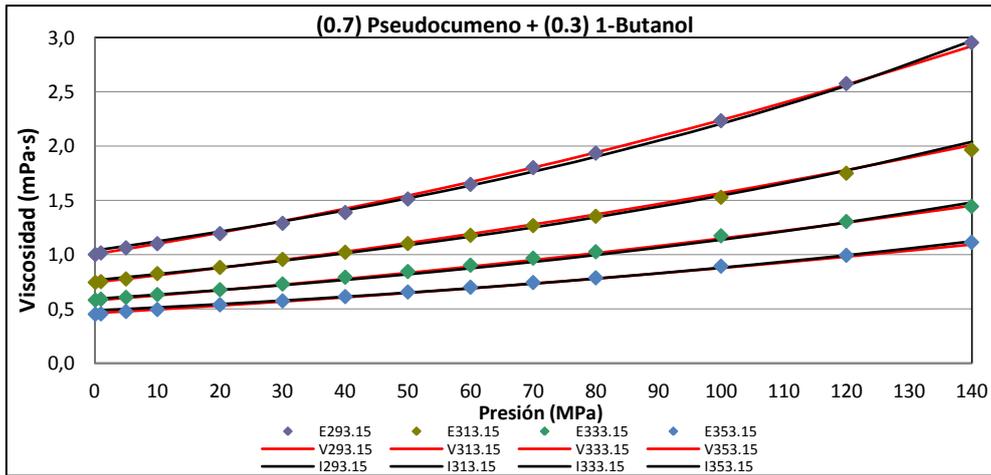


Fig. 7.124. Variación de η de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol, x=0.3 con la presión y temp.; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

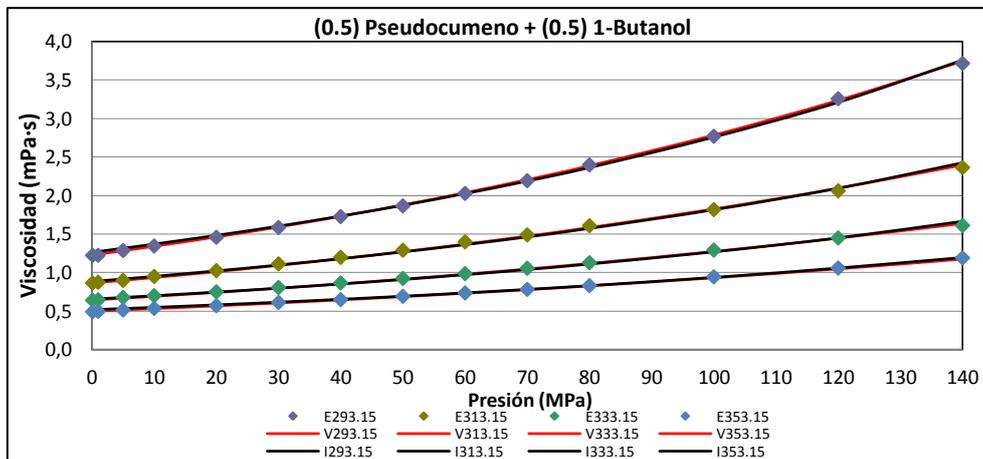


Fig. 7.125. Variación de η de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol, x=0.5 con la presión y temp.; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

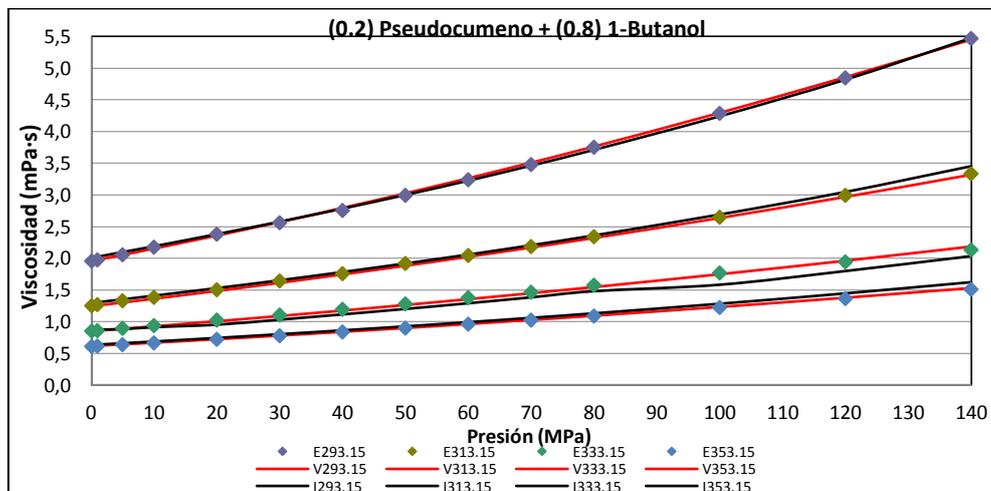


Fig. 7.126. Variación de η de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol, x=0.8 con la presión y temp.; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

