



Universidad de Valladolid

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ENERGÉTICA Y FLUIDOMECÁNICA

TESIS DOCTORAL:

**DESARROLLO DE UN VISCOSÍMETRO PARA LA
CARACTERIZACIÓN A ALTA PRESIÓN DE NUEVOS
BIOCOMBUSTIBLES Y MEZCLAS ACUOSAS DE AMINAS
PARA LA CAPTURA DE CO₂**

Presentada por Manuel Sobrino García para optar al grado de
Doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:
Dr. José Juan Segovia Puras
Dra. M^a del Carmen Martín González

Valladolid, julio de 2015

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a:

- Los profesores Dr. D. José Juan Segovia Puras y Dra. Dña. María del Carmen Martín González, directores de este trabajo de investigación, por presentarme este reto. El interés y ánimo que me habéis transmitido junto con vuestra ayuda, dedicación y apoyo incondicional a lo largo de estos años me ha permitido llegar al final del camino.
- Los profesores Dr. D. Miguel Ángel Villamañán Olfos, Dr. D. César Chamorro Camazón y Dra. Dña. Rosa María Villamañán Olfos por su colaboración y sus sabios consejos.
- Mis compañeros del grupo de investigación TERMOCAL: Ángel, Alejandro, Fernando, Johnny, Geraldine, Roberto, María Engracia, Eduardo... Con vosotros siempre se forma un buen equipo.
- Ana, mis amigos y mi familia, que siempre están a mi lado. Saber que estáis ahí es mi mayor motivación para afrontar con ilusión los retos que plantea la vida.
- El Ministerio de Educación por su apoyo en la investigación a través de la Beca FPU.

RESUMEN

La sostenibilidad es una de las mayores preocupaciones de la sociedad de hoy en día. Este término alude a la compatibilidad entre el “hoy” y el “mañana”, algo que damos por hecho, pero no es tan trivial como pensamos. Se deben acometer grandes esfuerzos para que el mundo siga funcionando de manera sostenible, siendo la investigación la herramienta principal que debemos emplear para solventar problemas que varían desde la dependencia de nuestra sociedad de los combustibles fósiles hasta las grandes cantidades de emisiones de CO₂ que provocan fenómenos indeseables como el conocido efecto invernadero.

En ese sentido, la presente Tesis Doctoral pretende suponer una aportación en este ámbito a través de la medida de la viscosidad como propiedad termofísica clave en la mayoría de procesos de transporte (desde la industria hasta la medicina), habiéndose alcanzando dos hitos importantes:

- 1) Se ha desarrollado en nuestro laboratorio un nuevo viscosímetro de caída de cuerpo automatizado capaz de medir la viscosidad de líquidos a altas presiones.
- 2) Se han aportado a la comunidad científica nuevos datos experimentales de viscosidad en amplios rangos de presión y temperatura, lo que permitirá caracterizar mejor algunos líquidos que jugarán un papel crucial en el futuro de nuestra sociedad en el ámbito de la sostenibilidad como las mezclas acuosas de aminos para la captura de CO₂ o los biocombustibles de nueva generación.

ABSTRACT

Sustainability is a major concern for society nowadays. This concept refers to the compatibility between “today” and “tomorrow”. This fact is something that we assume, but it is not as trivial as we think. Lots of efforts must be done to keep the world running in a sustainable way, being research the key tool to solve problems which vary from our society’s dependence on fossil fuels to huge amounts of CO₂ emissions, causing undesirable phenomena such as greenhouse effect.

In that sense, this PhD Thesis expects to be a contribution in this field through the measurement of viscosity, a thermophysical property which plays a crucial role in most transport processes (from industry to medicine). Two important goals have been reached:

- 1) A new automated falling body viscometer, which is able to measure viscosity of liquids at high pressures, has been completely developed in our laboratory.
- 2) New experimental viscosity data have been provided to the scientific community in wide ranges of pressure and temperature. They will enable a better characterization of some liquids which will play an important role in our society’s future in the field of sustainability, being those fluids aqueous blends of amines for CO₂ capture or new generation biofuels.

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN.....	9
1.1.- Generalidades.....	11
1.2.- La viscosidad a alta presión como “vehículo” para la caracterización termofísica de los nuevos biocombustibles.....	12
1.3.- La viscosidad como propiedad clave para caracterizar las mezclas acuosas de aminas utilizadas en los procesos de captura de CO₂.....	17
1.4.- Objetivos de la Tesis Doctoral.....	21
1.5.- Estructura de la Tesis Doctoral.....	23
1.6.- Referencias bibliográficas.....	24
2.- MEDIDA DE LA VISCOSIDAD: EQUIPO DE CAÍDA DE CUERPO.....	27
2.1.- Generalidades.....	29
2.2.- Medida de la viscosidad.....	30
2.3.- Equipo de caída de cuerpo.....	36
2.4.- Referencias bibliográficas.....	54
3.- CALIBRACIÓN DEL VISCOSÍMETRO.....	55
3.1.- Generalidades.....	57
3.2.- Características de los patrones de calibración empleados.....	60
3.3.- Características de los fluidos medidos.....	60
3.4.- Determinación de la densidad del cuerpo de caída.....	61

3.5.- Modelos para la determinación de la viscosidad.....	62
3.6.- Calibración para fluidos de baja viscosidad.....	71
3.7.- Calibración para fluidos de viscosidad moderada.....	75
3.8.- Discusión sobre las distintas calibraciones llevadas a cabo.....	82
3.9.- Referencias bibliográficas.....	85
4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES.....	89
4.1.- Generalidades.....	91
4.2.- Resultados experimentales obtenidos con la calibración basada en el modelo cuadrático.....	93
4.3.- Resultados experimentales obtenidos con la calibración basada en el modelo lineal.....	112
4.4.- Reflexiones finales.....	143
4.5.- Referencias bibliográficas.....	144
5.- CONTRIBUTION TO ACCURATE HIGH PRESSURE VISCOSITY MEASUREMENTS: VIBRATING WIRE VISCOMETER AND FALLING BODY VISCOMETER TECHNIQUES.....	149
6.- CONCLUSIONES.....	197
NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS.....	203

CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Generalidades

La presente Tesis Doctoral va a tener siempre en el punto de mira una propiedad de transporte crucial en multitud de procesos y aplicaciones (desde el ámbito industrial hasta el perímetro de la medicina): la viscosidad. La gran importancia de esta propiedad termofísica y la dificultad para su medida, especialmente a alta presión, ha llevado a multitud de investigadores de todo el mundo a emplear sus esfuerzos durante las últimas décadas en el desarrollo de técnicas experimentales para la determinación de esta propiedad, así como en investigar acerca de nuevos modelos que describiesen adecuadamente el comportamiento real de dichos viscosímetros.

A pesar de todos estos esfuerzos, hoy en día sigue siendo muy complicado cuantificar la viscosidad de forma precisa. Es bastante ilustrativa la publicación de Castro et al. [1], donde el propio título del artículo se pregunta (en el año 2009, varios siglos después que Sir Isaac Newton introdujera su ley de la viscosidad [2]) si hemos aprendido lo suficiente acerca de la medida de esta compleja propiedad, señalándose la inexistencia de métodos estrictamente primarios o absolutos para la medida de la viscosidad.

Esta Tesis Doctoral tratará de ser una aportación al complejo mundo de la viscosidad a través del desarrollo de un viscosímetro de caída de cuerpo capaz de medir esta propiedad a alta presión en amplios rangos de presión y temperatura. Pero siempre sin perder de vista un hecho clave en este ámbito: aún queda mucho camino por recorrer.

1.2.- La viscosidad a alta presión como “vehículo” para la caracterización termofísica de los nuevos biocombustibles

El objetivo de este apartado será justificar la importancia de la medida de la viscosidad a alta presión para caracterizar los nuevos biocombustibles líquidos. Primeramente se darán unas breves pinceladas referentes a algunos conceptos básicos que afectan a los biocombustibles, si bien la idea de este apartado es explicar la razón que justifica la medida esta propiedad de transporte a alta presión.

Como es sabido, los biocombustibles suponen una alternativa real a los combustibles fósiles. Su uso permite reducir la dependencia de dichos combustibles tradicionales, aportando una serie de ventajas adicionales como la disminución de gases de efecto invernadero como el CO₂ (se entrará en más detalle en el siguiente apartado) o fomentar el desarrollo económico de ciertas regiones a través de sus recursos naturales, además de la innovación y la diversificación de las tecnologías utilizadas.

Todo esto está siendo tenido en cuenta por los gobiernos de las diferentes naciones, promulgándose legislación diversa (en lo que a nosotros nos concierne de forma más directa, a través de directivas de la Unión Europea) para fomentar el uso de los biocarburantes. No obstante, se ha generado cierto debate en torno a estos biocombustibles en cuanto a su “grado de sostenibilidad”: de nada serviría ser menos dependientes de los combustibles fósiles si a cambio se utilizan cultivos alimenticios para obtener dichos carburantes (éstos se clasifican como biocombustibles de primera generación), pudiendo desencadenarse una situación negativa para la humanidad.

En este sentido, Nigam et al. [3] establece la siguiente clasificación de biocombustibles:

- **Primarios:** no requieren un procesamiento previo (madera, biogás de vertedero...). Se utilizan en su forma natural y sin modificación química alguna, procediéndose normalmente a su combustión directa.
- **Secundarios:** provienen de la modificación de los primarios, obteniéndose en forma sólida, líquida o gaseosa una vez procesados. Se pueden emplear en multitud de aplicaciones (transporte, procesos industriales...). Dentro de éstos, es posible distinguir entre las siguientes generaciones:
 - **Primera generación:** se obtienen de productos agrícolas (maíz, soja, girasol...) generalmente a través de procesos de fermentación (etanol, butanol...) o de transesterificación (biodiésel).
 - **Segunda generación:** contienen biomasa lignocelulósica (paja de cereal, restos de madera, residuos urbanos...) y se obtienen generalmente a través de procesos de hidrólisis enzimática (bioetanol, butanol...), procesos de Fischer-Tropsch o digestión anaerobia (biogás).
 - **Tercera generación:** con procesos similares a los de segunda generación pero usando algas se obtiene bioetanol, biodiésel o incluso hidrógeno.

Aunque no figura en la clasificación de Nigam et al. [3], ya se está empezando a hablar de una **cuarta generación** de biocombustibles [4] a partir de bacterias genéticamente modificadas que además permitirían una mayor captura de CO₂, por lo que dicha generación se considera aún “más neutra” en el balance de CO₂ comparada con los biocombustibles del resto de generaciones o incluso con balance negativo, algo que va a complementar la captura que se viene realizando con aminas, como se explicará en el siguiente apartado, todo ello enfocado a la búsqueda de un mundo más sostenible.

Por otro lado, es interesante distinguir dos grandes grupos de biocombustibles según el combustible fósil al que sustituyen como las biogasolinas y los biogasóleos.

En la presente Tesis Doctoral nos centraremos en algunos bioalcoholes, que son biocombustibles más parecidos a las gasolinas convencionales, entrando en los detalles de sus peculiaridades, ya que se va a proceder a realizar medidas de viscosidad a alta presión de propanol y butanol. Es importante señalar el interés de los alcoholes como biocombustibles de segunda generación, ya que éstos se pueden producir de formas sostenibles sin necesidad de acudir a los recursos alimenticios.

Tradicionalmente el alcohol más utilizado como biocombustible ha sido el bioetanol, pero éste presenta una serie de desventajas (baja densidad energética, afinidad por el agua...) con respecto a los alcoholes de cadenas más largas como propanol, butanol o pentanol. Estos alcoholes, al contener más hidrógeno y carbono, son más fáciles de mezclar con la gasolina y menos corrosivos que el bioetanol [3]. Además, tienen mayor parecido a las gasolinas convencionales al poseer mejores cualidades que el bioetanol: mayor densidad energética, menor afinidad por el agua, índice de octano más elevado, relaciones aire-combustible más cercanas a la gasolina...

Como dato concreto, Tollefson [5] señala que el butanol otorga un 85 % de la energía contenida en la gasolina convencional frente al 66 % que se asocia al etanol. Todo esto ha motivado a las empresas a emprender investigaciones enfocadas en la obtención de estos alcoholes C_3 - C_5 a través de diferentes rutas para su obtención [6-8], puesto que poseen las cualidades ya mencionadas además de tener una combustión más limpia.

Entrando ya de lleno en la justificación de la importancia de la medida de la viscosidad a alta presión comenzaremos haciendo referencia al documento “Worldwide Fuel Charter” [9], donde varias asociaciones de constructores de automóviles de todo el mundo señalan la importancia capital del conocimiento de las propiedades termofísicas de densidad y viscosidad en los combustibles. Variaciones en estas propiedades conllevarían cambios generalmente no deseados en el funcionamiento del motor relacionados, entre otros, con la potencia del motor o con sus emisiones.

Respecto a la densidad, variaciones en esta propiedad pueden influir, por ejemplo, en la relación de recirculación de gases de escape (EGR: Exhaust Gas Recirculation) al cambiar el punto de la cartografía motor o mapa de inyección correspondiente, influyendo directamente en las emisiones en el escape (NO_x , CO, partículas...). En cuanto a la viscosidad, una alta viscosidad puede desencadenar una reducción del flujo de combustible, mientras que una baja viscosidad puede conducir a fugas [9].

Además, es muy importante tener en cuenta que los motores cada vez trabajan con presiones de inyección más elevadas, pudiendo alcanzarse presiones del orden de 2000 bar (200 MPa) en motores diesel (sistemas *common rail* o inyector bomba) y de unos 200 bar (20 MPa) en los motores de inyección directa de gasolina [10]. En este sentido, la viscosidad de los combustibles varía significativamente con la presión, por lo que es fundamental su conocimiento para asegurar un buen funcionamiento del motor y evitar los efectos indeseables descritos anteriormente, ya que el no tener bien cuantificada la viscosidad del combustible en cada momento pueden producirse modificaciones en el flujo de combustible, con el impacto que éstas conllevan.

Como se ha podido comprobar, es fundamental conocer tanto densidad como viscosidad de forma precisa a altas presiones, si bien en la presente Tesis Doctoral los esfuerzos están enfocados hacia la medida de la viscosidad a alta presión al ser una propiedad más compleja de cuantificar [1]. En cuanto a la densidad, existen técnicas consolidadas y ampliamente utilizadas, como por ejemplo el densímetro de tubo vibrante, con bajas incertidumbres que permiten su medida de manera fiable [11].

Con la vista puesta ya en la viscosidad, señalar que es especialmente crítica la caracterización de esta propiedad para los combustibles diésel por las altas presiones de inyección que se alcanzan en sus motores. En efecto, se han encontrado algunos trabajos recientes que tratan directamente estos temas [12, 13], estando el primero de ellos enmarcado en un proyecto para la caracterización a alta presión de combustibles diésel y biodiésel en el ámbito del clúster automovilístico francés “Mov’eo”.

En la presente Tesis Doctoral, en coherencia con las líneas de investigación del grupo TERMOCAL, se ha optado por la caracterización de biocombustibles (alcoholes de cadena más larga que el bioetanol, concretamente isómeros de propanol y butanol por las ventajas ya citadas) para los motores de gasolina, que tal vez han sido menos estudiados a alta presión que los combustibles diésel al no alcanzar presiones tan elevadas como estos últimos. No obstante, las últimas tendencias para los motores de gasolina de inyección directa por parte de los fabricantes de inyectores como Bosch, Delphi o Continental apuntan hacia presiones más elevadas, en el rango de 200 a 400 bar (20 a 40 MPa) que permitirán adaptarse mejor a las exigencias de las futuras normativas anticontaminación, justificándose la medida de la viscosidad a alta presión.

1.3.- La viscosidad como propiedad clave para caracterizar las mezclas acuosas de aminas utilizadas en los procesos de captura de CO₂

La sociedad es cada vez más consciente de los problemas medioambientales que asolan a nuestro planeta. Uno de los más graves es el mundialmente conocido efecto invernadero, en el que la reducción de las emisiones de CO₂ a la atmósfera va a ser una de las claves a la hora de atajarlo como quedará reflejado a continuación.

Es cierto que existen muchas sustancias cuyo potencial de calentamiento global (GWP: Global Warming Potential) es considerablemente superior al del CO₂, como se puede ver en la tabla 1.1 [14] (el potencial de calentamiento global del CO₂ es 1 ya que es la referencia a la hora de establecer los valores para el resto de sustancias).

Tabla 1.1. Valores de potencial de calentamiento global asignados a sustancias [14]

Sustancia	GWP 20 años	GWP 100 años
CO ₂	1	1
CH ₄	84	28
N ₂ O	264	265
CF ₄	4880	6630
HCF-152a	506	138

No obstante, el hecho de que otras sustancias posean un mayor potencial de calentamiento global no implica que sean dichas sustancias las mayores causantes del efecto invernadero ya que, como se muestra en la figura 1.1 [14], la mayoría de las emisiones que el hombre lanza a la atmósfera corresponden a CO₂, procedentes de la combustión de combustibles fósiles y procesos industriales, junto con los procedentes de silvicultura y otros usos de la tierra (FOLU: Forestry and Other Land Use), mientras

que el resto de las emisiones se reparten entre el CH₄, N₂O y los gases fluorados contemplados en el protocolo de Kyoto (F-Gases).

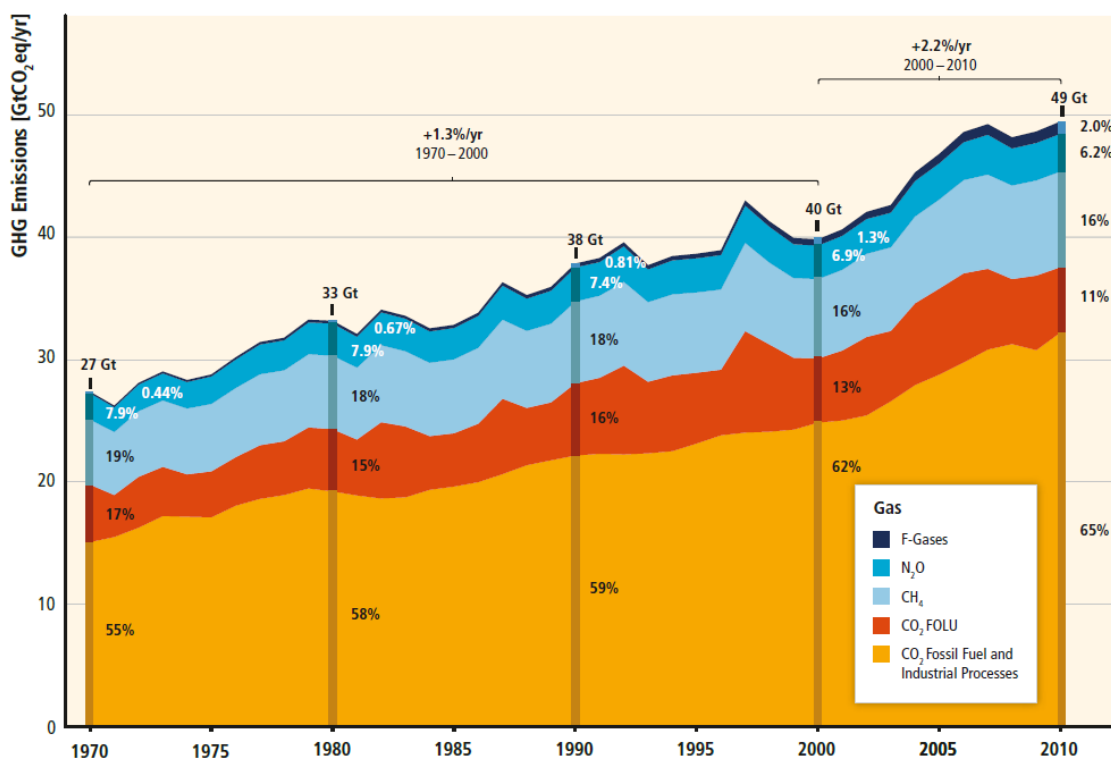


Figura 1.1. Emisiones antropogénicas de los principales gases efecto invernadero [14]

Con estos datos encima de la mesa, los gobiernos de los diferentes países se han percatado de la necesidad de reducir la gran cantidad de emisiones de CO₂ [15]. Para mitigar este problema se plantean, entre muchas otras, dos posibles alternativas:

- Un aumento de las energías renovables, ligado a una disminución de los combustibles fósiles, que reduciría de forma directa las emisiones de CO₂.
- La utilización de los denominados procesos de endulzamiento para eliminar estos gases ácidos, ya que no siempre va a ser posible suprimir de raíz las emisiones de CO₂ debido a la dependencia que tiene nuestra sociedad de los combustibles fósiles o procesos en los que irremediablemente se genera CO₂.

En lo que se refiere los procesos para la captura del CO₂, se distinguen tres tipos fundamentales según el momento en el que se lleven a cabo en relación a la reacción de combustión [16]:

- **Post-combustión:** el CO₂ se separa del resto de gases después de la combustión. El procedimiento más empleado es el químico por su capacidad de absorción, si bien existen procedimientos físicos basados en membranas.
- **Pre-combustión:** la separación se efectúa en combinación con el proceso de gasificación del combustible. El gas de síntesis contiene H₂ y CO, haciéndose reaccionar este último con H₂O para generar más H₂ y CO₂. Tras ello, el CO₂ se separa, mientras que el H₂ se utiliza para el proceso energético.
- **Oxi-combustión:** se basa en la sustitución del aire de la combustión por oxígeno, consiguiendo a la salida del proceso CO₂ y H₂O, facilitándose así su captura. Este proceso requiere previamente la producción de oxígeno.

Hay que señalar que, si bien existen multitud de procesos de separación de CO₂ [17], las tecnologías asociadas a la captura en post-combustión son probablemente las más maduras, destacando los procesos de absorción química que utilizan soluciones de aminas. Éstas se clasifican en primarias, secundarias o terciarias dependiendo de si se sustituyen por otros radicales uno, dos o tres hidrógenos de la molécula de amoníaco.

Concretamente, las soluciones acuosas de alcanolaminas se están empleando en la actualidad con bastante frecuencia para este tipo de procesos de endulzamiento en el ámbito industrial, siendo la *n*-metildietanolamina (MDEA) una amina terciaria que, mezclada con H₂O, posee un interesante potencial de captura tanto de CO₂ como de

H₂S, lo que la convierte en una de las más importantes y más utilizadas [18, 19]. Junto a ésta, la etanolamina o monoetanolamina (MEA) es una amina primaria de las más efectivas para la absorción de CO₂, con una eficiencia superior al 90 % [20], catalogada también como una de las más prometedoras en el trabajo de Aaron et al. [21].

En la presente Tesis Doctoral se van a realizar medidas experimentales de viscosidad de varias soluciones de MDEA + H₂O y MEA + H₂O con el equipo de caída de cuerpo, para lo que será necesario medir la densidad con el densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HPM [11] del que disponemos también en nuestro laboratorio, siendo ambos equipos resistentes a la corrosión. Por tanto, se van a aportar nuevas medidas de viscosidad y densidad tanto a presión atmosférica como a alta presión.

En este sentido, el conocimiento de las citadas propiedades termofísicas de dichas soluciones acuosas es imprescindible para el diseño de los equipos que se emplean para el tratamiento del gas [22]. Lo interesante será encontrar el compromiso óptimo entre la cantidad de agua presente en las mezclas y el potencial de captura. Una alta viscosidad afecta a la distribución de los líquidos en las columnas, debiendo aumentar la energía necesaria para el bombeo de la solución. Asimismo, permite predecir problemas de operación como la formación de productos de degradación, que provocarían un aumento en viscosidad además de reducir la capacidad de absorción, formar espumas o favorecer la corrosión. Los datos experimentales aportados contribuirán, por tanto, a una caracterización más completa de los citados fluidos incluso a altas presiones, algo esencial a la hora de estudiar su comportamiento de cara a cualquier aplicación.

1.4.- Objetivos de la Tesis Doctoral

La investigación recogida en esta Tesis Doctoral se enmarca dentro de las líneas de investigación del grupo TERMOCAL para la determinación de propiedades termodinámicas y termofísicas de fluidos de interés industrial con muy baja incertidumbre, habiendo sido financiada a través de los proyectos de investigación “Combustibles ambientalmente sostenibles: Caracterización termofísica de mezclas de biocombustibles líquidos y gaseosos con hidrocarburos de referencia convencionales”, concedido por el Ministerio de Ciencia y Tecnología y “Biogás renovable y procesos de captura del CO₂ de combustión asociados como base a la sostenibilidad energética ambiental: investigación termodinámica experimental”, concedido por la Dirección General de Universidades de la Junta de Castilla y León. Los objetivos que se plantean con la presente Tesis Doctoral son los siguientes:

- a) Desarrollar una técnica de medida de la viscosidad dinámica de líquidos newtonianos capaz de medir a alta presión (hasta 140 MPa) y en un amplio rango de temperaturas cuyo principio de funcionamiento se basa en la medida del tiempo de caída de un cuerpo cilíndrico a través del fluido objeto de medida, con un grado de automatización del sistema de adquisición de tiempos, dato clave para la obtención final de la viscosidad, y que resulta novedoso en comparación con otras técnicas similares existentes.
- b) Investigar sobre los modelos empleados por otros autores que utilizan técnicas análogas y, en base a dicho conocimiento, encontrar los modelos que mejor se

adaptan al funcionamiento de nuestro viscosímetro para cada rango de viscosidad, procediendo posteriormente a calibrar el equipo con el modelo y el/los fluidos más adecuados en función del rango de viscosidad requerido para realizar las medidas de los fluidos objeto de estudio.

- c) Realizar el cálculo de la incertidumbre en la medida de la viscosidad para cada calibración utilizada, llevándolo a cabo de forma rigurosa según las directrices marcadas por la guía JCGM 100:2008 [23].
- d) Comprobar el correcto funcionamiento del equipo midiendo la viscosidad a alta presión de algunos hidrocarburos que se utilizan como referencia, cuyos datos están disponibles en la bibliografía y han sido contrastados.
- e) Determinar experimentalmente la viscosidad de alcoholes (que pueden tener origen renovable) como 1-propanol, 2-propanol o 2-butanol para contribuir al conocimiento de potenciales biocombustibles junto con la medida de mezclas acuosas de aminas (MDEA + H₂O y MEA + H₂O) utilizadas en los procesos de captura de CO₂. Muchos de estos datos experimentales supondrán nuevas aportaciones a la bibliografía, sirviendo además a otros investigadores para la búsqueda de modelos que permitan caracterizar dichos fluidos a alta presión.
- f) Contrastar los valores de viscosidad obtenidos con el equipo de caída de cuerpo con otros viscosímetros disponibles en el laboratorio como el viscosímetro Stabinger SVM 3000 a presión atmosférica y el viscosímetro de hilo vibrante a alta presión, para comprobar la calidad de los datos obtenidos.

1.5.- Estructura de la Tesis Doctoral

La memoria se ha estructurado en capítulos cuyo contenido se describe a continuación. En el primer capítulo de introducción se justifica la esencia de la investigación llevada a cabo en lo que se refiere al desarrollo de la técnica de caída de cuerpo y se justifica la necesidad de obtener medidas de viscosidad de biocombustibles y aminas, además de establecerse los objetivos perseguidos.

En el segundo capítulo se realiza un repaso de las principales técnicas de medida de la viscosidad, profundizando en el montaje experimental del viscosímetro de caída de cuerpo llevado a cabo en el laboratorio TERMOCAL.

En el tercer capítulo se establece una discusión sobre los modelos utilizados por los investigadores que usan técnicas de caída de cuerpo, estableciendo dos modelos para nuestro equipo en función del rango de viscosidad. Tras ello, se muestran las calibraciones llevadas a cabo con el viscosímetro.

En el cuarto capítulo se recogen el conjunto de las medidas experimentales realizadas con el equipo de caída de cuerpo, los procesos de validación correspondientes, los cálculos de la incertidumbre de la viscosidad y el ajuste de los datos experimentales.

En el quinto capítulo se refleja una comparación entre dos de las técnicas disponibles en TERMOCAL para la medida de la viscosidad: la de caída de cuerpo e hilo vibrante.

En el sexto y último capítulo se reflejan las conclusiones derivadas de la investigación.

1.6.- Referencias bibliográficas

- [1] Castro C.A.N., 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] Newton I. *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica*. 1687.
- [3] Nigam P.S., Singh A. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science* 2011. 37: 52-68.
- [4] Dutta K., Daverey A., Lin J.G. Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation. *Renewable Energy* 2014. 69: 114-122.
- [5] Tollefson J. Not your father's biofuels. *Nature* 2008. 451: 880-883.
- [6] Elashed M.S. Microbiological aspects of biofuels production: Current status and future directions. *Journal of Advanced Research* 2010. 1: 103-111.
- [7] Agarwal A.K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science* 2007. 33: 233-271.
- [8] Surisetty V.R., Dalai A.K., Kozinski J. Alcohols as alternative fuels: An overview. *Applied Catalysis A: General* 2011. 404: 1-11
- [9] Worldwide Fuel Charter. *ACEA, Alliance, EMA, JAMA* 2013.
- [10] Renault energy TCe 115: Raising the bar. *Automotive Engineer* 2012. 37(2): 16-17.
- [11] 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(5): 632-638.

- [12] Ndiaye E.H.I., Bazile J.-P., Nasri D., Boned C., Daridon J.L. High pressure thermophysical characterization of fuel used for testing and calibrating diesel injection systems. *Fuel* 2012. 98: 288-294.
- [13] Schaschke C., Fletcher I., Glen N. Density and Viscosity Measurement of Diesel Fuels at Combined High Pressure and Elevated Temperature. *Processes* 2013. 1: 30-48.
- [14] Pachauri R.K., Meyer L. Climate Change 2014. Synthesis Report. *Intergovernmental panel on climate change (IPCC)*.
- [15] Unión Europea. Fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables. *Directiva 2009/28/CE*.
- [16] Perales-Benito, T. El universo de las energías renovables. *Marcombo, Barcelona (España), 2012*.
- [17] Leung D.Y.C., Caramanna G., Maroto-Valer M.M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014. 39: 426-443.
- [18] Versteeg G.F., Van Swaaij, W.P.M. On the Kinetics Between CO₂ and Alkanolamines both in Aqueous and Non-Aqueous Solutions-II. Tertiary Amines. *Chemical Engineering Science* 1988. 43(3): 587–591.
- [19] Little R.J., Van Swaaij W.P.M., Versteeg G.F. Kinetics of Carbon Dioxide with Tertiary Amines in Aqueous Solution. *AIChE Journal* 1990. 36(11): 1633-1640.
- [20] Veawab A., Aroonwilas A., Tontiwachwuthikul P. CO₂ absorption performance of aqueous alkanolamines in packed columns. *ACS Division of Fuel Chemistry Preprints* (2002). 47(1): 49-50.

- [21] Aaron D., Tsouris C. Separation of CO₂ from flue gas: A review. *Separation Science and Technology* (2005). 40(1-3): 321-348.
- [22] Hsu C., Li, M. Densities of Aqueous Blended Amines. *J. Chem. Eng. Data* 1997. 42(3): 502–507.
- [23] Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement. *JCGM 2008*.

CAPÍTULO 2 – MEDIDA DE LA VISCOSIDAD: EQUIPO DE CAÍDA DE CUERPO

2.- MEDIDA DE LA VISCOSIDAD: EQUIPO DE CAÍDA DE CUERPO

2.1.- Generalidades

El presente capítulo se va a desarrollar en torno a dos aspectos diferenciados:

- En el apartado 2.2 se introducirán los conceptos fundamentales relacionados con la viscosidad, así como las principales técnicas de medida de esta propiedad de transporte. Se analizarán distintos métodos, comprobando que no todas las técnicas son capaces de medir con precisión la viscosidad a alta presión a pesar de la necesidad de caracterizar la viscosidad de los fluidos para todo tipo de condiciones de presión y temperatura en multitud de aplicaciones.
- En el apartado 2.3 se va a describir el equipo de caída de cuerpo para la medida de la viscosidad objeto principal de esta Tesis Doctoral. En este apartado se abordará de forma pormenorizada su principio de funcionamiento, el montaje experimental, así como otros detalles como la descripción de la celda de medida, el procedimiento de detección del cuerpo, el sistema de adquisición de datos, el rango de medida, la metodología experimental llevada a cabo y una descripción del procedimiento para realizar medidas de viscosidad. Cabe destacar que el equipo ha sufrido importantes evoluciones y mejoras partiendo del diseño inicial de la celda de medida fabricada por *TOP Industrie* que se han ido desarrollando con la puesta en marcha y optimización del equipo. Dichas aportaciones, que se irán detallando, han sido la clave para converger hacia una mejor repetibilidad de los tiempos de caída y una menor incertidumbre.

2.2.- Medida de la viscosidad

2.2.1.- Concepto de viscosidad

De forma sencilla, podríamos decir que la viscosidad es la propiedad de un fluido que da lugar a fuerzas que se oponen al movimiento relativo de capas adyacentes en el fluido [1]. Es importante señalar que esta propiedad de transporte tiene distinto comportamiento con la presión y la temperatura para los líquidos que para los gases:

- En el caso de los líquidos, la viscosidad disminuye a medida que aumenta la temperatura, pero aumenta con el incremento de la presión.
- Sin embargo, la viscosidad de los gases aumenta a medida que se incrementa su temperatura, mientras que es prácticamente independiente de la presión.

Es posible establecer una clasificación de los fluidos en función de su comportamiento con respecto a la citada propiedad, pudiendo dividirlos en dos grandes grupos:

- Fluidos newtonianos: fluidos que cumplen la ley de Newton de la viscosidad, que establece una proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación (gradiente de velocidad) a través de la viscosidad dinámica.
- Fluidos no newtonianos: fluidos que no cumplen con la relación de proporcionalidad establecida por Newton, mostrando otros comportamientos diferentes (pseudoplástico, dilatante, plástico de Bingham...).

Señalar que en la presente Tesis Doctoral se trabajará siempre con líquidos con un comportamiento newtoniano.

2.2.2.- Viscosidad dinámica vs viscosidad cinemática

Conviene aclarar desde un primer momento las dos maneras de expresar esta importante propiedad de transporte, utilizadas de forma indistinta. Nos referimos a las siguientes:

- Viscosidad dinámica:
 - Generalmente representada por las letras griegas η / μ
 - Unidades en el Sistema Internacional: $Pa \cdot s$ (equivalente a $\frac{N}{m^2} \cdot s = \frac{kg}{m \cdot s}$)
 - También en Poises, siendo $P = 10^{-1} Pa \cdot s$; $cP = 10^{-3} Pa \cdot s = mPa \cdot s$
- Viscosidad cinemática:
 - Generalmente representada por la letra griega ν
 - Unidades en el Sistema Internacional: $\frac{m^2}{s}$
 - También en Stokes, siendo $St = \frac{cm^2}{s} = 10^{-4} \frac{m^2}{s}$; $cSt = 10^{-6} \frac{m^2}{s}$

La relación existente entre ambas expresiones de la viscosidad viene dada por la densidad del fluido a través de la relación (2.1):

$$\eta = \rho \cdot \nu \quad (2.1)$$

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

2.2.3.- Técnicas experimentales para la medida de la viscosidad

Antes de entrar en los detalles de la técnica de caída de cuerpo objeto principal de la Tesis, es interesante tener una visión global de las técnicas disponibles para la medida de la viscosidad. Para ello, nos guiaremos por la clasificación establecida en la publicación [2] de la Comisión de Termodinámica de la IUPAC complementada con el texto de la referencia [3], donde se distinguen entre los siguientes tipos de técnicas:

- **Cuerpo oscilante (rotacionales):** dentro de éstos tenemos los viscosímetros de disco oscilante, cilindro oscilante, esfera oscilante... Señalar que algunos de ellos pueden medir a alta presión, si bien hay otros que no. Un ejemplo de los que sólo permiten medir a presión atmosférica es el viscosímetro Stabinger SVM 3000, de geometría cilíndrica, que se utilizará en el marco de la presente Tesis para cuantificar la viscosidad de las mezclas MDEA + H₂O a presión atmosférica con el fin de validar las medidas del equipo de caída de cuerpo.
- **Capilares:** existen distintas variantes de viscosímetros capilares (Ostwald, Cannon-Fenske, Ubbelohde...). Además, existe la posibilidad de adaptar el método capilar para la medida de la viscosidad a alta presión.
- **Vibración:** podemos distinguir entre el viscosímetro de hilo vibrante y el de torsión de cristal, pudiendo alcanzar ambas presiones elevadas.
- **Caída de cuerpo:** equipos cuyos cuerpos de caída generalmente son esferas o cilindros. Si bien estos viscosímetros basan su funcionamiento en la caída de dichos cuerpos a través del fluido por un tubo vertical, existe una variante de bola rodante, donde una esfera se deja rodar sobre la superficie de un tubo inclinado. Ambas variantes son perfectamente aptas para alcanzar alta presión.

Sobre esta clasificación, señalar que los viscosímetros capilares y de caída de cuerpo rigen su funcionamiento a través de ecuaciones bien definidas, pero suele ser necesario llevar a cabo una calibración con fluidos de referencia de viscosidad conocida para establecer ciertas correcciones o efectos no siempre contemplados en las ecuaciones que describen su funcionamiento de forma ideal. En este sentido, es fundamental para estos equipos contar con fluidos de referencia cuyas viscosidades estén bien caracterizadas en un amplio rango de presiones y temperaturas. Por otro lado, los equipos de cuerpo oscilante (rotacionales) y de objeto vibrante no suelen requerir este tipo de calibraciones al estar estos efectos, bajo ciertas restricciones, contemplados en sus ecuaciones de trabajo, pero sí es conveniente la realización de medidas en vacío para determinar el amortiguamiento propio del aparato [4].

Respecto del análisis de las técnicas de la medida de la viscosidad, resultan muy interesante las reflexiones del trabajo de Castro et al. [5] el cual, en el año 2009 se cuestiona cómo se están haciendo las cosas en lo que respecta a la medida de la viscosidad. En dicho trabajo, además de mencionar una técnica no contemplada en la clasificación anterior (*SLS*, abreviatura de *Surface Light Scattering*), establece una división entre los métodos para la medida de la viscosidad entre absolutos y relativos.

En los métodos absolutos, el valor de la viscosidad debe provenir de una ecuación de funcionamiento asociada a un modelo que defina fielmente el funcionamiento del viscosímetro de tal forma que las posibles desviaciones respecto a las condiciones de idealidad supuestas y la incertidumbre de todos los parámetros involucrados en la ecuación pudiera ser perfectamente conocida y por tanto, evaluada de forma objetiva.

Este concepto está muy relacionado con la definición que expone el CCQM (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière) de los métodos de medida primarios, que son aquéllos que poseen unas mayores cualidades metrológicas y por tanto, son referencia en lo que a la cadena metrológica se refiere.

El problema que han detectado Castro et al. es que en la actualidad no existe ningún método primario para la medida de la viscosidad de líquidos si somos completamente rigurosos ya que los métodos desarrollados hasta el momento requieren de algún tipo de parámetro obtenido a través de calibración para alcanzar una buena precisión.

No obstante, sí que han identificado una serie de métodos “cuasi-primarios” (métodos en los que se dispone de una ecuación de trabajo que caracteriza adecuadamente el funcionamiento del equipo, pero que requieren una determinación de algunos de los parámetros involucrados en dicha ecuación mediante el uso de un patrón conocido), entre los que destacan los de cuerpo oscilante, el hilo vibrante, el de torsión de cristal y el SLS. Para entender la definición de métodos “cuasi-primarios” pondremos el ejemplo del hilo vibrante, que tiene unas ecuaciones de funcionamiento que caracterizan adecuadamente el funcionamiento del equipo, si bien el radio del hilo (necesario para el cálculo de la viscosidad con dichas ecuaciones) se determina midiendo un fluido de viscosidad y densidad conocida (generalmente, agua o tolueno).

Por otro lado, existen los denominados métodos de medida secundarios, entre los que Castro et al. señalan, entre otros, los viscosímetros capilares o el de bola rodante, cuyos parámetros de calibración no poseen un claro significado físico.

Merece la pena hacer mención especial sobre el viscosímetro de caída de cuerpo, no sólo por ser el objeto principal de esta Tesis Doctoral, sino porque en el trabajo de Castro et al. se hace referencia a un intento llevado a cabo por Brizard et al. [6] de lograr un viscosímetro absoluto de caída de bola, si bien Castro et al. señalan algunas limitaciones al respecto y ponen en entredicho la incertidumbre de $\pm 0.2\%$ [7].

En este sentido, hay que comentar que en la publicación de la IUPAC [2] se expone que los equipos de caída de cuerpo, en principio, deberían poder llevar a cabo medidas absolutas si, por un lado, se cumplieran las condiciones de idealidad que supone la ley de Stokes para la caída de un cuerpo a través de un fluido (entraremos en más detalle en el próximo capítulo) y por otro lado, si además se conocieran perfectamente las dimensiones del tubo y del cuerpo de caída, la masa del cuerpo de caída y la densidad del material del cuerpo. No obstante, en dicha publicación se termina por concluir que en la práctica las medidas absolutas no resultan factibles ya que el comportamiento real del viscosímetro se desvía del modelo simplificado descrito por la ley de Stokes, especialmente cuando se trabaja con elevados números de Reynolds, por lo que concluyen que este tipo de viscosímetros suelen utilizarse de manera relativa.