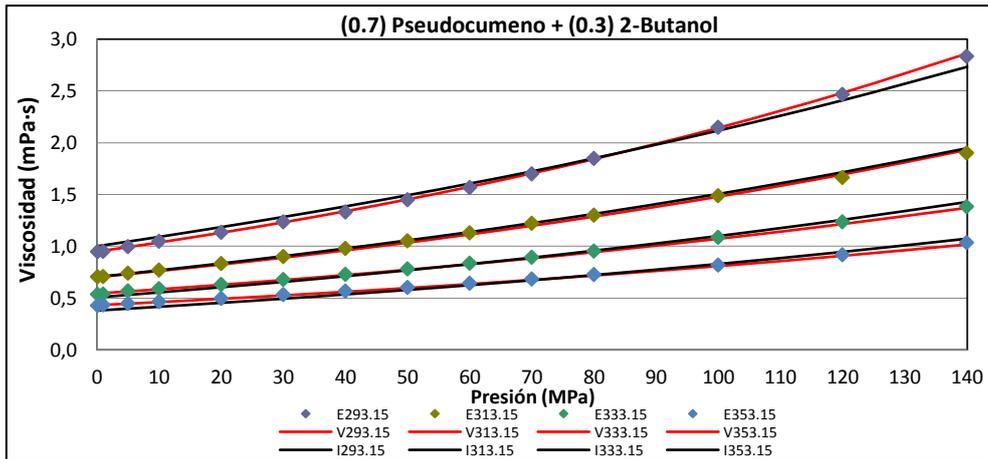


Fig. 7.127. Variación de η de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol, $x=0.3$ con la presión y temp.; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

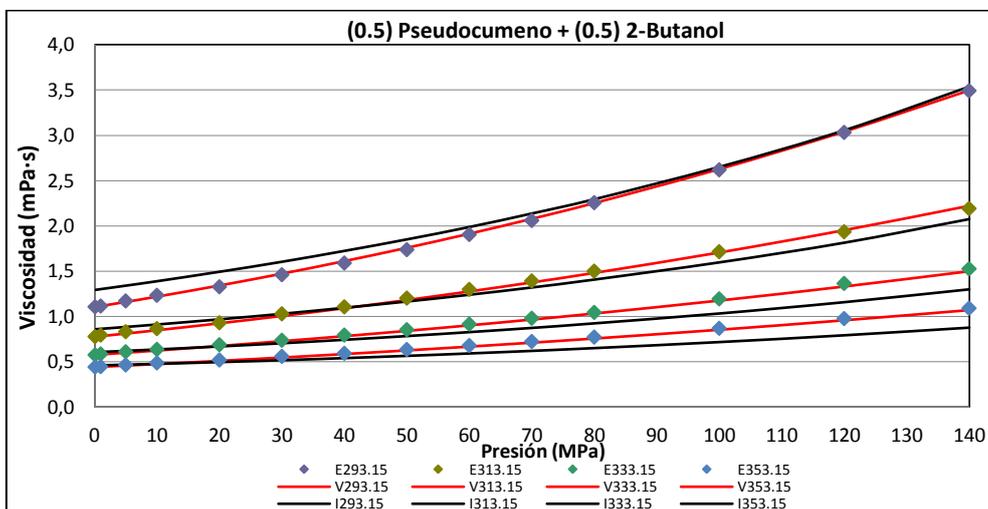


Fig. 7.128. Variación de η de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol, $x=0.5$ con la presión y temp.; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.

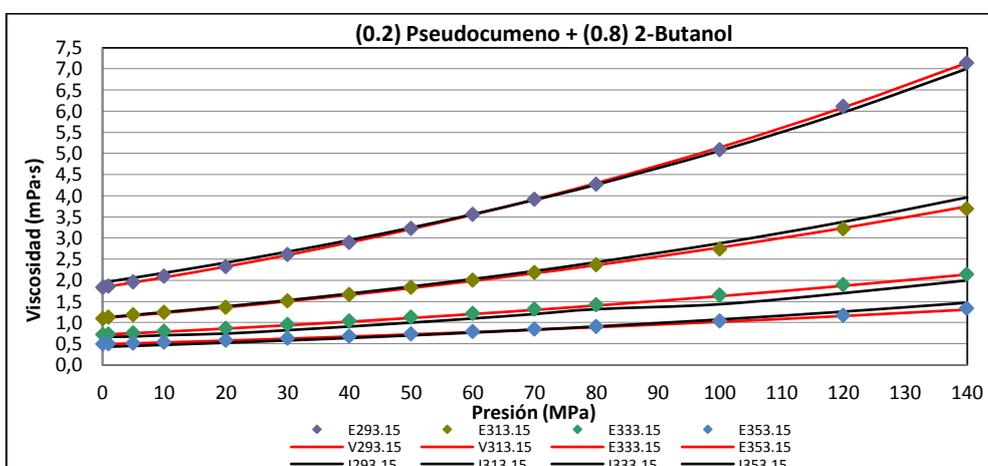


Fig. 7.129. Variación de η de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol, $x=0.8$ con la presión y temp.; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) con modelo RHS según este trabajo.



Datos experimentales de la viscosidad obtenidos con viscosímetro Stabinger

Con el viscosímetro Stabinger se obtuvieron datos experimentales de la η de las mezclas a 293.15, 313.15, 333.15 y 353.15 K; ver Tablas 7.133 - 7.138, en las que se incluyen las desviaciones relativas porcentuales de las viscosidades dinámicas obtenidas con viscosímetro de hilo vibrante a 0.1 MPa respecto a la η usando viscosímetro Stabinger. La η de las mezclas a presión atmosférica disminuye con aumentos de la temperatura, pero incrementa en función de la fracción molar del alcohol en la mezcla.

Tabla 7.133. η (mPa-s) de (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol y desviación relativa % de la η de mezcla obtenida con viscosímetro de hilo vibrante a 0.1 MPa respecto a la η usando viscosímetro Stabinger.

Fracción Molar	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.0	0.2922	0.2384	0.2008		0.14	-0.33	0.16	
0.3	0.4342	0.3418	0.2611	0.2181	0.28	0.13	-0.22	-0.66
0.5	0.6813	0.4901	0.3604	0.2767	0.07	-0.08	0.13	0.07
0.8	1.5692	1.0045	0.6824	0.4930	-0.20	-0.01	0.002	-0.57
1.0	2.9590	1.7940	1.1543	0.7837	0.33	0.16	0.18	0.84

Tabla 7.134. η (mPa-s) de (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol y desviación relativa % de la η de mezcla obtenida con viscosímetro de hilo vibrante a 0.1 MPa respecto a la η usando viscosímetro Stabinger.