Nuestras conclusiones al respecto son acordes al razonamiento expresado en el libro de la IUPAC y están basadas en la experiencia del trabajo realizado con el viscosímetro de caída de cuerpo tras haberlo puesto a punto desde su instalación. Hemos detectado la existencia de multitud de fenómenos que afectan al funcionamiento del equipo muy difíciles de cuantificar (e incluso de percibir) que hacen que sea inviable una operación en modo absoluto de estos equipos: desde la posible excentricidad en la caída del

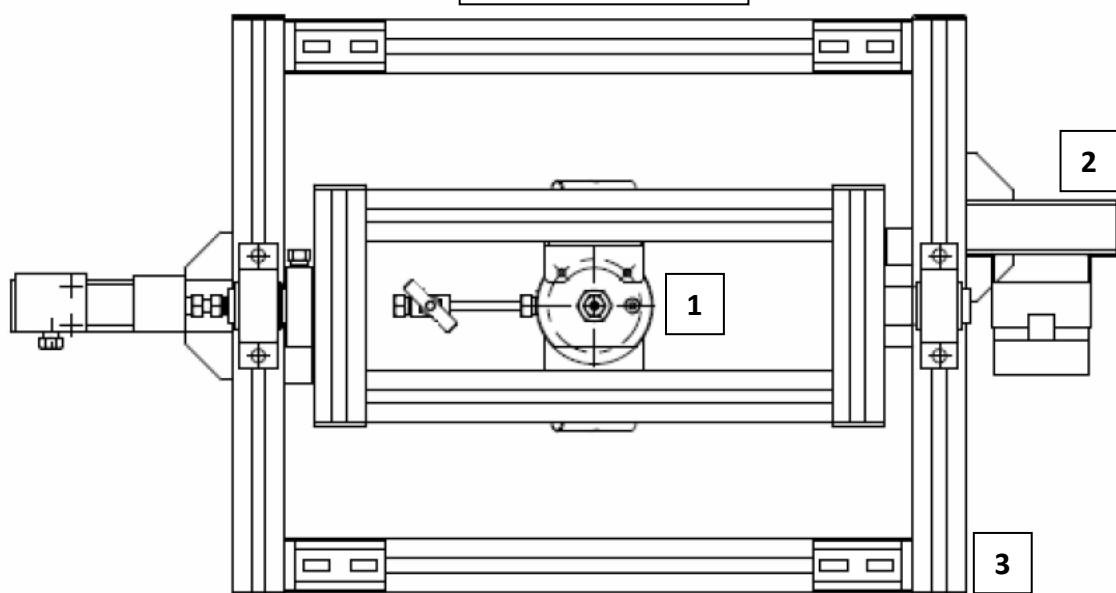
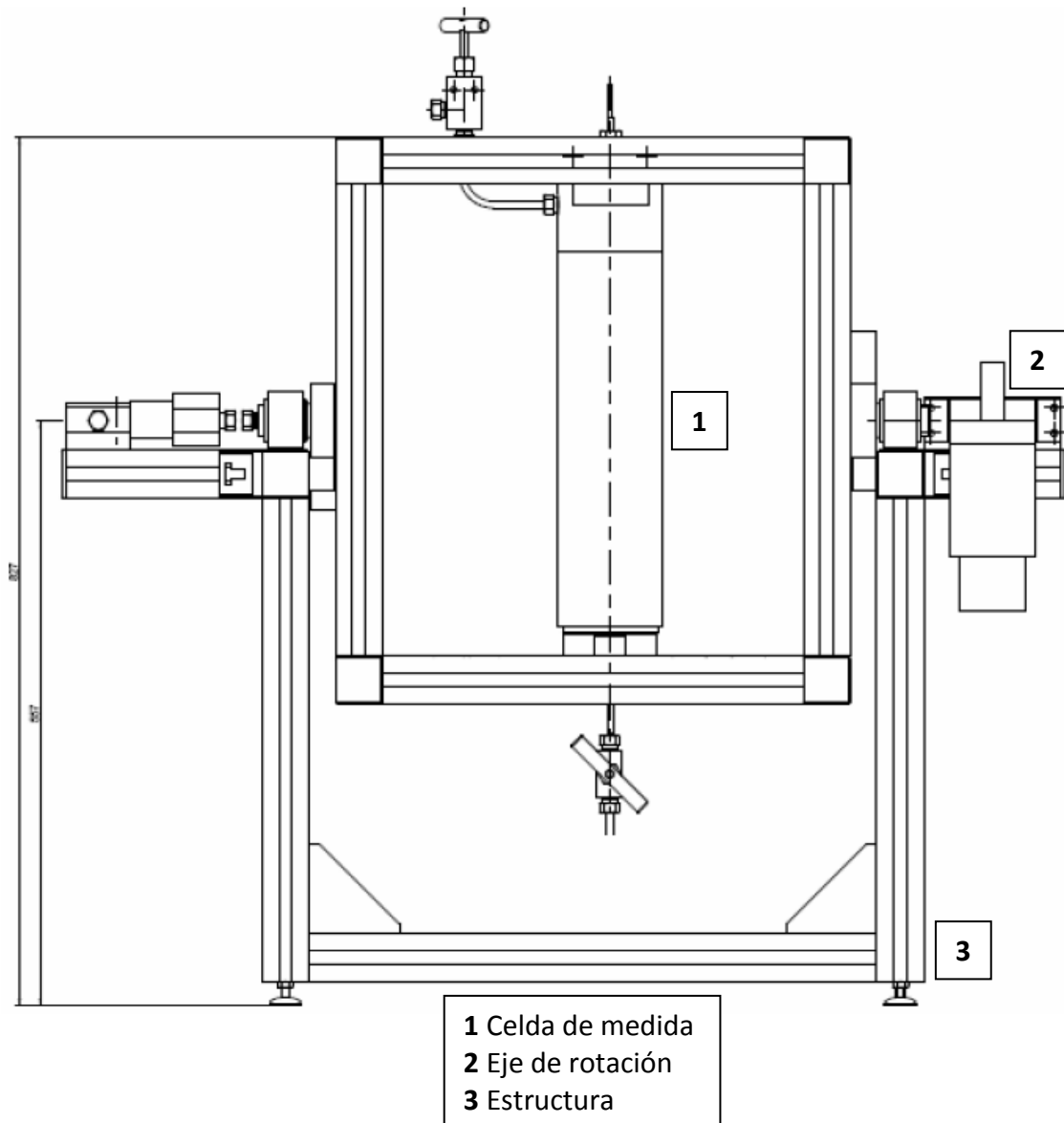
cuerpo hasta el grado de laminaridad del flujo (se ha observado una gran disparidad en los criterios basados en el número de Reynolds) pasando por la dificultad de mecanizar un cuerpo o un tubo con una rugosidad adecuada y un diámetro uniforme, además de la dificultad para asegurar la verticalidad del propio tubo o la determinación precisa de la densidad del material del cuerpo o de sus dimensiones. Estos factores, entre otros, hacen que consideremos necesario encontrar modelos que se adapten al funcionamiento real del viscosímetro (lo abordaremos en el próximo capítulo) para operar con él de forma relativa tras realizarse una calibración.

2.3.- Equipo de caída de cuerpo

2.3.1.- Principio de funcionamiento

El principio de funcionamiento está basado en la determinación del tiempo de caída de un cuerpo (cilindro en este caso) a lo largo de un tubo donde se introduce el líquido del cual queremos medir su viscosidad a unas determinadas condiciones de presión y temperatura, de tal forma que el fluido circula por el espacio comprendido entre el cuerpo y la pared cilíndrica interna de dicho tubo. De esta forma, cuanto más viscoso sea el fluido objeto de medida, mayor será el tiempo que tarda en caer el cuerpo.

El viscosímetro dispone de un sistema de volteo automático para que el cuerpo, situado inicialmente en la parte de abajo, se deje caer en el sentido de NO medida para después caer en el sentido de medida y entonces tomar los tiempos. Estos giros se realizan gracias a una electroválvula que programamos con un circuito electrónico.



Figuras 2.1. y 2.2. Alzado y planta de la celda del viscosímetro en su estructura de giro

2.3.2.- Montaje experimental

En la figura 2.3 se muestra una imagen del viscosímetro de caída de cuerpo instalado en el laboratorio TERMOCAL.

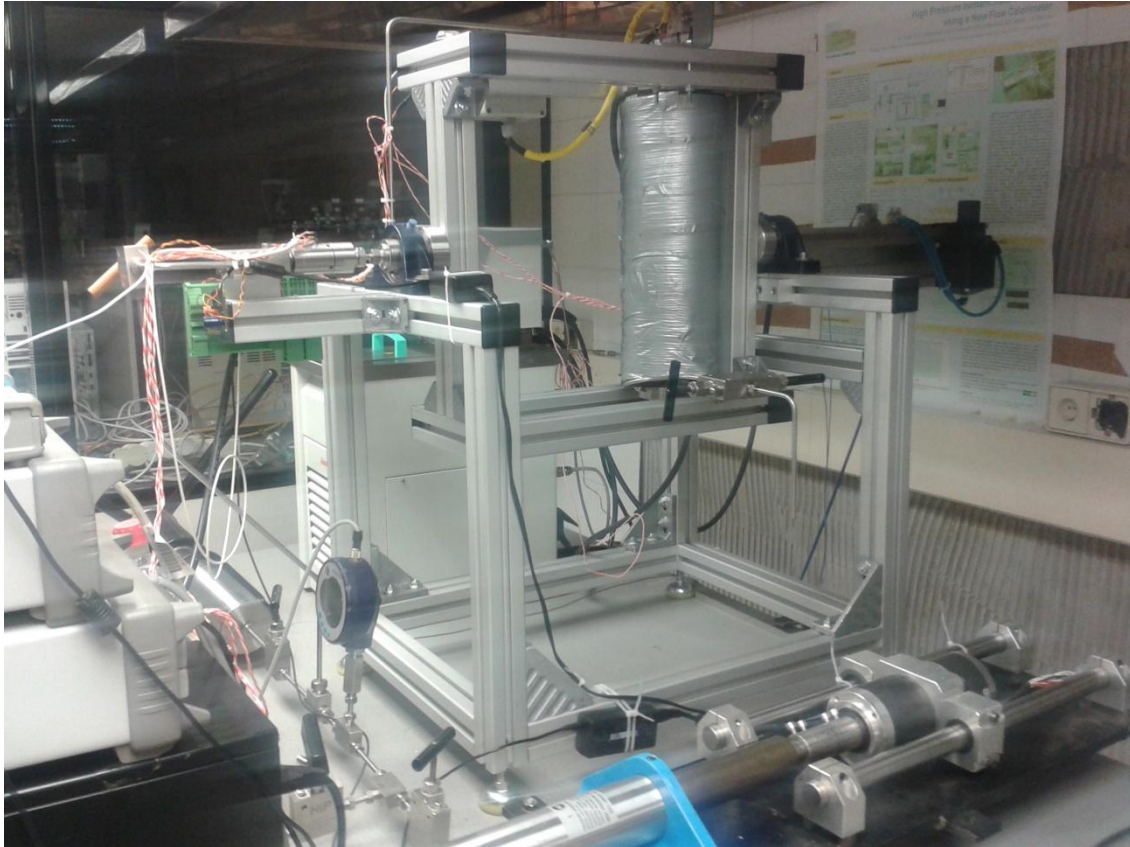


Figura 2.3. Montaje experimental: viscosímetro de caída de cuerpo

Fruto de una optimización constante del equipo y aplicando los principios de la mejora continua se han abordado diversas modificaciones tanto de pequeño como de gran calado con un resultado final satisfactorio. Algunas de estas mejoras como la regulación automática de la presión a través de un motor o el sistema de detección del cuerpo de caída son las que nos han permitido alcanzar un elevado nivel de exactitud.

Las mejoras más destacadas son las siguientes:

- a) Nuevo sistema de detección del cuerpo y adquisición de datos de forma automática.
- b) Sellado del tubo de caída con teflón y resina epoxi para evitar cualquier tipo de pérdida de fluido que pudiera provocar derivas en los tiempos de caída.
- c) Instalación de aislamiento alrededor de la celda de medida para asegurar una mayor estabilidad térmica.
- d) Incorporación de 4 sondas Pt100 junto a las bobinas para el control de la temperatura.
- e) Adaptación del programa de control para la regulación automática de la presión.

Señalar que el montaje completo se ha llevado a cabo en el laboratorio TERMOCAL, siendo las conducciones por donde circula el fluido objeto de medida tuberías de $\frac{1}{4}$ que soportan altas presiones. Tras finalizar el montaje de todos los equipos y el sistema de tuberías, se procedió a fijar una posición para el viscosímetro y a la nivelación del mismo empleando un nivel de burbuja para propiciar que la caída del cuerpo tenga lugar siempre en las mismas condiciones. En las siguientes páginas se detallarán los elementos fundamentales de dicho montaje.

a) Celda de medida de *TOP Industrie* acorde al diseño realizado por el *Groupe de Haute Pression, Laboratoire des Fluides Complexes of the University of Pau* [8] a la que se le han incorporado como mejora cuatro sondas Pt100 para controlar la estabilidad y uniformidad de la temperatura. La celda de medida se completa con un sistema de tuberías y válvulas de alta presión que la conectan con el resto de elementos.

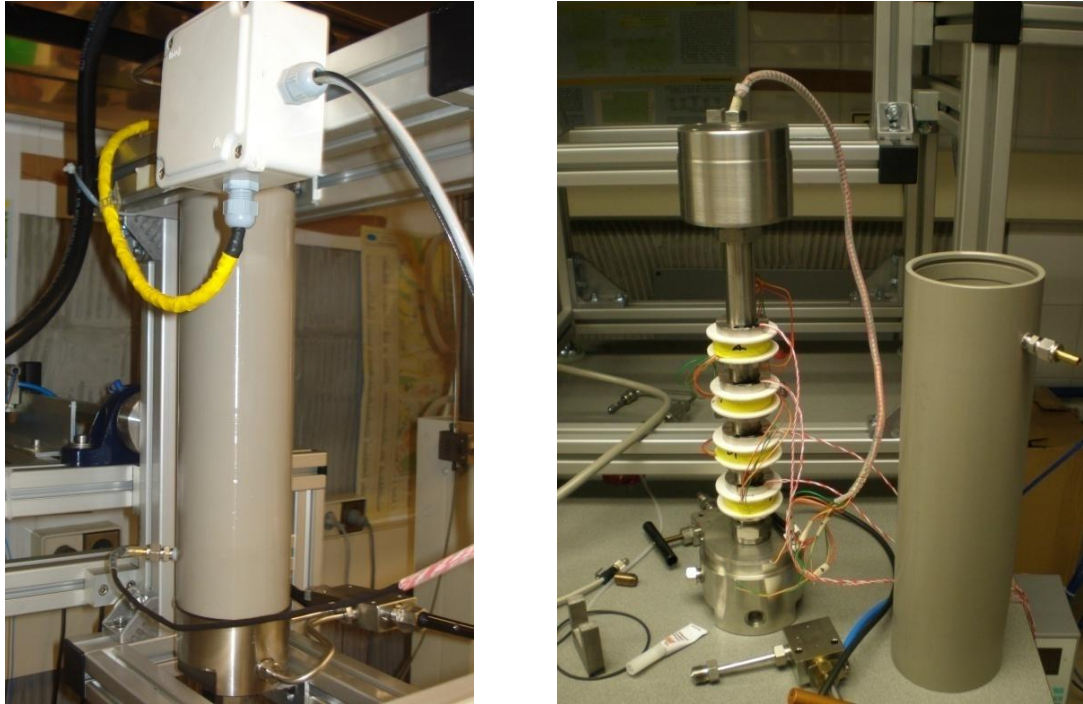


Figura 2.4. Celda de medida (izqda). Vista del tubo y cuatro bobinas de detección (dcha)

Asimismo, existe una electroválvula que permite el giro de la celda de medida del viscosímetro y que ha sido automatizada e incorporada al sistema de control. Se muestra a continuación en la figura 2.5.

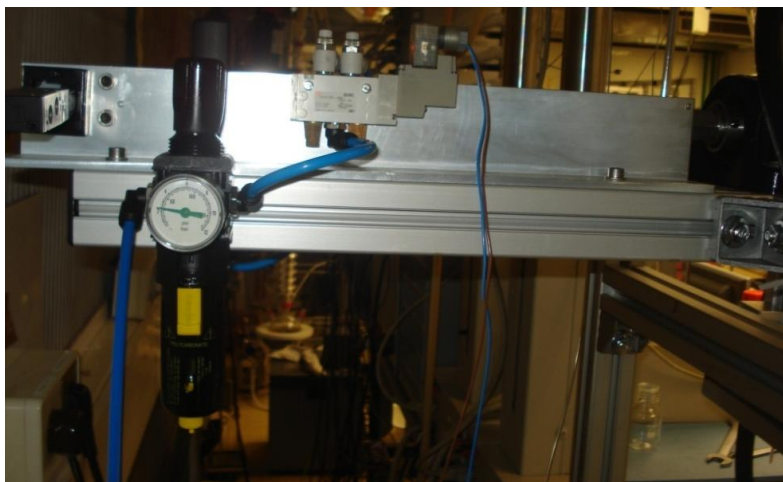


Figura 2.5. Electroválvula

b) Control y medida de la temperatura: el sistema está formado por un termómetro Agilent U2352A, las cuatro sondas Pt100 mencionadas anteriormente con una incertidumbre expandida de ± 20 mK asociada a la calibración de las mismas y un baño termostático F25-HE (rango -28 °C a 200 °C) con incertidumbres expandidas asociadas a la resolución, uniformidad y estabilidad de ± 10 mK, ± 100 mK y ± 50 mK, respectivamente.



Figura 2.6. Baño termostático Julabo F25-HE

c) Control y medida de la presión: el sistema de control de presión se lleva a cabo con dos cilindros de volumen variable, uno de accionamiento manual modelo 50-5.75-30 con empaadura de teflón B-1066 y 18 cm³ y otro de accionamiento automático modelo 50-6-15 con empaadura de teflón B-1066 y 20 cm³ controlado con un motor eléctrico paso a paso (figura 2.7). La presión se mide con un manómetro digital Druck

DPI 104 (rango 0 a 140 MPa) con resolución de 0.01 MPa y una estabilidad de ± 0.05 MPa. El manómetro ha sido calibrado en el propio laboratorio obteniéndose una incertidumbre expandida ($k=2$) asociada a la calibración de $\pm (0.01 + 0.0004 \cdot (p/\text{MPa}))$.

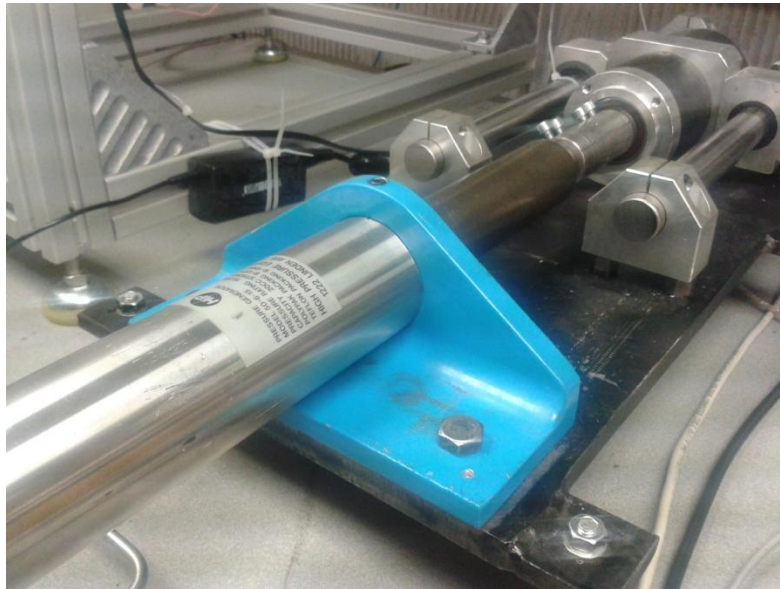


Figura 2.7. Cilindro de volumen variable automático conectado a un motor paso a paso



Figura 2.8. Manómetro Druck DPI 104

d) Limpieza del equipo: el sistema está compuesto por una bomba de vacío TRIVAC D8B, una trampa fría TK 4-8 y un medidor de vacío Pirani (figura 2.9), debiendo alcanzarse niveles de vacío del orden de $5 \cdot 10^{-2}$ mbar para asegurar una buena limpieza.



Figura 2.9. Bomba de vacío, trampa fría y medidor de vacío Pirani

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

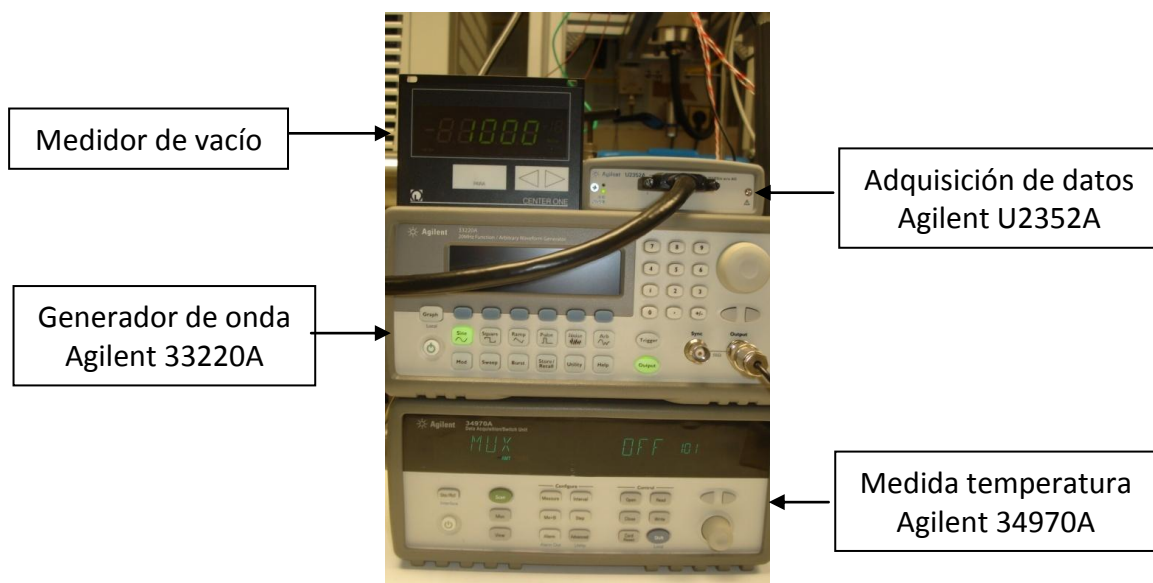


Figura 2.10. Indicador de vacío, adquisidor de datos, generador de onda y termómetro

2.3.3.- Celda de medida

Mención especial merece la celda de medida, ya que es el corazón del equipo donde va estar la clave del éxito de las medidas. Dicha celda ha sido adquirida al proveedor *TOP Industrie*, que la fabrica conforme al diseño realizado por el *Groupe de Haute Pressión, Laboratoire des Fluides Complexes of the University of Pau* [8] y tiene 450 mm de longitud de carcasa (tubos de 400 mm). No obstante, como se ha podido apreciar en el apartado anterior, en el laboratorio TERMOCAL se han introducido cambios que afectan a la celda con el objetivo de conferir al equipo fiabilidad, traduciéndose en una mejora en la repetibilidad de los tiempos de caída y en las incertidumbres.

Un esquema detallado de la celda se refleja a continuación en la figura 2.11. Nótese que existe un único sentido de medida en el que las bobinas están situadas en la parte baja del tubo (para favorecer que se alcance la velocidad terminal) y el cuerpo está orientado con su parte semiesférica hacia abajo para favorecer el flujo laminar. En consecuencia, la celda gira 180° para devolver el cuerpo a la parte superior del tubo. En el esquema se puede apreciar la existencia de dos tubos concéntricos (metálicos), siendo el tubo interior (diámetro interno 6.52 mm) por el que circula el cuerpo. El tubo exterior posee un diámetro ligeramente superior (diámetro interno 8.1 mm). Ambos se llenan con el fluido que será objeto de la medida con la finalidad de que la presión dentro y fuera del tubo interior (por el que circula el cilindro) sea la misma, evitando la posibilidad de que exista una variación de presión que deforme el tubo por el que cae el cilindro. Adosadas a estos tubos y representadas de color rojo en el esquema, se encuentran cuatro bobinas separadas entre sí 50 mm (ver disposición en figura 2.11).

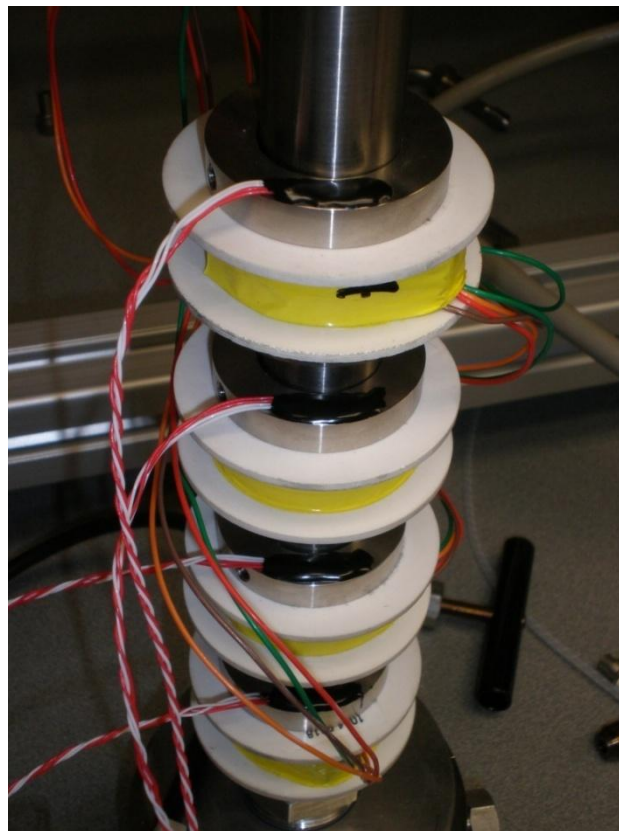
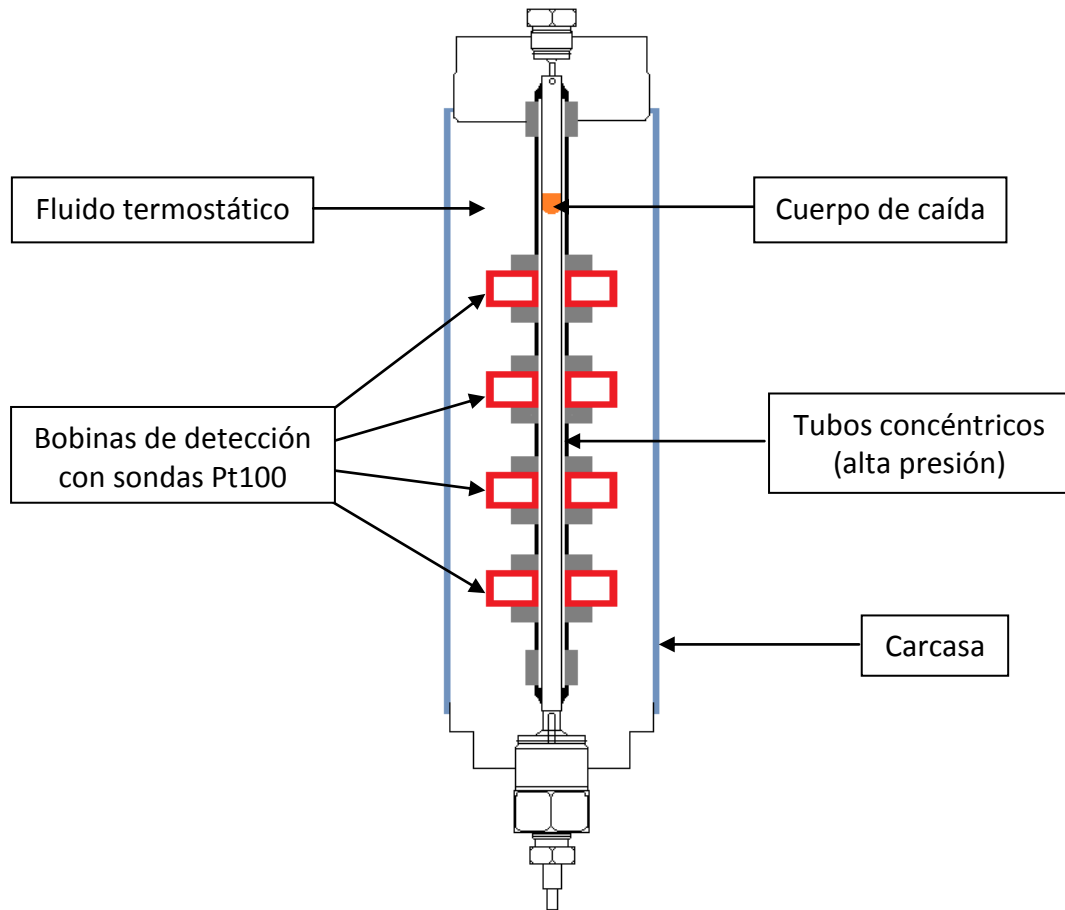


Figura 2.11. Esquema de la celda (arriba) y bobinas con sondas de temperatura (abajo)

2.3.4.- Detección del cuerpo de caída y adquisición de datos

El objetivo de este apartado será mostrar la forma de llevar a cabo la toma de los tiempos de caída del cuerpo.

Dicho cuerpo, de geometría cilíndrica y con un acabado semiesférico en el extremo orientado en el sentido de medida, es de acero inoxidable magnético con el fin de que, cuando caiga por el tubo a través del fluido objeto de medida, produzca una excitación que sea detectada y de esta forma, se pueda saber el momento en el que el cuerpo atraviesa las bobinas.

En una primera fase se midió utilizando las cuatro bobinas de las que dispone el viscosímetro con el fin de observar la estabilidad de los tiempos (ver configuración de la figura 2.11), comprobando de esta forma que el cuerpo se encontraba a su velocidad terminal [9]. Dichas bobinas se encuentran situadas en la parte inferior del tubo de medida con el objeto de favorecer que el cuerpo cilíndrico haya alcanzado su velocidad terminal a su paso por ellas.

Posteriormente, una vez comprobado lo anterior, se pasó a una configuración de dos bobinas, desconectando las dos centrales y funcionando como si éstas no existieran, tal y como se muestra en el esquema de la figura 2.12. Esta última configuración resultó más beneficiosa al disminuir las interferencias en las señales.

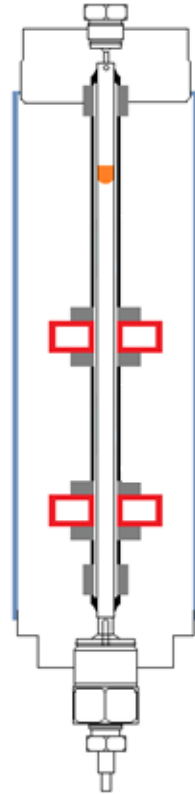


Figura 2.12. Esquema de la celda de medida con dos bobinas en funcionamiento

Se va explicar con detalle cómo se realiza el proceso desde que el cuerpo excita las bobinas hasta que se obtiene el tiempo de caída, ilustrándolo en la figura 2.13.

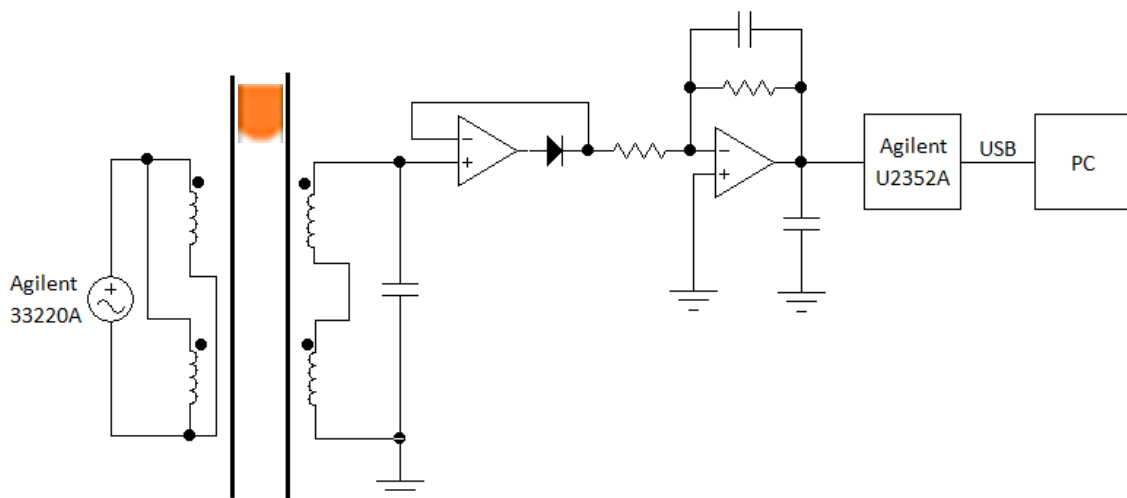


Figura 2.13: Esquema del circuito que rigiere la adquisición del tiempo de caída

La misión del generador de funciones Agilent 33220A es generar una señal senoidal (ver figura 2.14) que alimenta a 2 Vpp y 450 Hz el primario de las bobinas (en paralelo).

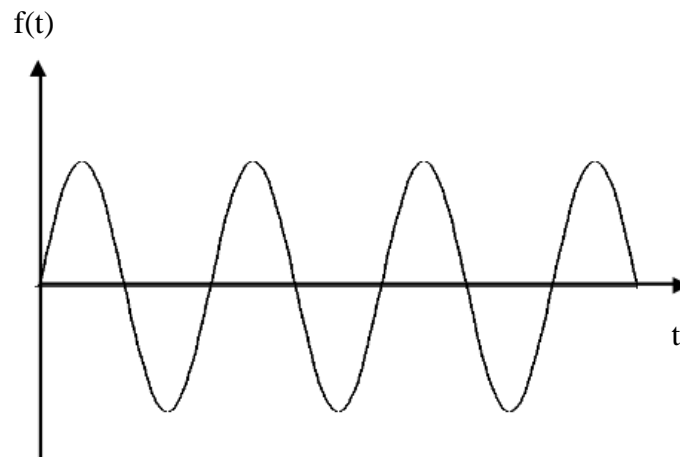


Figura 2.14: Señal senoidal (generada por el Agilent 33220A) que alimenta el primario

El secundario de las bobinas está conectado en oposición de fase (contrafase), por lo que en condiciones normales se obtiene una señal plana al superponerse ambas señales, resultado de anularse las tensiones inducidas (ver figura 2.15).

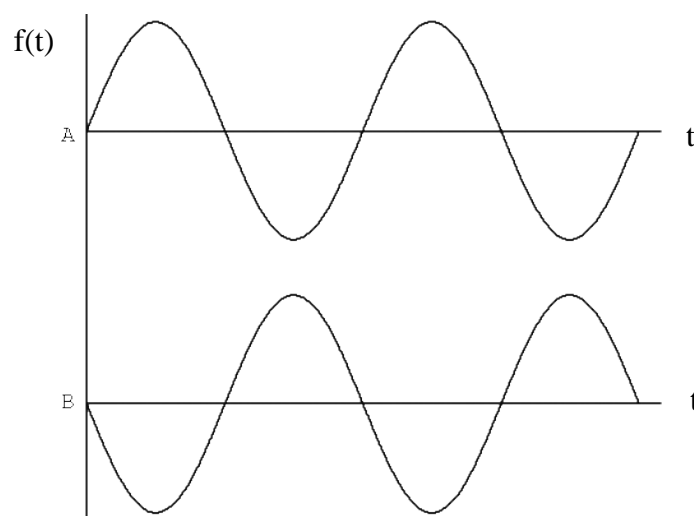


Figura 2.15: Señales senoidales en oposición de fase

Es ahora cuando toma el sentido que nuestro cuerpo de caída sea de acero inoxidable magnético, ya que a su paso por las bobinas éste produce una excitación que induce unas tensiones en el secundario de tal forma que, al no anularse las tensiones inducidas en este caso, la señal que se obtiene a la salida ya no es plana, sino que tiene una forma similar a la mostrada en la figura 2.16.

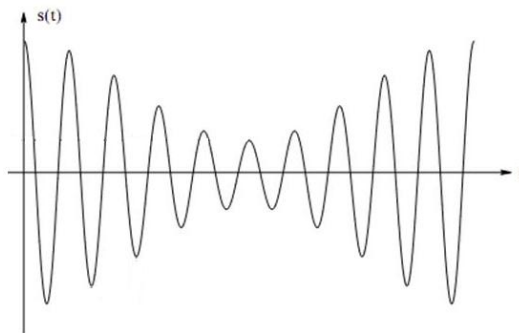


Figura 2.16: Señal a la salida del secundario con el paso del cuerpo

Ahora, esta señal nos interesará tratarla para obtener el máximo de su envolvente, que coincidirá con el punto central de la bobina, localizando así el momento exacto en el que el cuerpo pasa por el centro de la bobina. Para obtener dicha envolvente, que puede tener una forma como la de la figura 2.17, se utiliza un circuito electrónico como el mostrado anteriormente en la figura 2.13 a la salida de las bobinas.

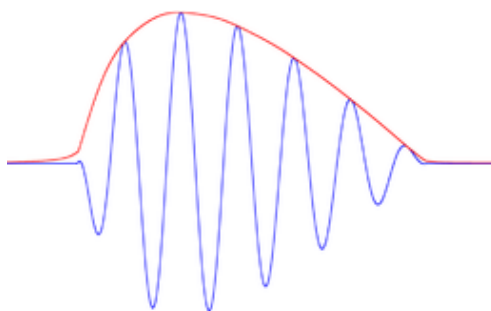


Figura 2.17: Envolvente

Hay que señalar que para determinar esta envolvente se barajó inicialmente la utilización de un circuito más sencillo formado por un diodo y un condensador a la salida de las bobinas, mostrado en la figura 2.18. Este circuito tiene una impedancia mucho más baja que el de la figura 2.13, lo que nos obligaba a alimentar a una tensión mayor (10 Vpp en vez de a 2 Vpp), suponiendo una pérdida de calidad de la señal.

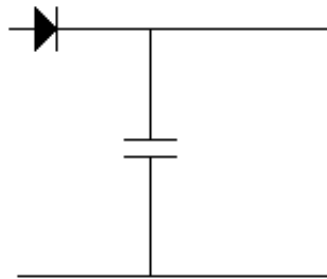


Figura 2.18: Alternativa para la obtención de la envolvente

Una vez obtenida la envolvente, esta señal analógica entra en la unidad U2352A y se procede a su conversión digital, transfiriéndose al PC la matriz de datos (ver figura 2.19) a través de un puerto USB. En dicha figura aparecen dos picos invertidos.

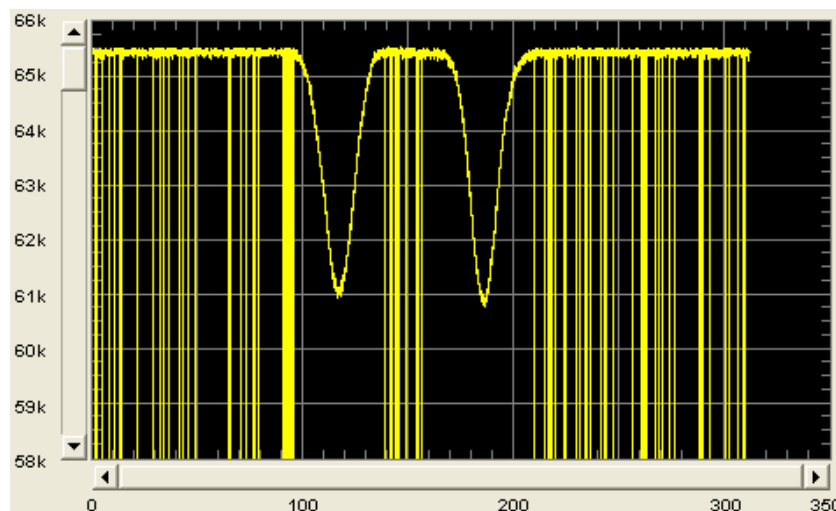


Figura 2.19: Representación del nivel de tensión (señal digital) vs tiempo (s)

Los datos se tratan con un programa que se ha desarrollado basado en el software Agilent VEE Pro, de tal forma que se realizan ajustes polinómicos para obtener los tiempos a través de la diferencia existente entre los extremos relativos de las funciones polinómicas ajustadas, que simbolizan los momentos en los que el cuerpo atravesó la parte central de cada una de las dos bobinas.

Un ejemplo de dicho ajuste polinómico se muestra en la figura 2.20, siendo la línea amarilla los datos y la línea azul el resultado del ajuste polinómico, gracias al cual se obtendrá el tiempo de paso por la bobina a través del mínimo local de la función.

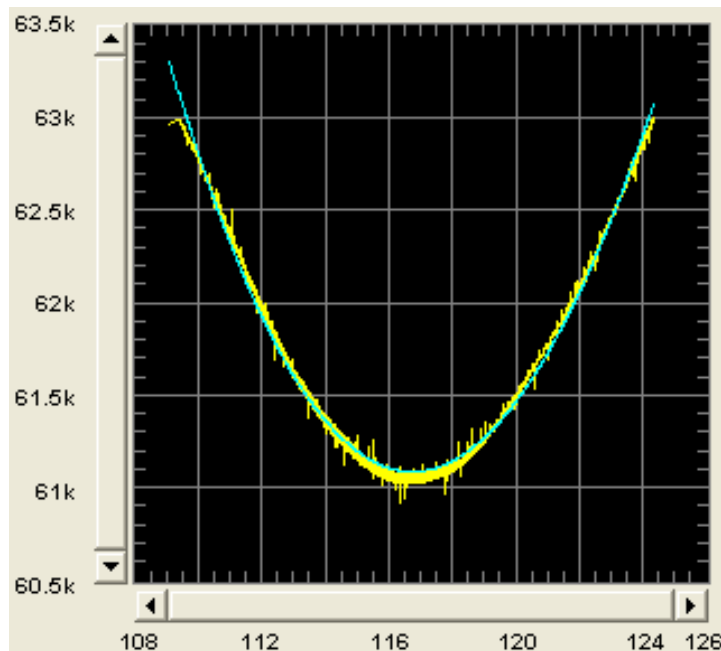


Figura 2.20: Ajuste polinómico para obtener los extremos relativos de la función

Gracias a todo el sistema descrito se obtiene el tiempo de caída mediante la diferencia entre los tiempos en los que se encuentra el cuerpo a su paso por las bobinas con una precisión muy elevada, trabajándose con tiempos de caída de hasta 30 s.

2.3.5.- Metodología experimental

Las muestras con las que se ha trabajado para llevar a cabo las medidas experimentales son de unos 120 ml, los cuales se colocan en un embudo de decantación de 150 ml de capacidad para proceder a su llenado por la parte superior primeramente (válvula situada en la parte superior de la celda), para después conectar dicho embudo en la parte inferior y así completar el llenado (válvula situada entre el manómetro y el cilindro motorizado).

La limpieza del viscosímetro es el proceso en el que más cuidado hay que poner para tener la certeza que no queda ningún resto del líquido medido anteriormente y no se contamine el siguiente fluido que se va a medir. Para llevar a cabo dicha limpieza, inicialmente se abren las válvulas para que por gravedad salga todo el líquido. Los cilindros de presión se posicionan en su final de carrera para reducir su volumen y expulsar la mayor cantidad de líquido posible. Finalizado este proceso se conecta el sistema de vacío hasta alcanzar una presión de vacío del orden de $5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Tras realizar de forma cuidadosa el proceso de limpieza descrito, se procede al llenado del viscosímetro con el nuevo fluido para realizar las medidas oportunas.

Además de seguir rigurosamente el procedimiento de limpieza, hay que destacar que para comprobar la pureza de los líquidos se han llevado a cabo cromatografías, especialmente en el caso de los fluidos de calibración tras realizar las medidas con el fin de descartar cualquier atisbo de contaminación que pudiera alterar las mismas.

2.3.6.- Medida de la viscosidad

El procedimiento para llevar a cabo las medidas de viscosidad se basa fundamentalmente en la medida del tiempo que tarda en caer el cuerpo entre las bobinas con el sistema de adquisición que se ha descrito (se realizarán entre cinco y quince repeticiones), para después relacionar el tiempo de caída con la viscosidad a través de una ecuación que dependerá, además de dicho tiempo de caída, de las densidades del líquido y del cilindro (conocidas).

La lógica del programa de toma de datos se establece en torno a dos bucles de control.

Por un lado, el bucle externo se basa en que para una temperatura dada se realiza un barrido para medir a todas las presiones deseadas gracias al sistema automático de control de presión con el motor paso a paso.

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

En el siguiente capítulo se entrará en el detalle de los diferentes modelos que se utilizan para la determinación de la viscosidad con los equipos de caída de cuerpo. Nuestro objetivo será encontrar los modelos que describan el comportamiento de nuestro viscosímetro con la mayor fidelidad posible.