Fracción Molar	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.0	1.0005	0.7128	0.5326	0.4239	0.50	0.62	0.29	-0.15
0.3	1.1394	0.7905	0.5727	0.4374	0.006	-0.19	0.02	0.09
0.5	1.4570	0.9653	0.6615	0.4942	-0.02	0.12	0.10	-0.02
0.8	2.2811	1.3960	0.9005	0.6233	0.24	0.66	0.13	0.71
1.0	2.9590	1.7940	1.1543	0.7837	0.33	0.16	0.18	0.84

Tabla 7.135. η (mPa-s) de (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol y desviación relativa % de la η de mezcla obtenida con viscosímetro de hilo vibrante a 0.1 MPa respecto a la η usando viscosímetro Stabinger.

Fracción Molar	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.0	0.5075	0.4069	0.3271	0.2715	-0.21	-0.84	-0.19	0.84
0.3	0.6497	0.4943	0.3870	0.3067	0.19	-0.11	-0.37	0.57
0.5	0.8958	0.6422	0.4731	0.3662	0.31	0.07	0.18	-0.11
0.8	1.7675	1.1529	0.7729	0.5516	0.53	-0.14	0.49	0.12
1.0	2.9590	1.7940	1.1543	0.7837	0.33	0.16	0.18	0.84

Tabla 7.136. η (mPa-s) de (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol y desviación relativa % de la η de mezcla obtenida con viscosímetro de hilo vibrante a 0.1 MPa respecto a la η usando viscosímetro Stabinger.

Fracción Molar	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.0	0.5075	0.4069	0.3271	0.2715	-0.21	-0.84	-0.19	0.84
0.3	0.6033	0.4641	0.3544	0.2785	0.23	0.12	0.83	0.004
0.5	0.7902	0.5631	0.4129	0.3292	0.26	0.21	0.08	-0.59
0.8	1.6678	0.9744	0.6194	0.4133	0.32	0.41	0.15	0.76
1.0	3.7438	1.8324	1.0111	0.6218	0.63	0.36	-0.44	-0.32



Tabla 7.137. η (mPa·s) de (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol y desviación relativa % de la η de mezcla obtenida con viscosímetro de hilo vibrante a 0.1 MPa respecto a la η usando viscosímetro Stabinger.

Fracción Molar	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.0	0.8926	0.7005	0.5608	0.4521	0.03	-0.23	-0.21	0.12
0.3	1.0058	0.7497	0.5839	0.4548	-0.14	-0.26	0.15	-0.04
0.5	1.2208	0.8659	0.6443	0.4985	0.52	0.30	-0.004	-0.70
0.8	1.9558	1.2512	0.8497	0.6104	0.14	0.24	0.48	0.03
1.0	2.9590	1.7940	1.1543	0.7837	0.33	0.16	0.18	0.84

Tabla 7.138. η (mPa·s) de (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol y desviación relativa % de la η de mezcla obtenida con viscosímetro de hilo vibrante a 0.1 MPa respecto a la η usando viscosímetro Stabinger.

Fracción Molar	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.0	0.8926	0.7005	0.5608	0.4521	0.03	-0.23	-0.21	0.12
0.3	0.9472	0.7078	0.5424	0.4301	0.37	0.02	-0.63	-0.03
0.5	1.1073	0.7804	0.5783	0.4474	0.09	-0.03	-0.09	-0.78
0.8	1.8280	1.0942	0.7170	0.4974	0.31	0.26	0.20	-0.22
1.0	3.7438	1.8324	1.0111	0.6218	0.63	0.36	-0.44	-0.32

Los datos obtenidos con el viscosímetro Stabinger son confiables. De entre todas las mezclas de los seis sistemas (1-x) Hidrocarburo + (x) Alcohol, en valor absoluto, la mayor desviación relativa porcentual es 0.84 % y la menor desviación relativa porcentual es 0.002 %. Las desviaciones relativas porcentuales de las mezclas es siempre menor que la incertidumbre del 1 % en mediciones de la viscosidad dinámica del equipo, obtenida por calibración.

Propiedades termodinámicas derivadas de las mezclas

Con los valores de los coeficientes (A , B , C , E_0 , E_1 , E_2 , F) de las correlaciones de los datos experimentales de las viscosidades dinámicas de las mezclas para los seis sistemas binarios, usando la Ecuación VFT definida como (4.3), compilados en las Tablas 7.121, 7.122, 7.123, 7.124, 7.125 y 7.126, se obtuvieron las propiedades termodinámicas derivadas de la viscosidad dinámica: coeficiente viscosidad-temperatura de mezcla, $(\delta\eta/\delta T)_{pm}$, y coeficiente viscosidad-presión de mezcla, $(\delta\eta/\delta p)_{Tm}$; también se grafica el coeficiente $(\delta\eta/\delta p)_{Tm}$ en función del $\ln(\eta_m)$ para varias isothermas. Las expresiones empleadas para las propiedades termodinámicas derivadas fueron: (5.11) para la $(\delta\eta/\delta T)_{pm}$ y (5.12) para la $(\delta\eta/\delta p)_{Tm}$.

Como ejemplo, en las Figs. 7.130 - 7.135, se reportan resultados para $(\delta\eta/\delta T)_{pm}$ y $(\delta\eta/\delta p)_{Tm}$, incluida la representación de $(\delta\eta/\delta p)_{Tm}$ vs. $\ln(\eta_m)$, de la mezcla binaria (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol (biocombustible de segunda generación) respecto a la fracción molar, pero solo a dos isóbaras ($p = 0.1$ MPa y $p = 100$ MPa) y dos isothermas ($T = 293.15$ K y $T = 353.15$ K); se verifica la variación de estas propiedades termodinámicas respecto a la presión y la temperatura.