2.4.- Referencias bibliográficas

- [1] Ramírez-Navas J.S. Introducción a la reología de los alimentos. *ReCiTeIA* 2006. 6(1): 1-46.
- [2] Wakeham W.A., Nagashima A., Sengers J.V. Experimental Thermodynamics, Vol. III: Measurement of the Transport Properties of Fluids. *Blackwell Scientific Publications* 1991.
- [3] Tropea C., Yarin A., Foss J.F. Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics. *Springer* 2007.
- [4] Kandil M. The development of a vibrating wire viscometer and a microwave cavity resonator for the measurement of viscosity, dew points, density, and liquid volume fraction at high temperature and pressure [PhD Thesis]. *University of Canterbury* 2005.
- [5] Castro C.A.N., 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.
- [6] Brizard M., Megharfi M., Mahé E., Verdier C. Design of a high-precision falling-ball viscometer. *Review of Scientific Instruments* 2005. 76(2): 1-6.
- [7] Brizard M., Megharfi M., Verdier C. Absolute falling-ball viscometer: Evaluation of measurement uncertainty. *Metrologia* 2005. 42(4): 298-303.
- [8] Daugé P, Baylaucq A, Marlin L, Boned C. Development of an isobaric transfer viscometer operating up to 140 MPa. Application to a methane + decane system. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2001. 46(4): 823-830.
- [9] Sobrino M., Segovia J.J. Development of a falling body viscometer technique for biofuels characterization at high pressure. *Dyna (Spain)* 2012. 87(4): 438-445.

CAPÍTULO 3 – CALIBRACIÓN DEL VISCOSÍMETRO

3.- CALIBRACIÓN DEL VISCOSÍMETRO

3.1.- Generalidades

Tras haberse descrito con detalle el equipo de caída de cuerpo en el capítulo anterior, se va a proceder a continuación al análisis de los diferentes modelos para la determinación de la viscosidad de cara a la elección del más adecuado que responda al comportamiento del equipo.

Lo primero de todo, hay que señalar que el principio de funcionamiento del equipo se basa en la ley de Stokes de caída de un cuerpo a través de un fluido. Dicha ley, combinada con la segunda ley de Newton, considerando flujo laminar y que el cuerpo alcanza su velocidad terminal sin excentricidad nos lleva a la siguiente expresión [1]:

$$\eta = \Delta t \frac{(1 - \frac{\rho}{\rho_s})}{A} \quad (3.1)$$

donde

$$A = \frac{2\pi L_s L_T}{mg \left[\ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) - \frac{(r_2^2 - r_1^2)}{(r_2^2 + r_1^2)} \right]} \quad (3.2)$$

En estas expresiones Δt simboliza el tiempo de caída, ρ y ρ_s la densidad del líquido y la del material del cuerpo de caída respectivamente, m la masa del cuerpo, L_s y L_T las longitudes del cuerpo y del tubo respectivamente, y finalmente, r_1 y r_2 los radios del cuerpo y del tubo respectivamente.

Reflexionando sobre las expresiones anteriores podemos percatarnos de que es posible obtener la viscosidad de forma analítica simplemente midiendo el tiempo de caída, ya que el resto de parámetros de las ecuaciones (3.1) y (3.2) podrían conocerse.

No obstante, la experiencia ha demostrado que los valores de viscosidad que se obtienen de dicha expresión no se adecúan a las viscosidades reales por multitud de posibles causas: desde la dificultad de determinar de forma precisa los parámetros físicos (dimensiones relativas al cuerpo, al tubo...), hasta la existencia de otros efectos durante la caída del cuerpo que hacen que el comportamiento se aleje de la idealidad que se presupone para la aplicación de estas ecuaciones.

Por ello, los viscosímetros de caída de cuerpo requieren una calibración que describa lo mejor posible el comportamiento del equipo con el que se van a llevar a cabo las medidas que, evidentemente, dependerá del cuerpo utilizado.

Hay que señalar que para el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se ha trabajado con varias calibraciones. Las primeras tentativas se realizaron con una calibración basada en un modelo que contemplaba una constante de calibración para cada (T, ρ) , si bien dicho modelo no conseguía describir completamente el comportamiento del viscosímetro, por lo que posteriormente se utilizaron otras calibraciones basadas en otros modelos con resultados más satisfactorios.

Entre ellos, tenemos, por un lado, la calibración asociada a un modelo cuadrático, que se empleará para bajas viscosidades y tiene las siguientes características:

- Se ha llevado a cabo con tolueno [2] como fluido de calibración.
- Abarca un rango de viscosidades entre 0.3 mPa·s y 1.3 mPa·s.
- Se ha utilizado un cuerpo de 6.35 mm de diámetro.
- Posee un número elevado de puntos de calibración que cubren todo el rango.

Por otro lado tenemos la calibración asociada a un modelo lineal, utilizándose ésta para fluidos de viscosidades moderadas y con las siguientes características:

- Se ha llevado a cabo con *n*-dodecano [3, 4] como fluido de calibración, ampliándose después con 1-butanol [4] para mejorar la incertidumbre.
- Abarca un rango de viscosidades entre 0.6 mPa·s y 5 mPa·s.
- Se ha utilizado un cuerpo de 6.20 mm de diámetro.
- Posee un número elevado de puntos de calibración que cubren todo el rango, especialmente tras añadir el 1-butanol como calibrante para la zona de mayor viscosidad.

El objeto principal de este capítulo será, por tanto, justificar la elección de los modelos con los que se obtendrán las medidas de viscosidad (apartado 3.5) y entrar en el detalle de las calibraciones llevadas a cabo (apartados 3.6 y 3.7) para finalizar con una discusión sobre las mismas (apartado 3.8).

Además, antes de entrar en estos aspectos, en el apartado 3.2 y 3.3 se mostrarán las características de los patrones y los productos utilizados. En el apartado 3.4 se reflejará el procedimiento de determinación de la densidad del cuerpo de caída.

3.2.- Características de los patrones de calibración empleados

A continuación se van a detallar las características de los patrones utilizados en la calibración del equipo (tabla 3.1). Señalar que, dada la importancia de la humedad en los alcoholes, se ha medido su grado de humedad (en ppm) con un coulómetro C20 Karl Fischer (Mettler Toledo).

Tabla 3.1. Características de los patrones de calibración utilizados en la Tesis Doctoral

Producto	Marca Comercial	Pureza (GC %)	Contenido agua (%)
Tolueno	Sigma-Aldrich 24451-1 anhydrous	99.8	< 0.001
<i>n</i> -Dodecano	Sigma-Aldrich D22, 110-4	≥ 99	Máx. 0.01
1-Butanol	Sigma-Aldrich 33065 puriss p.a.	≥ 99.5	Máx. 0.1 (157.5 ppm)

3.3.- Características de los fluidos medidos

Análogamente a la tabla reflejada en el apartado anterior, en la tabla 3.2 se anticipan las características de los fluidos cuyas medidas se reflejarán en el siguiente capítulo.

Tabla 3.2. Características de los fluidos utilizados en la Tesis Doctoral para las medidas

Producto	Marca Comercial	Pureza (GC %)	Contenido agua (%)
<i>n</i> -heptano	Fluka 51745 puriss p.a.	≥ 99.5	≤ 0.05
Isoctano	Sigma-Aldrich 32291 puriss p.a.	Mín. 99.5	Máx. 0.01
Pseudocumeno	Aldrich Chemistry T73601, 98 %	99.7	< 0.020
1-propanol	Sigma-Aldrich 82090	≥ 99.5	≤ 0.1 (202.9 ppm)
2-propanol	Sigma-Aldrich 59300 puriss p.a.	Mín. 99.8	Máx. 0.1 (188.6 ppm)
2-butanol	Sigma-Aldrich 19440 puriss p.a.	≥ 99.5	≤ 0.1 (219.6 ppm)
MDEA	Aldrich Chemistry 471828-2L	≥ 99	-
MEA	Sigma-Aldrich 398136-2.5L	≥ 99	-

3.4.- Determinación de la densidad del cuerpo de caída

Antes de abordar el estudio de los modelos, se determinará la densidad de los cuerpos de caída a utilizar. El conocimiento de dicha densidad es condición necesaria para el cálculo de la viscosidad independientemente del modelo. Como ya se ha especificado, se utilizarán cuerpos de 6.35 y 6.20 mm de diámetro de acero inoxidable magnético.

El procedimiento utilizado para la obtención de la densidad ha sido la picnometría, cuyo principio se basa en la determinación de la masa de agua desalojada por el cuerpo. Se han realizado diez repeticiones que han arrojado un valor promedio de $(7673 \pm 17) \text{ kg/m}^3$, que será el que se utilice en adelante. El cálculo de la incertidumbre asociada a la densidad del cuerpo se puede ver en detalle en el siguiente capítulo.



Figura 3.1. Picnómetro y cuerpo de caída sobre la balanza

3.5.- Modelos para la determinación de la viscosidad

3.5.1.- Modelos utilizados en la bibliografía

En este apartado se expondrán distintos modelos que sirven para determinar la viscosidad. Señalar que todos los modelos que se van a mostrar a continuación se basan en la teoría expuesta en el apartado anterior con pequeñas variaciones o adaptaciones, si bien todos basan el cálculo de la viscosidad en relaciones del tipo:

$$\eta = f(\Delta\rho, \Delta t) \quad (3.3)$$

Dicho esto, vamos a enumerar y a profundizar en los modelos más utilizados para estos viscosímetros. Con el objeto de aportar una información actualizada sobre los modelos que se están usando hoy en día para los viscosímetros de caída de cuerpo, la información de este apartado se vertebrará en torno al trabajo de Comuñas et al. [5], recientemente publicado en 2013, donde participan tres grupos de investigación de gran prestigio a nivel internacional que realizan medidas de viscosidad a alta presión con equipos de caída de cuerpo.

Señalar que, como se ha visto a lo largo del capítulo anterior, si bien el principio de funcionamiento de dichos viscosímetros es el mismo, cambian algunos aspectos que hemos tratado de mejorar. Entre estas mejoras se encuentra el sistema de adquisición de tiempos y la automatización del equipo, que permiten obtener un mayor número de datos y un análisis estadístico de los mismos.

El primer modelo que se referencia es el ligado al viscosímetro de caída de cuerpo existente en el grupo del Profesor Harris en la Universidad de New South Wales, Australia [5]. El modelo que utilizan viene dado por la ecuación (3.4) que se expresa a continuación:

$$\eta = \frac{\Delta t(1 - \frac{\rho_L}{\rho_S})}{A[1 + 2\alpha(T - T_0)][1 - 2\beta(P - P_0)/3]} \quad (3.4)$$

En la relación (3.4) ρ_L y ρ_S son las densidades del líquido y del cuerpo respectivamente, A es la constante del viscosímetro, α es el coeficiente de expansión lineal y β es la compresibilidad lineal tanto del cuerpo como del tubo.

Hay que destacar que la determinación de la constante A la efectúan únicamente con medidas a presión atmosférica, ya que la consideran independiente de la temperatura y la viscosidad, y asumen su independencia también respecto de la presión, ya que cualquier efecto de la temperatura y la presión sobre el equipo estaría contemplado en el modelo (3.4), obteniendo así una única A asociada al cuerpo de caída.

Con referencia a este modelo, cabe destacar que el reciente trabajo (2013) de Schaschke et al. [6] está basado en un modelo análogo, si bien para estos investigadores la A no es única, sino que varía, ya que realizan el calibrado también a alta presión con un fluido de calibración de propiedades conocidas. Además, al ser los coeficientes de expansión térmica y de compresibilidad pequeños, consideran dichos efectos despreciables.

Por otro lado se tiene el modelo utilizado por el grupo de la Universidad de Pau, al que pertenece el Profesor Boned [5], que está basado en la siguiente relación:

$$\eta(p, T) = K(p, T)[\rho_S - \rho_L]\Delta t \quad (3.5)$$

En la expresión (3.5) ρ_S representa la densidad del cuerpo, ρ_L la del líquido, Δt el tiempo de caída y $K(p, T)$ un parámetro de calibración que tiene en cuenta la geometría del aparato, que consideran función de la presión y la temperatura. Esto les lleva a tener que realizar un calibrado con un fluido de referencia de viscosidad conocida para pareja de condiciones (p, T) , obteniendo una $K(p, T)$ para cada una de ellas. También señalan que lo mejor es usar un fluido de referencia cuya viscosidad no sea muy diferente al fluido que se quiere medir, aunque esto no siempre es posible. En efecto, algo que se va a tener muy presente a lo largo de esta Tesis cuando realicemos el calibrado con el viscosímetro será que las medidas se encuentren en el rango para el que se ha realizado la calibración. Sin embargo, esta forma de trabajar donde se realiza el calibrado para cada (p, T) no tiene en cuenta el rango de viscosidad del calibrante.

El grupo del Profesor Boned también plantea la posibilidad de usar un método alternativo de calibración denominado “self-reference” [5] basado en medir de forma precisa la viscosidad a presión atmosférica para luego considerar, asumiendo que la presión tiene una influencia limitada en K , la siguiente aproximación:

$$K(p, T) \approx K(0.1 \text{ MPa}, T) \quad (3.6)$$

Este grupo también ha utilizado un modelo añadiendo un término independiente a (3.5) en el trabajo de Zéberg-Mikkelsen et al. [7], utilizando dos fluidos de referencia:

$$\eta(p, T) = K_a(p, T) + K_b(p, T)[\rho_S - \rho_L]\Delta t \quad (3.7)$$

Además, para fluidos de viscosidad reducida el grupo del Profesor Boned [8], ha utilizado la siguiente relación cuadrática, siendo necesario tres fluidos de referencia:

$$\eta(p, T) = a(\Delta\rho\Delta t)^2 + b(\Delta\rho\Delta t) + c \quad (3.8)$$

Por último, estudiaremos los modelos utilizados por el grupo que dirige la Profesora Fernández en la Universidad de Santiago de Compostela. En dicho grupo han trabajado activamente con este tipo de viscosímetros, utilizando generalmente modelos de la forma del (3.5) y el (3.8). A la hora de abordar la calibración, en el caso de utilizar la expresión (3.5) calculan la $K(p, T)$ para cada presión y temperatura. Si emplean la expresión (3.8), que es el modelo que han utilizado con mayor asiduidad en sus últimos trabajos [5, 9-11], existe la posibilidad de obtener los parámetros a, b, c de la calibración para cada pareja de condiciones (p, T) o bien por isotermas.

3.5.2.- Modelos utilizados en este trabajo

A la vista del apartado anterior, se ha podido ver una gran diversidad en los modelos utilizados, todos ellos con la forma de la ecuación (3.3) en torno al principio físico que rige el funcionamiento del viscosímetro, pero con variaciones sustanciales entre ellos.

En el presente apartado se presentarán y justificarán los modelos utilizados para el viscosímetro de caída de cuerpo. Se ha tratado de conjugar las mejores cualidades de cada uno de los modelos vistos anteriormente lo cual, combinado con un profundo estudio del comportamiento del viscosímetro y con la ayuda de herramientas estadísticas nos ha llevado a obtener los modelos que consideramos óptimos para describir el comportamiento del equipo de caída de cuerpo.

1) Estudios preliminares

Nada más poner en marcha el viscosímetro y antes de llevar a cabo todas las mejoras técnicas descritas en el capítulo anterior, se aplicó el modelo (3.5) utilizado por los grupos de Pau y de Santiago, publicándose un trabajo [12] en el que se realizó la calibración con tolueno, obteniendo una $K(p, T)$ para cada pareja de condiciones de presión y temperatura, y la verificación del equipo con *n*-heptano. Dicha verificación era coherente ya que, como se ha indicado cuando se ha introducido este modelo, las viscosidades del fluido de calibración y del fluido objeto de medida (en este caso, tolueno y *n*-heptano) son muy similares, si bien se observó que cuando la viscosidad del fluido a medir (1-propanol) difería en mayor grado de la del tolueno, los resultados empezaban a presentar mayor dispersión.

El análisis detallado de los resultados de este modelo muestra las distintas tendencias aleatorias de los valores de la $K(p, T)$ al representarla por isotermas frente a la presión y frente a la viscosidad, o incluso al comparar distintos fluidos, como se muestra a continuación en las figuras 3.1 a 3.3.

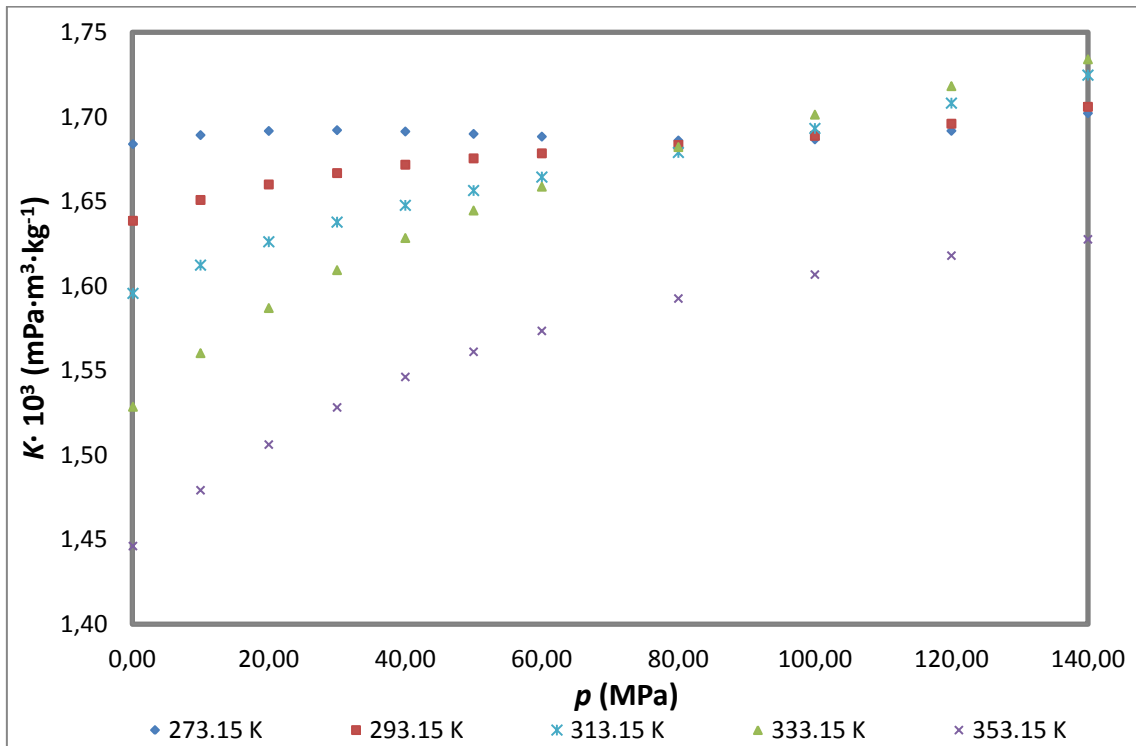


Figura 3.1. Valores de K vs presión para las diferentes isothermas (tolueno)

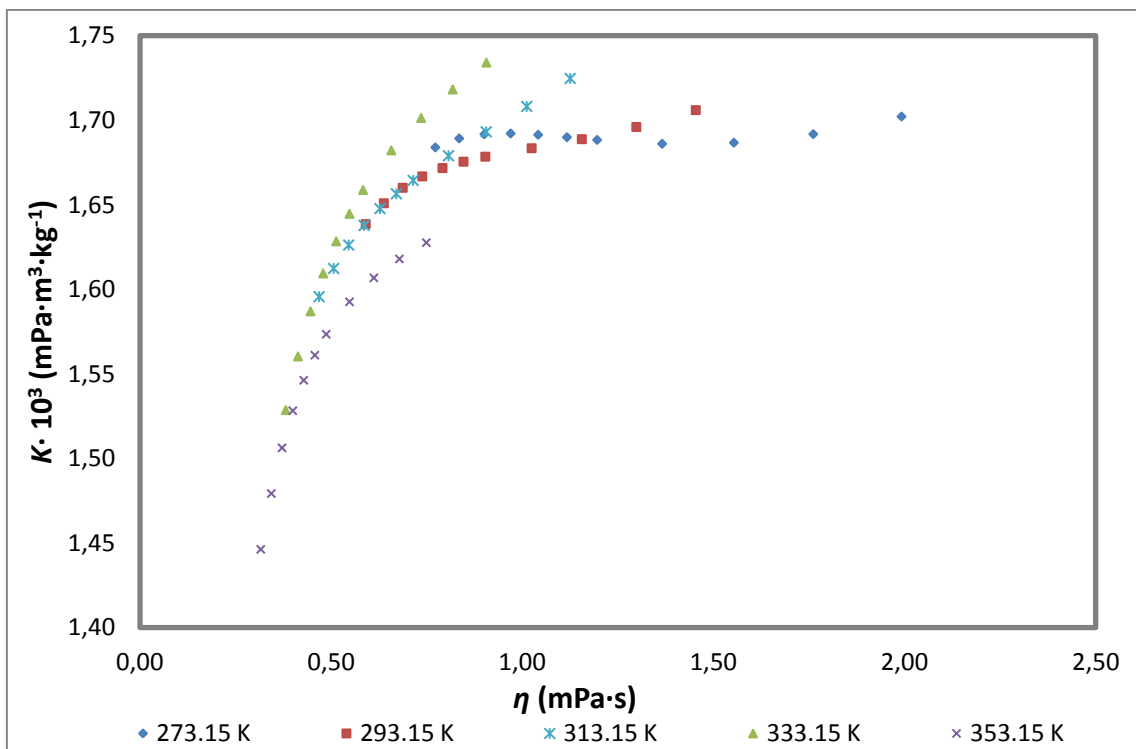


Figura 3.2. Valores de K vs viscosidad para las diferentes isothermas (tolueno)

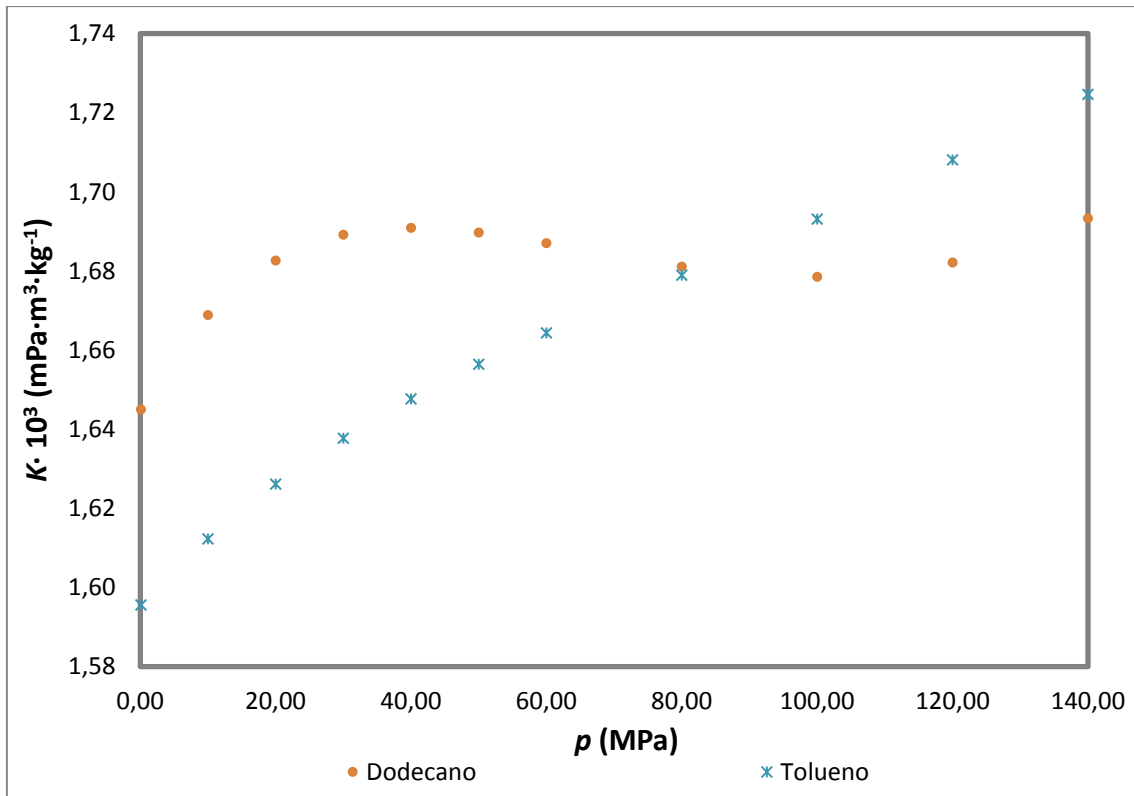


Figura 3.3. Valores de K vs presión para la isoterma de 333.15 K (tolueno y *n*-dodecano)

La falta de consistencia observada con el modelo (3.5) nos hizo continuar con la búsqueda de otros modelos que se adaptaran mejor al comportamiento de nuestro viscosímetro, obteniendo como resultado los modelos expuestos a continuación.

2) Modelo para fluidos de baja viscosidad

Realizando el primer calibrado con el cuerpo de 6.35 mm y tolueno tras las mejoras realizadas en el equipo, se observa una cierta tendencia cuadrática al representar los datos conforme a la relación (3.3) ampliamente utilizada.

$$\eta = f(\Delta\rho, \Delta t) \quad (3.3)$$

En efecto, un análisis estadístico indicaba que al realizar un ajuste de segundo grado de todos los datos experimentales de tolueno basado en dicha relación (3.3), el parámetro asociado al término cuadrático resultaba significativo, por lo que era recomendable la inclusión de dicho término cuadrático en el modelo. De esta forma, el modelo utilizado para la calibración que se empleará para la medida de fluidos de baja viscosidad es el siguiente:

$$\eta = a + b(\Delta\rho\Delta t) + c(\Delta\rho\Delta t)^2 \quad (3.9)$$

Este modelo es aparentemente análogo al (3.8) utilizado por los grupos de Pau y Santiago, pero con una diferencia importante: en el ajuste utilizado en la presente Tesis se realiza un único ajuste para todas las medidas. Esto tiene varias ventajas:

- Con un único ajuste somos capaces de medir la viscosidad a las condiciones de presión y temperatura que se requieran (tras la aplicación de una corrección a presión atmosférica que se explicará cuando se aborden los detalles de la calibración). La única restricción es la de ceñirnos al rango de calibración en la variable independiente $\Delta\rho\Delta t$ (indirectamente, en viscosidad) para así evitar las extrapolaciones tal y como recomiendan los principios de la estadística.
- Únicamente es necesario un fluido de referencia para la calibración cuyo rango de viscosidades abarque las viscosidades de los fluidos objeto de medida.

3) Modelo para fluidos de viscosidad moderada

A diferencia de lo que ocurría con los fluidos de baja viscosidad que se han tratado con el modelo anterior, para fluidos con viscosidades algo más elevadas se ha

apreciado un comportamiento más próximo a lo que predicen las leyes físicas, probablemente al tener el flujo un carácter más laminar y aproximarnos más a las condiciones de idealidad que se señalaban como requisitos para la aplicabilidad de la ecuación (3.1), si bien alcanzarlas completamente será una tarea prácticamente imposible por la morfología de estos equipos. De esta forma, no se ha identificado la necesidad de incluir un término de segundo grado, por lo que el modelo que se emplea para fluidos de viscosidad moderada es el descrito a continuación:

$$\eta = a + b(\Delta\rho\Delta t) \quad (3.10)$$

Este modelo tiene una apariencia similar al (3.7) utilizado por el grupo del Profesor Boned, si bien mantiene las ventajas que ya señalábamos antes de no tener que realizar un ajuste para cada (p, T) , al buscarse una función única de la viscosidad frente al tiempo de caída, siendo capaces de esta forma de calcular la viscosidad para cualquier fluido que se encuentre dentro del rango de la calibración. Este modelo se aplicará para medir los alcoholes y las mezclas acuosas de MDEA y MEA.

Por último, hay que tener en cuenta, para el correcto funcionamiento de los modelos anteriormente propuestos, la posible excentricidad en la caída del cuerpo a través del fluido objeto de medida. Para evitar este efecto indeseable, se requiere una relación mínima entre el diámetro del cuerpo y del tubo: Chen et al. [13] e Irving et al. [14] proponen 0.93, mientras que Schaschke et al. [15] y Zeng et al. [16] se rigen por un valor de 0.95. Para los dos cuerpos utilizados en el trabajo se supera el valor más conservador de 0.95.

3.6.- Calibración para fluidos de baja viscosidad

A continuación se va a mostrar una primera calibración llevada a cabo con tolueno [2] y un cuerpo de caída de 6.35 mm de diámetro. Se trabajó a presiones entre 0.1 MPa y 120 MPa y a cuatro isothermas de 293.15 K, 313.15 K, 333.15 K y 353.15 K. La gran ventaja del tolueno es que ha sido admitido internacionalmente como fluido de referencia para el ámbito de la viscosidad, si bien se comprobará que su limitación radica en que únicamente nos permitirá alcanzar viscosidades de hasta 1.3 mPa·s en el rango de temperatura y presión en el que vamos a realizar el calibrado.

Para realizar dicha calibración se registra el tiempo de caída del tolueno obtenido de cinco repeticiones a cada (T, p) . Se pudo observar que los valores obtenidos del tiempo representados frente a la presión seguían una tendencia clara, siendo posible ajustar dichos datos a una ecuación polinómica de segundo grado (3.11) para cada isoterma, lo que permite minimizar y suavizar los posibles errores experimentales puntuales.

$$\Delta t = a + b \cdot p + c \cdot p^2 \quad (3.11)$$

Tras esto, el segundo paso consiste en ajustar todos los puntos utilizando el modelo expresado por la ecuación (3.9) que se ha introducido anteriormente, cuyo valor de R^2 indica que el modelo definido por los parámetros mostrados en la tabla 3.3 explica un 99.96 % de la variabilidad. La fiabilidad de dicho ajuste se ha contrastado con el software *Statgraphics* [17], obteniéndose un p-valor igual a **0.0000** (ver tabla 3.4). El p-valor es la probabilidad de que el estadístico de contraste (que sigue una distribución F

con 2 y 37 grados de libertad) tome un valor mayor que 41736.8. Esto indica que la hipótesis nula del test de hipótesis (los coeficientes de la regresión son iguales a cero, o lo que es igual, el modelo de regresión no es adecuado) debe ser rechazada.

Tabla 3.3. Coeficientes del ajuste

Parámetro	Estimado	Error Estándar	Estadístico t	P-Valor
a (mPa·s)	$-1.75636 \cdot 10^{-2}$	$9.0 \cdot 10^{-3}$	-1.94	0.0599
b (mPa·m ³ /kg)	$4.98538 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	29.5	0.0000
c (mPa·m ⁶ /(kg ² ·s))	$1.30251 \cdot 10^{-11}$	$7.5 \cdot 10^{-13}$	17.4	0.0000

Tabla 3.4. Tabla ANOVA

Fuente	Suma Cuadrados	Grados libertad	Cuadrado Medio	Razón F	P-Valor
Modelo	2.06962	2	1.03481	41736.8	0.0000
Residual	$9.17367 \cdot 10^{-4}$	37	$2.47937 \cdot 10^{-5}$		
Total (Corr.)	2.07053	39			

Los datos con los que se han obtenido los parámetros de la calibración se reflejan en las tablas 3.5 (tiempos de caída corregidos tras aplicar (3.11)), 3.6 y 3.7 (densidades y viscosidades de referencia, respectivamente, obtenidas de [2]).

Tabla 3.5. Valores medios del tiempo, Δt (s), calibración tolueno vs p y T

p (MPa)	Tolueno, Δt (s)			
	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	14.48	11.85	9.90	8.39
5	14.91	12.24	10.25	8.71
10	15.35	12.64	10.62	9.03
20	16.26	13.45	11.34	9.68
30	17.19	14.26	12.06	10.32
40	18.15	15.08	12.77	10.96
60	20.15	16.72	14.20	12.23
80	22.25	18.38	15.62	13.48
100	24.45	20.06	17.02	14.71
120	26.77	21.75	18.42	15.93

Tabla 3.6. Valores de densidad, ρ (kg/m^3), calibración tolueno vs p y T . Assael et al. [2]

Tolueno, ρ (kg/m^3)				
	T (K)			
p (MPa)	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	867.24	848.62	829.70	810.35
5	870.89	852.72	834.32	815.59
10	874.49	856.73	838.81	820.64
20	881.32	864.30	847.23	830.03
30	887.73	871.36	855.00	838.60
40	893.77	877.96	862.22	846.50
60	904.92	890.05	875.33	860.69
80	915.04	900.93	887.01	873.22
100	924.33	910.85	897.58	884.47
120	932.93	919.97	907.25	894.71

Tabla 3.7. Valores de viscosidad, η ($\text{mPa}\cdot\text{s}$), calibración tolueno vs p y T . Assael et al. [2]

Tolueno, η ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)				
	T (K)			
p (MPa)	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	0.5906	0.4686	0.3814	0.3161
5	0.6139	0.4873	0.3972	0.3297
10	0.6380	0.5067	0.4134	0.3436
20	0.6874	0.5460	0.4461	0.3716
30	0.7385	0.5864	0.4794	0.3999
40	0.7914	0.6279	0.5133	0.4285
60	0.9035	0.7147	0.5836	0.4872
80	1.0245	0.8071	0.6575	0.5482
100	1.1558	0.9059	0.7355	0.6119
120	1.2985	1.0118	0.8182	0.6788

Además de los valores anteriores, recordar que se utiliza para la densidad del cuerpo de caída el valor de 7673 kg/m^3 obtenido por picnometría, como ya se ha reflejado.

Es importante señalar que la calibración será válida para viscosidades comprendidas entre los puntos más extremos de viscosidad del tolueno, siendo $0.3161 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ el menos viscoso (0.1 MPa , 353.15 K) y $1.2985 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (120 MPa , 293.15 K) el mayor.

La curva de calibración resultante del ajuste de segundo grado según el modelo definido por la ecuación (3.9) con los valores del tolueno se muestra en la figura 3.4.

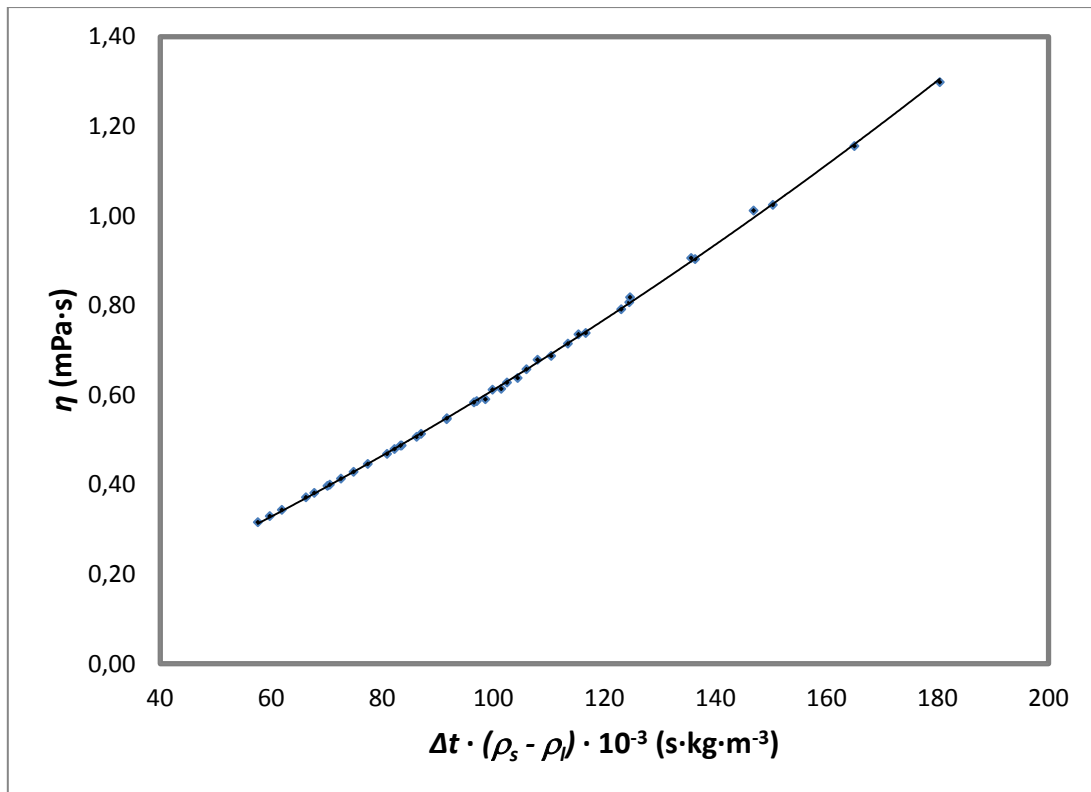


Figura 3.4. Ajuste de segundo grado según modelo de la ecuación (3.9) con tolueno

Los valores de viscosidad se obtendrán introduciendo el tiempo experimental y la diferencia entre la densidad del sólido y del líquido en el modelo de calibración y, tras ello, se añade una corrección que, para cada isoterma, es la diferencia entre una viscosidad de referencia y la viscosidad que proporciona nuestro modelo a presión atmosférica. Este hecho implica que con la calibración no se podrá medir viscosidades a presión atmosférica, así como la necesidad de un viscosímetro atmosférico.

$$\text{Corrección}_{\text{fluido}}(T) = [\eta_{\text{Stabinger}}]_{P_{\text{atm}}} - [\eta_{\text{caída cuerpo}}]_{P_{\text{atm}}} \quad (3.12)$$

3.7.- Calibración para fluidos de viscosidad moderada

En el presente apartado se van a mostrar los detalles de otra calibración, que ha sido llevada a cabo con *n*-dodecano y un cuerpo de caída más pequeño (de 6.20 mm de diámetro) que en la anterior calibración para adaptarnos a unas viscosidades algo más altas que las que se han manejado en la calibración anterior. No obstante, la relación entre el diámetro del cuerpo y del tubo es de 0.951, por lo que sigue superando los valores límite de 0.93 (Chen et al. [13] e Irving et al. [14]) y el valor más conservador de 0.95 (Schaschke et al. [15] y Zeng et al. [16]), evitándose de esta forma los fenómenos poco deseables de excentricidad en la caída.

La elección del *n*-dodecano como fluido de referencia para la presente calibración radica en dos aspectos fundamentales:

- Por un lado, el *n*-dodecano nos proporciona un rango de viscosidades muy ajustado al de las disoluciones acuosas de aminos que queremos medir.
- Por otro lado, disponemos en la bibliografía de valores fiables tanto de densidad como de viscosidad obtenidos de la correlación propuesta por Caudwell et al. [3] basada en un equipo de hilo vibrante, salvo a 293.15 K [4].

Como en el caso anterior, se van a barrer las presiones entre 0.1 MPa y 120 MPa a 293.15 K, 313.15 K, 333.15 K y 353.15 K de temperatura, lo que, como se verá a continuación, abarca un rango de viscosidades entre 0.6295 mPa·s (0.1 MPa, 353.15 K) y 4.9291 mPa·s (120 MPa, 293.15 K), valores considerablemente superiores a los

alcanzados en la calibración para fluidos de viscosidad reducida, donde como máximo se alcanzaba una viscosidad de 1.2985 mPa·s (120 MPa, 293.15 K).

Por otro lado, de cara a disminuir la componente de incertidumbre ligada a la repetibilidad, se han realizado 15 registros del tiempo de caída para cada presión y temperatura, procediendo a ajustarse por medio de la ecuación (3.10).

Tras el análisis con *Statgraphics* [17] se ha podido comprobar que dicho modelo explica un 99.99 % de la variabilidad total (valor del coeficiente de determinación). El p-valor resultante del test de hipótesis en el que se contrasta la significatividad del modelo de regresión lineal es **0.0000** (ver tabla 3.9), lo que nos indica que hay una relación estadísticamente significativa entre las variables.

Tabla 3.8. Coeficientes del ajuste

Parámetro	Estimado	Error Estándar	Estadístico t	P-Valor
a (mPa·s)	$-4.10684 \cdot 10^{-2}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	-11.0	0.0000
b (mPa·m ³ /kg)	$2.73838 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-8}$	531	0.0000

Tabla 3.9. Tabla ANOVA

Fuente	Suma Cuadrados	Grados libertad	Cuadrado Medio	Razón F	P-Valor
Modelo	35.8289	1	35.8289	281498	0.0000
Residual	$4.83662 \cdot 10^{-3}$	38	$1.27279 \cdot 10^{-4}$		
Total (Corr.)	35.8338	39			

Los datos con los que se han obtenido los parámetros de la calibración se reflejan en las tablas 3.10, 3.11 y 3.12 (densidades y viscosidades de referencia obtenidas de Caudwell et al. [3] y Zambrano [4]).

Tabla 3.10. Valores medios del tiempo, Δt (s), calibración *n*-dodecano vs *p* y *T*

<i>n</i> -dodecano, Δt (s)				
<i>p</i> (MPa)	<i>T</i> (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	7.97	5.76	4.41	3.51
5	8.43	6.09	4.66	3.72
10	8.96	6.44	4.93	3.93
20	10.04	7.16	5.48	4.36
30	11.23	7.92	6.04	4.79
40	12.49	8.73	6.62	5.25
60	15.30	10.53	7.85	6.20
80	18.49	12.58	9.21	7.23
100	22.13	14.88	10.78	8.33
120	26.29	17.42	12.48	9.51

Tabla 3.11. Valores de densidad, ρ (kg/m³), calibración *n*-dodecano vs *p* y *T*. [3,4]

<i>n</i> -dodecano, ρ (kg/m ³)				
<i>p</i> (MPa)	<i>T</i> (K)			
	293.15 [4]	313.15	333.15	353.15
0.1	748.99	734.73	720.15	705.27
5	752.43	738.55	724.41	710.04
10	755.81	742.27	728.53	714.62
20	762.18	749.24	736.19	723.07
30	768.10	755.68	743.21	730.73
40	773.65	761.67	749.68	737.74
60	783.80	772.55	761.35	750.26
80	792.94	782.25	771.66	761.22
100	801.25	791.04	780.94	771.02
120	808.90	799.07	789.39	779.89

Tabla 3.12. Valores de viscosidad, η (mPa·s), calibración *n*-dodecano vs *p* y *T*. [3,4]

<i>n</i> -dodecano, η (mPa·s)				
<i>p</i> (MPa)	<i>T</i> (K)			
	293.15 [4]	313.15	333.15	353.15
0.1	1.4915	1.0648	0.8029	0.6295
5	1.5802	1.1260	0.8489	0.6663
10	1.6740	1.1902	0.8968	0.7044
20	1.8717	1.3242	0.9957	0.7822
30	2.0848	1.4661	1.0991	0.8627
40	2.3138	1.6166	1.2075	0.9462
60	2.8253	1.9467	1.4410	1.1234
80	3.4252	2.3206	1.6997	1.3162
100	4.1205	2.7451	1.9874	1.5270
120	4.9291	3.2280	2.3080	1.7580

La recta de calibración resultante del ajuste lineal según el modelo definido por la ecuación (3.10) con los valores del *n*-dodecano se muestra en la figura 3.5. Ésta sí nos permitirá medir la viscosidad a presión atmosférica al no aplicarse correcciones.

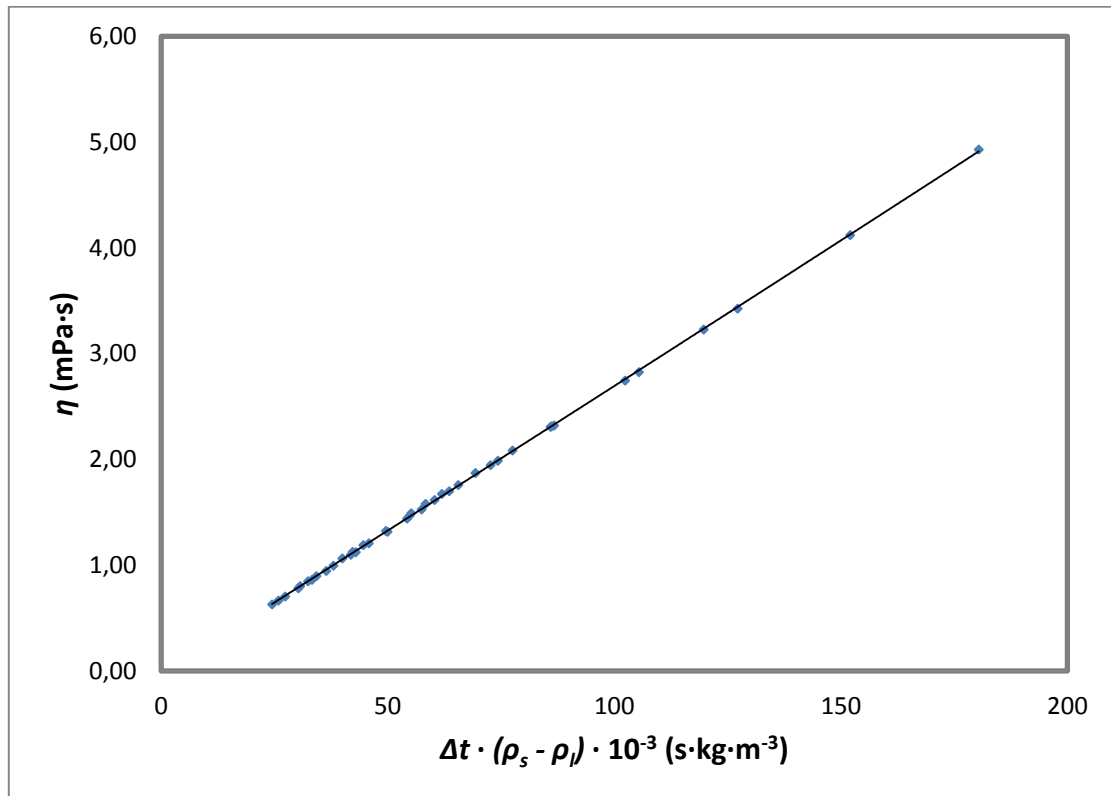


Figura 3.5. Ajuste lineal según modelo de la ecuación (3.10) con *n*-dodecano

Una mejora de la calibración en este rango superior de viscosidad se aborda a través de una última calibración, que incluirá 1-butanol además de los valores del *n*-dodecano utilizados para la calibración anterior, manteniéndose tanto el cuerpo de caída (6.20 mm de diámetro) como el rango de viscosidades de dicha calibración. Los valores del 1-butanol han sido medidos con el equipo de hilo vibrante del laboratorio [4], logrando disminuir la incertidumbre de la calibración al aumentar el número de puntos, considerar dos patrones y disponer de datos del 1-butanol con una incertidumbre expandida relativa en viscosidad de $\pm 0.8\%$ [4], inferior al $\pm 2\%$ del *n*-dodecano.

Al igual que en las anteriores calibraciones, se va a trabajar entre 0.1 MPa y 120 MPa a temperaturas de 293.15 K, 313.15 K, 333.15 K y 353.15 K, abarcando el mismo rango de viscosidades que la anterior calibración, realizándose otro ajuste basado en la misma ecuación lineal (3.10).

De los resultados de *Statgraphics* [17] se obtiene que el ajuste de esta última calibración utilizando el modelo lineal explica un 99.89 % de la variabilidad según su coeficiente de determinación. El p-valor resultante es **0.0000** (ver en la tabla 3.14), indicando que también en este caso existe una relación estadísticamente significativa entre las variables.

Tabla 3.13. Coeficientes del ajuste

Parámetro	Estimado	Error Estándar	Estadístico t	P-Valor
a (mPa·s)	$-4.49383 \cdot 10^{-2}$	$8.7 \cdot 10^{-3}$	-5.17	0.0000
b (mPa·m ³ /kg)	$2.77769 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	257	0.0000

Tabla 3.14. Tabla ANOVA

Fuente	Suma Cuadrados	Grados libertad	Cuadrado Medio	Razón F	P-Valor
Modelo	81.3215	1	81.3215	65953.4	0.0000
Residual	$9.24761 \cdot 10^{-2}$	75	$1.23301 \cdot 10^{-3}$		
Total (Corr.)	81.414	76			

Los datos con los que se han obtenido los parámetros de la calibración se reflejan en las tablas 3.15, 3.16 y 3.17 (densidades y viscosidades de referencia de Zambrano [4]), a los que hay que añadir los ya mostrados en las tablas 3.10, 3.11 y 3.12 del n-dodecano. Por su parte, la densidad del cuerpo de caída obtenida por picnometría era de 7673 kg/m³.

Tabla 3.15. Valores medios del tiempo, Δt (s), calibración 1-butanol vs p y T

1-butanol, Δt (s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	15.82	9.57	6.32	4.37
5	16.52	9.99	6.63	4.55
10	17.24	10.43	6.92	4.79
20	18.72	11.36	7.46	5.21
30	20.23	12.30	8.04	5.63
40	21.78	13.24	8.60	6.05
60	25.01	15.18	9.81	6.86
80		17.24	11.12	7.69
100		19.47	12.44	8.53
120		21.78	13.87	9.46

Tabla 3.16. Valores de densidad, ρ (kg/m^3), calibración 1-butanol vs p y T [4]

1-butanol, ρ (kg/m^3)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	809.58	794.13	778.23	758.40
5	813.24	798.16	782.56	763.35
10	816.81	802.07	786.89	768.13
20	823.55	809.40	794.96	776.98
30	829.63	816.08	802.21	785.02
40	835.51	822.36	809.10	792.42
60	846.10	833.71	821.28	805.67
80		844.03	832.21	817.32
100		853.41	842.08	827.75
120		862.01	851.12	837.23

Tabla 3.17. Valores de viscosidad, η ($\text{mPa}\cdot\text{s}$), calibración 1-butanol vs p y T [4]

1-butanol, η ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	2.9686	1.7968	1.1564	0.7903
5	3.1084	1.8899	1.2273	0.8284
10	3.2435	1.9672	1.2905	0.8637
20	3.4787	2.1399	1.3888	0.9473
30	3.7881	2.3189	1.5041	1.0405
40	4.0777	2.4799	1.6240	1.1017
60	4.7398	2.8520	1.8671	1.2952
80		3.2466	2.1367	1.4734
100		3.6858	2.3839	1.6762
120		4.1920	2.6327	1.8566

La recta de calibración resultante del ajuste lineal según el modelo de la ecuación (3.10) con *n*-dodecano y el nuevo fluido 1-butanol se muestra en la figura 3.6. De este último procedimiento de calibración se destaca que:

- Esta nueva calibración, a diferencia de la utilizada para bajas viscosidades, nos permitirá medir la viscosidad a presión atmosférica al no aplicar correcciones.
- Las viscosidades mínima (0.79 mPa·s) y máxima (4.8 mPa·s) de los valores del nuevo calibrante 1-butanol están dentro del rango de la calibración realizada con *n*-dodecano, que abarcaba aproximadamente de 0.6 mPa·s a 5 mPa·s.
- La adición de 1-butanol como fluido de calibración permite, además de disminuir la incertidumbre, aportar más puntos a la calibración en la zona de viscosidades más elevadas, donde había más escasez de puntos de *n*-dodecano.

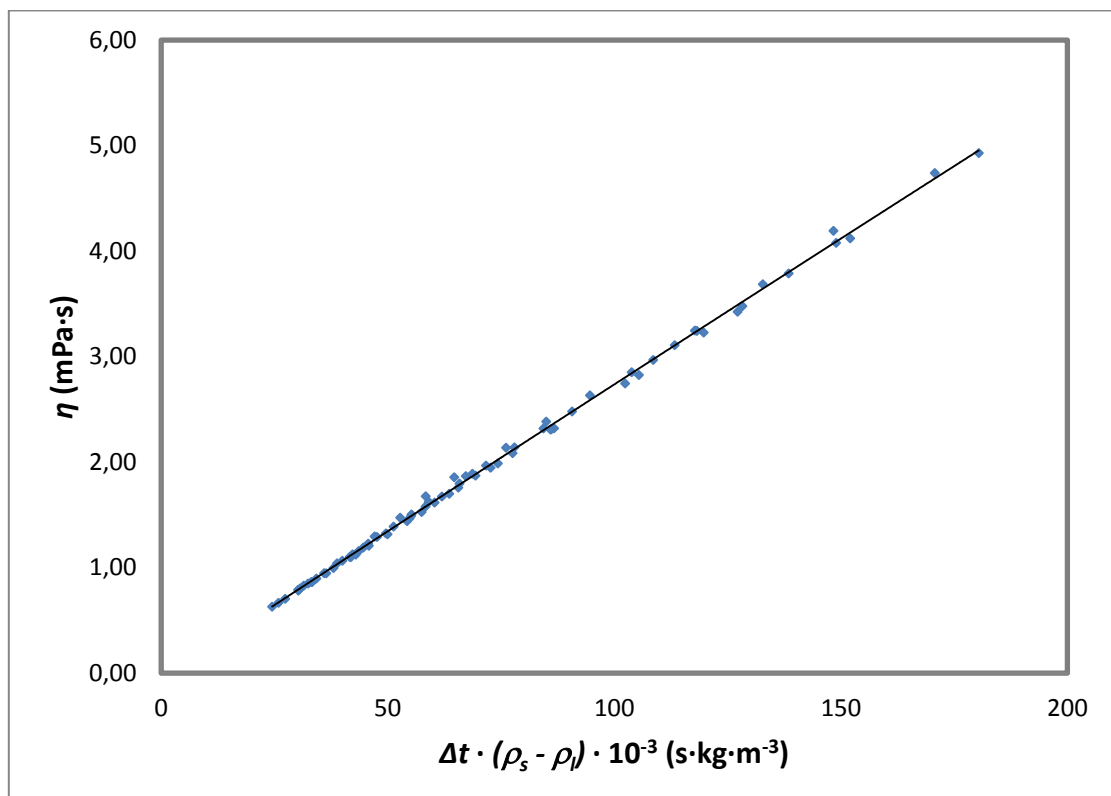


Figura 3.6. Ajuste lineal según modelo de la ecuación (3.10) con *n*-dodecano+1-butanol

3.8.- Discusión sobre las distintas calibraciones llevadas a cabo

Como se ha visto en los apartados anteriores, se han utilizado dos procedimientos de calibración distintos, cada uno para un rango diferente. A modo de resumen podríamos decir que la primera calibración, si bien está basada en un modelo cuadrático que acarrea una mayor complejidad en el cálculo y mayores incertidumbres, es necesaria para caracterizar el comportamiento en nuestro equipo cuando se quiere medir fluidos de baja viscosidad (por ejemplo, entre 0.3 y 0.6 mPa·s). Por otro lado, cuando nos vamos a viscosidades moderadas (a partir de 0.6 mPa·s), ya se ha observado un comportamiento lineal mucho más próximo al que predicen las leyes físicas, que queda plasmado en la segunda calibración para un rango de viscosidades que se extiende aproximadamente hasta los 5 mPa·s.

Cabe señalar que para el objeto de la presente Tesis Doctoral no ha sido necesario alcanzar viscosidades mayores a 5 mPa·s, ya que se ha trabajado con fluidos en unas condiciones en las que su viscosidad no alcanzaba dicho valor, si bien es muy interesante destacar que se ha observado con el viscosímetro de caída de cuerpo una gran inestabilidad en las medidas a partir de un cierto valor umbral de tiempo (y, por tanto, de viscosidad), siendo dicho umbral distinto para cada cuerpo. Por ejemplo, como se muestra en la figura 3.7 (el gráfico recuadrado en rojo representa el tiempo de caída, en segundos, frente al número de medida), con el cuerpo de 6.20 mm utilizado en la segunda calibración se han observado fuertes inestabilidades en la repetición de los tiempos de caída cuando dicho tiempo superaba los 30 segundos (estos tiempos ya supondrían viscosidades mayores a 5 mPa·s).

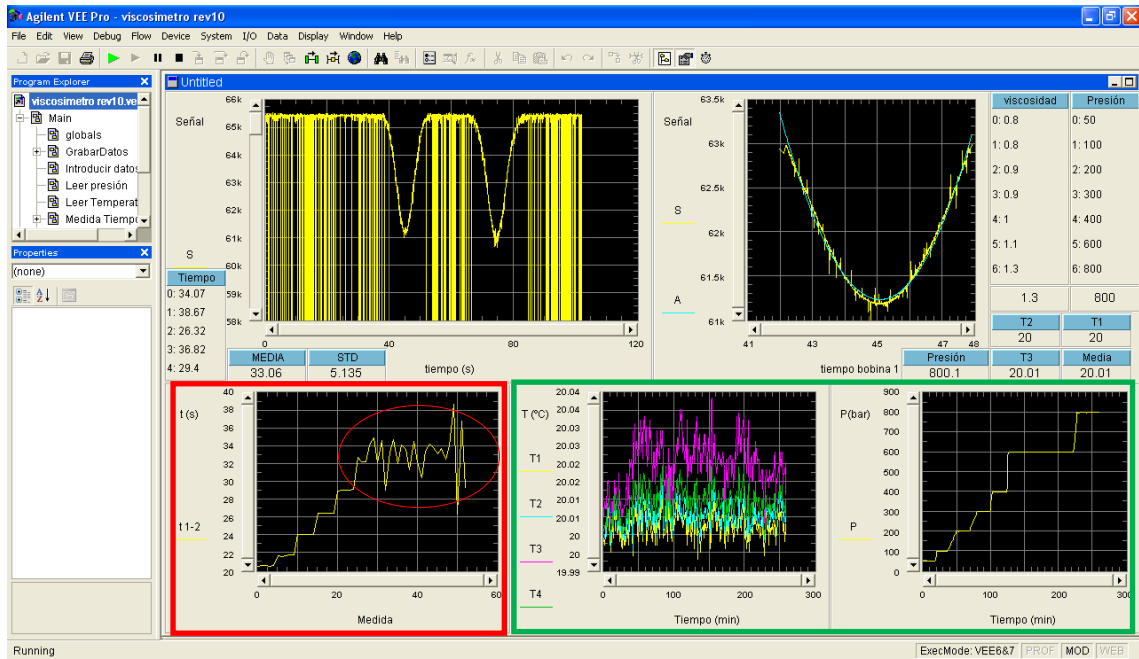


Figura 3.7. Inestabilidades en los tiempos de caída (s) con el cuerpo de 6.20 mm (rojo)

De la misma forma, este fenómeno también sucedía al intentar medir, con el cuerpo de 6.35 mm, fluidos de mayor viscosidad para otro umbral de tiempo, lo que nos hizo elegir el cuerpo de 6.20 mm para medir fluidos de mayor viscosidad. Nótese que, sin embargo, como se puede apreciar en los dos gráficos inferiores recuadrados en verde de la figura 3.7, tanto la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) como la presión (bar) representados frente al tiempo (minutos) mantienen una alta estabilidad.

La conclusión a la que se llega al respecto a la vista de este fenómeno es la siguiente: como se ha explicado en el apartado donde se han comentado los modelos, es aconsejable un cuerpo de caída con el mayor diámetro posible para, de esta forma, evitar los fenómenos de excentricidad. Se han mencionado ya los valores umbrales de 0.93 [13,14] y 0.95 [15, 16] para el cociente entre el diámetro del cuerpo y del tubo.

Siendo conocedores de esta información, se comenzó eligiendo el cuerpo de 6.35 mm de diámetro para llevar a cabo las medidas, que presenta una relación de 0.974 para evitar la caída excéntrica, si bien el problema de la inestabilidad de tiempos apareció cuando se abordaba con este primer cuerpo la medida de viscosidades más altas que las medidas con la primera calibración (en torno a 1.5 mPa·s). Por ello, se optó por pasar a un cuerpo de 6.20 mm de diámetro (con una relación de 0.951, también válida según los dos criterios para evitar la excentricidad en la caída del cuerpo) que daría lugar a la segunda calibración, pudiéndose medir con este último cuerpo de forma satisfactoria viscosidades hasta 5 mPa·s, rango requerido para las medidas previstas en la presente Tesis Doctoral, si bien se volvió a apreciar este fenómeno indeseable con dicho cuerpo de 6.20 mm al superar este umbral de viscosidad. En el caso de haber necesitado obtener medidas de viscosidad superiores a 5 mPa·s se hubiera requerido un cuerpo de menor diámetro, debiendo verificar si se produce una caída excéntrica.

Todo lo dicho nos hace presagiar ciertos problemas a la hora de medir con el viscosímetro de caída de cuerpo fluidos de alta viscosidad cuando se quieran introducir cuerpos de menor diámetro. No obstante, dichos problemas podrían ser solventados tal y como se refleja en el trabajo de Harris et al. [18], donde se hace referencia a la necesidad de utilizar cuerpos más pequeños para medir fluidos con altas viscosidades, los cuales, evidentemente, no van a cumplir las relaciones de 0.93 y 0.95, pero que se puede justificar su uso de la forma que se detalla en dicha publicación mediante la aplicación de un criterio que, al cumplirse, daría validez a las medidas con cuerpos de caída de menor diámetro a pesar de estar por debajo de las relaciones mencionadas.

3.9.- Referencias bibliográficas

- [1] Wakeham W.A., Nagashima A., Sengers J.V. Experimental Thermodynamics, Vol. III: Measurement of the Transport Properties of Fluids. *Blackwell Scientific Publications, Oxford (Great Britain), 1991.*
- [2] 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.
- [3] Caudwell D. R., Trusler J.P., 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.
- [4] Zambrano J. Desarrollo de un Viscosímetro de Hilo Vibrante para la Caracterización Termofísica a Alta Presión de Nuevos Biocombustibles [Tesis Doctoral]. *Universidad de Valladolid* 2014.
- [5] Comuñas M.J.P., Paredes X., Gaciño F.M., Fernández J., Bazile J.-P., Boned C, Daridon J.-L., Galliero G., Pauly J., Harris K.R. Viscosity measurements for squalane at high pressures to 350 MPa from T = (293.15 to 363.15) K. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2013; 69: 201-208.
- [6] Schaschke C., Fletcher I., Glen N. Density and Viscosity Measurement of Diesel Fuels at Combined High Pressure and Elevated Temperature. *Processes* 2013. 1: 30-48.
- [7] 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): 1289-1302.

- [8] Daugé P, Baylaucq A, Marlin L, Boned C. Development of an isobaric transfer viscometer operating up to 140 MPa. Application to a methane + decane system. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2001. 46(4): 823-830.
- [9] Garcíño F.M., Paredes X., Comuñas M.J.P., Fernández J. Effect of the pressure on the viscosities of ionic liquids: Experimental values for 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and two bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide salts. *J. Chem. Thermodynamics* 2012. 54: 302-309.
- [10] Garcíño F.M., Paredes X., Comuñas M.J.P., Fernández J. Pressure dependence on the viscosities of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and two tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate based ionic liquids: New measurements and modeling. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2013. 62: 162-169.
- [11] Paredes X., Comuñas M.J.P., Pensado A., Bazile J.-P., Boned C., Fernández J. High pressure viscosity characterization of four vegetable and mineral hydraulic oils. *Industrial Crops and Products* 2014. 54: 281-290.
- [12] Sobrino M., Segovia J.J. Development of a falling body viscometer technique for biofuels characterization at high pressure. *Dyna (Spain)* 2012. 87(4): 438-445.
- [13] Chen M.C.S., Lescarbours J.A., Swift G.W. The effect of eccentricity on the terminal velocity of the cylinder in a falling cylinder viscometer. *AIChE Journal* 1968. 14: 123-127.
- [14] Irving J.B., Barlow A.J. An automatic high pressure viscometer. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 1971. 4(3): 232-236.
- [15] Schaschke C.J., Allio S., Holmberg E. Viscosity measurement of vegetable oil at high pressure. *Food and Bioproducts Processing* 2006. 84: 173-178.

- [16] Zeng M., Schaschke C. High Pressure Falling Sinkers Liquid Viscosity Determination without Supplementary Density Data: A New Approach. *International Journal of Chemical Engineering* 2009. 1-8.
- [17] Statgraphics Centurion XVI. Version 16.1.17. *Statpoint Technologies, Inc.* 2012.
- [18] Harris K.R., Woolf L.A. Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *J. Chem. Eng. Data* 2005. 50(5): 1777-1782.

**CAPÍTULO 4 – RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULO DE
INCERTIDUMBRES**

4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES

4.1.- Generalidades

Una vez que se han introducido razonadamente los modelos que se van a usar para obtener las medidas de viscosidad con el equipo de caída de cuerpo a través de los procedimientos de calibración descritos, estamos ya en condiciones de presentar los resultados experimentales y de abordar el correspondiente cálculo de incertidumbres asociado a cada una de las calibraciones llevadas a cabo.

Además, para cada líquido medido se presentará un ajuste basado en la ecuación VFT modificada, propuesta por Comuñas et al. [1], que nos permitirá estimar viscosidades a presiones y temperaturas intermedias no determinadas experimentalmente. La expresión tiene la siguiente forma:

$$\eta(p, T) = A \exp\left[\frac{B}{T - C}\right] \exp\left[D \ln\left(\frac{p + E(T)}{0.1 + E(T)}\right)\right] \quad (4.1)$$

Siendo $E(T)$:

$$E(T) = E_0 + E_1T + E_2T^2 \quad (4.2)$$

La estructura del siguiente capítulo será la que se muestra a continuación:

- En el apartado 4.2 se mostrarán los resultados de hidrocarburos con viscosidad hasta 1.2985 mPa·s obtenidos con la calibración basada en el modelo (3.9):

- Medida de la viscosidad de *n*-heptano y *n*-dodecano para establecer una comparación con los valores de la bibliografía de Assael et al. [2] y Caudwell et al. [3].
 - Medida de la viscosidad de isoctano y pseudocumeno.
 - Ajuste de los valores experimentales de cada compuesto con la ecuación VFT modificada [1].
 - Cálculo de la incertidumbre en viscosidad para la calibración basada en el modelo de segundo grado descrito por la ecuación (3.9).
 - Discusión de los resultados obtenidos con la calibración (3.9).
- En el apartado 4.3 se reflejarán los resultados de biocombustibles (alcoholes) y mezclas acuosas de aminas con viscosidad hasta 4.9291 mPa·s obtenidos con la calibración basada en el modelo (3.10):
- Medida de la viscosidad de 1-propanol, 2-propanol y 2-butanol.
 - Medida de la viscosidad de MDEA y MEA (10 al 40 % en masa) + H₂O.
 - Ajuste de los valores experimentales de cada compuesto o mezcla con la ecuación VFT modificada [1].
 - Cálculo de la incertidumbre en viscosidad para la calibración basada en el modelo lineal descrito por la ecuación (3.10).
 - Discusión de los resultados obtenidos con la calibración (3.10), estableciéndose diferentes comparaciones con los datos bibliográficos.
- El capítulo termina con unas reflexiones finales de síntesis que se exponen en el apartado 4.4 y, por último, la bibliografía utilizada en el apartado 4.5.

4.2.- Resultados experimentales obtenidos con la calibración basada en el modelo cuadrático

4.2.1.- Medidas experimentales de *n*-heptano y *n*-dodecano para comparar con valores de referencia

En el capítulo anterior se han mostrado los detalles de la calibración basada en el modelo (3.9), realizada con tolueno para medir fluidos de baja viscosidad. Corresponde en el presente apartado aplicar dicha calibración para determinar la viscosidad de diversos líquidos, comenzando por dos fluidos de los cuales disponemos referencias bibliográficas para certificar la validez de la calibración: *n*-heptano y *n*-dodecano.

En lo referente al *n*-heptano, se van a comparar las viscosidades experimentales obtenidas con el viscosímetro con las de la correlación de Assael et al. [2]. Respecto al *n*-dodecano, se usarán los valores de viscosidad derivados de la correlación propuesta por Caudwell et al. [3] para comparar con los obtenidos en este trabajo. Las densidades para determinar el empuje del fluido sobre el cuerpo se obtienen de las medidas realizadas con el densímetro Anton Paar DMA HPM [4] para *n*-heptano (tabla 4.1) y de la correlación de Caudwell et al. [3] para *n*-dodecano (tabla 4.2).

Destacar que los valores que aparecen en las citadas tablas corresponden a 293.15 K y 313.15 K hasta 120 MPa para *n*-heptano y 313.15 K (hasta 10 MPa), 333.15 K (hasta 40 MPa) y 353.15 K (hasta 60 MPa) para *n*-dodecano con el único motivo de respetar los límites de la calibración de (3.9), fijados entre 0.3161 mPa·s y 1.2985 mPa·s.

Tabla 4.1. Valores de densidad, ρ (kg/m^3), *n*-heptano vs p y T . Zambrano [4]

<i>n</i>-heptano, ρ (kg/m^3)		
p (MPa)	T (K)	
	293.15	313.15
0.1	683.28	666.41
5	687.80	671.61
10	692.13	676.54
20	700.09	685.47
30	707.27	693.43
40	713.82	700.62
60	725.48	713.25
80	735.65	724.14
100	744.70	733.75
120	752.88	742.38

Tabla 4.2. Valores de densidad, ρ (kg/m^3), *n*-dodecano vs p y T . Caudwell et al. [3]

<i>n</i>-dodecano, ρ (kg/m^3)			
p (MPa)	T (K)		
	313.15	333.15	353.15
0.1	734.73	720.15	705.27
5	738.55	724.41	710.04
10	742.27	728.53	714.62
20		736.19	723.07
30		743.21	730.73
40		749.68	737.74
60			750.26

Tabla 4.3. Valores de viscosidad, η (mPa·s), *n*-heptano vs p y T . Assael et al. [2]

<i>n</i>-heptano, η (mPa·s)		
p (MPa)	T (K)	
	293.15	313.15
0.1	0.4148	0.3372
5	0.4359	0.3547
10	0.4576	0.3725
20	0.5018	0.4084
30	0.5471	0.4447
40	0.5939	0.4818
60	0.6922	0.5587
80	0.7977	0.6399
100	0.9111	0.7262
120	1.0334	0.8182

Tabla 4.4. Valores de viscosidad, η (mPa·s), *n*-dodecano vs *p* y *T*. Caudwell et al. [3]

<i>n</i>-dodecano, η (mPa·s)			
<i>p</i> (MPa)	<i>T</i> (K)		
	313.15	333.15	353.15
0.1	1.0648	0.8029	0.6295
5	1.1260	0.8489	0.6663
10	1.1902	0.8968	0.7044
20		0.9957	0.7822
30		1.0991	0.8627
40		1.2075	0.9462
60			1.1234

Los valores obtenidos para los tiempos de caída para *n*-heptano y *n*-dodecano (promedio de cinco repeticiones) se presentan a continuación en las tablas 4.5 y 4.6:

Tabla 4.5. Valores medios del tiempo, Δt (s), *n*-heptano vs *p* y *T*

<i>n</i>-heptano, Δt (s)		
<i>p</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	
	293.15	313.15
0.1	10.28	8.63
5	10.72	9.04
10	11.23	9.46
20	12.19	10.26
30	13.08	11.07
40	13.93	11.86
60	15.76	13.43
80	17.50	15.00
100	19.53	16.51
120	21.68	18.09

Tabla 4.6. Valores medios del tiempo, Δt (s), *n*-dodecano vs *p* y *T*

<i>n</i>-dodecano, Δt (s)			
<i>p</i> (MPa)	<i>T</i> (K)		
	313.15	333.15	353.15
0.1	22.20	18.02	15.06
5	23.31	18.88	15.73
10	24.63	19.76	16.45
20		21.42	17.80
30		23.20	19.30
40		24.94	20.90
60			23.54

Hay que tener en cuenta que para la obtención de los valores experimentales con el viscosímetro hay que sumar una *Corrección* al valor resultante de la viscosidad obtenida con la ecuación (3.9) a P_{atm} . Esta *Corrección* se define como la diferencia entre una viscosidad de referencia (obtenida, por ejemplo, con el equipo Stabinger SVM 3000) y la medida con el viscosímetro de caída de cuerpo utilizando el modelo (3.9), ambas a presión atmosférica, y es constante para cada isoterma. La expresión matemática para el cálculo de dicha *Corrección* viene dada por la siguiente ecuación:

$$Corrección_{fluido}(T) = [\eta_{Stabinger}]_{P_{atm}} - [\eta_{caída\ cuerpo}]_{P_{atm}} \quad (4.3)$$

Teniendo en cuenta que las viscosidades de referencia a presión atmosférica las obtenemos con el equipo Stabinger SVM 3000, las correcciones aplicadas para *n*-heptano y *n*-dodecano por isotermas se muestran a continuación en la tabla 4.7 (expresadas en mPa·s).

Tabla 4.7. Valores de Corrección (mPa·s) a P_{atm} por isoterma: *n*-heptano y *n*-dodecano

Fluido	T (K)	$\eta_{Stabinger}(mPa\cdot s)$	$\eta_{caída\ cuerpo}(mPa\cdot s)$	Corrección (mPa·s)
<i>n</i> -heptano	293.15	0.4151	0.4081	0.0070
<i>n</i> -heptano	313.15	0.3379	0.3317	0.0062
<i>n</i> -dodecano	313.15	1.0648	1.0592	0.0056
<i>n</i> -dodecano	333.15	0.8028	0.8115	-0.0087
<i>n</i> -dodecano	353.15	0.6297	0.6490	-0.0193

Los valores experimentales de viscosidad de *n*-heptano y *n*-dodecano obtenidos con el viscosímetro de caída de cuerpo objeto de la presente Tesis Doctoral se reflejan en las tablas 4.8 y 4.9.

Tabla 4.8. Valores experimentales de viscosidad, η (mPa·s), *n*-heptano vs *p* y *T*

<i>n</i>-heptano, η (mPa·s)		
<i>p</i> (MPa)	<i>T</i> (K)	
	293.15	313.15
5	0.4359	0.3564
10	0.4603	0.3756
20	0.5074	0.4131
30	0.5517	0.4518
40	0.5949	0.4899
60	0.6912	0.5683
80	0.7864	0.6498
100	0.9027	0.7309
120	1.0307	0.8186

Tabla 4.9. Valores experimentales de viscosidad, η (mPa·s), *n*-dodecano vs *p* y *T*

<i>n</i>-dodecano, η (mPa·s)			
<i>p</i> (MPa)	<i>T</i> (K)		
	313.15	333.15	353.15
5	1.1345	0.8518	0.6657
10	1.2184	0.9030	0.7047
20		1.0019	0.7791
30		1.1118	0.8651
40		1.2227	0.9597
60			1.1212

Tras exponer los datos experimentales, en las tablas 4.10 y 4.11 se muestran los parámetros tras el ajuste utilizando el modelo VFT modificado de Comuñas et al. [1].

Tabla 4.10. Parámetros del ajuste con el modelo VFT modificado de Comuñas et al. [1]

	<i>n</i>-heptano		<i>n</i>-dodecano	
	Assael et al. [1]	Este trabajo	Caudwell et al. [2]	Este trabajo
<i>A</i> (mPa·s)	0.0041	0.0041	0.0054	0.0054
<i>B</i> (K)	1892.2	1892.2	1896.7	1896.7
<i>C</i> (K)	-115.46	-115.46	-46.475	-46.475
<i>D</i>	1.6710	1.4712	1.5788	1.9336
<i>E</i> ₀ (MPa)	0.9915	0.9947	0.9946	0.9942
<i>E</i> ₁ (MPa·K ⁻¹)	0.9801	1.0023	0.9345	0.6888
<i>E</i> ₂ (MPa·K ⁻²)	-0.0014	-0.0018	-0.0016	-0.0006

Tabla 4.11. Parámetros estadísticos asociados al ajuste con VFT modificado [1]

	<i>n</i> -heptano		<i>n</i> -dodecano	
	Assael et al. [1]	Este trabajo	Caudwell et al. [2]	Este trabajo
<i>AAD</i> (%)	0.45	0.81	0.21	0.52
σ_{AAD} (%)	0.33	0.46	0.12	0.45
<i>Bias</i> (%)	0.17	0.29	0.04	0.20
σ_{Bias} (%)	0.53	0.89	0.24	0.66
<i>MD</i> (%)	1.1	1.6	0.35	1.8

Para terminar con el presente apartado se van a mostrar dos gráficos donde se reflejan las desviaciones porcentuales de los valores experimentales medidos con el viscosímetro de caída de cuerpo (ya reflejados en las tablas 4.8 y 4.9) con respecto a los valores de referencia de Assael et al. [2] y Caudwell et al. [3] (mostrados anteriormente en las tablas 4.3 y 4.4) en función de la viscosidad y la presión (figuras 4.1 y 4.2). Señalar que se han representado mediante líneas rojas en la figura 4.1 los límites de la calibración, es decir, los valores de 0.3161 mPa·s y 1.2985 mPa·s.

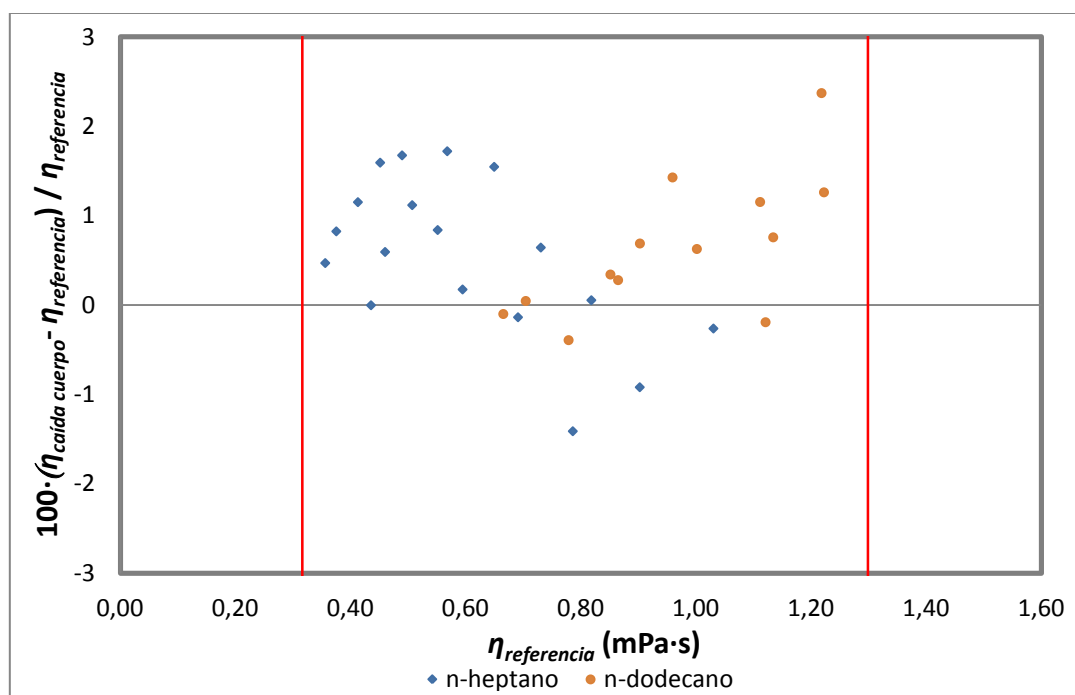


Figura 4.1. Desviaciones (en %) entre la viscosidad experimental obtenida con el viscosímetro de caída de cuerpo y la de referencia [2,3] en función de la viscosidad

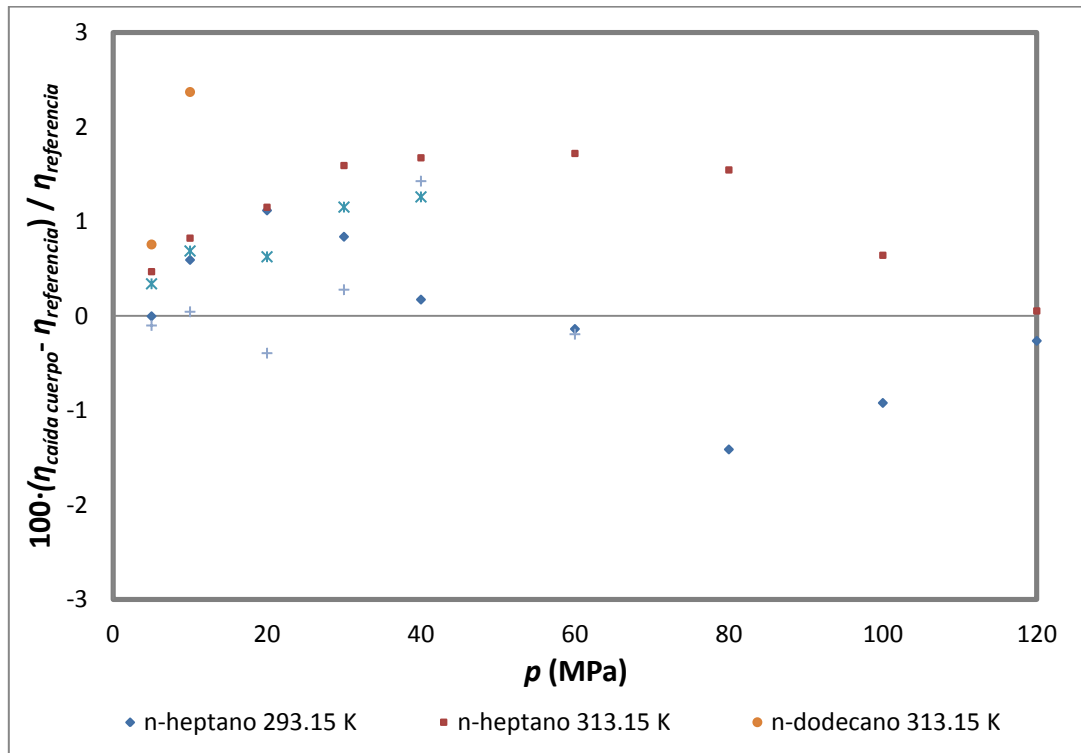


Figura 4.2. Desviaciones (en %) entre la viscosidad experimental obtenida con el viscosímetro de caída de cuerpo y la de referencia [2,3] en función de la presión

Podemos observar en las figuras que la mayor desviación es un 2.4 % para *n*-dodecano (313.15 K, 10 MPa), valor compatible con la incertidumbre como se verá más adelante.

4.2.2.- Medidas experimentales de 2,2,4-trimetilpentano (isooctano) y 1,2,4-trimetilbenceno (pseudocumeno)

Una vez contrastada la calibración se ha procedido a medir 2,2,4-trimetilpentano (isooctano) a 293.15 K, 313.15 K y 333.15 K, y por otro lado 1,2,4-trimetilbenceno (pseudocumeno) a 293.15 K, 313.15 K, 333.15 K y 353.15 K, respetando los límites de viscosidad de la calibración. Los valores de densidad utilizados se obtuvieron con el densímetro Anton Paar DMA HPM [4] y se reflejan en las tablas 4.11 y 4.12.

Tabla 4.11. Valores de densidad, ρ (kg/m^3), isoctano vs p y T . Zambrano [4]

isoctano, ρ (kg/m^3)			
p (MPa)	T (K)		
	293.15	313.15	333.15
0.1	691.72	675.11	658.24
5	696.67	680.79	664.69
10	701.40	686.18	670.79
20	709.97	695.77	681.55
30	717.55	704.21	690.97
40	724.55	711.90	699.43
60	737.09	725.44	713.97
80	748.06	737.18	726.49
100	757.94	747.60	737.52
120		756.99	747.48

Tabla 4.12. Valores de densidad, ρ (kg/m^3), pseudocumeno vs p y T . Zambrano [4]

pseudocumeno, ρ (kg/m^3)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	875.32	859.11	842.99	826.44
5	878.59	862.78	846.90	831.00
10	881.85	866.36	850.86	835.51
20	887.98	873.10	858.25	843.70
30	893.66	879.33	865.08	851.19
40	899.03	885.23	871.49	858.11
60		896.06	883.23	870.68
80		905.76	893.55	881.79
100			903.07	891.79
120			911.85	901.09

Disponiendo de los valores de densidad, se procede a medir los tiempos de caída.

Éstos figuran en las tablas 4.13 y 4.14.

Los tiempos de caída que se expresan en las tablas correspondientes a lo largo de la presente Tesis Doctoral representan el valor promedio de una serie de repeticiones, habiéndose tomado cinco medidas cuando se trata de la calibración basada en el modelo cuadrático (3.9).

Tabla 4.13. Valores medios del tiempo, Δt (s), isoctano vs p y T

isoctano, Δt (s)			
p (MPa)	T (K)		
	293.15	313.15	333.15
0.1	12.13	10.05	8.42
5	12.82	10.51	8.96
10	13.48	11.06	9.46
20	14.74	12.31	10.43
30	15.96	13.37	11.34
40	17.22	14.28	12.35
60	19.88	16.49	14.31
80	22.99	18.72	16.01
100	25.84	21.58	18.04
120		24.15	20.30

Tabla 4.14. Valores medios del tiempo, Δt (s), pseudocumeno vs p y T

pseudocumeno, Δt (s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	19.12	15.50	12.89	10.90
5	19.49	16.01	13.34	11.30
10	20.25	16.53	13.82	11.73
20	21.72	17.65	14.76	12.56
30	23.30	18.69	15.70	13.36
40	24.71	19.83	16.63	14.20
60		22.16	18.41	15.84
80		25.10	20.42	17.45
100			22.57	19.19
120			24.90	20.86

Para abordar el cálculo de la viscosidad experimental debemos aplicar las correcciones pertinentes análogamente al procedimiento descrito para *n*-heptano y *n*-dodecano, obteniéndose las viscosidades de referencia a presión atmosférica con el viscosímetro Stabinger SVM 3000.

Para el isoctano y el pseudocumeno dichas correcciones se muestran por isothermas en la tabla 4.15 (expresadas en mPa·s).

Tabla 4.15. Valores de Corrección (mPa·s) a p_{atm} por isoterma: *n*-heptano y *n*-dodecano

Fluido	T (K)	$\eta_{Stabinger}$ (mPa·s)	$\eta_{caída\ cuerpo}$ (mPa·s)	Corrección (mPa·s)
<i>isooctano</i>	293.15	0.5064	0.4978	0.0086
<i>isooctano</i>	313.15	0.4035	0.3974	0.0061
<i>isooctano</i>	333.15	0.3265	0.3224	0.0041
<i>pseudocumeno</i>	293.15	0.8929	0.8507	0.0422
<i>pseudocumeno</i>	313.15	0.6989	0.6542	0.0447
<i>pseudocumeno</i>	333.15	0.5596	0.5222	0.0374
<i>pseudocumeno</i>	353.15	0.4527	0.4269	0.0258

Las viscosidades experimentales obtenidas con el equipo de caída de cuerpo para *isooctano* y *pseudocumeno* se muestran en las tablas 4.16 y 4.17.