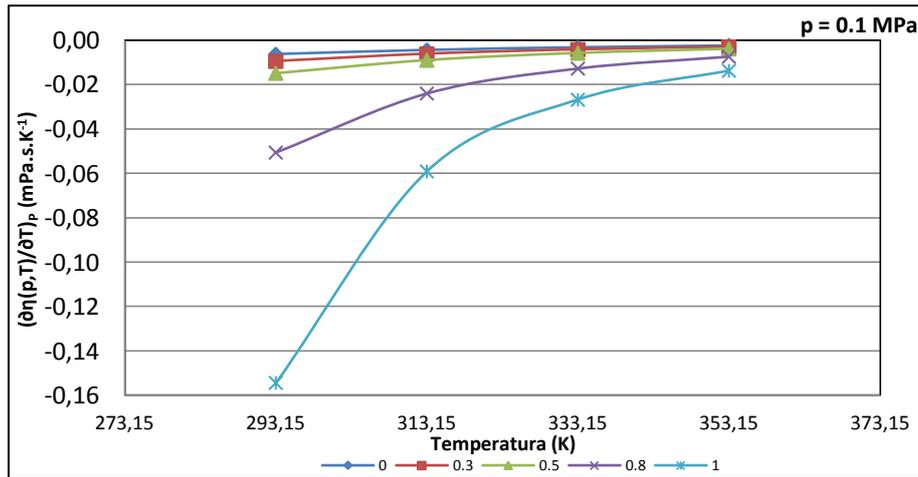


Fig. 7.130. Coeficiente viscosidad-temperatura, $(\partial\eta(p,T)/\partial T)_{p_m}$, a 0.1 MPa en (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x, fracción molar.

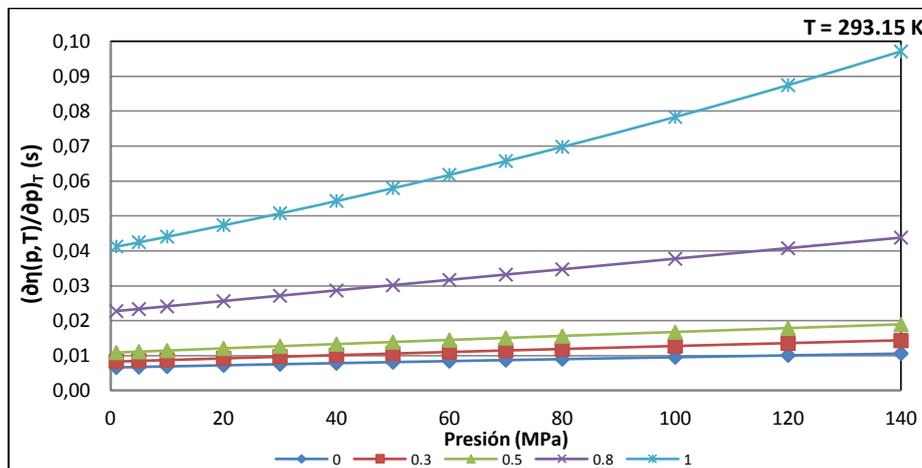


Fig. 7.131. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_{T_m}$, a 293.15 K en (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x, fracción molar.

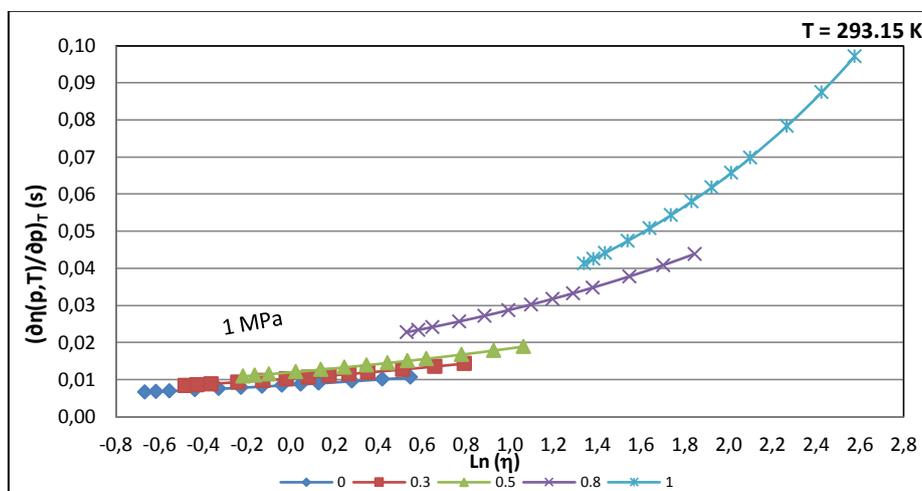


Fig. 7.132. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(p,T)/\partial p)_{T_m}$, con el $\ln \eta_m$ a 293.15 K en (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x, fracción molar.

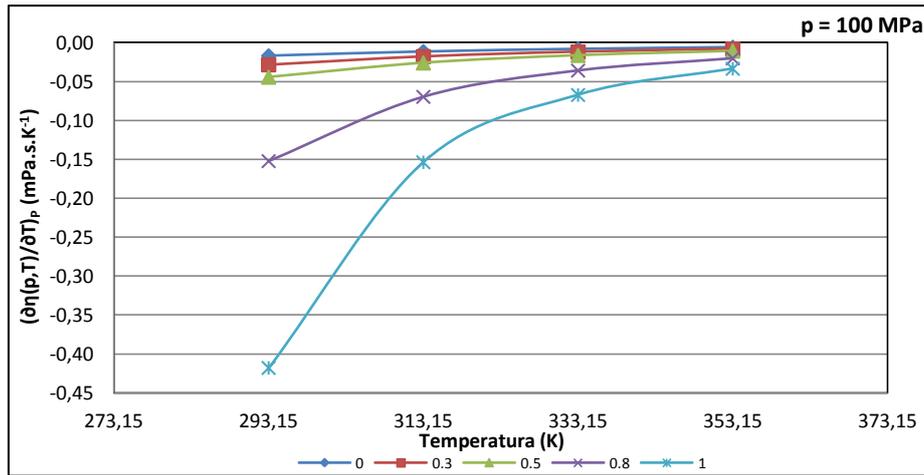


Fig. 7.133. Coeficiente viscosidad-temperatura, $(\partial\eta(\rho, T)/\partial T)_{p_m}$ a 100 MPa en (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x, fracción molar.

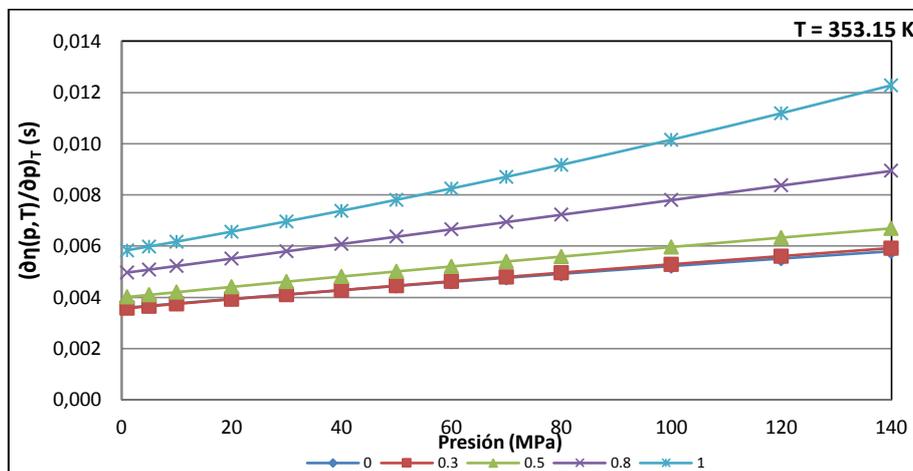


Fig. 7.134. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(\rho, T)/\partial p)_{T_m}$ a 353.15 K en (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x, fracción molar.

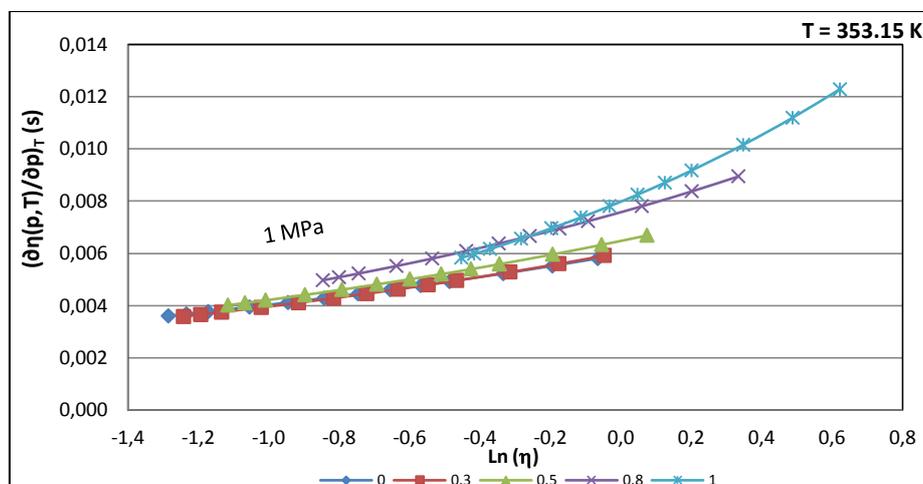


Fig. 7.135. Coeficiente viscosidad-presión, $(\partial\eta(\rho, T)/\partial p)_{T_m}$, con el $\ln \eta_m$ a 353.15 K en (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x, fracción molar.



7.4. REFERENCIAS

- [1] Jones, D.S. Pujado P.R., Handbook of petroleum processing. Dordrecht, The Netherlands: Springer; 2006.
- [2] Maule J.C., Houilles C.M., Process for the Production of benzene from hydrocarbon fractions rich in alkyl-aromatic hydrocarbons and naphthenic hydrocarbons, French Institute of Petroleum, 1980.
- [3] Banco Central del Ecuador, Análisis del Sector Petrolero 2008.
- [4] Gary J.H., Handwerk G.E., Refino de petróleo: tecnología y economía. Editorial Reverté; 1980.
- [5] Varotsis N., Guieze P., Reservoir fluid characterization using gas chromatography – mass spectrometry. Journal of Petroleum Science and Engineering 1996; 15(1): 81 - 89.
- [6] Rousel J-C., Boulet R., Caracterización de Productos Petrolíferos, Refino del Petróleo. Madrid, España: Ediciones Díaz de Santos; 2004.
- [7] Wang Z., Fingas M., Li K., Fractionation of a Light Crude Oil and Identification of Aliphatic, Aromatic, and Biomarker Compounds by GC-FID and GC-MS, Part I. Journal of Chromatographic Science 1994; 32(9): 361-366.
- [8] Wang Z., Fingas M., Li K., Fractionation of a Light Crude Oil and Identification of Aliphatic, Aromatic, and Biomarker Compounds by GC-FID and GC-MS, Part II. Journal of Chromatographic Science 1994; 32(9): 367-382.
- [9] Naji H.S., Characterizing Pure and Undefined Petroleum Components. International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS; 10(2): 39 - 68.
- [10] Aboul-Gheit A.K., Volatility Characteristics Of Petroleum Fractions by Differential Scanning Calorimetry. Thermochemica Acta 1991; 176: 107-114
- [11] Francis A.W., Critical Temperatures of Pure Hydrocarbons. Industrial and Engineering Chemistry 1957; 49(10): 1787-1788.
- [12] Boned C., Zéberg-Mikkelsen C.K., Baylaucq A., Daugé P., High-pressure dynamic viscosity and density of two synthetic hydrocarbon mixtures representative of some heavy petroleum distillation cuts. Fluid Phase Equilibria 2003; 212(1–2): 143-164.
- [13] Comuñas M.J.P., Densidades y Viscosidades a Alta Presión de Nuevos Lubricantes Sintéticos y de las Mezclas Lubricante + HFC-134a. Medidas y Modelización [Tesis Doctoral]. Santiago de Compostela, España: Universidad de Santiago de Compostela; 2002.
- [14] Hildebrand J.H., Scott R.L., Solubility of non-electrolytes. New York: Reinhold; 1950.