Tabla 4.16. Valores experimentales de viscosidad, η (mPa·s), *isooctano* vs p y T

<i>isooctano</i>, η (mPa·s)			
T (K)			
p (MPa)	293.15	313.15	333.15
5	0.5412	0.4251	0.3468
10	0.5744	0.4517	0.3700
20	0.6401	0.5129	0.4153
30	0.7047	0.5662	0.4590
40	0.7738	0.6128	0.5083
60	0.9262	0.7307	0.6083
80	1.1148	0.8553	0.6981
100	1.2975	1.0242	0.8101
120		1.1845	0.9406

Tabla 4.17. Valores experimentales de viscosidad, η (mPa·s), *pseudocumeno* vs p y T

<i>pseudocumeno</i>, η (mPa·s)				
T (K)				
p (MPa)	293.15	313.15	333.15	353.15
5	0.9130	0.7254	0.5819	0.4715
10	0.9568	0.7531	0.6058	0.4920
20	1.0420	0.8131	0.6529	0.5320
30	1.1370	0.8704	0.7014	0.5710
40	1.2242	0.9344	0.7504	0.6125
60		1.0697	0.8467	0.6967
80		1.2496	0.9594	0.7819
100			1.0858	0.8778
120			1.2282	0.9727

Tras exponer los datos experimentales, en las tablas 4.18 y 4.19 se muestran los parámetros tras el ajuste utilizando el modelo VFT modificado de Comuñas et al. [1].

Tabla 4.18. Parámetros del ajuste con el modelo VFT modificado de Comuñas et al. [1]

	isooctano	pseudocumeno
A (mPa·s)	0.0043	0.0062
B (K)	1892.8	1893.7
C (K)	-103.07	-88.135
D	2.0141	2.3873
E_0 (MPa)	0.9955	0.9982
E_1 (MPa·K ⁻¹)	0.9631	1.3716
E_2 (MPa·K ⁻²)	-0.0013	-0.0014

Tabla 4.19. Parámetros estadísticos asociados al ajuste con VFT modificado [1]

	isooctano	pseudocumeno
AAD (%)	0.88	0.67
σ_{AAD} (%)	0.69	0.45
$Bias$ (%)	0.36	0.04
σ_{Bias} (%)	1.1	0.80
MD (%)	2.3	1.9

4.2.3.- Cálculo de la incertidumbre en la medida de la viscosidad para la calibración basada en el modelo cuadrático

Existen dos procedimientos para evaluar la incertidumbre de forma rigurosa. Por un lado, disponemos del método descrito en la guía JCGM 100:2008 [5], basado en la ley de propagación de varianzas. Otra alternativa es usar el método de Monte Carlo [6], utilizado generalmente cuando las ecuaciones que intervienen en los cálculos son más complejas. En nuestro caso, la determinación de la incertidumbre se va a realizar de

acuerdo a la guía JCGM 100:2008, considerando un factor de cobertura $k = 2$ (nivel de confianza del 95.45 %). Es interesante en este punto recordar la expresión que nos permite el paso de la incertidumbre típica o estándar $u(y)$ a la incertidumbre expandida U a través de dicho factor de cobertura k :

$$U(\eta) = k \cdot u(\eta) \quad (4.4)$$

Para el cálculo de la incertidumbre en la medida de la viscosidad se combinarán cuadráticamente, en términos de varianzas, las contribuciones de todas las magnitudes que intervienen en el proceso de medida y determinación de la viscosidad experimental:

$$u^2(\eta) = \sum_{i=1}^N u_i^2(\eta) \quad (4.5)$$

Para el cálculo de la incertidumbre típica o estándar $u_i(\eta)$ asociada a cada componente es necesario la aplicación de los llamados coeficientes de sensibilidad c_i :

$$u_i(\eta) = c_i \cdot u(x_i) \quad (4.6)$$

Dichos coeficientes de sensibilidad muestran la dependencia de la variable de salida (η) con respecto a las variables de entrada ($\eta_{ref}, t, T, p, \rho \dots$) y se evalúan a través de incrementos finitos o bien infinitesimales a través de sus derivadas parciales:

$$c_i = \frac{\partial \eta}{\partial x_i} = \frac{\partial \eta}{\partial X_i} \Big|_{X_1 = x_1 \dots X_N = x_N} \quad (4.7)$$

Las distintas contribuciones a la incertidumbre son las siguientes:

- **Fluido de referencia.** Incertidumbre asociada al patrón con el que se calibra, que en nuestro caso siempre será un $\pm 2 \%$ de incertidumbre expandida ($\pm 1 \%$ de incertidumbre estándar, tras aplicar el divisor) asociada al tolueno [7].
- **Tiempo de caída.** Existen contribuciones asociadas a los siguientes parámetros:
 - *Calibración:* se considera una incertidumbre expandida de ± 0.02 s.
 - *Resolución:* se considera una incertidumbre expandida de ± 0.01 s.
 - *Repetibilidad:* se considera una desviación típica de $\pm 1 \%$ para los valores de Δt , siendo la incertidumbre estándar para esta componente la desviación típica de la media (5 repeticiones en este caso), es decir:

$$u(x_i) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (4.8)$$

- **Temperatura.** Las contribuciones asociadas a la temperatura son las siguientes:
 - *Calibración:* se considera una incertidumbre expandida de ± 20 mK.
 - *Resolución:* se considera una incertidumbre expandida de ± 10 mK.
 - *Uniformidad:* se considera una incertidumbre expandida de ± 100 mK.
 - *Estabilidad:* se considera una incertidumbre expandida de ± 50 mK.

- **Presión.** Se han tenido en cuenta las siguientes contribuciones:
 - *Calibración:* se considera un primer término dependiente de la presión del $\pm 0.04 \%$ al que se añade un segundo término fijo de ± 0.01 MPa.
 - *Resolución:* se considera una incertidumbre expandida de ± 0.01 MPa.
 - *Estabilidad:* se considera una incertidumbre expandida de ± 0.05 MPa.

- **Densidad.** Contribuciones asociadas al:
 - *Cuerpo de caída (sólido):* la incertidumbre estándar para esta componente es la desviación típica de la media de los diez valores obtenidos para el cálculo de la densidad del sólido por picnometría, teniendo un valor de:

$$u(x_i) = \frac{s}{\sqrt{n}} = 17 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad (4.9)$$

- *Fluido:* incertidumbre expandida de valor $\pm 0.5 \%$ la densidad del fluido.

- **Coefficientes de la función de calibración.** La última contribución es la ligada al ajuste de segundo grado para obtener la calibración. Como se mostrará más adelante, esta componente va a ser la más significativa, por lo que se detallará cómo se ha abordado su determinación. Recordando la expresión (3.9) utilizada como modelo de calibración:

$$\eta = a + b(\Delta\rho\Delta t) + c(\Delta\rho\Delta t)^2 \quad (3.9)$$

A esta expresión se le aplicará la ley de propagación de varianzas teniendo en cuenta los coeficientes de sensibilidad. La incertidumbre asociada al modelo utilizado para la calibración se compone de dos partes.

Por un lado se tiene la correspondiente a los parámetros de calibración (a , b y c) que se obtiene de la siguiente forma:

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

$$u_a(\eta) = \frac{\partial \eta}{\partial a} \cdot u(a) = 1 \cdot u(a) \quad (4.11)$$

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

$$u_c(\eta) = \frac{\partial \eta}{\partial c} \cdot u(c) = (\Delta \rho \Delta t)^2 \cdot u(c) \quad (4.13)$$

Cabe señalar que las incertidumbres de los parámetros $u(a)$, $u(b)$ y $u(c)$ se toman del valor del error estándar de cada parámetro que nos proporciona *Statgraphics* [8] cuando se realiza el ajuste.

Por otro lado se tiene la componente asociada a la variable independiente del ajuste ($\Delta \rho \Delta t$), que se obtiene de la forma descrita a través de las siguientes ecuaciones:

$$u_{\Delta \rho \cdot \Delta t}(\eta) = \frac{\partial \eta}{\partial (\Delta \rho \Delta t)} \cdot u(\Delta \rho \Delta t) = (b + 2c \Delta \rho \Delta t) \cdot u(\Delta \rho \Delta t) \quad (4.14)$$

$$u(\Delta\rho\Delta t) = \frac{\partial(\Delta\rho\Delta t)}{\partial(\Delta\rho)} \cdot u(\Delta\rho) + \frac{\partial(\Delta\rho\Delta t)}{\partial(\Delta t)} \cdot u(\Delta t) \quad (4.15)$$

$$u(\Delta\rho\Delta t) = \Delta t \cdot u(\Delta\rho) + \Delta\rho \cdot u(\Delta t) \quad (4.16)$$

Hay que destacar que los valores de $u(\Delta\rho)$ y $u(\Delta t)$ son los antes descritos asociados a la densidad y al tiempo de caída.

La incertidumbre asociada a la función de calibración será entonces la combinación en términos de varianzas de ambas contribuciones:

$$u_{calib}(\eta) = \sqrt{u_{a,b,c}^2(\eta) + u_{\Delta\rho\Delta t}^2(\eta)} \quad (4.17)$$

Una vez visto el procedimiento, el cálculo de incertidumbres para los puntos de mayor y menor viscosidad medidos con la calibración (3.9) se refleja en las tablas 4.20 y 4.21.

Tabla 4.20. Cálculo de la incertidumbre en viscosidad: isoctano, 100 MPa y 293.15 K

Magnitud		Estimación	Unidad	Distribución probabilidad	Divisor	Incertidumbre estándar	Coficiente sensibilidad	Contribución incertidumbre
X_i		x_i				$u(x_i)$	c_i	$u_i(\eta)$
Fluido de referencia	Viscosidad	1.2975	mPa·s	Normal	2	0.013	1	0.013
	Calibración		s	Normal	2	0.010	0.064	0.00064
Tiempo	Resolución	25.84	s	Rectangular	2√3	0.0029	0.064	0.00019
	Repetibilidad		s	Normal	1	0.12	0.064	0.0074
	Calibración		K	Normal	2	0.010	0.014	0.00014
Temperatura	Resolución	293.15	K	Rectangular	2√3	0.0029	0.014	0.000039
	Uniformidad		K	Rectangular	2√3	0.029	0.014	0.00039
	Estabilidad		K	Rectangular	2√3	0.014	0.014	0.00020
Presión	Calibración		MPa	Normal	2	0.025	0.0091	0.00023
	Resolución	100	MPa	Rectangular	2√3	0.0029	0.0091	0.000026
	Estabilidad		MPa	Rectangular	2√3	0.014	0.0091	0.00013
Densidad	Sólido	7673	kg·m ⁻³	Normal	1	17	0.00026	0.0045
	Fluido	757.94	kg·m ⁻³	Normal	2	1.9	0.00014	0.00027
Función de calibración			mPa·s	Normal	1	0.021	1	0.021
Incertidumbre estándar			mPa·s				$u(y)$	0.026
Incertidumbre expandida (k=2)			mPa·s				$U(y)$	0.052
Incertidumbre expandida relativa (k=2)			100·(mPa·s/mPa·s)				$U_r(y)$	4.0 %

Tabla 4.21. Cálculo de la incertidumbre en viscosidad: isoctano, 5 MPa y 333.15 K

Magnitud		Estimación	Unidad	Distribución probabilidad	Divisor	Incertidumbre estándar $u(x_i)$	Coefficiente sensibilidad c_i	Contribución incertidumbre $u_i(\eta)$
X_i		x_i						
Fluido de referencia	Viscosidad	0.3468	mPa·s	Normal	2	0.0035	1	0.0035
	Calibración		s	Normal	2	0.010	0.046	0.0005
Tiempo	Resolución	8.96	s	Rectangular	2√3	0.0029	0.046	0.00013
	Repetibilidad		s	Normal	1	0.040	0.046	0.0018
Temperatura	Calibración		K	Normal	2	0.010	0.0042	0.000042
	Resolución	333.15	K	Rectangular	2√3	0.0029	0.0042	0.000012
	Uniformidad		K	Rectangular	2√3	0.029	0.0042	0.00012
	Estabilidad		K	Rectangular	2√3	0.014	0.0042	0.000060
Presión	Calibración		MPa	Normal	2	0.0060	0.0046	0.000028
	Resolución	5	MPa	Rectangular	2√3	0.0029	0.0046	0.000013
	Estabilidad		MPa	Rectangular	2√3	0.014	0.0046	0.000067
Densidad	Sólido	7673	kg·m ⁻³	Normal	1	17	0.000061	0.0010
	Fluido	664.69	kg·m ⁻³	Normal	2	1.7	0.000046	0.000077
Función de calibración			mPa·s	Normal	1	0.0075	1	0.0075
Incertidumbre estándar			mPa·s				$u(y)$	0.0085
Incertidumbre expandida ($k=2$)			mPa·s				$U(y)$	0.017
Incertidumbre expandida relativa ($k=2$)		100·(mPa·s/mPa·s)					$U_r(y)$	4.9 %

Como es posible apreciar en los balances, los valores de incertidumbre que se obtienen tras la aplicación exhaustiva del procedimiento son de $\pm 4.0 \%$ y $\pm 4.9 \%$ para la máxima y mínima viscosidad medida, respectivamente, siendo la incertidumbre asociada a la función de calibración la más significativa.

4.2.4.- Discusión de los resultados de viscosidad obtenidos con la calibración (3.9)

La calibración utilizada, que está basada en la ecuación de segundo grado (3.9), tiene la gran ventaja de proporcionarnos, con un único ajuste, la viscosidad para cualquier pareja de condiciones de presión y temperatura cuyo valor de viscosidad se encuentre dentro del rango de calibración tras la aplicación de una corrección sencilla.

Dicho modelo funciona bien para fluidos de baja viscosidad, por lo que se ha trabajado con fluidos poco viscosos, materializándose en los siguientes hitos:

- Se ha elegido el tolueno como fluido de calibración por ser un compuesto muy utilizado en la bibliografía como fluido de referencia, abarcando un rango de viscosidad de (0.3161 a 1.2985) mPa·s.
- Se ha comprobado el correcto funcionamiento del modelo tanto con *n*-heptano como con *n*-dodecano, dos líquidos de los cuales se tienen buenas referencias bibliográficas que nos han permitido validar el modelo utilizado, obteniendo una desviación máxima del 2.4 %.
- Se ha procedido a medir isoctano y pseudocumeno, fluidos cuyos valores de viscosidad a alta presión son más difíciles de encontrar en la literatura.
- Asimismo, tras el cálculo de la incertidumbre relativa asociada a los puntos de máxima y mínima viscosidad, cifrada en $\pm 4.0 \%$ y $\pm 4.9 \%$ respectivamente, se ha podido comprobar que la máxima desviación del 2.4 % es compatible con los límites que establecen los valores de la incertidumbre.

Por último, para completar la presente discusión de los resultados se va a presentar en la figura 4.3 una comparación de todos los valores experimentales obtenidos con el viscosímetro de caída de cuerpo utilizando la calibración (3.9) con respecto a los valores que medidos con el equipo de hilo vibrante puesto en marcha recientemente en el laboratorio TERMOCAL [4], comparándose 87 valores de los siguientes compuestos:

- *N*-heptano
- *N*-dodecano
- Isoctano
- Pseudocumeno

De igual forma que en la figura 4.1, los límites de la calibración se dibujan en rojo.

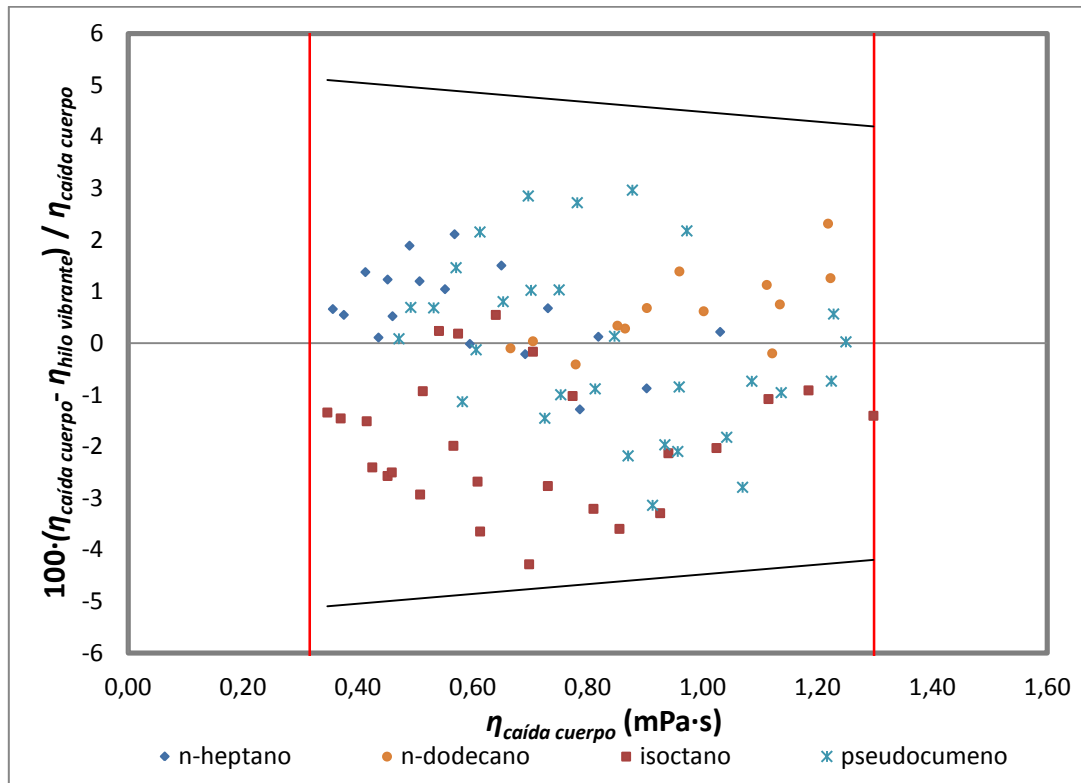


Figura 4.3. Desviaciones (en %) entre las viscosidades obtenidas con los equipos de caída cuerpo e hilo vibrante en función de la viscosidad para diferentes hidrocarburos

En la figura 4.3 también se han representado los límites marcados por la incertidumbre del equipo de caída de cuerpo a través de las dos líneas convergentes situadas en la parte superior e inferior del gráfico, considerando que dicha incertidumbre varía linealmente entre los dos valores anteriormente citados.

A la vista del citado gráfico, se concluye que todas las desviaciones se encuentran dentro de los límites marcados por las líneas de incertidumbre de nuestro equipo, estando la mayoría de las desviaciones ubicadas en una franja del $\pm 3\%$ (la desviación máxima es de un -4.3% para isoctano a 333.15 K y 80 MPa), lo que implica la compatibilidad de los resultados de ambas técnicas.

4.3.- Resultados experimentales obtenidos con la calibración basada en el modelo lineal

4.3.1.- Medidas experimentales de biocombustibles (alcoholes): 1-propanol, 2-propanol y 2-butanol

A continuación se presentan las medidas de 1-propanol y 2-propanol entre 0.1 MPa y 120 MPa a 293.15 K, 313.15 K, 333.15 K y 353.15 K y de 2-butanol entre 0.1 MPa y 120 MPa a 313.15 K y 333.15 K. Esto nos permitirá conseguir dos hitos:

- Por un lado, aportar valores de viscosidad a alta presión de unos fluidos muy poco medidos como son los alcoholes 1-propanol, 2-propanol y 2-butanol.
- Por otro lado, corroborar la consistencia del modelo (3.10) para el viscosímetro objeto de la presente Tesis Doctoral. Para ello, se demostrará la compatibilidad de los resultados entre los valores medidos con el equipo de caída de cuerpo y los valores de referencia de dos técnicas diferentes:
 - El viscosímetro de hilo vibrante de nuestro laboratorio para 1-propanol y 2-butanol [4]. Sus valores figuran en las tablas 4.25 y 4.26.
 - Un viscosímetro de caída de cuerpo con el que Baylaucq et al. [9] han obtenido y publicado recientemente (2009) resultados de 1-propanol, siendo una de las escasas referencias que existen con datos de viscosidades de alcoholes a alta presión. Ver los datos en la tabla 4.27.

Hay que señalar que las densidades utilizadas para los cálculos han sido obtenidas con el densímetro de alta presión Anton Paar DMA HPM [4] (los valores de densidad de los fluidos 1-propanol, 2-propanol y 2 butanol se muestran en las tablas 4.22, 4.23 y 4.24).

Tabla 4.22. Valores de densidad, ρ (kg/m^3), 1-propanol vs p y T . Zambrano [4]

1-propanol, ρ (kg/m^3)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	803.38	787.20	770.20	752.37
5	807.10	791.37	774.88	757.62
10	810.74	795.42	779.39	762.62
20	817.57	802.96	787.71	771.78
30	823.89	809.88	795.26	780.00
40	829.78	816.28	802.19	787.48
60	840.49	827.81	814.57	800.71
80	850.06	838.02	825.43	812.20
100	858.73	847.21	835.13	822.39
120	866.67	855.58	843.92	831.58

Tabla 4.23. Valores de densidad, ρ (kg/m^3), 2-propanol vs p y T . Zambrano [4]

2-propanol, ρ (kg/m^3)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	785.52	767.96	749.16	728.45
5	789.94	772.98	754.92	735.07
10	794.20	777.79	760.36	741.26
20	802.08	786.58	770.19	752.26
30	809.25	794.49	778.91	761.86
40	815.84	801.68	786.77	770.40
60	827.63	814.42	800.51	785.18
80	837.98	825.49	812.32	797.72
100	847.25	835.31	822.71	808.66
120	855.64	844.16	832.01	818.40

Tabla 4.24. Valores de densidad, ρ (kg/m^3), 2-butanol vs p y T . Zambrano [4]

2-butanol, ρ (kg/m^3)		
p (MPa)	T (K)	
	313.15	333.15
0.1	789.37	772.07
5	793.65	776.84
10	797.80	781.56
20	805.50	790.21
30	812.50	798.01
40	819.05	805.22
60	830.78	818.07
80	841.35	829.41
100	850.87	839.67
120	859.59	848.87

Tabla 4.25. Valores de viscosidad, η (mPa·s), 1-propanol vs p y T . Zambrano [4]

1-propanol, η (mPa·s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	2.2420	1.4077	0.9254	0.6262
5	2.3391	1.4730	0.9795	0.6686
10	2.4275	1.5359	1.0100	0.6959
20	2.6468	1.6768	1.1066	0.7656
30	2.8336	1.7904	1.1881	0.8339
40	3.0075	1.9034	1.2809	0.8833
60	3.3739	2.1440	1.4197	1.0036
80	3.8464	2.4046	1.5863	1.1120
100	4.3248	2.6796	1.7660	1.2301
120	4.7717	2.9480	1.9100	1.3499

Tabla 4.26. Valores de viscosidad, η (mPa·s), 2-butanol vs p y T . Zambrano [4]

2-butanol, η (mPa·s)		
p (MPa)	T (K)	
	313.15	333.15
0.1	1.8391	1.0067
5	1.9473	1.0776
10	2.0407	1.1332
20	2.2624	1.2538
30	2.5028	1.3718
40	2.7339	1.4910
60	3.2370	1.7594
80	3.8413	2.0814
100	4.4560	2.4273
120	5.1795	2.7156

Tabla 4.27. Valores de viscosidad, η (mPa·s), 1-propanol vs p y T . Baylaucaq et al. [9]

1-propanol, η (mPa·s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	2.204	1.383	0.913	0.630
5				
10				
20	2.545	1.603	1.086	0.734
30				
40	2.855	1.871	1.263	0.845
60	3.191	2.146	1.439	0.962
80	3.613	2.401	1.614	1.092
100	4.149	2.618	1.786	1.242
120				

Disponiendo de los valores de densidad, estamos en condiciones de medir la viscosidad con el equipo de caída de cuerpo. Para ello, necesitamos también los tiempos de caída (ver las tablas 4.28, 4.29, 4.30), además de la densidad del cuerpo de caída (7673 kg/m^3). Seguidamente, en las tablas 4.31, 4.32 y 4.33 se muestran los valores experimentales de la viscosidad de 1-propanol, 2-propanol y 2-butanol, respectivamente, obtenidos con el viscosímetro de caída de cuerpo aplicando el modelo (3.10) con los parámetros de la calibración mostrados en la tabla 3.13.

Tabla 4.28. Valores medios del tiempo, Δt (s), 1-propanol vs p y T

1-propanol, Δt (s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	11.78	7.49	5.05	3.55
5	12.26	7.76	5.26	3.72
10	12.77	8.09	5.49	3.88
20	13.77	8.71	5.92	4.20
30	14.80	9.35	6.34	4.52
40	15.83	10.01	6.76	4.82
60	17.97	11.33	7.62	5.44
80	20.23	12.73	8.52	6.10
100	22.62	14.21	9.48	6.72
120	25.05	15.73	10.42	7.37

Tabla 4.29. Valores medios del tiempo, Δt (s), 2-propanol vs p y T

2-propanol, Δt (s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	12.97	7.33	4.56	
5	13.59	7.68	4.82	
10	14.32	8.05	5.09	3.40
20	15.73	8.84	5.59	3.75
30	17.15	9.65	6.07	4.09
40	18.60	10.47	6.57	4.44
60	21.59	12.20	7.53	5.11
80	24.66	13.98	8.56	5.82
100		15.90	9.67	6.54
120		17.87	10.88	7.27

Tabla 4.30. Valores medios del tiempo, Δt (s), 2-butanol vs p y T

2-butanol, Δt (s)		
p (MPa)	T (K)	
	313.15	333.15
0.1	9.58	5.59
5	10.15	5.90
10	10.75	6.23
20	11.94	6.88
30	13.18	7.50
40	14.45	8.16
60	17.16	9.58
80	20.09	11.14
100	23.25	12.73
120		14.58

Tabla 4.31. Valores experimentales de viscosidad, η (mPa·s), 1-propanol vs p y T

1-propanol, η (mPa·s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	2.2026	1.3875	0.9239	0.6382
5	2.2927	1.4387	0.9635	0.6690
10	2.3883	1.5001	1.0055	0.6996
20	2.5776	1.6178	1.0865	0.7597
30	2.7707	1.7372	1.1659	0.8208
40	2.9647	1.8609	1.2454	0.8772
60	3.3660	2.1102	1.4063	0.9944
80	3.7885	2.3726	1.5753	1.1170
100	4.2362	2.6498	1.7552	1.2335
120	4.6916	2.9343	1.9321	1.3558

Tabla 4.32. Valores experimentales de viscosidad, η (mPa·s), 2-propanol vs p y T

2-propanol, η (mPa·s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	2.4363	1.3614	0.8314	
5	2.5542	1.4268	0.8811	
10	2.6918	1.4975	0.9318	0.6100
20	2.9569	1.6455	1.0262	0.6761
30	3.2248	1.7989	1.1177	0.7404
40	3.4976	1.9535	1.2114	0.8062
60	4.0599	2.2788	1.3928	0.9332
80	4.6363	2.6145	1.5857	1.0673
100		2.9744	1.7943	1.2021
120		3.3456	2.0221	1.3395

Tabla 4.33. Valores experimentales de viscosidad, η (mPa·s), 2-butanol vs p y T

2-butanol, η (mPa·s)		
p (MPa)	T (K)	
	313.15	333.15
0.1	1.7866	1.0269
5	1.8938	1.0848
10	2.0074	1.1483
20	2.2335	1.2704
30	2.4669	1.3864
40	2.7057	1.5123
60	3.2169	1.7800
80	3.7681	2.0721
100	4.3609	2.3712
120		2.7190

Como se ha podido observar, no hay ninguna medida que rebase significativamente (es decir, considerando la incertidumbre) los límites de la calibración (3.10), habiéndose eliminado los valores fuera del rango, lo que explica los huecos en blanco que existen en las tablas de tiempos 4.29 y 4.30, así como en las de viscosidades 4.32 y 4.33.

Tras exponer los datos experimentales de estos tres alcoholes, en las tablas 4.34 y 4.35 se muestran los parámetros tras el ajuste utilizando el modelo VFT modificado de Comuñas et al. [1].

Tabla 4.34. Parámetros del ajuste con el modelo VFT modificado de Comuñas et al. [1]

	1-propanol	2-propanol	2-butanol
A (mPa·s)	0.0022	0.0011	0.0009
B (K)	1901.9	1904.2	1905.2
C (K)	17.168	46.599	60.840
D	1.4222	1.3661	1.6658
E_0 (MPa)	0.9962	0.9949	0.9910
E_1 (MPa·K ⁻¹)	1.0564	0.9195	0.3798
E_2 (MPa·K ⁻²)	-0.0016	-0.0016	0.0002

Tabla 4.35. Parámetros estadísticos asociados al ajuste con VFT modificado [1]

	1-propanol	2-propanol	2-butanol
<i>AAD</i> (%)	0.40	0.84	0.27
σ_{AAD} (%)	0.39	0.77	0.22
<i>Bias</i> (%)	0.18	0.37	0.10
σ_{Bias} (%)	0.53	1.1	0.33
<i>MD</i> (%)	1.5	2.7	0.79

4.3.2.- Medidas experimentales de disoluciones acuosas de aminas: MDEA + H₂O y MEA + H₂O

A continuación se procede a exponer los resultados experimentales de las mezclas de MDEA (10.0004, 20.0153, 29.9994 y 40.0020 % en masa) + H₂O, así como de MEA (10.0147, 19.9981, 30.0471 y 40.0064 % en masa) + H₂O. El rango de presiones y temperaturas es el usual, entre 0.1 MPa y 120 MPa a 293.15 K, 313.15 K, 333.15 K y 353.15 K. Hay que señalar que en el texto de la presente Tesis Doctoral generalmente se hará referencia a las fracciones másicas como 10, 20, 30 y 40 % por simplicidad.

Primeramente ha sido necesario obtener los valores de densidad. Dichos valores se han medido con el densímetro de alta presión Anton Paar DMA HPM, que ha sido calibrado con agua y vacío. El densímetro posee una incertidumbre expandida relativa de ± 0.5 % (tras haberse realizado el cálculo de la incertidumbre siguiendo el procedimiento descrito en el trabajo de Segovia et al. [10]). Los valores de densidad para las mezclas MDEA + H₂O se reflejan en las tablas 4.36 a 4.39, mientras que los correspondientes a las mezclas MEA + H₂O figuran en las tablas 4.40 a 4.43.

Tabla 4.36. Valores experimentales de densidad, ρ (kg/m^3), MDEA 10.00 % masa + H_2O

$w_{\text{MDEA}} = 10 \%$, ρ (kg/m^3)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	1007.00	1000.21	990.48	978.59
5	1009.05	1002.24	992.52	980.63
10	1011.14	1004.28	994.60	982.84
20	1015.28	1008.21	998.61	987.04
30	1019.43	1012.28	1002.63	991.20
40	1023.42	1016.23	1006.70	995.20
60	1031.05	1023.80	1014.18	1003.14
80	1038.53	1031.01	1021.58	1010.48
100	1045.75	1038.16	1028.50	1017.67
120	1052.70	1044.90	1035.37	1024.55

Tabla 4.37. Valores experimentales de densidad, ρ (kg/m^3), MDEA 20.02 % masa + H_2O

$w_{\text{MDEA}} = 20 \%$, ρ (kg/m^3)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	1016.47	1008.46	997.82	985.26
5	1018.38	1010.35	999.82	987.23
10	1020.32	1012.30	1001.82	989.40
20	1024.19	1016.09	1005.72	993.54
30	1028.01	1019.95	1009.67	997.63
40	1031.78	1023.73	1013.61	1001.56
60	1039.01	1031.01	1020.86	1009.33
80	1045.95	1037.88	1027.90	1016.61
100	1052.84	1044.71	1034.73	1023.57
120	1059.27	1051.11	1041.36	1030.36

Tabla 4.38. Valores experimentales de densidad, ρ (kg/m^3), MDEA 30.00 % masa + H_2O

$w_{\text{MDEA}} = 30 \%$, ρ (kg/m^3)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	1026.74	1017.24	1005.42	992.00
5	1028.55	1019.09	1007.35	993.94
10	1030.39	1020.95	1009.34	996.08
20	1034.09	1024.61	1013.18	1000.26
30	1037.70	1028.36	1016.99	1004.26
40	1041.22	1032.00	1020.85	1008.13
60	1047.99	1038.98	1027.91	1015.86
80	1054.58	1045.51	1034.88	1023.02
100	1061.08	1052.01	1041.61	1029.89
120	1067.21	1058.27	1047.94	1036.56

Tabla 4.39. Valores experimentales de densidad, ρ (kg/m^3), MDEA 40.00 % masa + H_2O

$w_{\text{MDEA}} = 40 \%$, ρ (kg/m^3)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	1036.62	1025.46	1012.40	998.09
5	1038.33	1027.34	1014.44	1000.13
10	1040.13	1029.20	1016.44	1002.31
20	1043.64	1032.76	1020.28	1006.49
30	1047.12	1036.33	1024.07	1010.52
40	1050.44	1039.97	1027.87	1014.37
60	1057.05	1046.65	1034.98	1022.05
80	1063.28	1053.15	1041.62	1029.09
100	1069.55	1059.52	1048.18	1035.97
120	1075.37	1065.51	1054.55	1042.55

Tabla 4.40. Valores experimentales de densidad, ρ (kg/m^3), MEA 10.01 % masa + H_2O

$w_{\text{MEA}} = 10 \%$, ρ (kg/m^3)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	1002.46	995.88	986.32	974.70
5	1004.56	997.93	988.38	976.69
10	1006.69	1000.00	990.49	978.94
20	1010.88	1004.02	994.56	983.18
30	1015.08	1008.14	998.61	987.37
40	1019.10	1012.10	1002.72	991.42
60	1026.94	1019.77	1010.41	999.44
80	1034.48	1027.00	1017.71	1006.93
100	1041.81	1034.19	1024.76	1014.14
120	1048.78	1041.05	1031.72	1021.18

Tabla 4.41. Valores experimentales de densidad, ρ (kg/m^3), MEA 20.00 % masa + H_2O

$w_{\text{MEA}} = 20 \%$, ρ (kg/m^3)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	1006.86	999.09	988.75	976.66
5	1008.74	1000.99	990.71	978.65
10	1010.68	1002.94	992.72	980.78
20	1014.53	1006.71	996.61	984.91
30	1018.39	1010.51	1000.51	988.93
40	1022.14	1014.27	1004.49	992.90
60	1029.39	1021.48	1011.65	1000.60
80	1036.25	1028.45	1018.72	1007.67
100	1043.17	1035.13	1025.52	1014.74
120	1049.64	1041.77	1032.17	1021.60

Tabla 4.42. Valores experimentales de densidad, ρ (kg/m^3), MEA 30.05 % masa + H_2O

$w_{\text{MEA}} = 30 \%$, ρ (kg/m^3)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	1012.34	1003.21	991.99	979.25
5	1014.11	1005.12	993.99	981.23
10	1015.96	1006.96	995.95	983.34
20	1019.63	1010.58	999.75	987.39
30	1023.18	1014.27	1003.53	991.36
40	1026.64	1017.91	1007.31	995.20
60	1033.52	1024.78	1014.42	1002.70
80	1040.01	1031.39	1021.13	1009.78
100	1046.56	1037.87	1027.75	1016.64
120	1052.59	1044.08	1034.24	1023.26

Tabla 4.43. Valores experimentales de densidad, ρ (kg/m^3), MEA 40.01 % masa + H_2O

$w_{\text{MEA}} = 40 \%$, ρ (kg/m^3)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	1018.12	1007.53	995.32	981.88
5	1019.65	1009.35	997.34	983.87
10	1021.43	1011.16	999.26	985.95
20	1024.83	1014.65	1002.96	989.96
30	1028.30	1018.21	1006.70	993.91
40	1031.62	1021.69	1010.38	997.66
60	1038.10	1028.40	1017.31	1005.10
80	1044.30	1034.79	1023.95	1012.08
100	1050.43	1041.07	1030.33	1018.72
120	1056.29	1046.99	1036.66	1025.24

Hay que destacar que los valores de densidad reflejados no sólo tienen importancia de cara a la posterior determinación de la viscosidad, sino que también suponen una aportación de datos experimentales que no se habían medido a alta presión con anterioridad.

Una vez medidos los valores de densidad, se procede a medir los tiempos de caída con sus quince repeticiones. Los tiempos promedio se reflejan en las tablas 4.44 a 4.47 en el caso de las mezclas de MDEA + H_2O y en las tablas 4.48 a 4.51 para MEA + H_2O .

Tabla 4.44. Valores medios del tiempo, Δt (s), MDEA 10.00 % masa + H_2O

$w_{MDEA} = 10 \%$, Δt (s)			
p (MPa)	T (K)		
	293.15	313.15	333.15
0.1	8.21	5.16	3.61
5	8.21	5.18	3.62
10	8.21	5.18	3.64
20	8.20	5.21	3.66
30	8.21	5.23	3.69
40	8.20	5.26	3.72
60	8.23	5.31	3.77
80	8.26	5.36	3.82
100	8.31	5.42	3.88
120	8.36	5.48	3.93

Tabla 4.45. Valores medios del tiempo, Δt (s), MDEA 20.02 % masa + H_2O

$w_{MDEA} = 20 \%$, Δt (s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	12.95	7.51	4.95	3.56
5	12.97	7.52	4.97	3.58
10	13.00	7.53	4.99	3.61
20	13.04	7.59	5.05	3.65
30	13.09	7.64	5.10	3.69
40	13.15	7.70	5.14	3.74
60	13.26	7.82	5.25	3.81
80	13.39	7.94	5.34	3.89
100	13.50	8.09	5.49	3.98
120	13.66	8.21	5.58	4.06

Tabla 4.46. Valores medios del tiempo, Δt (s), MDEA 30.00 % masa + H_2O

$w_{MDEA} = 30 \%$, Δt (s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	21.91	11.57	7.10	4.85
5	22.02	11.64	7.14	4.89
10	22.13	11.71	7.19	4.93
20	22.35	11.85	7.28	5.00
30	22.56	11.99	7.36	5.07
40	22.79	12.13	7.45	5.14
60	23.24	12.42	7.65	5.29
80	23.69	12.72	7.84	5.44
100	24.15	13.05	8.04	5.65
120	24.65	13.37	8.22	5.76

Tabla 4.47. Valores medios del tiempo, Δt (s), MDEA 40.00 % masa + H₂O

w_{MDEA} = 40 %, Δt (s)			
p (MPa)	T (K)		
	313.15	333.15	353.15
0.1	17.78	10.20	6.61
5	17.96	10.31	6.68
10	18.13	10.41	6.74
20	18.49	10.64	6.88
30	18.84	10.84	7.01
40	19.19	11.03	7.14
60	19.90	11.43	7.40
80	20.58	11.83	7.66
100	21.29	12.23	7.94
120	22.01	12.64	8.21

Tabla 4.48. Valores medios del tiempo, Δt (s), MEA 10.01 % masa + H₂O

w_{MEA} = 10 %, Δt (s)			
p (MPa)	T (K)		
	293.15	313.15	333.15
0.1	7.99	5.04	3.55
5	7.99	5.05	3.55
10	7.98	5.06	3.57
20	7.97	5.08	3.59
30	7.98	5.10	3.61
40	7.98	5.12	3.64
60	8.00	5.17	3.69
80	8.02	5.21	3.74
100	8.02	5.27	3.79
120	8.09	5.32	3.84

Tabla 4.49. Valores medios del tiempo, Δt (s), MEA 20.00 % masa + H₂O

w_{MEA} = 20 %, Δt (s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	10.87	6.57	4.44	
5	10.88	6.60	4.49	
10	10.88	6.62	4.51	
20	10.91	6.67	4.55	
30	10.94	6.71	4.60	
40	10.98	6.76	4.64	
60	11.05	6.84	4.72	3.52
80	11.14	6.92	4.81	3.59
100	11.25	7.02	4.89	3.66
120	11.37	7.10	4.98	3.73

Tabla 4.50. Valores medios del tiempo, Δt (s), MEA 30.05 % masa + H₂O

w_{MEA} = 30 %, Δt (s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	15.99	9.08	5.96	4.26
5	16.03	9.11	6.00	4.27
10	16.09	9.15	6.04	4.30
20	16.22	9.25	6.12	4.38
30	16.33	9.36	6.20	4.43
40	16.44	9.45	6.26	4.49
60	16.69	9.64	6.41	4.60
80	16.94	9.84	6.55	4.72
100	17.20	10.03	6.68	4.82
120	17.44	10.27	6.81	4.90

Tabla 4.51. Valores medios del tiempo, Δt (s), MEA 40.01 % masa + H₂O

w_{MEA} = 40 %, Δt (s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	23.59	12.58	7.73	5.31
5	23.73	12.70	7.80	5.32
10	23.89	12.78	7.85	5.39
20	24.21	12.96	7.98	5.49
30	24.49	13.14	8.09	5.58
40	24.79	13.32	8.21	5.67
60	25.36	13.67	8.45	5.85
80	25.98	14.04	8.68	6.02
100	26.58	14.41	8.92	6.18
120	27.20	14.78	9.17	6.35

En este punto es interesante recordar los límites de la calibración (3.10): el límite inferior eran 0.6295 mPa·s y el superior 4.9291 mPa·s. Esta es la razón por la que en las tablas no figuran ciertos valores de tiempo (ni, por tanto, de viscosidades), al estar los siguientes valores significativamente fuera de los límites (incertidumbre considerada):

- 10 % en masa de MDEA + H₂O a 353.15 K
- 40 % en masa de MDEA + H₂O a 293.15 K
- 10 % en masa de MEA + H₂O a 353.15 K
- 20 % en masa de MEA + H₂O a 353.15 K (únicamente hasta 40 MPa)

Las viscosidades experimentales obtenidas con el equipo de caída de cuerpo se muestran en las tablas 4.52 a 4.59. Al igual que lo que sucedía con los alcoholes, no hay valores que rebasen significativamente, considerando la incertidumbre, los límites de la calibración (3.10). Destacar también que los valores experimentales de las isothermas de 353.15 K para el 20 % y 30 % en masa de MDEA y el 20 %, 30 % y 40 % de MEA no se incluirán en los ajustes con VFT modificado al haber encontrado dificultades para hacer converger el modelo cuando se incluyen valores de las cuatro isothermas.