- [15] Gibson R.E., Loeffler O.H., Pressure-Volume-Temperature Relations in Solutions. II. The Energy-Volume Coefficients of Aniline, Nitrobenzene, Bromobenzene and Chlorobenzene. *J. Phys. Chem.* 1939; 61(9): 2515-2522.
- [16] Barton A.F.M., Internal pressure. A fundamental liquid property. *J. Chem. Educ.* 1971; 48: 156.
- [17] Malhotra R., Woolf L.A., Thermodynamic properties of butan-2-one at temperatures from 278 K to 338 K and pressures from 0.1 MPa to 280 MPa; predictions for higher ketones. *J. Chem. Thermodyn.* 1992; 24(11): 1207-1217.
- [18] Paredes X., Fandiño O., Pensado A.S., Comuñas M.J.P., Fernández J., Experimental density and viscosity measurements of di(2ethylhexyl)sebacate at high pressure. *J. Chem. Thermodynamics* 2012; 44: 38–43.
- [19] Mehrotra, A.K., A generalized viscosity equation for liquid hydrocarbons: Application to oil-sand bitumens, *Fluid Phase Equilibria* 1992; 75: 257-268.
- [20] Mehrotra A.K., Modeling temperature and composition dependence for the viscosity of diluted bitumens. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 1991; 5(3): 261-272.
- [21] Freitas S.V.D., Segovia J.J., Martín M.C., Zambrano J., Oliveira M.B., Lima A.S., Coutinho J.A.P., Measurement and prediction of high-pressure viscosities of biodiesel fuels. *Fuel* 2014; 122: 223-228.
- [22] Ciotta F., Trusler J.P.M., Improved understanding of vibrating-wire viscometer-densimeters. *J. Chem. Eng. Data* 2010; 55: 2195-2201.
- [23] Assael M.J., Avelino H.M.T., Dalaouti N.K., Fareleira J.M.N.A., Harris K.R., Reference Correlation for the Viscosity of Liquid Toluene from 213 to 373 K at Pressures to 250 MPa, *International Journal of Thermophysics* 2001; 22(3): 789 – 799.
- [24] Comuñas M.J.P., Baylaucq A., Boned C., Fernández J., High-pressure measurements of the viscosity and density of two polyethers and two dialkyl carbonates at high pressures. *Int. J. Thermophys.* 2001; 22: 749-768.
- [25] Assael M.J., Dymond J.H., Papadaki M., Patterson P.M., Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. V. Aromatics hydrocarbons. *Int. J. Thermophys.* 1992; 13(5): 895-905.
- [26] Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement. BIPM. 2008.
- [27] Cibulka I., Hnědkovský L., Liquid densities at elevated pressures of n-alkanes from C₅ to C₁₆: A critical evaluation of experimental data. *Journal of Chemical and Engineering Data* 1996; 41: 657-668.



- [28] Cibulka I., Takagi T., P- ρ -T data of liquids: summarization and evaluation. 5. Aromatic hydrocarbons. *Journal of Chemical and Engineering Data* 1999; 44: 411-429.
- [29] Cibulka I., Takagi T., P- ρ -T data of liquids: summarization and evaluation. 6. Nonaromatic hydrocarbons (C_n , $n \geq 5$) except *n*-alkanes from C_5 to C_{16} . *Journal of Chemical and Engineering Data* 1999; 44: 1105-1128.
- [30] Assael M.J., Dymond J.H., Polimatidou S.K., Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. VI. Alcohols. *Int. J. Thermophys.* 1994; 15(2): 189-201.
- [31] Alaoui F.E.M., Montero E.A., Bazile J-P., Aguilar F., Boned C., Liquid density of oxygenated additive 2-propanol at pressures up to 140 MPa and from 293.15 K to 403.15 K. *J. Chem. Thermodynamics* 2012; 54: 358–365.
- [32] Cerdeiriña C.A., Tovar C.A., Gonzalez-Salgado D., Carballo E., Romani L., Isobaric thermal expansivity and thermophysical characterization of liquids and liquid mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2001; 23 (3): 5230-5236.
- [33] Troncoso J., Bessières D., Cerdeiriña C.A., Carballo E., Romani L., Automated measuring device of (p , ρ , T) data: Application to the 1-hexanol + *n*-hexane system. *Fluid Phase Equilibria* 2003; 208(1-2): 141-154.
- [34] Audonnet F., Pádua A.A.H., Simultaneous measurement of density and viscosity of *n*-pentane from 298 to 383 K and up to 100 MPa using a vibrating-wire instrument. *Fluid Phase Equilibria* 2001; 181: 147-161.
- [35] Pádua A.A.H., Fareleira J., Calado J.C.G., Density and viscosity measurements of 2,2,4-trimethylpentane (isooctane) from 198 K to 348 K and up to 100 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 1996; 41: 1488-1494.
- [36] Assael M.J., Dymond J.H., Papadaki M., Patterson P.M., Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. I. *n*-Alkanes. *Int. J. Thermophys.* 1992; 13(2): 269-281.
- [37] Assael M.J., Kalyva A.E., Kakasimos K.E., Antoniadis K.D., Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. VIII. Mixtures of alkyl benzenes with other hydrocarbons. *International Journal of Thermophysics* 2009; 30: 1733–1747.
- [38] Assael M.J., Dymond J.H., Polimatidou S.K., Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. VI. Alcohols. *Int. J. Thermophys.* 1994; 15(2): 189-201.
- [39] Nath J., Speeds of sound in and isentropic compressibilities of (*n*-butanol + *n*-pentane, or *n*-hexane, or *n*-heptane, or 2,2,4-trimethylpentane) at $t = 288.15$ K, (*n*-hexanol + *n*-pentane or *n*-hexane) at $T = 298.15$ K, and (*n*-hexanol + *n*-heptane or *n*-octane) at $T = 298.15$ K and $T = 303.15$ K. *J. Chem. Thermodynamics* 2002; 34: 1857-1872.
- [40] González B., Domínguez J., Tojo J., Dynamic viscosities of 2-butanol with alkanes (C_8 , C_{10} , and C_{12}) at several temperatures. *J. Chem. Thermodynamics* 2004; 36: 267-275.



- [41] Vega D., Caracterización Termodinámica de Combustibles Líquidos de Nueva Generación con Componentes Renovables mediante un Nuevo Calorímetro Isobárico de Alta Presión y Medidas Densitrométricas [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2009.
- [42] Aguilar F., Puesta en marcha de una Técnica de Equilibrio Líquido Vapor Isóbaro e Investigación termodinámica de equilibrios binarios y ternarios de aditivos oxigenados en hidrocarburos de sustitución de gasolinas sin plomo [Tesis Doctoral]. Burgos, España: Universidad de Burgos; 2010.





Capítulo 8 CONCLUSIONES





CONCLUSIONES

Esta Tesis Doctoral se ha desarrollado en el marco del proyecto ENE2009-14644-C02-01, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN), del Grupo de Investigación TERMOCAL de la Universidad de Valladolid.

El interés del Grupo de Investigación TERMOCAL ha sido la creación de un laboratorio de técnicas precisas para la determinación de propiedades termodinámicas, en este camino se concibió la idea de desarrollar un viscosímetro de hilo vibrante que sirviese de viscosímetro absoluto; dicho equipo ha sido construido, montado, calibrado y puesto a punto en el laboratorio de TERMOCAL.

Por otro lado, el trabajo realizado en los últimos años en la investigación de propiedades termodinámicas de mezclas binarias y ternarias formadas por aditivos oxigenados y distintos hidrocarburos de sustitución de gasolinas, con el objetivo de contribuir al conocimiento de las propiedades termodinámicas de los fluidos y sus mezclas, en especial para la caracterización de combustibles de segunda generación, se ha completado con la obtención de datos experimentales a altas presiones de mezclas binarias de hidrocarburos y alcoholes empleando dos técnicas experimentales precisas: un densímetro de tubo vibrante automatizado y la incorporación de la técnica del viscosímetro de hilo vibrante.

El trabajo para la consecución de la Tesis Doctoral se ha desarrollado en dos etapas: una primera, que ha consistido en el montaje y puesta a punto de la técnica del viscosímetro de hilo vibrante; y, la segunda, el estudio experimental de la viscosidad dinámica a alta presión de ocho hidrocarburos puros, siete alcoholes, tres muestras de biodiésel, una muestra de un crudo pesado de un campo hidrocarburífero de Ecuador, así como el comportamiento de la densidad y viscosidad a alta presión de seis mezclas binarias de hidrocarburos y alcoholes.

Las siguientes conclusiones derivan de lo expuesto y del contenido de la Tesis Doctoral:

1. Se ha implementado la técnica experimental del viscosímetro de hilo vibrante para la medición de la viscosidad dinámica de compuestos fluidos; la técnica emplea como parte central un sensor con hilo de tungsteno anclado en ambos extremos, con longitud de 50 mm y radio nominal de 75 μm . El equipo permite estudiar fluidos de viscosidad dinámica de hasta 35 mPa·s en el rango de temperaturas de 288.15 a 423.15 K y hasta presiones de 140 MPa.
2. Se ha calibrado el viscosímetro de hilo vibrante para la obtención del radio, R_w , a la temperatura de 293.15 K a presión de 0.1 MPa empleando tolueno como fluido de



referencia. El valor del radio obtenido ha sido $74.86182 \mu\text{m}$; y, tanto en vacío y como en aire ambiente, el decremento logarítmico natural del hilo, Δ_o , es de $44.8 \cdot 10^{-6}$. La técnica del viscosímetro de hilo vibrante implementada permite estudiar fluidos de viscosidad dinámica de hasta $35 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ con una incertidumbre expandida relativa con un factor de cobertura $k = 2$ (nivel de confianza del 95% distribución normal) en la medida de la η de $\pm 0.8 \%$.