Tabla 4.52. Valores experimentales de viscosidad, η (mPa·s), MDEA 10.00 % masa + H₂O

w_{MDEA} = 10 %, η (mPa·s)			
p (MPa)	T (K)		
	293.15	313.15	333.15
0.1	1.4758	0.9119	0.6243
5	1.4748	0.9140	0.6271
10	1.4745	0.9154	0.6295
20	1.4712	0.9199	0.6339
30	1.4718	0.9233	0.6383
40	1.4704	0.9273	0.6431
60	1.4738	0.9358	0.6517
80	1.4766	0.9447	0.6608
100	1.4846	0.9545	0.6715
120	1.4915	0.9644	0.6799

Tabla 4.53. Valores experimentales de viscosidad, η (mPa·s), MDEA 20.02 % masa + H₂O

w_{MDEA} = 20 %, η (mPa·s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	2.3502	1.3449	0.8721	0.6168
5	2.3529	1.3467	0.8762	0.6196
10	2.3565	1.3490	0.8806	0.6253
20	2.3638	1.3579	0.8900	0.6327
30	2.3718	1.3674	0.8983	0.6395
40	2.3800	1.3766	0.9065	0.6474
60	2.3985	1.3983	0.9244	0.6607
80	2.4194	1.4183	0.9415	0.6746
100	2.4372	1.4447	0.9667	0.6908
120	2.4641	1.4657	0.9821	0.7045

Tabla 4.54. Valores experimentales de viscosidad, η (mPa·s), MDEA 30.00 % masa + H₂O

w_{MDEA} = 30 %, η (mPa·s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	3.9990	2.0948	1.2706	0.8542
5	4.0182	2.1060	1.2776	0.8621
10	4.0383	2.1180	1.2857	0.8687
20	4.0767	2.1435	1.3023	0.8811
30	4.1136	2.1675	1.3161	0.8935
40	4.1528	2.1919	1.3323	0.9067
60	4.2313	2.2438	1.3667	0.9324
80	4.3110	2.2960	1.3998	0.9593
100	4.3901	2.3558	1.4352	0.9970
120	4.4784	2.4123	1.4684	1.0177

Tabla 4.55. Valores experimentales de viscosidad, η (mPa·s), MDEA 40.00 % masa + H₂O

w_{MDEA} = 40 %, η (mPa·s)			
p (MPa)	T (K)		
	313.15	333.15	353.15
0.1	3.2382	1.8425	1.1810
5	3.2698	1.8613	1.1928
10	3.3016	1.8796	1.2037
20	3.3649	1.9206	1.2290
30	3.4277	1.9563	1.2533
40	3.4908	1.9917	1.2755
60	3.6176	2.0629	1.3219
80	3.7399	2.1335	1.3683
100	3.8656	2.2061	1.4193
120	3.9955	2.2795	1.4667

Tabla 4.56. Valores experimentales de viscosidad, η (mPa·s), MEA 10.01 % masa + H₂O

w_{MEA} = 10 %, η (mPa·s)			
p (MPa)	T (K)		
	293.15	313.15	333.15
0.1	1.4346	0.8905	0.6150
5	1.4348	0.8917	0.6141
10	1.4336	0.8921	0.6168
20	1.4301	0.8960	0.6219
30	1.4302	0.8987	0.6252
40	1.4293	0.9018	0.6300
60	1.4313	0.9099	0.6385
80	1.4337	0.9178	0.6462
100	1.4324	0.9270	0.6547
120	1.4434	0.9360	0.6632

Tabla 4.57. Valores experimentales de viscosidad, η (mPa·s), MEA 20.00 % masa + H₂O

w_{MEA} = 20 %, η (mPa·s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	1.9676	1.1727	0.7800	
5	1.9700	1.1782	0.7879	
10	1.9690	1.1815	0.7918	
20	1.9728	1.1897	0.7994	
30	1.9772	1.1972	0.8071	
40	1.9834	1.2050	0.8147	
60	1.9938	1.2187	0.8286	0.6068
80	2.0093	1.2318	0.8439	0.6194
100	2.0260	1.2493	0.8585	0.6321
120	2.0464	1.2627	0.8735	0.6435

Tabla 4.58. Valores experimentales de viscosidad, η (mPa·s), MEA 30.05 % masa + H₂O

w_{MEA} = 30 %, η (mPa·s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	2.9128	1.6379	1.0613	0.7462
5	2.9208	1.6422	1.0673	0.7482
10	2.9296	1.6492	1.0748	0.7547
20	2.9520	1.6675	1.0893	0.7679
30	2.9718	1.6862	1.1031	0.7771
40	2.9902	1.7022	1.1147	0.7873
60	3.0324	1.7347	1.1401	0.8071
80	3.0758	1.7699	1.1647	0.8281
100	3.1202	1.8039	1.1887	0.8471
120	3.1622	1.8463	1.2111	0.8608

Tabla 4.59. Valores experimentales de viscosidad, η (mPa·s), MEA 40.01 % masa + H₂O

w_{MEA} = 40 %, η (mPa·s)				
p (MPa)	T (K)			
	293.15	313.15	333.15	353.15
0.1	4.3152	2.2844	1.3885	0.9423
5	4.3400	2.3060	1.4007	0.9435
10	4.3684	2.3191	1.4095	0.9566
20	4.4256	2.3518	1.4339	0.9748
30	4.4745	2.3838	1.4534	0.9894
40	4.5276	2.4158	1.4752	1.0059
60	4.6282	2.4785	1.5175	1.0388
80	4.7391	2.5444	1.5585	1.0684
100	4.8454	2.6093	1.6001	1.0972
120	4.9543	2.6750	1.6453	1.1278

Tras exponer los datos experimentales, en las tablas 4.60 y 4.61 se muestran los parámetros tras el ajuste utilizando el modelo VFT modificado de Comuñas et al. [1].

Tabla 4.60. Parámetros del ajuste con el modelo VFT modificado de Comuñas et al. [1]

	MDEA 10 % + H₂O	MDEA 20 % + H₂O	MDEA 30 % + H₂O	MDEA 40 % + H₂O
<i>A</i> (mPa·s)	0.0015	0.0014	0.0013	0.0018
<i>B</i> (K)	1901.9	1903.5	1904.9	1905.1
<i>C</i> (K)	17.572	37.900	57.019	59.773
<i>D</i>	1.0238	1.3329	4.9634	0.9208
<i>E</i> ₀ (MPa)	2.3741	1.4751	1.4549	-0.1803
<i>E</i> ₁ (MPa·K ⁻¹)	214.85	76.776	72.212	3.5386
<i>E</i> ₂ (MPa·K ⁻²)	-0.6354	-0.2212	-0.1853	-0.0065
	MEA 10 % + H₂O	MEA 20 % + H₂O	MEA 30 % + H₂O	MEA 40 % + H₂O
<i>A</i> (mPa·s)	0.0015	0.0015	0.0015	0.0014
<i>B</i> (K)	1901.8	1902.7	1903.7	1904.8
<i>C</i> (K)	15.502	27.922	40.915	55.404
<i>D</i>	0.9940	0.9488	3.0065	0.8551
<i>E</i> ₀ (MPa)	3.0884	1.4267	1.4864	-0.7075
<i>E</i> ₁ (MPa·K ⁻¹)	326.09	69.048	79.220	8.8161
<i>E</i> ₂ (MPa·K ⁻²)	-0.9687	-0.2005	-0.2188	-0.0220

Tabla 4.61. Parámetros estadísticos asociados al ajuste con VFT modificado [1]

	MDEA 10 % + H₂O	MDEA 20 % + H₂O	MDEA 30 % + H₂O	MDEA 40 % + H₂O
<i>AAD</i> (%)	0.74	0.78	0.97	0.98
σ_{AAD} (%)	0.51	0.69	0.71	0.58
<i>Bias</i> (%)	0.08	-0.01	0.14	0.18
σ_{Bias} (%)	0.90	1.0	1.2	1.1
<i>MD</i> (%)	1.9	2.1	2.4	1.8
	MEA 10 % + H₂O	MEA 20 % + H₂O	MEA 30 % + H₂O	MEA 40 % + H₂O
<i>AAD</i> (%)	0.75	0.68	1.2	0.94
σ_{AAD} (%)	0.51	0.59	0.85	0.64
<i>Bias</i> (%)	0.02	0.13	0.09	0.17
σ_{Bias} (%)	0.91	0.89	1.4	1.1
<i>MD</i> (%)	1.9	2.1	2.6	2.2

4.3.3.- Cálculo de la incertidumbre en la medida de la viscosidad para la calibración basada en el modelo lineal

De forma análoga al cálculo de la incertidumbre realizado para la calibración basada en la ecuación (3.9), la determinación de la incertidumbre para esta nueva calibración basada en el modelo lineal (3.10) se va a ejecutar de nuevo según la guía JCGM 100:2008 [5], considerando un factor de cobertura $k = 2$ (nivel de confianza del 95.45 %). Siendo la expresión que nos permite el paso de la incertidumbre típica o estándar $u(y)$ a la incertidumbre expandida U a través del factor de cobertura k :

$$U(\eta) = k \cdot u(\eta) \quad (4.4)$$

En el cálculo de la incertidumbre en la medida de la viscosidad se combinarán cuadráticamente, en términos de varianzas, las contribuciones de todas las magnitudes que intervienen en el proceso de medida y determinación de la viscosidad experimental:

$$u^2(\eta) = \sum_{i=1}^N u_i^2(\eta) \quad (4.5)$$

Recordemos que tras el análisis de las componentes de incertidumbre aplicaremos los coeficientes de sensibilidad c_i para el cálculo de la incertidumbre típica o estándar:

$$u_i(\eta) = c_i \cdot u(x_i) \quad (4.6)$$

Recuérdese también que los coeficientes de sensibilidad muestran la dependencia de la variable de salida (η) con respecto a las variables de entrada ($\eta_{ref}, t, T, p, \rho \dots$) y se evalúan a través de incrementos finitos o bien infinitesimales a través de sus derivadas parciales:

$$c_i = \frac{\partial \eta}{\partial x_i} = \frac{\partial \eta}{\partial X_i} \Big|_{X_1 = x_1 \dots X_N = x_N} \quad (4.7)$$

Las contribuciones para este caso son las siguientes:

- **Fluido de referencia.** Incertidumbre asociada los patrones de calibración, siendo en este caso 1-butanol (incertidumbre relativa expandida de $\pm 0.8 \%$ según [4]) y *n*-dodecano (incertidumbre relativa expandida de $\pm 2 \%$ [3]). Este hecho va a hacer que la incertidumbre relativa expandida disminuya hasta $\pm 1.1 \%$, cifra que proviene de aplicar el factor de cobertura $k = 2$ a la incertidumbre relativa estándar obtenida como la combinación de ambas:

$$u_i(\eta) = \sqrt{c_{i1}^2 u^2(x_{i1}) + c_{i2}^2 u^2(x_{i2})} = \pm 0.54 \% \quad (4.18)$$

- **Tiempo de caída.** Las contribuciones referentes al tiempo de caída no varían salvo la de repetibilidad, que ha disminuido al tomarse 15 repeticiones:
 - *Calibración:* se considera una incertidumbre expandida de ± 0.02 s.
 - *Resolución:* se considera una incertidumbre expandida de ± 0.01 s.

- *Repetibilidad*: se considera una desviación típica de $\pm 1 \%$ para los valores de Δt , siendo la incertidumbre estándar para esta componente la desviación típica de la media (15 repeticiones en este caso), es decir:

$$u(x_i) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (4.8)$$

- **Temperatura.** Las contribuciones asociadas a la temperatura se mantienen:
 - *Calibración*: se considera una incertidumbre expandida de ± 20 mK.
 - *Resolución*: se considera una incertidumbre expandida de ± 10 mK.
 - *Uniformidad*: se considera una incertidumbre expandida de ± 100 mK.
 - *Estabilidad*: se considera una incertidumbre expandida de ± 50 mK.

- **Presión.** Se han considerado las mismas contribuciones que anteriormente:
 - *Calibración*: se considera un primer término dependiente de la presión del $\pm 0.04 \%$ al que se añade un segundo término fijo de ± 0.01 MPa.
 - *Resolución*: se considera una incertidumbre expandida de ± 0.01 MPa.
 - *Estabilidad*: se considera una incertidumbre expandida de ± 0.05 MPa.

- **Densidad.** Contribuciones asociadas al:
 - *Cuerpo de caída (sólido)*: al igual que para la calibración asociada al modelo cuadrático (3.9), la incertidumbre estándar para esta componente es la desviación típica de la media de los diez valores obtenidos para el cálculo de la densidad del sólido por picnometría:

$$u(x_i) = \frac{s}{\sqrt{n}} = 17 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad (4.9)$$

- *Fluido*: incertidumbre expandida de valor $\pm 0.5 \%$ la densidad del fluido.
- **Coeficientes de la función de calibración.** Esta contribución es la ligada al ajuste realizado para obtener la calibración. Aquí sí que hay una diferencia significativa con respecto a la calibración basada en el modelo (3.9), ya que pasamos de un ajuste cuadrático a uno lineal, simplificándose el cálculo. Vamos a detallar a continuación en qué se materializan los cambios.

Recuérdese la expresión (3.10) utilizada como modelo para la calibración:

$$\eta = a + b(\Delta\rho\Delta t) \quad (3.10)$$

La incertidumbre asociada al modelo utilizado para la calibración se compone igualmente de dos partes.

Por un lado se tiene la correspondiente a los parámetros de calibración. En este caso sólo tenemos a y b, utilizándose para calcular sus incertidumbres las mismas expresiones (4.11) y (4.12) empleadas en la calibración anterior basada en el modelo (3.9):

$$u_{a,b}(\eta) = \sqrt{u_a^2(\eta) + u_b^2(\eta)} \quad (4.19)$$

$$u_a(\eta) = \frac{\partial \eta}{\partial a} \cdot u(a) = 1 \cdot u(a) \quad (4.11)$$

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

Las incertidumbres de los parámetros $u(a)$ y $u(b)$ se toman del valor del error estándar de cada parámetro que nos proporciona *Statgraphics* [8] cuando se realiza el ajuste por mínimos cuadrados.

Por otro lado, la componente asociada a la variable independiente del ajuste ($\Delta \rho \Delta t$) se obtiene de forma más sencilla que para la calibración (3.9), con la ecuación (4.30) utilizando las mismas expresiones (4.15) y (4.16):

$$u_{\Delta \rho \cdot \Delta t}(\eta) = \frac{\partial \eta}{\partial (\Delta \rho \Delta t)} \cdot u(\Delta \rho \Delta t) = b \cdot u(\Delta \rho \Delta t) \quad (4.20)$$

$$u(\Delta \rho \Delta t) = \frac{\partial (\Delta \rho \Delta t)}{\partial (\Delta \rho)} \cdot u(\Delta \rho) + \frac{\partial (\Delta \rho \Delta t)}{\partial (\Delta t)} \cdot u(\Delta t) \quad (4.15)$$

$$u(\Delta \rho \Delta t) = \Delta t \cdot u(\Delta \rho) + \Delta \rho \cdot u(\Delta t) \quad (4.16)$$

Señalar que los valores de $u(\Delta \rho)$ y $u(\Delta t)$ son los antes descritos asociados a la densidad y al tiempo de caída. La incertidumbre asociada a la función de calibración será igualmente la combinación en términos de varianzas de ambas contribuciones:

$$u_{calib}(\eta) = \sqrt{u_{a,b}^2(\eta) + u_{\Delta \rho \Delta t}^2(\eta)} \quad (4.21)$$

Tras haberse detallado el procedimiento a seguir y los cambios que supone el uso de la calibración (3.10) en el cálculo de la incertidumbre con respecto a la calibración (3.9), en las tablas 4.62 y 4.63 se muestra el cálculo de incertidumbres detallado para un punto de alta viscosidad y otro de baja viscosidad medidos con la calibración (3.9).

Tabla 4.62. Cálculo de la incertidumbre en viscosidad: 1-propanol, 120 MPa y 293.15 K

Magnitud		Estimación	Unidad	Distribución probabilidad	Divisor	Incertidumbre estándar	Coficiente sensibilidad	Contribución incertidumbre
X_i		x_i				$u(x_i)$	c_i	$u_i(\eta)$
Fluido de referencia	Viscosidad	4.6916	mPa·s	Normal	2	0.025	1	0.025
	Calibración		s	Normal	2	0.010	0.19	0.0019
Tiempo	Resolución	25.05	s	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.0029	0.19	0.00056
	Repetibilidad		s	Normal	1	0.065	0.19	0.013
	Calibración		K	Normal	2	0.010	0.085	0.00085
Temperatura	Resolución	293.15	K	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.0029	0.085	0.00025
	Uniformidad		K	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.029	0.085	0.0025
	Estabilidad		K	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.014	0.085	0.0012
Presión	Calibración		MPa	Normal	2	0.029	0.040	0.0012
	Resolución	120	MPa	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.0029	0.040	0.00012
	Estabilidad		MPa	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.014	0.040	0.00058
Densidad	Sólido	7673	kg·m ⁻³	Normal	1	17	0.00073	0.012
	Fluido	866.67	kg·m ⁻³	Normal	2	2.2	0.00073	0.0016
Función de calibración			mPa·s	Normal	1	0.030	1	0.030
Incertidumbre estándar			mPa·s				$u(y)$	0.043
Incertidumbre expandida (k=2)			mPa·s				$U(y)$	0.086
Incertidumbre expandida relativa (k=2)			100·(mPa·s/mPa·s)				$U_r(y)$	1.8 %

Tabla 4.63. Cálculo incertidumbre viscosidad: MDEA 20.02 % + H₂O, 0.1 MPa y 353.15 K

Magnitud		Estimación	Unidad	Distribución probabilidad	Divisor	Incertidumbre estándar	Coficiente sensibilidad	Contribución incertidumbre
X_i		x_i				$u(x_i)$	c_i	$u_i(\eta)$
Fluido de referencia	Viscosidad	0.6168	mPa·s	Normal	2	0.0033	1	0.0033
	Calibración		s	Normal	2	0.010	0.18	0.0018
Tiempo	Resolución	3.56	s	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.0029	0.18	0.00052
	Repetibilidad		s	Normal	1	0.009	0.18	0.0016
	Calibración		K	Normal	2	0.010	0.0087	0.000087
Temperatura	Resolución	353.15	K	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.0029	0.0087	0.000025
	Uniformidad		K	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.029	0.0087	0.00025
	Estabilidad		K	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.014	0.0087	0.00013
Presión	Calibración		MPa	Normal	2	0.0050	0.0075	0.000038
	Resolución	0.1	MPa	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.0029	0.0075	0.000022
	Estabilidad		MPa	Rectangular	$2 \cdot \sqrt{3}$	0.014	0.0075	0.00011
Densidad	Sólido	7673	kg·m ⁻³	Normal	1	17	0.00010	0.0017
	Fluido	985.26	kg·m ⁻³	Normal	2	2.5	0.00010	0.00024
Función de calibración			mPa·s	Normal	1	0.0059	1	0.0059
Incertidumbre estándar			mPa·s				$u(y)$	0.0074
Incertidumbre expandida (k=2)			mPa·s				$U(y)$	0.015
Incertidumbre expandida relativa (k=2)			100·(mPa·s/mPa·s)				$U_r(y)$	2.4 %

Las incertidumbres relativas expandidas que se obtienen tras realizar el cálculo para la calibración basada en el modelo (3.9) son $\pm 1.8\%$ y $\pm 2.4\%$, respectivamente para altas y bajas viscosidades en nuestro rango de calibración. Como se preveía, han disminuido ambas incertidumbres, siendo la componente del ajuste la más significativa tanto en altas como en bajas viscosidades.

4.3.4.- Discusión de los resultados de viscosidad obtenidos con la calibración (3.10)

La última calibración utilizada se basa en la expresión lineal (3.10) que nos proporciona, al igual que la basada en el modelo cuadrático (3.9), la viscosidad para cualesquiera que sean las condiciones de presión y temperatura con un único ajuste dentro del rango calibrado. No obstante, hay que destacar que la calibración basada en el modelo (3.10) aporta una serie de ventajas con respecto a la calibración (3.9) como las siguientes:

- Mayor simplicidad al tratarse de un ajuste lineal frente a uno cuadrático.
- Mayor proximidad a la ley física por la que se rige el comportamiento de la caída de un cuerpo a través de un fluido: ley de Stokes combinada con la segunda ley de Newton como se exponía en la ecuación (3.1).
- Se elimina la aplicación de una corrección para la determinación de la viscosidad, lo que simplifica los cálculos y hace posible que se pueda medir la viscosidad a presión atmosférica.
- El cálculo de incertidumbre se simplifica al no existir el término cuadrático, obteniendo además incertidumbres más pequeñas.

No obstante y a pesar de todas las ventajas de la calibración (3.10), la calibración (3.9) no pierde su interés, ya que nos ha permitido cuantificar bajas viscosidades (de hasta 0.3161 mPa·s) donde, como se ha demostrado estadísticamente, el término cuadrático ha sido capaz de absorber con éxito la curvatura de las medidas a bajas viscosidades, donde el flujo es menos laminar (números de Reynolds más elevados) y a pesar de ello, el modelo ha sido capaz de cuantificar con éxito el comportamiento del viscosímetro.

Recapitulando, el trabajo realizado con la calibración (3.10) para fluidos de viscosidad moderada se materializa en los siguientes hechos:

- Se ha calibrado con *n*-dodecano por ser un fluido del cual se dispone de datos fiables en la bibliografía y también con 1-butanol, permitiendo este último disminuir la componente de incertidumbre ligada al fluido de referencia.
- El rango de viscosidad en las condiciones de presión y temperatura en las que trabajamos abarca de 0.6295 mPa·s a 4.9291 mPa·s, que es el perseguido para la medida de los biocombustibles y de las disoluciones acuosas de aminas.
- Se ha medido la viscosidad de 1-propanol, 2-propanol y 2-butanol, proporcionándose nuevas medidas a alta presión de dichos biocombustibles.
- Se ha medido la densidad y la viscosidad de las mezclas de MDEA y MEA al 10 %, 20 %, 30 % y 40 % en masa + H₂O. Esto ha aportado a la comunidad científica medidas inéditas de dichas propiedades termofísicas para estas mezclas acuosas de aminas, muy utilizadas en la captura de CO₂.
- El cálculo de la incertidumbre en la medida de la viscosidad arroja unos resultados de $\pm 1.8 \%$ y $\pm 2.4 \%$ para los puntos de máxima y mínima viscosidad respectivamente.

4.3.4.1.- Discusión específica sobre los datos de alcoholes

Para completar nuestro análisis es importante una comprobación final para corroborar que los datos medidos de 1-propanol, 2-propanol y 2-butanol con nuestro equipo de caída de cuerpo son completamente fiables. Si bien es complicado encontrar referencias a alta presión en la bibliografía para estos compuestos, para 1-propanol y 2-butanol disponemos de algunos valores a alta presión medidos recientemente con el viscosímetro de hilo vibrante de nuestro laboratorio [4] y para 1-propanol también tenemos acceso a los valores a alta presión publicados en 2009 por Baylaucq et al. [9] obtenidos con otro viscosímetro de caída de cuerpo.

Pero antes de comparar los valores a alta presión, se va a llevar a cabo un primer análisis de las viscosidades obtenidas a presión atmosférica (figura 4.4), comparándose los resultados obtenidos con los publicados en ocho artículos diferentes, todos ellos actuales (del siglo XXI). Este detalle es importante, ya que el Prof. Dr. Sir William Wakeham señalaba en su ponencia del *Eighteenth Symposium of Thermophysical Properties, Boulder (CO), USA (2012)* que podía haber datos algo más antiguos publicados de viscosidad a alta presión con unas desviaciones del orden del 30 - 40 %.

Para nuestro análisis a presión atmosférica se han utilizado los valores de Pang et al. [11], Sadeghi et al. [12], Hoga et al. [13] y Contreras [14] para 1-propanol y 2-propanol, mientras que para 2-butanol se acudió a los valores de Ayranci et al. [15], Bravo-Sánchez et al. [16], Spasojevic et al. [17] y Domínguez et al. [18].

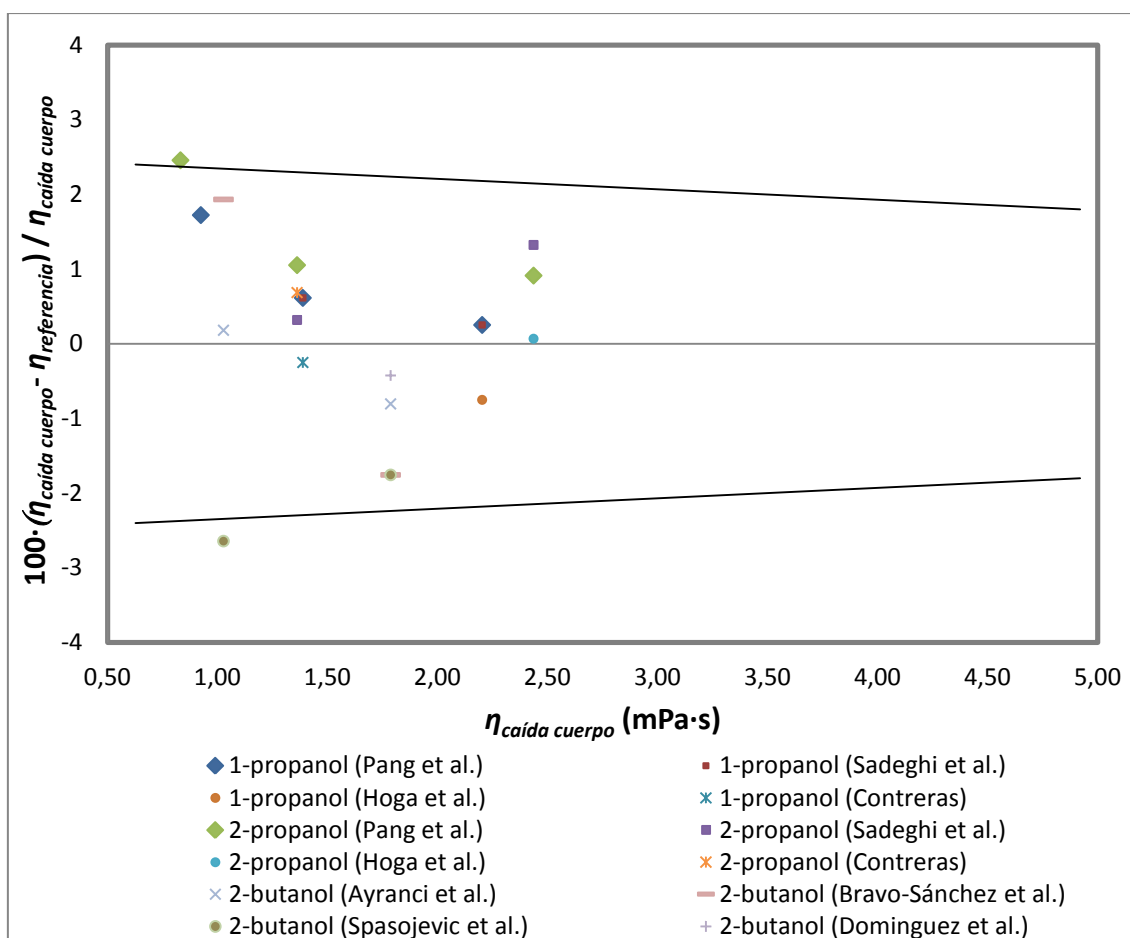


Figura 4.4. Desviaciones (en %) entre la viscosidad experimental obtenida con el viscosímetro de caída de cuerpo y referencias [14-21] en función de la viscosidad (ρ_{atm})

A la vista de la figura 4.4 y conociendo la incertidumbre de nuestro equipo, representada en el gráfico con dos líneas convergentes, podemos observar la compatibilidad de los resultados con respecto a cualquiera de los datos de las ocho fuentes bibliográficas mostradas, lo que nos hace corroborar la validez de nuestras medidas para cualquiera de los compuestos a presión atmosférica.

En cuanto al análisis a alta presión, en la figura 4.5 se va a establecer la comparación de nuestras medidas experimentales con los datos de [4] para 1-propanol y 2-butanol,

y de [9] para 1-propanol. Destacar que ambas fuentes bibliográficas también son muy actuales (de 2014 y 2009, respectivamente).

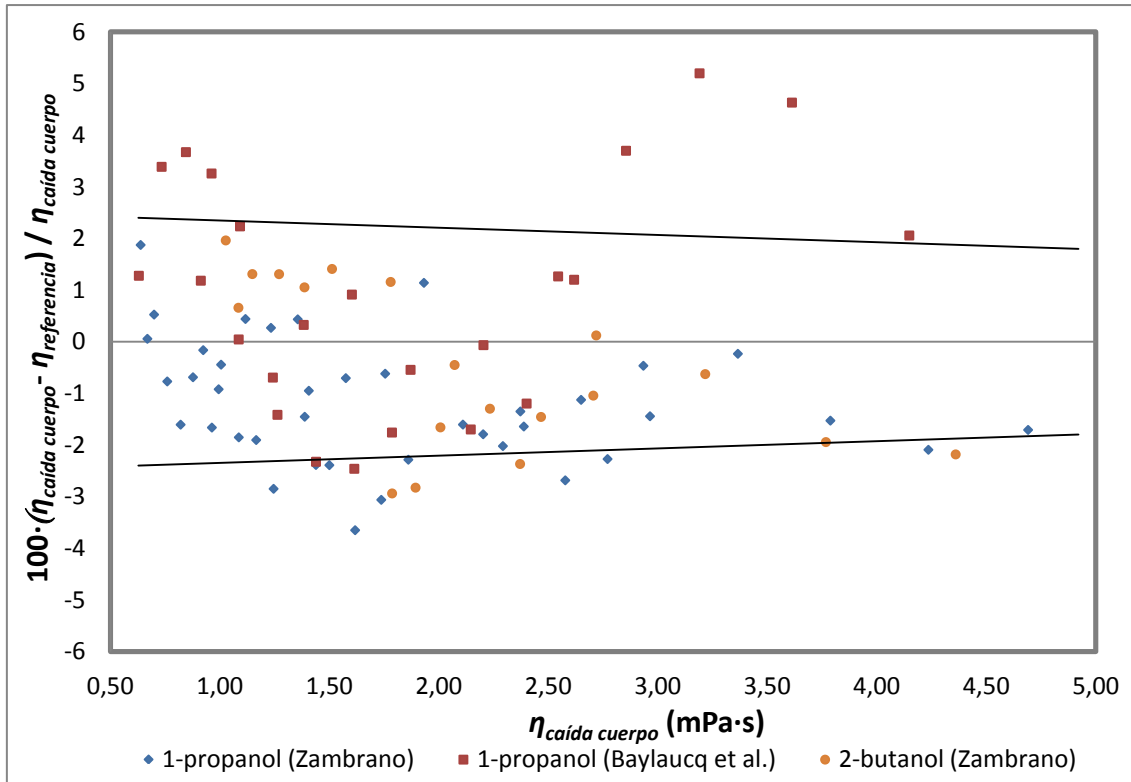


Figura 4.5. Desviaciones (en %) entre la viscosidad experimental obtenida con el viscosímetro de caída de cuerpo y refs. [4,9] en función de la viscosidad (alta presión)

En la figura 4.5 nos podemos percatar que la mayoría de puntos de los 83 valores que se han comparado se encuentran en los límites de la incertidumbre de nuestro equipo de caída de cuerpo (representados por las líneas convergentes). Los valores que están cercanos a las líneas podrían ser compatibles al combinar cuadráticamente las incertidumbres de ambos equipos, ya que Baylaucq et al. [9] asigna a su equipo una incertidumbre expandida relativa de $\pm 2\%$). Por tanto, se puede concluir que este hecho es admisible de acuerdo al nivel de confianza que otorgan los cálculos de la

incertidumbre y, de esta forma, se ha certificado la validez de los datos proporcionados por nuestro viscosímetro de caída de cuerpo en las medidas de viscosidad de los biocombustibles estudiados: 1-propanol, 2-propanol y 2-butanol.

4.3.4.2.- Discusión específica sobre los datos de mezclas acuosas de aminas

Una vez expuestos los datos experimentales, puede resultar interesante realizar una validación a presión atmosférica (dado que a alta presión no se han encontrado datos experimentales de estas mezclas acuosas de aminas) de los valores de viscosidad medidos con el equipo de caída de cuerpo. Para ello, utilizaremos el Stabinger SVM 3000, exponiéndose los valores de viscosidad obtenidos con uno y otro equipo en las tablas 4.64 y 4.65.

Tabla 4.64. Comparación entre las viscosidades experimentales obtenidas con el viscosímetro de caída de cuerpo y el Stabinger SVM 3000 a P_{atm} para MDEA + H₂O

% en masa MDEA	T (K)	$\eta_{caída\ cuerpo}$ (mPa·s)	$\eta_{SVM\ 3000}$ (mPa·s)	% desviación
10	293.15	1.4758	1.4628	0.88
10	313.15	0.9119	0.90786	0.44
10	333.15	0.6243	0.63440	-1.6
20	293.15	2.3502	2.2933	2.4
20	313.15	1.3449	1.3421	0.21
20	333.15	0.8721	0.87189	0.03
20	353.15	0.6168	0.62047	-0.60
30	293.15	3.9990	3.9419	1.4
30	313.15	2.0948	2.0943	0.02
30	333.15	1.2706	1.2759	-0.42
30	353.15	0.8542	0.85048	0.43
40	313.15	3.2382	3.1448	2.9
40	333.15	1.8425	1.8203	1.2
40	353.15	1.1810	1.1862	-0.44

Tabla 4.65. Comparación entre las viscosidades experimentales obtenidas con el viscosímetro de caída de cuerpo y el Stabinger SVM 3000 a P_{atm} para MEA + H₂O

% en masa MDEA	T (K)	$\eta_{caída\ cuerpo}$ (mPa·s)	$\eta_{SVM\ 3000}$ (mPa·s)	% desviación
10	293.15	1.4346	1.4093	1.8
10	313.15	0.8905	0.89320	-0.30
10	333.15	0.6150	0.62631	-1.8
20	293.15	1.9676	1.9820	-0.73
20	313.15	1.1727	1.1984	-2.2
20	333.15	0.7800	0.78319	-0.41
30	293.15	2.9128	2.9671	-1.9
30	313.15	1.6379	1.6746	-2.2
30	333.15	1.0613	1.0836	-2.1
30	353.15	0.7462	0.76400	-2.4
40	293.15	4.3152	4.3260	-0.25
40	313.15	2.2844	2.2843	0.01
40	333.15	1.3885	1.4047	-1.2
40	353.15	0.9423	0.95180	-1.0

Como se puede ver en la tablas 4.64 y 4.65, la máxima desviación es de 2.9 % (40 % MDEA + H₂O a 313.15 K), compatible con las incertidumbres. Para terminar, se va a mostrar en la figura 4.6 una comparación de los valores a presión atmosférica del viscosímetro de caída de cuerpo respecto a los valores de la bibliografía (tabla 4.66).

Tabla 4.66. Bibliografía considerada en figura 4.6 para las temperaturas (K) indicadas

	MDEA 10 % + H ₂ O (K)	MDEA 20 % + H ₂ O (K)	MDEA 30 % + H ₂ O (K)	MDEA 40 % + H ₂ O (K)
Arachchige et al. [19]	293.15-333.15	293.15-353.15	293.15-353.15	313.15-353.15
Al-Ghawas et al. [20]	293.15-333.15	293.15-333.15	293.15-333.15	313.15
Li et al. [21]	-	313.15-333.15	313.15-333.15	313.15
Paul et al. [22]	313.15-333.15	313.15-333.15	313.15-333.15	-
Rinker et al. [23]	333.15	333.15-353.15	333.15-353.15	333.15-353.15
	MEA 10 % + H ₂ O (K)	MEA 20 % + H ₂ O (K)	MEA 30 % + H ₂ O (K)	MEA 40 % + H ₂ O (K)
Arachchige et al. [19]	293.15-333.15	293.15-333.15	293.15-353.15	293.15-353.15
Li et al. [21]	-	313.15-333.15	313.15-353.15	-

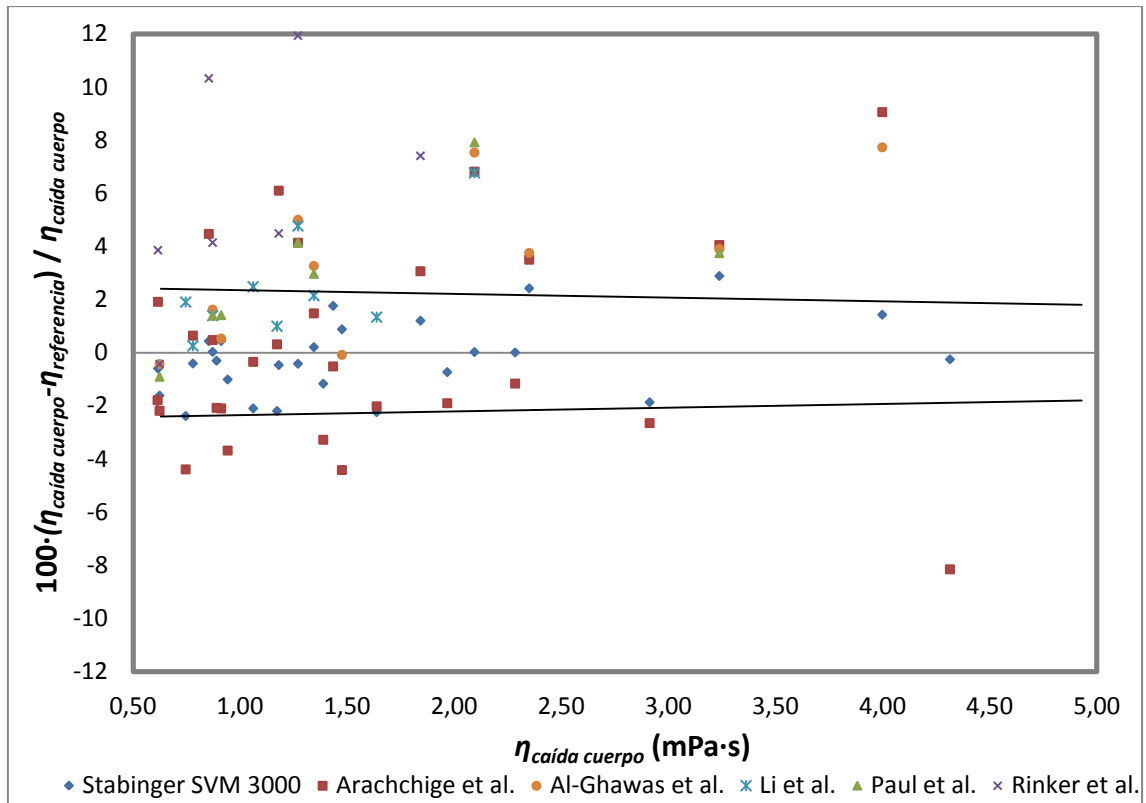


Figura 4.6. Desviaciones (en %) entre la viscosidad experimental obtenida con el viscosímetro de caída de cuerpo y referencias [19-23] en función de la viscosidad (ρ_{atm})

Como se puede observar, la figura 4.6 muestra un cierto grado de desviación entre todos los datos a presión atmosférica. Esta dispersión se puede justificar por la dificultad intrínseca que tiene la medida de una propiedad de transporte como la viscosidad. En este sentido, no es posible analizar cuantitativamente la compatibilidad de nuestros datos con los de la bibliografía debido a la ausencia de los valores de incertidumbre calculados por alguno de los procedimientos establecidos para tal efecto [5, 6] por parte de los trabajos referenciados. A pesar de ello, la mayoría de las desviaciones se encuentran dentro de las líneas de incertidumbre del viscosímetro de caída de cuerpo (esta incertidumbre habría que combinarla con las otras), habiéndose además podido comprobar de forma tangible y cuantitativa la compatibilidad de los resultados entre el equipo de caída de cuerpo y el Stabinger SVM 3000.

4.4.- Reflexiones finales

Para cerrar el presente capítulo simplemente destacar que, con esta última calibración, hemos conseguido unos valores de incertidumbre para el viscosímetro de caída de cuerpo entre $\pm 1.8 \%$ y $\pm 2.4 \%$ que lo sitúan como uno de los más competitivos con referencia a otros equipos de caída de cuerpo que se usan en la actualidad: sirva de ejemplo el trabajo de Comuñas et al. [24], donde se presentan los resultados de cuatro viscosímetros de caída de cuerpo cuyas incertidumbres expandidas relativas ($k = 2$) en viscosidad son, respectivamente, de $\pm 2.3 \%$, $\pm 3.5 \%$, $\pm 5 \%$ y $\pm 5 \%$.

Hay que reconocer que aunque dichos valores de incertidumbre que se han alcanzado resultan muy atractivos para la técnica de caída de cuerpo, otras técnicas como la de hilo vibrante proporcionan valores de incertidumbre aún más reducidos (en el entorno de $\pm 1 \%$), si bien también es justo admitir que la integridad del hilo de tungsteno podría haber resultado dañada si se hubieran llevado a cabo en el viscosímetro de hilo vibrante las medidas de MDEA + H₂O o MEA + H₂O.

Por tanto, en lo que respecta a estos dos tipos de viscosímetros para altas presiones hay que señalar que ambos equipos se complementan y tienen su misión específica: los de hilo vibrante, además de proporcionar medidas con bajas incertidumbres, serán esenciales para la caracterización precisa de nuevos fluidos de referencia a alta presión que puedan servir como fluidos de referencia para calibrar los viscosímetros de caída de cuerpo en otros rangos de viscosidades, siendo estos equipos de caída de cuerpo también necesarios por su robustez para la medida de viscosidades a alta presión.

4.5.- Referencias bibliográficas

- [1] 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. *International Journal of Thermophysics* 2001. 22(3): 749-768.
- [2] Assael M.J., Dymond J.H., Papadaki M, Patterson.P.M. Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients. 1. *n*-Alkanes. *International Journal of Thermophysics* 1992. 13(2): 269-281.
- [3] Caudwell D. R., Trusler J.P., 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.
- [4] Zambrano J. Desarrollo de un Viscosímetro de Hilo Vibrante para la Caracterización Termofísica a Alta Presión de Nuevos Biocombustibles [Tesis Doctoral]. *Universidad de Valladolid* 2014.
- [5] Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement. *JCGM 2008*.
- [6] Evaluation of measurement data - Supplement 1 to the Guide to the expression of uncertainty in measurement - Propagation of distributions using a Monte Carlo method. *JCGM 2008*.
- [7] 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.
- [8] Statgraphics Centurion XVI. Version 16.1.17. *Statpoint Technologies, Inc.* 2012.

- [9] Baylaucq A., Watson G., Zéberg-Mikkelsen C., Bazile J.P., Boned C. Dynamic Viscosity of the Binary System 1-Propanol + Toluene as a Function of Temperature and Pressure. *J. Chem. Eng. Data* 2009. 54(9): 2715-2721.
- [10] 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(5): 632-638.
- [11] Pang F.-M., Seng C.-E., Teng T.T., Ibrahim M.H. Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K. *Journal of Molecular Liquids* 2007. 136: 71-78.
- [12] Sadeghi R., Azizpour S. Volumetric, Compressibility, and Viscometric Measurements of Binary Mixtures of Poly(vinylpyrrolidone) + Water, + Methanol, + Ethanol, + Acetonitrile, + 1-Propanol, + 2-Propanol, and + 1-Butanol. *J. Chem. Eng. Data* 2011. 56(2): 240-250.
- [13] Hoga H.E., Tôrres R.B. Volumetric and viscometric properties of binary mixtures of {methyl tert-butyl ether (MTBE) + alcohol} at several temperatures and $p = 0.1$ MPa: Experimental results and application of the ERAS model. *J. Chem. Thermodynamics* 2011. 43: 1104-1134.
- [14] Contreras M.S. Densities and Viscosities of Binary Mixtures of 1,4-Dioxane with 1-Propanol and 2-Propanol at (25, 30, 35, and 40) °C. *J. Chem. Eng. Data* 2001. 46(5): 1149-1152.
- [15] Ayranci E., Akgual G. Apparent Molar Volumes and Viscosities of Lauric, Palmitic, and Stearic Acids in 2-Butanol at (20, 30, 40, and 60) °C. *J. Chem. Eng. Data* 2003. 48(1): 56-60.