3. Se ha verificado el correcto funcionamiento del equipo comparando los datos experimentales de la viscosidad del tolueno y del dodecano con valores publicados por varios autores, obteniéndose para las medidas del tolueno una desviación estándar del 0.13% ; y, para el dodecano una desviación estándar del 0.39% respecto a valores de referencia que usan la misma técnica de hilo vibrante. Estos valores son inferiores a la incertidumbre de medida estimada del $\pm 0.8 \%$.
4. Se ha utilizado un densímetro de tubo vibrante automático Anton Paar DMA HPM, para la determinación de la densidad a alta presión en el rango de temperaturas de 263.15 a 473.15 K y hasta presiones de 140 MPa . Se ha evaluado la incertidumbre del equipo empleando agua y dodecano como fluidos patrones de calibrado, en el intervalo de temperaturas de $273.15 - 403.15 \text{ K}$ y presiones de $0.1 - 140 \text{ MPa}$, siendo la incertidumbre expandida relativa en la medida de la densidad de $\pm 0.06 \%$ con factor de cobertura $k = 2$ (nivel de confianza del 95% distribución normal) para temperaturas de 273.15 a 403.15 K y presiones de 0.1 a 140 MPa , excepto a temperaturas superiores a 373.15 K y presión de 0.1 MPa donde fue un $\pm 0.09 \%$.
5. Se ha empleado un viscosímetro Stabinger comercial para medir la densidad y viscosidad dinámica a presión atmosférica de los compuestos puros y de las mezclas seleccionadas para la investigación, con la finalidad de tener una referencia de partida para la técnica del viscosímetro de hilo vibrante. Las diferencias fueron siempre inferiores a la incertidumbre de medida.
6. Se han obtenido los datos experimentales de la densidad en función de la presión (de 0.1 a 140 MPa) y de la temperatura (de 273.15 a 403.15 K) de tres hidrocarburos puros (pentano, heptano, dodecano), seis alcoholes puros (1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 2-propanol, 2-butanol y 2-pentanol), tres muestras de biodiesel (colza, soja y colza + soja), una muestra de crudo pesado de 20° API y seis mezclas binarias a varias fracciones molares (1-hexeno + 1-butanol, ciclohexano + 1-butanol, iso-octano + 1-butanol, iso-octano + 2-butanol, pseudocumeno + 1-butanol, pseudocumeno + 2-butanol).
7. Se han obtenido los datos experimentales de la viscosidad dinámica en función de la presión (de 0.1 a 140 MPa) y de la temperatura (de 273.15 a 403.15 K) de ocho



- hidrocarburos puros (pentano, heptano, iso-octano, dodecano, tolueno, pseudocumeno, ciclohexano y 1-hexeno), siete alcoholes puros (etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 2-propanol, 2-butanol y 2-pentanol), tres muestras de biodiesel (colza, soja y colza + soja), una muestra de crudo pesado de 20 ° API y seis mezclas binarias a varias fracciones molares (1-hexeno + 1-butanol, ciclohexano + 1-butanol, iso-octano + 1-butanol, iso-octano + 2-butanol, pseudocumeno + 1-butanol, pseudocumeno + 2-butanol).
8. Todos los datos experimentales de los compuestos puros y de las mezclas binarias fueron correlacionados, tanto para la densidad con la ecuación de Tammann-Tait modificada, como para la viscosidad dinámica con la ecuación Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) combinado con la ecuación de Tait. Se realizó el análisis estadístico para cada una de las correlaciones con la finalidad de validar los datos experimentales obtenidos así como de las correlaciones realizadas con análisis de regresión.
 9. Se realizó la modelización de la viscosidad dinámica empleando el modelo de las esferas rígidas de Dymond-Assael, así como el modelo de la Teoría de Eyring con apoyo de las leyes de mezclas. La modelización fue evaluada con el correspondiente análisis estadístico con la finalidad de validar el método desarrollado.
 10. Con los datos experimentales de la $\rho(p,T)$ y de sus correlaciones, tanto para los compuestos puros como para las mezclas, se determinaron tres propiedades derivadas: el coeficiente de compresibilidad isoterma, κ_T , el coeficiente de expansión isobárica, α_p , la presión interna, π ; esta última suministra información sobre las energías de interacciones atractivas y repulsivas entre moléculas.
 11. A partir de los datos experimentales de la viscosidad dinámica y de sus correlaciones, tanto de los compuestos puros como de las mezclas, se evaluó la relación que existe entre la temperatura y la presión mediante su diferenciación, obteniéndose los coeficientes viscosidad-presión, $(\delta\eta/\delta p)_T$, y viscosidad-temperatura, $(\delta\eta/\delta T)_p$.
 12. Se ha aportado con la investigación un conocimiento experimental, hasta ahora muy escaso, de las funciones termodinámicas de mezclas líquidas a altas presiones de hidrocarburos + 1-butanol y 2-butanol en su composición, para su aplicación a la producción, diseño y utilización de combustibles de segunda generación.
 13. Se ha caracterizado cromatográficamente el crudo de los pozos Blanca del Área Cuyabeno, identificando el 62.68% de área total de los compuestos, incluidos los cuatro principales componentes, y estimando propiedades como la densidad, la temperatura de ebullición y la temperatura crítica. Estos valores son concordantes con las viscosidades y densidades experimentales del crudo en las condiciones del reservorio, entre 160 bar y



200 bar a una temperatura de 100 °C; sus características corresponden a un crudo mixto con predominancia nafténica de grado API 20.

14. Se han presentado todos los datos medidos directamente, tanto numérica como gráficamente, de forma exhaustiva. Se han calculado los coeficientes de las correlaciones y modelos citados en la Tesis Doctoral y de los ajustes estadísticos correspondientes, así como las propiedades termodinámicas derivadas.
15. Finalmente, destacar que si bien en la literatura se tiene acceso a una extensa y variada gama de ecuaciones empíricas y semi-empíricas para representar los datos de la viscosidad frente a la composición de las mezclas líquidas, han surgido diferentes enfoques para el problema de la predicción de la viscosidad de las mezclas. Entre estos, el método de contribución de grupo parece ser prometedor. El desarrollo de este método requiere de la disponible una adecuada base de datos; los datos experimentales consignados en esta tesis pueden contribuir al desarrollo de la base de datos mencionada.