- [16] Bravo-Sánchez M.G., Iglesias-Silva G.A., Estrada-Baltazar A. Densities and Viscosities of Binary Mixtures of 2-Butanol + Isobutanol, 2-Butanol + tert-Butanol, and Isobutanol + tert-Butanol from (308.15 to 343.15) K. *J. Chem. Eng. Data* 2013. 58: 2538-2544.
- [17] Spasojevic V.D., Djordjevic B.D., Serbanovic S.P., Radovic I.R., Kijevcanin M.L. Densities, Refractive Indices, Viscosities, and Spectroscopic Study of 1-Amino-2-propanol + 1-Butanol and + 2-Butanol Solutions at (288.15 to 333.15) K. *J. Chem. Eng. Data* 2014. 59: 1817-1829.
- [18] Domínguez M., Langa E., Mainar A.M., Santafé J., Urieta J.S. Measurements, Correlations, and Predictions of Viscosities for the Ternary Mixture (2-Butanol + Hexane + 1-Chlorobutane) at 298.15 K and 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 2003. 48(2): 302-307.
- [19] Arachchige U.S.P.R., Aryal N., Eimer D.A., Melaaen. M.C. Viscosities of Pure and Aqueous Solutions of Monoethanolamine (MEA), Diethanolamine (DEA) and N-Methyldiethanolamine (MDEA). *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society* 2013. 21: 299–306.
- [20] Al-Ghawas H.A., Hagelesche D.P., Ruiz-Ibanez G., Sandall O.C. Physicochemical Properties Important for Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Methyldiethanolamine. *J. Chem. Eng. Data* 1989. 34(4): 385–391.
- [21] Li M., Lie Y. Densities and Viscosities of Solutions of Monoethanolamine + N-Methyldiethanolamine + Water and Monoethanolamine + 2-Amino-2-methyl-1-propanol + Water. *J. Chem. Eng. Data* 1994. 39(3): 444-447.

- [22] Paul S., Mandal B. Density and Viscosity of Aqueous Solutions of (N-Methyldiethanolamine + Piperazine) and (2-Amino-2-methyl-1-propanol + Piperazine) from (288 to 333) K. *J. Chem. Eng. Data* 2006. 51(5): 1808–1810.
- [23] Rinker E.B., Oelschlager D.W., Colussi A.T., Henry K.R., Sandall O.C., “Viscosity, Density, and Surface Tension of Binary Mixtures of Water and N-Methyldiethanolamine and Water and Diethanolamine and Tertiary Mixtures of These Amines with Water over the Temperature Range 20-100 °C. *J. Chem. Eng. Data* 1994. 39(2): 392–395.
- [24] Comuñas M.J.P., Paredes X., Gaciño F.M., Fernández J., Bazile J.-P., Boned C., Daridon J.-L., Galliero G., Pauly J., Harris K.R. Viscosity measurements for squalane at high pressures to 350 MPa from T = (293.15 to 363.15) K. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2013; 69: 201-208.

CAPÍTULO 5 – CONTRIBUTION TO ACCURATE HIGH PRESSURE VISCOSITY

MEASUREMENTS: VIBRATING WIRE VISCOMETER AND FALLING BODY

VISCOMETER TECHNIQUES

5.- CONTRIBUTION TO ACCURATE HIGH PRESSURE VISCOSITY MEASUREMENTS: VIBRATING WIRE VISCOMETER AND FALLING BODY VISCOMETER TECHNIQUES

Johnny R. Zambrano^{1,2}, Manuel Sobrino¹, M. Carmen Martín¹, Miguel A. Villamañán¹, César R. Chamorro¹, José J. Segovia^{1*}

¹TERMOCAL Research Group, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid, Paseo del Cauce 59, 47011 Valladolid, Spain

²Escuela Politécnica Nacional, Fac. de Ing. en Geología y Petróleos, Dpto. de Petróleos, Quito, Ecuador.

*Corresponding author: e-mail: jose.segovia@eii.uva.es; fax number: +34 983 186462

KEYWORDS: Viscosity; Falling-body viscometer; Vibrating-wire viscometer; Toluene; n-Heptane; n-Dodecane.

ABSTRACT

Two new techniques for measuring viscosities at high pressure have been implemented in the laboratory TERMOCAL in order to obtain accurate values of thermophysical properties such as viscosity, especially at high pressures.

A vibrating-wire viscometer has been developed for the accurate measurement of viscosities over the working ranges $T = (283.15 \text{ to } 423.15) \text{ K}$ and $p = (0.1 \text{ to } 140) \text{ MPa}$.

The setup of the equipment includes calibration with toluene and its validation with n-dodecane.

A falling body viscometer which is able to measure viscosities at $T = (253.15 \text{ to } 523.15) \text{ K}$ and $p = (0.1 \text{ to } 140) \text{ MPa}$ is also presented in this work. Results of calibration with toluene and its verification with n-heptane and n-dodecane are presented.

The detailed uncertainty budgets for both techniques are included in this work. Moreover, the paper studies the compatibility of the results obtained using both techniques according to their corresponding uncertainties in order to obtain reliable data. New viscosity measurements of 1,2,4-trimethylbenzene and 2,2,4-trimethylpentane have been performed and included in the paper.

1. INTRODUCTION

Most current techniques for measuring the viscosity of fluids require calibration with appropriate reference fluid at the temperature and pressure measurement [1]. This imposes an upper limit on the achievable accuracy due to the lack of reference fluids; especially at extreme pressures and temperatures. In fact, all the viscosity measurements must be accredited in accordance with the viscosity of water at 20 °C under atmospheric pressure [2]. But there is considerable controversy surrounding the value of the standard reference in these conditions, and there have been several new determinations of the property from the original measurement made in 1952 by Swindells et al. [3]. However, the viscosity value used as reference has remained intact, despite its uncertainty [2].

Recent studies on viscosity revolve around two areas of great interest to researchers: developing techniques which can be used to determine viscosity over wide ranges of temperature, pressure and viscosity, and the search for standard liquids that can serve as a reference to calibrate viscometers. Hence, our research group's interest in implementing two new viscometers which can work at high pressure based on different measurement principles.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1 Experimental Techniques

2.1.1 Vibrating wire viscometer (VVV)

The first technique is a vibrating wire viscometer. Its measurement principle consists of a circular section wire of radius R , length L ($L \gg R$) and known density, tensioned and anchored at both ends [4]. It is surrounded by the fluid whose viscosity is being determined. The wire is oscillated on a plane perpendicular to its axis through an initial displacement in the initially stationary fluid. The equipment is used in forced mode, generating a disturbance and maintaining it in time. The resonance curve characteristics of the wire transverse oscillations are studied since they are determined by the viscosity and density of the fluid [5, 6].

The Navier-Stokes equation allows viscosity to be calculated using the frequency and the damping of the wire oscillatory motion, both in vacuum and in the fluid of interest. The mathematical model imposes certain conditions which can be taken into account when designing the equipment, and there is a correction because the wire is not immersed in an infinite sample volume [6, 7]. If the wire radius is accurately measured,

no calibration liquid is necessary, such that it would be an absolute measuring method. The viscosity measurement range varies depending on the diameter of the wire used, so that the same equipment can operate in different ranges simply changing the diameter, although it is still not possible to use it for high viscosities. In recent years, studies have been conducted aimed at increasing the viscosity range of these techniques [8, 9]. Its main advantage is using it for making absolute measurements or it can be calibrated based on a small number of data.

The circulation of a constant sinusoidal current through the wire, in combination with the constant magnetic field, produces the vibration of the wire. The electromotive force (EMF) generated through the vibrating wire can be measured with a lock-in amplifier in two phases, and it is the addition of two complex terms V_1 and V_2 [10, 11].

V_1 is the voltage due to the electrical impedance of the fixed wire and it is expressed by the following equation:

$$V_1 = a + ib + icf \quad (1)$$

where f is the frequency, i is the imaginary number and a , b , c are adjustable parameters determined by regression that account for the electrical impedance of the wire and absorb the offset used in the lock-in amplifier to ensure that the voltage signal is detected in the most sensitive range.

V_2 comes from the wire movement and is proportional to the speed of the wire. It is expressed by the equation below:

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

where Δ is the amplitude, f is the driven frequency, f_0 is the resonance frequency in vacuum, Δ_0 is logarithmic decrement of the wire in vacuum, $\beta = k \cdot \rho / \rho_s$ is the additional mass of the fluid and β' the damping due to the fluid viscosity ($\beta' = k' \cdot \rho / \rho_s$); k and k' are functions of $\Omega = (2\pi f \rho R^2) \eta$. Here, ρ and η are the density and the viscosity of the fluid, respectively and R and ρ_s are the radius and the density of the wire.

Using the approximation $f_o^2 \approx (1 + \beta) f_r^2$ [12], the viscosity can be expressed by equation 3:

$$\eta \approx \frac{\pi f_r R^2 \rho}{6} \left(\frac{f_b}{f_r} \right)^2 \left(1 + \frac{\rho_s}{\rho} \right)^2 \quad (3)$$

f_b , is half-width of the resonance curve and f_r is the resonance frequency.

Set-up and Calibration. The vibrating-wire viscometer developed in the laboratory [13] allows dynamic viscosities up to 35 mPa·s to be measured in ranges $T = (288.15$ to $423.15)$ K and $p = (0.1$ to $140)$ MPa. A schematic view of the technique is shown in Figure 1.

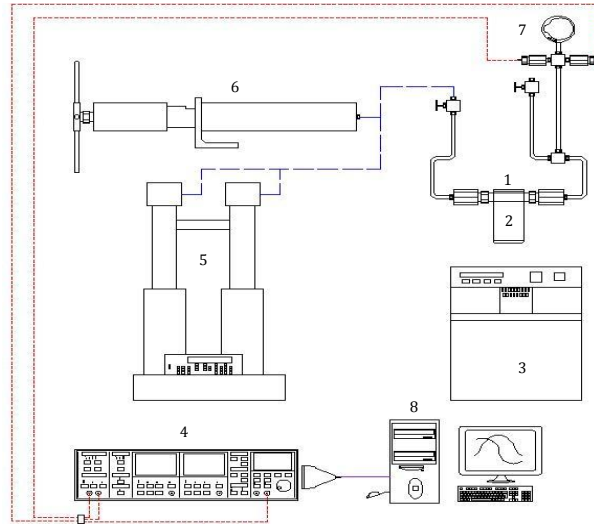


Figure 1: Schematic view of the technique: 1. Pressure vessel with the sensor inside 2. Magnet; 3. Thermostatic bath; 4. Lock-in amplifier; 5. Syringe pumps; 6. Pressurized cylinder 7. Digital manometer; 8. Computer.

The sensor is a tungsten wire (length 50 mm and nominal radius 75 μm) anchored at both ends (Figure 2). It is inside a ceramic tube with a thermal expansion coefficient similar to the tungsten wire. Its dimensions are 48 mm length, 8 mm internal diameter and 10 mm external diameter, and it was designed and given by Prof. J.P.M. Trusler of Imperial College London.

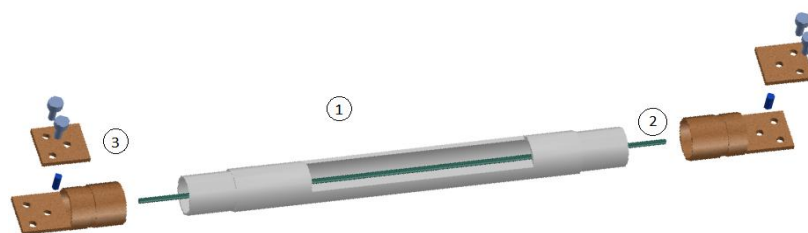


Figure 2. Vibrating-wire sensor: (1) flow tube; (2) tungsten wire; (3) support terminal, clamping plate, alignment pin, and M2 screws.

The sensor is placed inside a pressure vessel and both are mounted between the poles of Al-Ni-Co-Fe magnet block with an “U” shape to maintain it in a constant external magnetic field.

The driven voltage and the wire response are measured by means of a Stanford Research Systems lock-in amplifier dual phase, digital signal processor (DSP), model SR830.

The temperature of the pressure vessel with the sensor is controlled with a thermostatic bath (Hart Scientific, model 6020) with an operating range from 20 °C to 300 °C. It is measured by means of a high precision thermometer ASL F100 and two Pt-100 calibrated and traceable to national standards with an extended uncertainty ($k = 2$) of ± 0.02 °C at $T = (-40 \text{ to } 230)$ °C.

The system is pressurized using a variable volume control, HIP, model 68-5.75-10 and a digital manometer GE Druck DPI104 is used to measure pressure with an extended uncertainty ($k = 2$) of ± 0.02 %. This was calibrated and traceable to national standards. The fluid can be charged in the system manually or using ISCO syringe pumps 260D.

Measurements are performed using two different programs written in Agilent VEE-Pro V7.0. According to the calculation equation (eq. 3), internal damping term, Δ_o , and radius of the wire, R_w should be calibrated first. Calibration of the internal damping term was performed in vacuum and ambient air. To obtain the radius of the wire, R_w , toluene was used since its properties are well-known.

Uncertainty Budget. Calculating the uncertainty of the vibrating-wire viscometer is based on the document GUM 2008 [14]. In order to apply the law of propagation of variances with explicit functions, eq 3 is used. This sets the dependence between the viscosity of the fluid inside the sensor and the oscillation frequency of the vibrating wire, as a function of variables: f_r , R_w , ρ , f_b , ρ_s (resonance frequency, wire radius, fluid density, bandwidth and wire density, respectively).

Thus, the standard uncertainty of the dynamic viscosity can be expressed as:

$$u(\eta(T, p)) = \left[\left(\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial f_r} \right)^2 u^2(f_r) + \left(\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial R_w} \right)^2 u^2(R_w) + \left(\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial \rho} \right)^2 u^2(\rho) + \left(\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial f_b} \right)^2 u^2(f_b) + \left(\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial \rho_s} \right)^2 u^2(\rho_s) \right]^{1/2} \quad (4)$$

Each variable depends on the experimental conditions T , p , or both, as well as, $f_r(T, p)$, $f_b(T, p)$, $R_w(T)$, $\rho_s(T)$, $\rho(T, p)$. Therefore, contribution of partial uncertainties is evaluated for each the variable at experimental conditions (T, p) .

Derivatives of eq. 4 are specified in the following equations:

$$\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial f_r} = -\frac{\pi R_w^2 f_b^2 (\rho + \rho_s)^2}{6 \rho f_r^2} = -\frac{\eta}{f_r} \quad (5)$$

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

$$\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial \rho} = \frac{\pi R_w^2 f_b^2}{6 f_r} \left(1 - \frac{\rho_s^2}{\rho^2} \right) = \frac{\eta(\rho - \rho_s)}{\rho(\rho + \rho_s)} \quad (7)$$

$$\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial f_b} = \frac{2\pi R_w^2 (\rho + \rho_s)^2 f_b}{6 f_r \rho} \frac{f_b}{f_b} = \frac{2\eta}{f_b} \quad (8)$$

$$\frac{\partial \eta(T, p)}{\partial \rho_s} = \frac{2\pi R_w^2 f_b^2}{6 f_r} \left(1 + \frac{\rho_s}{\rho}\right) = \frac{2\eta}{(\rho + \rho_s)} \quad (9)$$

And the eq. 4 is reformulated as eq. 10:

$$u(\eta(T, p)) = \eta \left[\left(-\frac{1}{f_r} \right)^2 u^2(f_r) + \left(\frac{2}{R_w} \right)^2 u^2(R_w) + \left(\frac{(\rho - \rho_s)}{\rho(\rho + \rho_s)} \right)^2 u^2(\rho) + \left(\frac{2}{f_b} \right)^2 u^2(f_b) + \left(\frac{2}{(\rho + \rho_s)} \right)^2 u^2(\rho_s) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

2.1.2 Falling Body Viscometer (FBV)

A falling body viscometer is an apparatus whose working principle is based on measuring the time of a body falling through a vertical tube which contains the liquid being measured. The measuring cell was manufactured by Top Industrie following the design made by the "Groupe de Haute Pression, Laboratoire des Fluides Complexes" at the University of Pau in France [15]. However, the experimental setup and automation was developed in its entirety at the TERMOCAL laboratory using high pressure equipment. It can measure viscosities in wide ranges of pressure and temperature, $p = (0.1 \text{ to } 140) \text{ MPa}$ and $T = (253.15 \text{ to } 523.15) \text{ K}$.

Assuming laminar flow and the body reaching its terminal velocity without eccentricity, the eq 11, based on Stokes' law together with Newton's second law, could theoretically describe the behavior of this type of viscometers:

$$\eta = K \cdot \Delta\rho \cdot \Delta t \quad (11)$$

The terms of the equation are: η the viscosity, K a calibration constant which depends on the instrument and the falling body, $\Delta\rho$ the difference between the density of the body material and the liquid density and finally, Δt the time recorded between the two coils.

Ideally, K could be determined without any calibration procedure using the instruments the known dimensions, the body mass and its density applying a mathematical expression. However, in practice, this is not advisable because the actual operation of the instrument departs from the simplified model given by said mathematical expression for many factors [16], which is why a calibration procedure is always performed in this sort of viscometers.

Several ways of calibration based on this model have been successfully performed: from the use of a single calibration constant modified by thermal expansion coefficients to the use of several calibration constants for each temperature and pressure set [17]. However, in our case, directly applying the model described by eq 11 has not allowed us to approach the study of viscosities because of its inability to reproduce the actual behavior of our viscometer in the range of viscosities herein studied (up to 1.3 mPa·s).

Given that viscosity (η) depends on fall time (Δt) and the difference between falling body density material and liquid density ($\Delta\rho$), these terms must be present in our model. After several tests, the best relationship found between viscosity (η) and characteristic variables (Δt and $\Delta\rho$) could be the one expressed by:

$$\eta = a + b \cdot \Delta t \cdot \Delta\rho + c \cdot (\Delta t \cdot \Delta\rho)^2 \quad (12)$$

This equation, which has already been used for this kind of apparatus for low viscosity fluids, describes much more faithfully the behavior of our viscometer after applying a correction at atmospheric pressure. The main difference from other authors is how we use it. As will be shown in the calibration procedure, we can apply the equation regardless of temperature and pressure. This is a great advantage because measurements can be performed with a single calibration curve under any temperature and pressure conditions although measured viscosities must be within its calibration range.

Set-up and calibration. The core of falling body viscometers is the measuring cell. There are two concentric high pressure tubes of 400 mm length. Both are filled with the pressurized fluid in order to maintain the same pressure inside and outside the inner tube, avoiding any possibility of deforming the tube. Four coils are arranged around the tube spaced 50 mm apart, and are placed towards the bottom of the tube in order to ensure that the terminal velocity of the body is reached when it passes through them. Both tubes and the coils are surrounded by a thermostatic fluid from a thermostatic bath and the temperature of the system is measured by four Pt100 probes, calibrated and traceable to national standards with an extended uncertainty ($k = 2$) of ± 0.02 °C at $T = (-20 \text{ to } 120)$ °C.

Pressure is controlled using two different piston cylinders which can be operated manually or by means of a step by step motor. A digital manometer Druck DPI 104 is used to measure it with an extended uncertainty ($k = 2$) of ± 0.04 %, calibrated and traceable to national standards.

The body used is a cylinder, with a hemispherical end, which is made of magnetic stainless steel to be detected by the coils. The density of the body, which can be considered approximately constant, was determined using a pycnometer, and its value was $7.673 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \pm 0.017 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The length of the body is 20 mm and its diameter is 6.35 mm. It goes through a tube with an inner diameter of 6.52 mm. Therefore, the ratio between the inner diameter of the inner tube and the diameter of the falling body is 0.974, which is higher than the critical value of 0.93 established by Chen et al. [18] and also higher than the more conservative value of 0.95 established by Vant and cited by Schaschke et al. [19]. Working below these values could cause undesirable eccentricity effects.

As already mentioned, the coils are located towards the bottom of the tube to avoid any transient state and favor terminal velocity being reached. In a previous work [20], it was proved that the time between the first and second coil is approximately the same as the time between the second and third coil, and the third and fourth coil for the most unfavorable case (lowest viscosities). This shows that terminal velocity is reached in all cases. For this reason, in order to avoid signal interferences between coils, the two intermediate coils are disconnected, considering only the time between the first and the fourth coil, separated by 150 mm. The scheme of the cell is shown in Figure 3.

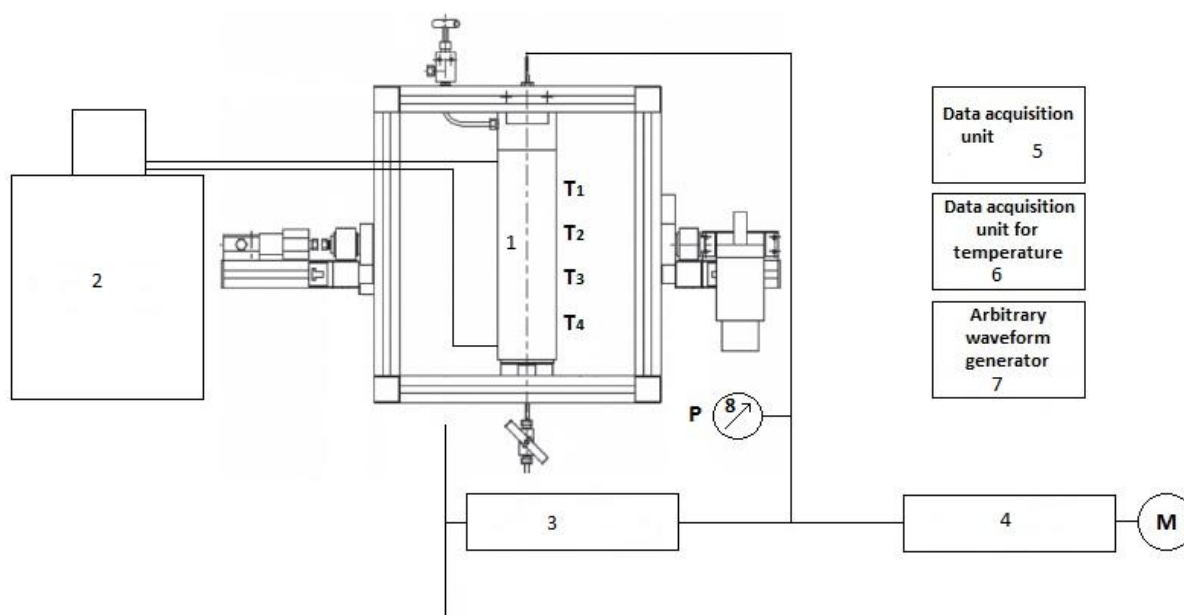


Figure 3. A schematic view of the falling body viscometer: 1. Measuring cell; 2. Thermostatic bath; Julabo F81ME; 3. Manual high pressure generator; 4. Automatic high pressure generator; 5. Data acquisition unit Agilent U2352A; 6. Data acquisition unit for temperature Agilent 34970 A; 7. Arbitrary waveform generator Agilent 33220A; 8. Digital manometer.

Falling-time is determined using the signal detected by the coil detectors arranged along the tube, which has two circuits. The primary circuit is fed with a wave generator and the induced signal of the secondary circuit is detected by an oscilloscope.

The key to good performance in this type of viscometers is the accuracy of the measured times. In this sense, a time measurement system shown in Figure 4 was designed.

First, the arbitrary waveform generator Agilent 33220A provides a sinusoidal signal (2 Vpp, 450 Hz) which feeds primary coils, connected in parallel. Secondary coils are

connected in phase opposition, so the exit signal will be flat most of time except when the body passes through the coils. At that moment, the magnetic body generates a disturbance whose envelope will provide us the information required to obtain the falling time. This analog signal is digitized passing through the 16 Ch. Multifunction Data Acquisition Unit 16 bits Agilent U2352A, with an extended uncertainty ($k = 2$) of ± 0.02 s. A fit is then made using polynomial functions and the last step consists of determining the relative extreme points of those functions so as to obtain the falling time.

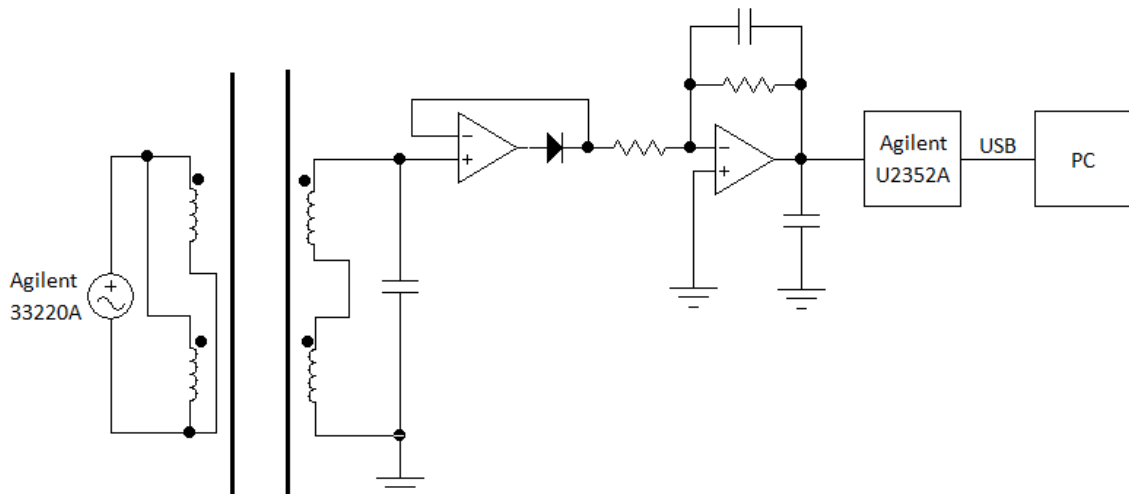


Figure 4. Time measurement system.

For this purpose, a computer program with chained loops using Agilent VEE Pro software was designed in full at the TERMOCAL laboratory to record all the parameters involved in our measurements. For an established temperature, different pressures are reached due to an automated pressure generator. For each pressure, time measurements are performed until a stability criterion has been achieved. The last five measurements of time must be within 1 %. This time measurement system is an

important improvement for this kind of falling body techniques, and provides accurate time measurements which will entail accurate viscosities.

Viscosity values will be obtained from the calibration curve by introducing the experimental falling time into the equation and, after that, adding a correction which is the difference between a reference viscosity and the viscosity from our model at atmospheric pressure for each isotherm. Reference viscosities at 0.1 MPa will be those measured using a Vibrating Wire Viscometer. This is why we do not provide viscosity values at atmospheric pressure with this Falling Body equipment in the present work.

Uncertainty Budget. Calculating the uncertainty of the vibrating-wire viscometer is based on the GUM 2008 document [14]. Eq 12 is used as a calibration model. The contribution associated to calibration function coefficients has two main parts, one associated to calibration parameters a , b , c (eqs 13 to 16) and the part associated to the independent variable of the fitting $\Delta\rho\Delta t$ (eqs 17 and 18).

$$u_{a,b,c}(\eta) = \sqrt{u_a^2(\eta) + u_b^2(\eta) + u_c^2(\eta)} \quad (13)$$

$$u_a(\eta) = \frac{\partial\eta}{\partial a} \cdot u(a) = 1 \cdot u(a) \quad (14)$$

$$u_b(\eta) = \frac{\partial\eta}{\partial b} \cdot u(b) = (\Delta\rho\Delta t) \cdot u(b) \quad (15)$$

$$u_c(\eta) = \frac{\partial\eta}{\partial c} \cdot u(c) = (\Delta\rho\Delta t)^2 \cdot u(c) \quad (16)$$

$$u_{\Delta\rho\Delta t}(\eta) = \frac{\partial\eta}{\partial(\Delta\rho\Delta t)} \cdot u(\Delta\rho\Delta t) = (b + 2c\Delta\rho\Delta t) \cdot u(\Delta\rho\Delta t) \quad (17)$$

$$u(\Delta\rho\Delta t) = \frac{\partial(\Delta\rho\Delta t)}{\partial(\Delta\rho)} \cdot u(\Delta\rho) + \frac{\partial(\Delta\rho\Delta t)}{\partial(\Delta t)} \cdot u(\Delta t) = \Delta t \cdot u(\Delta\rho) + \Delta\rho \cdot u(\Delta t) \quad (18)$$

The uncertainty associated to calibration function coefficients will be the combination in terms of variances of the two parts described before, as shown in eq 19:

$$u_{calib}(\eta) = \sqrt{u_{a,b,c}^2(\eta) + u_{\Delta\rho\Delta t}^2(\eta)} \quad (19)$$

2.2 Materials

The next section provides the results obtained for the calibration of both techniques, the results of the uncertainty calculations and their validation through the viscosity measurements of some pure hydrocarbons. The characteristics of the pure compounds used in these measurements are summarized in Table 1. The purity of the chemicals was checked by gas chromatography and all were used without further purification.

Table 1. Material Description.

Chemical name	Source	Mass purity	fraction	Purification method
Dodecane	Sigma-Aldrich	≥0.99		None
Heptane	Sigma-Aldrich	≥0.995		None
Toluene	Sigma-Aldrich	≥0.998		None
1,2,4- Trimethylbenzene	Aldrich-Chemistry	≥0.997		None
2,2,4 Trimethylpentane	Sigma-Aldrich	≥0.995		None

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Calibration and validation of the Vibrating Wire Viscometer.

Although this technique can be used as an absolute method, better results are obtained when it is calibrated with the calculation of wire radius, R_w , and logarithmic decrement of the wire in vacuum, Δ_o , performing measurements in vacuum and in toluene at $T = 293.15$ K and $p = 0.1$ MPa. First, Δ_o was determined in vacuum and then, R_w was obtained using toluene as reference fluid [21]. Results of the calibration and data used are summarized in Table 2.

Table 2. Calibration data for the vibrating-wire viscometer through measurements in vacuum and toluene (calibration fluid) at $T = 293.15$ K and $p = 0.1$ MPa.

Nominal wire radius	R (μm)	75
Length of wire	L (mm)	50
Resonance frequency in vacuum	f_o (Hz)	829.09
Logarithmic decrement of wire in vacuum	$\Delta_o \cdot 10^6$	214.5
Density of wire	ρ_s (kg/m^3)	19300
Radius of wire, calibrated at 20 °C	R_w (μm)	74.862
Resonance frequency in toluene	f_r (Hz)	803.121
Bandwidth	f_b (Hz)	18.513
Density of toluene [21]	ρ (kg/m^3)	867.24
Dynamic viscosity of toluene [21]	η (mPa·s)	0.5906

According to eqs. 3, 4 and 10, the uncertainty of the experimental viscosity obtained by the vibrating-wire viscometer has been estimated. Due to the characteristics of the wire, the upper limit of the viscosity range is 35 mPa·s. The example shown in table 3

corresponds to the results for toluene at the highest pressure and lowest temperature working conditions. The estimated relative expanded uncertainty ($k=2$) is less than $\pm 1.2\%$.

It can be seen that the largest contributions to uncertainty are the densities of the fluid and the wire, the radius wire calibration and, due to the high pressure conditions, the pressure calibration.

Table 3. Uncertainty budget for the vibrating-wire viscometer for toluene at $T = 293.15$ K and $p = 140$ MPa

Amount (X_i)		Estimate (x_i)	Units	Probability Distribution	Divisor	$u(x_i)$: Standard Uncertainty	Sensitivity Coef. (c_i)	$u(y)$: Uncertainty Contribution
Fluid	Viscosity	1.456	mPa·s	Normal	2			
Resonance frequency	Calibration		Hz	Normal	2	0.01	0.003	0.000018
	Resolution	530.35	Hz	Normal	$2\sqrt{3}$	0.001	0.003	0.0000008
	Repeatability		Hz	Normal	1	0.01	0.003	0.000027
Temperature	Calibration		K	Normal	2	0.01	0.022	0.0001
	Resolution	293.15	K	Rectangular	$2\sqrt{3}$	0.01	0.022	0.0001
	Uniformity		K	Rectangular	$2\sqrt{3}$	0.10	0.022	0.0006
	Stability		K	Rectangular	$2\sqrt{3}$	0.05	0.022	0.0003
Pressure	Calibration		MPa	Normal	2	0.03	0.12	0.0021
	Resolution	140	MPa	Rectangular	$2\sqrt{3}$	0.01	0.12	0.0004
	Stability		MPa	Rectangular	$2\sqrt{3}$	0.05	0.12	0.0018
Density	Solid	19300	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Normal	2	19	0.00014	0.0014
	Fluid	940.9	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Normal	2	4.7	0.00140	0.0033
Radius		75	mm	Normal	2	0.38	0.039	0.007
Standard Uncertainty			mPa·s				$u(y)$	± 0.009
Relative Expanded Uncertainty ($k=2$)		100·(mPa·s/mPa·s)					$U_r(y)$	± 1.2

The setup of the equipment includes the validation with toluene at eight isotherms $T = (293.15 \text{ to } 373.15) \text{ K}$ and pressures up to 140 MPa and with n-dodecane at five isotherms $T = (293.15 \text{ to } 373.15) \text{ K}$ and pressures up to 140 MPa. Experimental dynamic viscosities of toluene and n-dodecane are summarized in Tables 4 and 5, respectively. The density values required for the calculations were obtained from the literature [22] or measured in the laboratory.

These experimental data were compared with the calculated values using the correlations published by Caudwell et al. [10] for n-dodecane and Assael et al. [21] for toluene. The standard deviation comparing the experimental data of the viscosity with literature values are 0.39 % for n-dodecane and 0.40 % for toluene. Both values are less than the expanded uncertainty ($k = 2$) in the viscosity measurement which was estimated less than 1.2 %. In Figures 5 and 6 the relative deviations of the experimental data of n-dodecane and toluene with those calculated from literature are plotted and good agreement is observed.

Table 4. Experimental Dynamic Viscosity, η (mPa·s), for Toluene at Different Temperatures T , and Pressures p using the Vibrating Wire Viscometer^a

T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$
293.15	0.1	0.5907	298.15	50.0	0.4214	323.15	0.1	0.4214
293.15	1.0	0.5928	298.15	60.0	0.4238	323.15	1.0	0.4238
293.15	5.0	0.6152	298.15	70.0	0.4385	323.15	5.0	0.4385
293.15	10.0	0.6387	298.15	80.0	0.4551	323.15	10.0	0.4551
293.15	20.0	0.6881	298.15	100.0	0.4877	323.15	20.0	0.4877
293.15	30.0	0.7354	298.15	120.0	0.5293	323.15	30.0	0.5293
293.15	40.0	0.7913	298.15	140.0	0.5650	323.15	40.0	0.5650
293.15	50.0	0.8532	313.15	0.1	0.4690	323.15	50.0	0.6021
293.15	60.0	0.9080	313.15	1.0	0.4746	323.15	60.0	0.6377
293.15	70.0	0.9632	313.15	5.0	0.4885	323.15	70.0	0.6789
293.15	80.0	1.0218	313.15	10.0	0.5046	323.15	80.0	0.7322
293.15	100.0	1.1493	313.15	20.0	0.5496	323.15	100.0	0.8090
293.15	120.0	1.2874	313.15	30.0	0.5914	323.15	120.0	0.9034
293.15	140.0	1.4558	313.15	40.0	0.6239	323.15	140.0	1.0041
298.15	0.1	0.5555	313.15	50.0	0.6704	333.15	0.1	0.3804
298.15	1.0	0.5603	313.15	60.0	0.7133	333.15	1.0	0.3856
298.15	5.0	0.5772	313.15	70.0	0.7572	333.15	5.0	0.3986
298.15	10.0	0.6006	313.15	80.0	0.8098	333.15	10.0	0.4153
298.15	20.0	0.6478	313.15	100.0	0.9082	333.15	20.0	0.4495
298.15	30.0	0.6920	313.15	120.0	1.0090	333.15	30.0	0.4794
298.15	40.0	0.7442	313.15	140.0	1.1281	333.15	40.0	0.5135

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.01$ K, $u_r(p) = 0.0001$ kPa/kPa and the combined relative expanded uncertainty U_{rc} is $U_{rc}(\eta) = 0.012$ mPa·s/ mPa·s (0.95 level of confidence).

Table 4. (continued) Experimental Dynamic Viscosity, η (mPa·s), for Toluene at Different Temperatures T , and Pressures p using the Vibrating Wire Viscometer^a

T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$
333.15	50.0	0.5485	353.15	0.1	0.3163	373.15	50.0	0.3876
333.15	60.0	0.5835	353.15	1.0	0.3177	373.15	60.0	0.4138
333.15	70.0	0.6187	353.15	5.0	0.3319	373.15	70.0	0.4372
333.15	80.0	0.6579	353.15	10.0	0.3449	373.15	80.0	0.4649
333.15	100.0	0.7353	353.15	20.0	0.3701	373.15	100.0	0.5193
333.15	120.0	0.8176	353.15	30.0	0.4006			
333.15	140.0	0.9111	353.15	40.0	0.4291			
348.15	0.1	0.3302	353.15	50.0	0.4620			
348.15	1.0	0.3361	353.15	60.0	0.4919			
348.15	5.0	0.3457	353.15	70.0	0.5176			
348.15	10.0	0.3588	353.15	80.0	0.5478			
348.15	20.0	0.3876	353.15	100.0	0.6113			
348.15	30.0	0.4180	353.15	120.0	0.6825			
348.15	40.0	0.4485	353.15	140.0	0.7550			
348.15	50.0	0.4795	373.15	0.1	0.2667			
348.15	60.0	0.5089	373.15	1.0	0.2671			
348.15	70.0	0.5441	373.15	5.0	0.2782			
348.15	80.0	0.5721	373.15	10.0	0.2893			
348.15	100.0	0.6407	373.15	20.0	0.3150			
348.15	120.0	0.7088	373.15	30.0	0.3401			
348.15	140.0	0.7836	373.15	40.0	0.3643			

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.01$ K, $u_r(p) = 0.0001$ kPa/kPa and the combined relative expanded uncertainty U_{rc} is $U_{rc}(\eta) = 0.012$ mPa·s/ mPa·s (0.95 level of confidence).

Table 5. Experimental Dynamic Viscosity, η (mPa·s), for Dodecane at Different Temperatures T , and Pressures p using the Vibrating Wire Viscometer^a

T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$
293.15	0.1	1.4907	313.15	0.1	1.0641	333.15	0.1	0.8013
293.15	1.0	1.5074	313.15	1.0	1.0744	333.15	1.0	0.8127
293.15	5.0	1.5864	313.15	5.0	1.1244	333.15	5.0	0.8550
293.15	10.0	1.6724	313.15	10.0	1.2006	333.15	10.0	0.8975
293.15	20.0	1.8769	313.15	20.0	1.3242	333.15	20.0	1.0008
293.15	30.0	2.0836	313.15	30.0	1.4755	333.15	30.0	1.0953
293.15	40.0	2.3101	313.15	40.0	1.6251	333.15	40.0	1.2161
293.15	50.0	2.5603	313.15	50.0	1.7785	333.15	50.0	1.3214
293.15	60.0	2.8216	313.15	60.0	1.9457	333.15	60.0	1.4401
293.15	70.0	3.1120	313.15	70.0	2.1286	333.15	70.0	1.5760
293.15	80.0	3.4276	313.15	80.0	2.3197	333.15	80.0	1.7068
293.15	100.0	4.1175	313.15	100.0	2.7576	333.15	100.0	1.9940
293.15	120.0	4.9531	313.15	120.0	3.2313	333.15	120.0	2.3016
293.15	140.0	5.8158	313.15	140.0	3.7547	333.15	140.0	2.6571

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.01$ K, $u_r(p) = 0.0001$ kPa/kPa and the combined relative expanded uncertainty U_{rc} is $U_{rc}(\eta) = 0.012$ mPa·s/ mPa·s (0.95 level of confidence).

Table 5. (cont.) Experimental Dynamic Viscosity, η (mPa·s), for Dodecane at Different Temperatures T , and Pressures p using the Vibrating Wire Viscometer^a

T/K	p/MPa	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	T/K	p/MPa	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$
353.15	0.1	0.6281	373.15	0.1	0.5055
353.15	1.0	0.6372	373.15	1.0	0.5149
353.15	5.0	0.6713	373.15	5.0	0.5392
353.15	10.0	0.7053	373.15	10.0	0.5743
353.15	20.0	0.7819	373.15	20.0	0.6286
353.15	30.0	0.8694	373.15	30.0	0.7003
353.15	40.0	0.9528	373.15	40.0	0.7715
353.15	50.0	1.0366	373.15	50.0	0.8425
353.15	60.0	1.1230	373.15	60.0	0.9100
353.15	70.0	1.2126	373.15	70.0	0.9844
353.15	80.0	1.3124	373.15	80.0	1.0656
353.15	100.0	1.5316	373.15	100.0	1.2199
353.15	120.0	1.7568	373.15	120.0	1.4019
353.15	140.0	2.0233	373.15	140.0	1.5880

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.01$ K, $u_r(p) = 0.0001$ kPa/kPa and the combined relative expanded uncertainty U_{rc} is $U_{rc}(\eta) = 0.012$ mPa·s/ mPa·s (0.95 level of confidence).

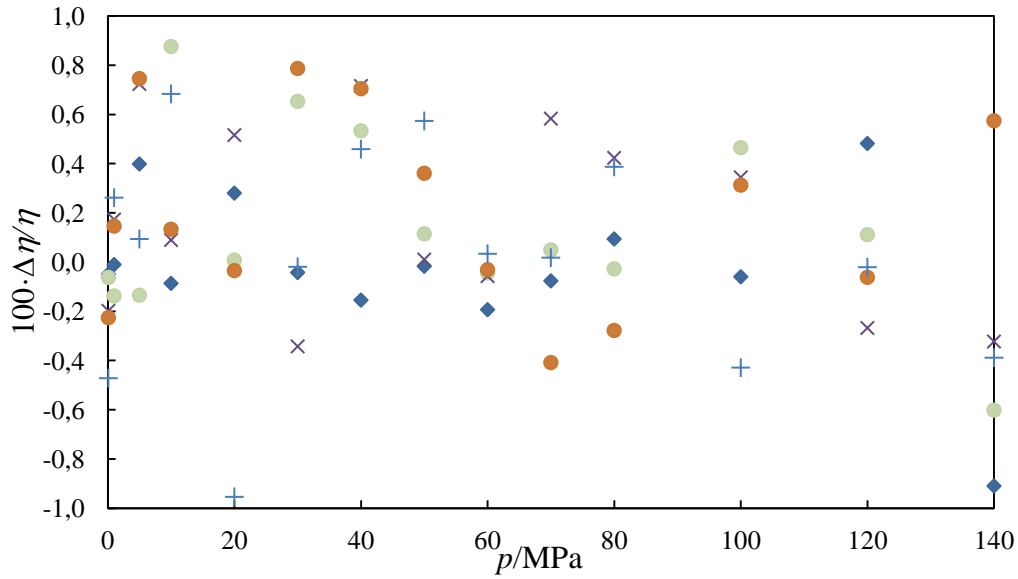


Figure 5. Relative differences $\Delta\eta/\eta=\{\eta(\text{exp})-\eta(\text{lit})\}/\eta(\text{lit})$ of the experimental viscosity of dodecane in comparison with the literature values of Caudwell et al. [10] as a function of pressure at different temperatures (each symbol represents one isotherm).

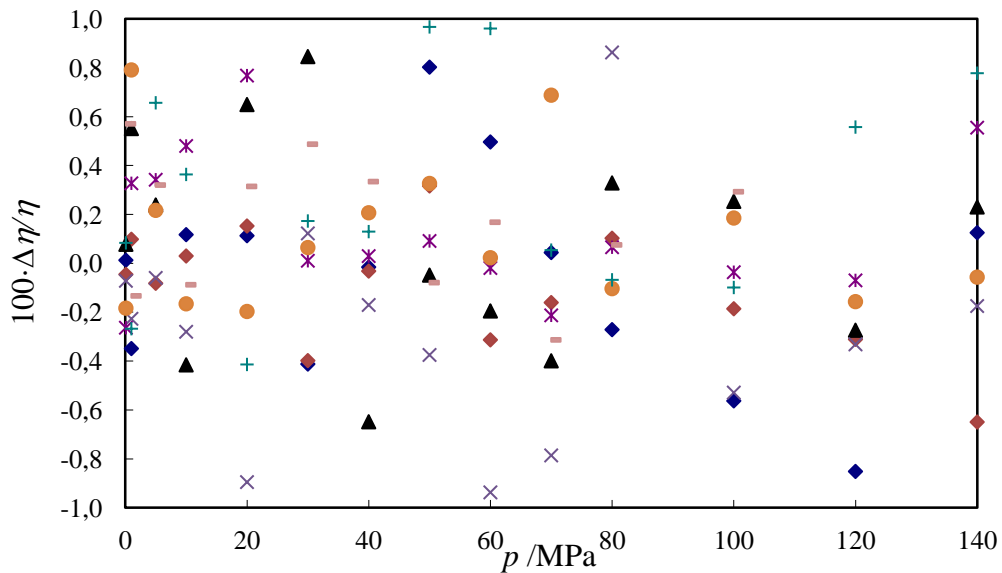


Figure 6. Relative differences $\Delta\eta/\eta=\{\eta(\text{exp})-\eta(\text{lit})\}/\eta(\text{lit})$ of the experimental viscosity of toluene in comparison with the literature values of Assael et al. [21] as a function of pressure at different temperatures (each symbol represents one isotherm).

3.2 Calibration and validation of the Falling Body Viscometer.

Calibration of the falling body viscometer was performed from $p = (0.1 \text{ to } 120) \text{ MPa}$ at $T = (293.15, 313.15, 333.15, 353.15) \text{ K}$ using toluene as calibration fluid [21].

Fall time was recorded (five repetitions for each pressure and temperature) and its behavior as a function of pressure could be fitted to a second degree polynomial for each isotherm. The second step of calibration then involves fitting all those points (Figure 7) using the model expressed by eq 12.

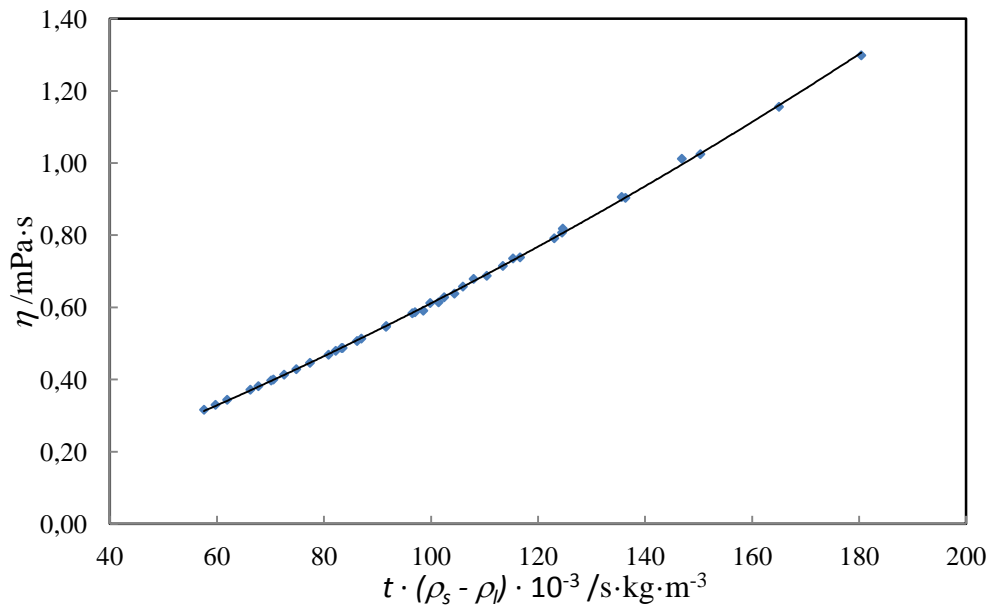


Figure 7. Calibration curve (eq 12) for the falling body viscometer using toluene [21] as reference fluid.

The values of the parameters of eq 12 and their standard deviations are summarized in table 6. Standard deviation of the fitting was $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

Table 6. Coefficients a , b , c of the fitting equation (eq 12) and standard error (σ).

	value	σ
$a/ \text{mPa}\cdot\text{s}$	$-1.756\cdot 10^{-2}$	$9.1\cdot 10^{-3}$
$b/ \text{mPa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$	$4.985\cdot 10^{-6}$	$1.7\cdot 10^{-7}$
$c/ \text{mPa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{kg}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.3025\cdot 10^{-11}$	$7.5\cdot 10^{-13}$

Worth noting is that the smallest viscosity value considered in this calibration is 0.31 mPa·s (toluene at 353.15 K and 0.1 MPa conditions) and the highest viscosity value is 1.30 mPa·s (toluene at 293.15 K and 120 MPa conditions), such that all values of viscosity which we calculate using this calibration must lie between those values.

Uncertainty calculation based on the model expressed by eq 12 is shown in Tables 7 and 8 for two measurements in the limits of the viscosity range. Considering a normal distribution with a coverage factor $k = 2$ (confidence level of 95.45 %), the relative expanded uncertainty varies from $\pm 4.0\%$ for the most viscous point to $\pm 4.9\%$ for the least viscous point. These values are in agreement with the values given by other authors [23].

Table 7. Uncertainty Budget for the Falling Body Viscometer at $T = 293.15\text{ K}$ and $p = 100\text{ MPa}$

Amount (X_i)		Estimate (x_i)	Units	Probability Distribution	Divisor	$u(x_i)$: Standard Uncertainty	Sensitivity Coef. (c_i)	$u(y)$: Uncertainty Contribution
Reference	Viscosity	1.2975	mPa·s	Normal	2	0.013	1	0.013
Time	Calibration	25.84	s	Normal	2	0.010	0.064	0.00064
	Resolution		s	Rectangular	$2\sqrt{3}$	0.0029	0.064	0.00019
	Repeatability		s	Normal	1	0.12	0.064	0.0074
Temperature	Calibration	293.15	K	Normal	2	0.010	0.014	0.00014
	Resolution		K	Rectangular	$2\sqrt{3}$	0.0029	0.014	0.000039
	Uniformity		K	Rectangular	$2\sqrt{3}$	0.029	0.014	0.00039
	Stability		K	Rectangular	$2\sqrt{3}$	0.014	0.014	0.00020
Pressure	Calibration	100	MPa	Normal	2	0.025	0.0091	0.00023
	Resolution		MPa	Rectangular	$2\sqrt{3}$	0.0029	0.0091	0.000026
	Stability		MPa	Rectangular	$2\sqrt{3}$	0.014	0.0091	0.00013
Density	Solid	7673	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Normal	1	17	0.00026	0.0045
	Fluid	757.94	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Normal	2	1.9	0.00014	0.00027
Calibration function coefficients			mPa·s	Normal	1	0.021	1	0.021
Standard Uncertainty			mPa·s				$u(y)$	0.026
Relative Expanded Uncertainty ($k=2$)			$100\cdot(\text{mPa}\cdot\text{s}/\text{mPa}\cdot\text{s})$				$U_r(y)$	4.0 %

Table 8. Uncertainty Budget for the Falling Body Viscometer for 2,2,4-Trimethylpentane at $T = 333.15$ K and $p = 5$ MPa

Amount (x_i)		Estimate (x_i)	Units	Probability Distribution	Divisor	$u(x_i)$: Standard Uncertainty	Sensitivity Coef. (c_i)	$u(y)$: Uncertainty Contribution
Reference	Viscosity	0.3468	mPa·s	Normal	2	0.0035	1	0.0035
Time	Calibration	8.96	s	Normal	2	0.010	0.046	0.0005
	Resolution		s	Rectangular	2√3	0.0029	0.046	0.00013
	Repeatability		s	Normal	1	0.040	0.046	0.0018
Temperature	Calibration	333.15	K	Normal	2	0.010	0.0042	0.000042
	Resolution		K	Rectangular	2√3	0.0029	0.0042	0.000012
	Uniformity		K	Rectangular	2√3	0.029	0.0042	0.00012
	Stability		K	Rectangular	2√3	0.014	0.0042	0.000060
Pressure	Calibration	5	MPa	Normal	2	0.0060	0.0046	0.000028
	Resolution		MPa	Rectangular	2√3	0.0029	0.0046	0.000013
	Stability		MPa	Rectangular	2√3	0.014	0.0046	0.000067
Density	Solid	7673	kg·m ⁻³	Normal	1	17	0.000061	0.0010
	Fluid	664.69	kg·m ⁻³	Normal	2	1.7	0.000046	0.000077
Calibration function coefficients			mPa·s	Normal	1	0.0075	1	0.0075
Standard Uncertainty			mPa·s				$u(y)$	0.0085
Relative Expanded Uncertainty ($k=2$)			100·(mPa·s/mPa·s)				$U_r(y)$	4.9%

n-Heptane and n-dodecane are the substances chosen to test the calibration presented above. Experimental data of dynamic viscosities of n-heptane at $T = (293.15, 313.15)$ K and n-dodecane at $T = (313.15, 333.15, 353.15)$ K are shown in Table 9.

Table 9. Experimental Dynamic Viscosity, η (mPa·s), for n-Heptane and n-Dodecane at Different Temperatures T , and Pressures p using the Falling Body Viscometer^a

n-Heptane			n-Heptane			n-Dodecane		
T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$
293.15	5.0	0.4359	313.15	5.0	0.3564	313.15	5.0	1.1345
293.15	10.0	0.4603	313.15	10.0	0.3756	313.15	10.0	1.2184
293.15	20.0	0.5074	313.15	20.0	0.4131	333.15	5.0	0.8518
293.15	30.0	0.5517	313.15	30.0	0.4518	333.15	10.0	0.9030
293.15	40.0	0.5949	313.15	40.0	0.4899	333.15	20.0	1.0019
293.15	60.0	0.6912	313.15	60.0	0.5683	333.15	30.0	1.1118
293.15	80.0	0.7864	313.15	80.0	0.6498	333.15	40.0	1.2227
293.15	100.0	0.9027	313.15	100.0	0.7309	353.15	5.0	0.6657
293.15	120.0	1.0307	313.15	120.0	0.8186	353.15	10.0	0.7047
						353.15	20.0	0.7791
						353.15	30.0	0.8651
						353.15	40.0	0.9597
						353.15	60.0	1.1212

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.02$ K, $u_r(p) = 0.0001$ kPa/kPa and the combined relative expanded uncertainty U_{rc} is $U_{rc}(\eta) = 4.6$ mPa·s/ mPa·s (0.95 level of confidence).

With regard to n-heptane, correlation of Assael et al. [22] was used to compare our experimental viscosities in order to check the technique. For n-dodecane viscosities,

the correlation proposed by Caudwell et al. [10] was used. Densities for both compounds were taken from the literature [24].

Relative deviations from the literature are plotted in Figure 8, and show that these deviations are always smaller than the uncertainty of the apparatus.

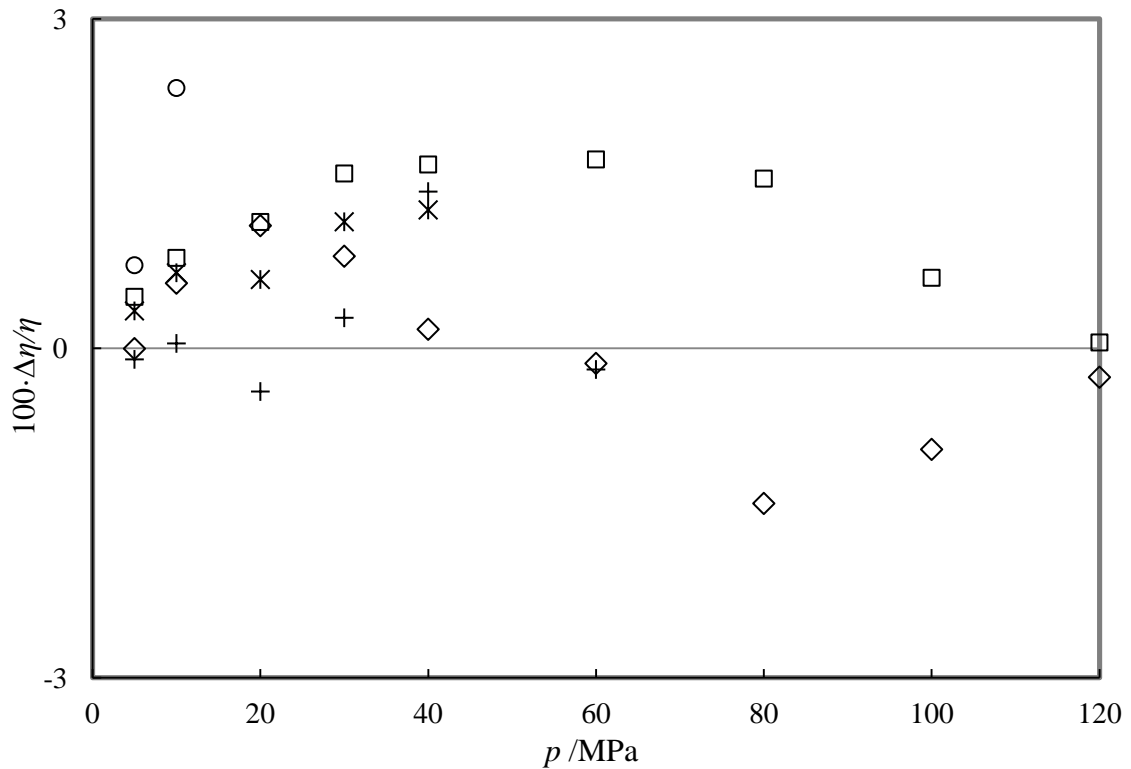


Figure 8. Relative differences $\Delta\eta/\eta=\{\eta(\text{exp})-\eta(\text{lit})\}/\eta(\text{lit})$ of the experimental viscosity of *n*-heptane and *n*-dodecane compared to literature values at different temperatures: ◇ *n*-heptane at $T = 293.15$ K in comparison with Assael et al.²³; □ *n*-heptane at $T = 313.15$ K in comparison with Assael et al. [22]; ○ *n*-dodecane at $T = 313.15$ K in comparison with Caudwell et al. [10]; * *n*-dodecane at $T = 333.15$ K in comparison with Caudwell et al. [10]; + *n*-dodecane at $T = 313.15$ K in comparison with Caudwell et al. [10].

3.3 Other Hydrocarbon Measurements

In this section, viscosity measurements performed for 2,2,4-trimethylpentane and 1,2,4-trimethylbenzene using both techniques are presented and compared.

Before presenting these data, Table 10 contains the dynamic viscosities of n-heptane determined using the vibrating wire viscometer. The root mean square deviation between these values and those calculated using the correlation given by Assael et al. [22] is 0.24 %, which is lower than the estimated uncertainty of the measurements.

Table 10. Experimental Dynamic Viscosity, η (mPa·s), for n-Heptane at Different Temperatures T , and Pressures p using the Vibrating Wire Viscometer^a

T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$
293.15	0.1	0.4151	298.15	0.1	0.3914	313.15	0.1	0.3379
293.15	1.0	0.4202	298.15	1.0	0.3962	313.15	1.0	0.3412
293.15	5.0	0.4354	298.15	5.0	0.4142	313.15	5.0	0.3540
293.15	10.0	0.4579	298.15	10.0	0.4329	313.15	10.0	0.3735
293.15	20.0	0.5013	298.15	20.0	0.4756	313.15	20.0	0.4074
293.15	30.0	0.5459	298.15	30.0	0.5175	313.15	30.0	0.4462
293.15	40.0	0.5950	298.15	40.0	0.5613	313.15	40.0	0.4806
293.15	50.0	0.6406	298.15	50.0	0.6081	313.15	50.0	0.5208
293.15	60.0	0.6927	298.15	60.0	0.6535	313.15	60.0	0.5563
293.15	70.0	0.7446	298.15	70.0	0.7026	313.15	70.0	0.5992
293.15	80.0	0.7965	298.15	80.0	0.7519	313.15	80.0	0.6400
293.15	100.0	0.9106	298.15	100.0	0.8572	313.15	100.0	0.7259
293.15	120.0	1.0284	298.15	120.0	0.9720	313.15	120.0	0.8176
293.15	140.0	1.1602	298.15	140.0	1.0889	313.15	140.0	0.9137

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.01$ K, $u_r(p) = 0.0001$ kPa/kPa and the combined relative expanded uncertainty U_{rc} is $U_{rc}(\eta) = 0.012$ mPa·s/ mPa·s (0.95 level of confidence).

Table 10. (Cont) Experimental Dynamic Viscosity, η (mPa·s), for *n*-Heptane at Different Temperatures T , and Pressures p using the Vibrating Wire Viscometer^a

T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$
333.15	0.1	0.2821	353.15	0.1	0.2406	363.15	0.1	0.2224
333.15	1.0	0.2844	353.15	1.0	0.2435	363.15	1.0	0.2254
333.15	5.0	0.2965	353.15	5.0	0.2549	363.15	5.0	0.2374
333.15	10.0	0.3121	353.15	10.0	0.2672	363.15	10.0	0.2493
333.15	20.0	0.3415	353.15	20.0	0.2957	363.15	20.0	0.2757
333.15	30.0	0.3746	353.15	30.0	0.3216	363.15	30.0	0.2996
333.15	40.0	0.4061	353.15	40.0	0.3493	363.15	40.0	0.3252
333.15	50.0	0.4355	353.15	50.0	0.3730	363.15	50.0	0.3504
333.15	60.0	0.4681	353.15	60.0	0.4019	363.15	60.0	0.3754
333.15	70.0	0.5022	353.15	70.0	0.4304	363.15	70.0	0.3978
333.15	80.0	0.5337	353.15	80.0	0.4570	363.15	80.0	0.4243
333.15	100.0	0.6030	353.15	100.0	0.5119	363.15	100.0	0.4782
333.15	120.0	0.6736	353.15	120.0	0.5735	363.15	120.0	0.5314
333.15	140.0	0.7509	353.15	140.0	0.6335	363.15	140.0	0.5865

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.01$ K, $u_r(p) = 0.0001$ kPa/kPa and the combined relative expanded uncertainty U_{rc} is $U_{rc}(\eta) = 0.012$ mPa·s/ mPa·s (0.95 level of confidence).

Finally the experimental dynamic viscosities for 2,2,4-trimethylpentane using the vibrating wire viscometer or the falling body viscometer are summarized in Tables 11 and 12 respectively. In addition Tables 13 and 14 contain the dynamic viscosities for 1,2,4-trimethylbenzene for both techniques.

Table 11. Experimental Dynamic Viscosity, η (mPa·s), for 2,2,4-Trimethylpentane at Different Temperatures T , and Pressures p using the Vibrating Wire Viscometer^a

T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$
293.15	0.1	0.5064	298.15	50.0	0.8154	323.15	0.1	0.3645
293.15	1.0	0.5100	298.15	60.0	0.8956	323.15	1.0	0.3694
293.15	5.0	0.5399	298.15	70.0	0.9815	323.15	5.0	0.3915
293.15	10.0	0.5733	298.15	80.0	1.0698	323.15	10.0	0.4157
293.15	20.0	0.6366	298.15	100.0	1.2345	323.15	20.0	0.4640
293.15	30.0	0.7059	298.15	120.0	1.4345	323.15	30.0	0.5146
293.15	40.0	0.7817	298.15	140.0	1.6480	323.15	40.0	0.5714
293.15	50.0	0.8608	313.15	0.1	0.4035	323.15	50.0	0.6255
293.15	60.0	0.9567	313.15	1.0	0.4114	323.15	60.0	0.6832
293.15	70.0	1.0416	313.15	5.0	0.4353	323.15	70.0	0.7420
293.15	80.0	1.1268	313.15	10.0	0.4633	323.15	80.0	0.7969
293.15	100.0	1.3157	313.15	20.0	0.5177	323.15	100.0	0.9249
293.15	120.0	1.5180	313.15	30.0	0.5775	323.15	120.0	1.0679
293.15	140.0	1.7391	313.15	40.0	0.6351	323.15	140.0	1.2102
298.15	0.1	0.4746	313.15	50.0	0.6902	333.15	0.1	0.3265
298.15	1.0	0.4819	313.15	60.0	0.7509	333.15	1.0	0.3296
298.15	5.0	0.5090	313.15	70.0	0.8173	333.15	5.0	0.3515
298.15	10.0	0.5388	313.15	80.0	0.8861	333.15	10.0	0.3754
298.15	20.0	0.6027	313.15	100.0	1.0450	333.15	20.0	0.4216
298.15	30.0	0.6672	313.15	120.0	1.1953	333.15	30.0	0.4705
298.15	40.0	0.7394	313.15	140.0	1.3627	333.15	40.0	0.5232

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.01$ K, $u_r(p) = 0.0001$ kPa/kPa and the combined relative expanded uncertainty U_{rc} is $U_{rc}(\eta) = 0.012$ mPa·s/ mPa·s (0.95 level of confidence).

Table 11. (continued) Experimental Dynamic Viscosity, η (mPa·s), for 2,2,4-Trimethylpentane at Different Temperatures T , and Pressures p using the Vibrating Wire Viscometer^a

T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$
333.15	50.0	0.5790	348.15	0.1	0.2829	353.15	0.1	0.2738
333.15	60.0	0.6246	348.15	1.0	0.2863	353.15	1.0	0.2748
333.15	70.0	0.6779	348.15	5.0	0.3060	353.15	5.0	0.2923
333.15	80.0	0.7280	348.15	10.0	0.3274	353.15	10.0	0.3175
333.15	100.0	0.8361	348.15	20.0	0.3692	353.15	20.0	0.3570
333.15	120.0	0.9606	348.15	30.0	0.4131	353.15	30.0	0.3966
333.15	140.0	1.0951	348.15	40.0	0.4565	353.15	40.0	0.4379
			348.15	50.0	0.5022	353.15	50.0	0.4853
			348.15	60.0	0.5476	353.15	60.0	0.5294
			348.15	70.0	0.6049	353.15	70.0	0.5738
			348.15	80.0	0.6507	353.15	80.0	0.6288
			348.15	100.0	0.7538	353.15	100.0	0.7176
			348.15	120.0	0.8640	353.15	120.0	0.8245
			348.15	140.0	0.9770	353.15	140.0	0.9332

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.01$ K, $u_r(p) = 0.0001$ kPa/kPa and the combined relative expanded uncertainty U_{rc} is $U_{rc}(\eta) = 0.012$ mPa·s/ mPa·s (0.95 level of confidence).

Table 12. Experimental Dynamic Viscosity, η (mPa·s), for 2,2,4-Trimethylpentane at Different Temperatures T , and Pressures p using the Falling Body Viscometer^a

T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$
293.15	5	0.5412	313.15	5	0.4251	333.15	5	0.3468
293.15	10	0.5744	313.15	10	0.4517	333.15	10	0.3700
293.15	20	0.6401	313.15	20	0.5129	333.15	20	0.4153
293.15	30	0.7047	313.15	30	0.5662	333.15	30	0.4590
293.15	40	0.7738	313.15	40	0.6128	333.15	40	0.5083
293.15	60	0.9262	313.15	60	0.7307	333.15	60	0.6083
293.15	80	1.1148	313.15	80	0.8553	333.15	80	0.6981
293.15	100	1.2975	313.15	100	1.0242	333.15	100	0.8101
			313.15	120	1.1845	333.15	120	0.9406

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.02$ K, $u_r(p) = 0.0001$ kPa/kPa and the combined relative expanded uncertainty U_{rc} is $U_{rc}(\eta) = 0.046$ mPa·s/ mPa·s (0.95 level of confidence).

Table 13. Experimental Dynamic Viscosity, η (mPa·s), for 1,2,4-Trimethylbenzene at Different Temperatures T , and Pressures p using the Vibrating Wire Viscometer^a

T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$
293.15	0.1	0.8929	313.15	50.0	1.0264	353.15	0.1	0.4527
293.15	1.0	0.9065	313.15	60.0	1.0996	353.15	1.0	0.4566
293.15	5.0	0.9417	313.15	70.0	1.1708	353.15	5.0	0.4711
293.15	10.0	0.9769	313.15	80.0	1.2493	353.15	10.0	0.4886
293.15	20.0	1.0610	313.15	100.0	1.4146	353.15	20.0	0.5283
293.15	30.0	1.1479	313.15	120.0	1.5986	353.15	30.0	0.5626
293.15	40.0	1.2332	313.15	140.0	1.8238	353.15	40.0	0.5993
293.15	50.0	1.3362	333.15	0.1	0.5596	353.15	50.0	0.6375
293.15	60.0	1.4349	333.15	1.0	0.5646	353.15	60.0	0.6768
293.15	70.0	1.5664	333.15	5.0	0.5885	353.15	70.0	0.7177
293.15	80.0	1.6926	333.15	10.0	0.6066	353.15	80.0	0.7606
293.15	100.0	1.9518	333.15	20.0	0.6476	353.15	100.0	0.8518
293.15	120.0	2.2875	333.15	30.0	0.6942	353.15	120.0	0.9515
293.15	140.0	2.6681	333.15	40.0	0.7426	353.15	140.0	1.0646
313.15	0.1	0.6989	333.15	50.0	0.7922			
313.15	1.0	0.7096	333.15	60.0	0.8456			
313.15	5.0	0.7359	333.15	70.0	0.9004			
313.15	10.0	0.7606	333.15	80.0	0.9675			
313.15	20.0	0.8203	333.15	100.0	1.0938			
313.15	30.0	0.8894	333.15	120.0	1.2212			
313.15	40.0	0.9528	333.15	140.0	1.3427			

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.01$ K, $u_r(p) = 0.0001$ kPa/kPa and the combined relative expanded uncertainty U_{rc} is $U_{rc}(\eta) = 0.012$ mPa·s/ mPa·s (0.95 level of confidence).

Table 14. Experimental Dynamic Viscosity, η (mPa·s), for 1,2,4-Trimethylbenzene at Different Temperatures T , and Pressures p using the Falling Body Viscometer^a

T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$	T/K	p/MPa	$\eta/mPa\cdot s$
293.15	5	0.9130	333.15	5	0.5819	353.15	5	0.4715
293.15	10	0.9568	333.15	10	0.6058	353.15	10	0.4920
293.15	20	1.0420	333.15	20	0.6529	353.15	20	0.5320
293.15	30	1.1370	333.15	30	0.7014	353.15	30	0.5710
293.15	40	1.2242	333.15	40	0.7504	353.15	40	0.6125
313.15	5	0.7254	333.15	60	0.8467	353.15	60	0.6967
313.15	10	0.7531	333.15	80	0.9594	353.15	80	0.7819
313.15	20	0.8131	333.15	100	1.0858	353.15	100	0.8778
313.15	30	0.8704	333.15	120	1.2282	353.15	120	0.9727
313.15	40	0.9344						
313.15	60	1.0697						
313.15	80	1.2496						

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.02$ K, $u_r(p) = 0.0001$ kPa/kPa and the combined relative expanded uncertainty U_{rc} is $U_{rc}(\eta) = 0.046$ mPa·s/ mPa·s (0.95 level of confidence).

An interesting analysis is to establish a comparison between FBV and VWV experimental results. In this sense, viscosities of n-heptane, n-dodecane, 2,2,4-trimethylpentane and 1,2,4-trimethylbenzene shown before for the FBV will be compared with their corresponding values of the VWV.

The comparison of these 87 values is presented in Figure 9. Uncertainties of FBV are considered to vary linearly between the values discussed before. It can be seen that all the deviations are within the lines which represent FBV uncertainties (the maximum is

4.1 % for 2,2,4-trimethylpentane at 333.15 K and 80 MPa). This implies full agreement of the results obtained by both techniques.

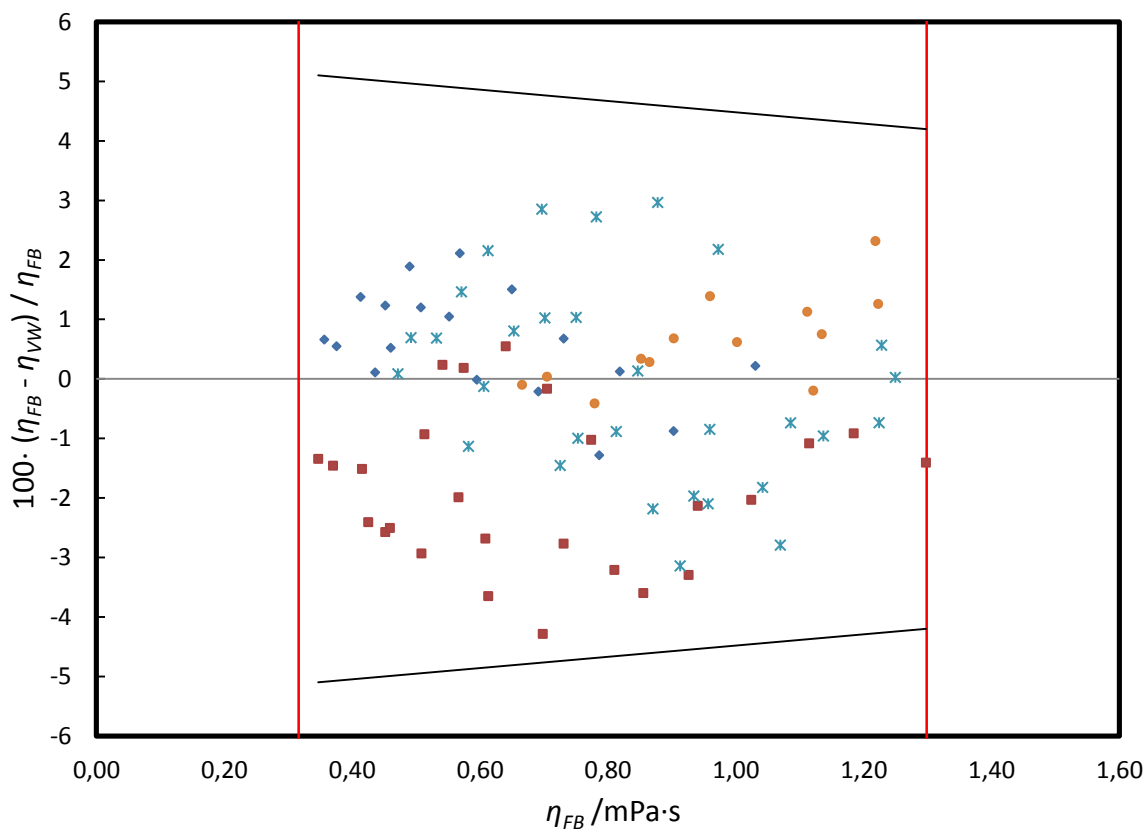


Figure 9. Relative deviations on viscosity measurements using a falling body viscometer (FB) or a vibrating wire viscometer (VW) as a function of the viscosity determined by means of the falling body viscometer for different hydrocarbons: \blacklozenge n-heptane; \bullet n-dodecane; \blacksquare 2,2,4-trimethylpentane; $*$ 1,2,4-trimethylbenzene. The vertical red lines represent the limit of the viscosity measurements and the grey lines represent the uncertainty of the falling body viscometer.

4. CONCLUSIONS

A vibrating-wire viscometer (VWV) has been developed (assembled and calibrated) at the TERMOCAL research group laboratory, for accurate measurement of dynamic viscosities of fluids into the range $T = (283.15 \text{ to } 423.15) \text{ K}$ and $p = (0.1 \text{ to } 140) \text{ MPa}$.

Measurements in vacuum, with air and with toluene at 293.15 K at 0.1 MPa were performed in order to calibrate the radius of the wire ($R_w = 75.0793 \text{ }\mu\text{m}$) and to determine its natural logarithmic decrease in vacuum ($\Delta_o = 44.8 \cdot 10^{-6}$).

Rigorous uncertainty calculations were carried out to estimate an expanded relative uncertainty ($k = 2$) when measuring dynamic viscosity below $\pm 1.2 \%$. The standard deviations obtained when our measurements are compared with the literature are always less than the uncertainty of the measurements.

A falling-body viscometer (FBV) which is able to measure dynamic viscosities of liquids from $p = (0.1 \text{ to } 140) \text{ MPa}$ and $T = (253.15 \text{ to } 523.15) \text{ K}$ has been developed in parallel with the vibrating wire viscometer.

Calibration of the falling body equipment was performed with toluene in a temperature range $T = (293.15 \text{ to } 353.15)$ and pressures up to 120 MPa, allowing us to measure fluids in a low viscosity range between 0.31 mPa·s and 1.30 mPa·s.

A detailed study of uncertainties was performed and relative expanded uncertainties ($k = 2$) between $\pm 4.0 \%$ (1.30 mPa·s) and $\pm 4.9 \%$ (0.31 mPa·s) were obtained.

The falling body viscometer was validated using n-heptane and n-dodecane and most deviations were within $\pm 2 \%$ compared to the literature, far from uncertainty limits.

Finally, the compatibility of these two techniques was tested by comparing their experimental results, most deviations coming to within $\pm 3 \%$ and always emerging as lower than FBV uncertainty limits, which is the equipment evidencing the highest uncertainty values. Therefore, good agreement between both viscometers has been shown.

FUNDING SOURCES

Consejería de Educación de la JCyL for project VA295U14

ACKNOWLEDGMENT

J.Z.C. acknowledges the Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación (SENESCYT), Ecuador, for his doctoral studies scholarship, M.S. acknowledges the Ministerio de Educación (Spanish Government) for his FPU scholarship for doctoral studies. Authors acknowledge the Consejería de Educación de la JCyL for project VA295U14. We thank Prof. Trusler from Imperial College for providing us with the sensor.

REFERENCES

- (1) Wakeham, W. A.; Nagashima, A.; Sengers, J. V. *Measurement of Transport Properties of Fluids*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1991.
- (2) ISO/TR 3666. *Viscosity of Water*. 1998.
- (3) Swindells, J. F.; Coe, J. R.; Godfrey, T. B. Absolute Viscosity of Water at 20°C. *J. Res. NBS* **1952**, *48*, 1–31.
- (4) Assael, M. J.; Oliveira, C. P.; Papadaki, M.; Wakeham, W. A. Vibrating-Wire Viscometers for Liquids at High Pressures. *Int. J. Thermophys.* **1992**, *13*, 593–615.
- (5) Pádua, A. A. H.; Fareleira, J. M. N. A.; 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*, 781–802.

- (6) Retsina, T.; Richardson, S. M.; Wakeham, W. A. The Theory of a Vibrating-Rod Viscometer. *Appl. Sci. Res.* **1987**, *43*, 325–346.
- (7) Chen, S. S.; Wambsganss, M. W.; Jendrzejczyk, J. A. Added Mass and Damping of a Vibrating Rod in Confined Viscous Fluids. *J. Appl. Mechanics* **1976**, *43*, 325–329.
- (8) Caetano, F. J. P.; Fareleira, J. M. N. A.; Oliveira, C. M. B. P.; Wakeham, W. A. New Measurements of the Viscosity Vibrating Wire Technique. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 1875–1878.
- (9) Caetano, F. J. P.; Fareleira, J. M. N. A.; Oliveira, C. M. B. P.; 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*, 201–205.
- (10) Caudwell, D. R.; Trusler, J. P.; 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. *Int. J. Thermophys.* **2004**, *25*, 1339–1352.
- (11) 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. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 2236–2241.
- (12) Caudwell, D. *Viscosity of Dense Fluid Mixture*. PhD Thesis; University of London: London, 2004.
- (13) Zambrano, J. Desarrollo de un Viscosímetro de Hilo Vibrante para la Caracterización Termofísica a Alta Presión de Nuevos Biocombustibles. PhD Thesis; University of Valladolid: Valladolid, 2014.

(14) *Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (JCGM 100: 2008); BIPM, 2008.

(15) Daugé, P; Baylaucq, A; Marlin, L; Boned, C. Development of an Isobaric Transfer Viscometer Operating up to 140 MPa. Application to a methane + decane system. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 823–830.

(16) Zeng, M.; Schaschke, C. High Pressure Falling Sinker Liquid Viscosity Determination without Supplementary Density Data: A New Approach. *Int. J. Chem. Eng.* **2009**, 1–8.

(17) Comuñas, M. J. P.; Paredes, X.; Gaciño, F. M.; Fernández, J.; Bazile, J. P.; Boned, C; Daridon, J. L.; Galliero, G.; Pauly, J.; Harris, K. R. Viscosity Measurements for Squalane at High Pressures up to 350 MPa from $T = (293.15 \text{ to } 363.15) \text{ K}$. *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, *69*, 201–208.

(18) Chen, M. C. S.; Lescarbourea, J. A.; Swift, G. W. The Effect of Eccentricity on the Terminal Velocity of the Cylinder in a Falling Cylinder Viscometer. *AIChE J.* **1968**, *14*, 123–127.

(19) Schaschke, C. J.; Allio, S.; Holmberg, E. Viscosity Measurement Of Vegetable Oil At High Pressure. *Food Bioprod. Process.* **2006**, *84*, 173–178.

(20) Sobrino, M.; Segovia, J. J. Development of a Falling Body Viscometer Technique for Biofuels Characterization at High Pressure. *Dyna* **2012**, *87*, 438–445.

(21) 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*, 789–799.

(22) Assael, M. J.; Dymond, J. H.; Papadaki, M; Patterson, P. M. Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients. 1. *n*-Alkanes. *Int. J. Thermophys.* **1992**, *13*, 269–281.

(23) Gaciño, F. M.; Comuñas, M. J. P.; Regueira, T.; Segovia, J. J.; Fernández, J. On the viscosity of two 1-butyl-1-methylpyrrolidinium ionic liquids: Effect of the temperature and pressure. *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, *87*, 43–51.

(24) Cibulka, I.; Hnědkovský, L. Liquid Densities at Elevated Pressures of *n*-Alkanes from C5 to C16: A Critical Evaluation of Experimental Data. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41*, 657–668.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSIONES

6.- CONCLUSIONES

El desarrollo de la presente Tesis Doctoral ha permitido alcanzar una serie de hitos que se resumen en las siguientes conclusiones:

1. Se ha desarrollado una técnica de caída de cuerpo que permite medir la viscosidad dinámica de líquidos newtonianos en un rango de presiones de 0.1 MPa a 140 MPa y temperaturas de 253.15 a 523.15 K. Se han implementado una serie de mejoras respecto a otros equipos de caída de cuerpo existentes en el mundo, entre las que destacan el sistema automático para la regulación de la presión a través de un cilindro acoplado a un motor y el diseño de un nuevo sistema de adquisición de tiempos que otorga al equipo una gran precisión y exactitud en las medidas.
2. Se han investigado los modelos empleados por otros autores que utilizan técnicas similares, proponiéndose dos modelos que son los mejor se adaptan al funcionamiento de nuestro equipo: un modelo cuadrático para fluidos de viscosidad reducida y otro modelo lineal para fluidos de viscosidad algo más elevada.
3. Se ha calibrado el equipo para un rango de baja viscosidad (entre 0.3161 mPa·s y 1.2985 mPa·s), utilizando un cuerpo de 6.35 mm de diámetro, tolueno como fluido de calibración y el modelo propuesto de segundo grado.

4. Se ha medido, empleando la mencionada calibración, la viscosidad a alta presión de hidrocarburos ligeros como *n*-heptano y *n*-dodecano, que han servido para validar la calibración. Posteriormente, se ha medido la viscosidad del 2,2,4-trimetilpentano y el 1,2,4-trimetilbenceno. Las medidas se realizaron en los intervalos de 0.1 MPa a 120 MPa en presión y de 293.15 K a 353.15 K en temperatura. Con todos estos datos, se ha comprobado la compatibilidad entre los datos experimentales obtenidos con el equipo de caída de cuerpo y con el equipo de hilo vibrante de nuestro laboratorio y se han obtenido desviaciones inferiores a la incertidumbre del equipo desarrollado.
5. Se ha procedido al cálculo riguroso de la incertidumbre en las medidas de la viscosidad, asociadas a la calibración con tolueno, obteniendo una incertidumbre expandida relativa ($k = 2$) de $\pm 4.0 \%$ para los valores más altos de viscosidad dentro del rango de calibración y de $\pm 4.9 \%$ para los menores.
6. Se ha realizado una segunda calibración del equipo para un rango medio de viscosidad (entre 0.6295 mPa·s y 4.9291 mPa·s), utilizando un cuerpo de 6.20 mm de diámetro, el modelo lineal propuesto y como fluidos de referencia *n*-dodecano y 1-butanol.
7. Se ha medido la viscosidad a alta presión, empleando esta segunda calibración, para los alcoholes puros 1-propanol, 2-propanol y 2-butanol, potenciales componentes de nuevas biogasolinas, y para mezclas acuosas de las aminas MDEA y MEA (10 %, 20 %, 30% y 40 % en masa), utilizadas para la captura de CO₂. Dichas medidas se realizaron para presiones de 0.1 MPa a 120 MPa y temperaturas entre 293.15 K y 353.15 K. Además, ha sido necesario medir la densidad a alta presión de estas mezclas con el densímetro Anton Paar DMA

HPM de nuestro laboratorio, aportándose datos inéditos tanto de viscosidad como de densidad a la bibliografía. Se han contrastado los resultados experimentales aportados con los disponibles en la bibliografía cuando ha sido posible.

8. Se ha realizado el cálculo de la incertidumbre en la medida de la viscosidad correspondiente a la nueva calibración, obteniendo unos valores de incertidumbre expandida relativa ($k = 2$) de $\pm 1.8 \%$ y $\pm 2.4 \%$ asociados a las viscosidades más alta y más baja, respectivamente, dentro del rango de la calibración.

En resumen, con la presente Tesis Doctoral se ha realizado una aportación al ámbito de la viscosidad que se materializa en dos vertientes:

- Por un lado, el desarrollo de un nuevo equipo de caída de cuerpo para medir viscosidades a alta presión ha permitido llevar a cabo mejoras operacionales que no estaban implementadas en los equipos ya existentes, además de ampliar el conocimiento sobre el funcionamiento del equipo y sobre los modelos que mejor se adaptan a su modo de operar.
- Por otro lado, se han aportado a la bibliografía nuevos datos experimentales de viscosidad (a presión atmosférica y a alta presión) que permitirán caracterizar mejor algunos líquidos que jugarán un papel crucial en el futuro de nuestra sociedad en lo que a sostenibilidad se refiere: las mezclas acuosas de aminas para la captura de CO_2 y los biocombustibles.

NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS

η – Viscosidad dinámica

ρ – Densidad

$\Delta t \Delta \rho$ – Producto del tiempo de caída por la diferencia de densidades (sólido – líquido)

$a, b, c / a, b$ – Coeficientes para ajuste cuadrático / Coeficientes para ajuste lineal

c - Coeficiente de sensibilidad

k – Factor de cobertura

n – Número de observaciones o repeticiones

p / T – Presión / Temperatura

p_{atm} – Presión atmosférica

s – Desviación típica

u/U – Incertidumbre típica o estándar / Incertidumbre expandida

V_{pp} – Voltios pico-pico

ANOVA – Analysis Of Variance

CCQM – Comité Consultatif pour la Quantité de Matière

EGR – Exhaust Gas Recirculation

GC – Gas Chromatography

GWP – Global Warming Potential

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

JCGM – Joint Committee for Guides in Metrology

MDEA / w_{MDEA} – *N*-Metildietanolamina / Fracción másica de *N*-Metildietanolamina

MEA/ w_{MEA} – *N*-Monoetanolamina / Fracción másica de *N*-Monoetanolamina

SLS – Surface Light Scattering

TERMOCAL – Laboratorio de Termodinámica y Calibración