



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE VISCOSIDADES DE LOS SISTEMAS BENCENO-
N-TETRADECANO, BENCENO-CICLOHEXANO Y
CICLOHEXANO-N-TETRADECANO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

P R E S E N T A :

M. en C. MIGUEL ANGEL HERNÁNDEZ GALVÁN

TUTOR:

Dr. FERNANDO GARCÍA SÁNCHEZ

2008





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos

Secretario: Dr. Flavio Salvador Vázquez Moreno

Vocal: Dr. Christian Bouchot

1^{er}. Suplente: Dr. Ricardo Macías Salinas

2^{do}. Suplente: Dr. Enrique Saldivar Guerra

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO DE TERMODINÁMICA (ÁREA DE EQUILIBRIOS ENTRE FASES Y PROPIEDADES TERMODINÁMICAS) DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

TUTOR DE TESIS:

Dr. FERNANDO GARCÍA SÁNCHEZ

FIRMA

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a:

A mis padres, *Concepción* y *Miguel* por su comprensión y cariño.

A *Pau* quien me ha dado todo su amor y confianza, además de su apoyo incondicional y paciencia en el desarrollo del presente trabajo.

A mis hijos *Miguel Iván* y *Carla Sabdizareth* por ser la fuente de inspiración y motivación para superarme cada día mas.

A mis hermanos *Lety*, *Sandra*, *Claudia* y *Octavio*.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor el *Dr. Fernando García Sánchez*, por su valiosa ayuda, sus consejos, amistad y dedicación en la dirección de este trabajo

A mis compañeros de trabajo: *M. en C. David Apam M.*, *Dra. Guadalupe Silva O.*, *Dr. Gaudencio Eliosa J.* y *Armando Godínez* por su amistad y consejos durante la elaboración de la tesis.

Al Laboratorio de Equilibrio entre fases y propiedades termodinámicas, programa de Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo, por las facilidades dadas para la elaboración del presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (*CONACYT*) y al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo económico recibido para la realización de este proyecto.

**ESTUDIO DE VISCOSIDADES DE LOS SISTEMAS BENCENO-N-TETRADECANO,
BENCENO-CICLOHEXANO Y CICLOHEXANO-N-TETRADECANO**

C o n t e n i d o

Resumen	i
Abstract	iii
Lista de Tablas	v
Lista de Figuras	vii
Nomenclatura	xi
Introducción	1
Capítulo 1 Antecedentes Teóricos	5
1.1 Modelos de viscosidad para gases	5
1.1.1 Modelos teóricos	5
1.1.2 Modelos semiteóricos	6
1.2 Modelos de viscosidad para líquidos puros	7
1.2.1 Modelos teóricos y semiteóricos	7
1.2.1.1 Teoría de velocidad de reacción	8
1.2.1.2 Modelo de esfera dura	8
1.2.1.3 Teoría de fricción	10
1.2.1.4 Estados correspondientes	10
1.2.2 Modelos empíricos	11

1.3	Modelos de viscosidad para mezclas líquidas	12
1.3.1	Correlaciones de viscosidad	14
1.3.2	Modelo de McAllister	16
Capítulo 2	Estudio Experimental	19
2.1	Equipo experimental	19
2.2	Principio del viscosímetro de balón rodante	23
2.3	Procedimiento experimental	25
2.4	Calibración del viscosímetro de balón rodante	28
2.5	Resultados experimentales	33
2.5.1	Componentes puros	36
2.5.2	Sistemas binarios	47
2.5.3	Sistema benceno-ciclohexano- n-tetradecano	60
Capítulo 3	Representación de datos de viscosidad	67
3.1	Modelos de viscosidad de mezclas	67
3.1.1	Correlaciones clásicas de viscosidad	68
3.1.2	Modelo de viscosidad de esfera dura	72
3.1.3	Modelo de viscosidad del volumen libre	74
3.1.4	Modelo extendido Teoría de Eyring-Ecuación de Estado	77
3.2	Resultados y discusión	80
3.2.1	Correlaciones clásicas de viscosidad	81
3.2.2	Modelo de viscosidad de esfera dura	83
3.2.3	Modelo de viscosidad del volumen libre	84
3.2.4	Modelo extendido Teoría de Eyring-Ecuación de Estado	86
3.2.5	Predicción del sistema benceno-ciclohexano- n-tetradecano	87

Conclusiones y Recomendaciones	91
Bibliografía	95
Anexo A Diseño de Experimentos	101
Anexo B Análisis de Errores en la Viscosidad	109
Anexo C Teoría de Eyring	113

RESUMEN

En este trabajo se reportan las viscosidades de líquidos de tres componentes puros: benceno, ciclohexano y n-tetradecano, tres sistemas binarios: benceno–n-tetradecano, benceno–ciclohexano y ciclohexano–n-tetradecano a cuatro diferentes composiciones por sistema, y un sistema ternario: benceno–ciclohexano–n-tetradecano a ocho diferentes composiciones, determinadas experimentalmente en el intervalo de temperatura de 313.2 a 393.2 K y presiones hasta 60 MPa. El equipo utilizado para la medición de la viscosidad de líquidos es un viscosímetro comercial de balón rodante que utiliza una bomba de alta presión para transferir y mantener el fluido de estudio en el viscosímetro a la presión deseada. En el caso de mezclas, la composición fue determinada gravimétricamente en una balanza analítica con precisión de ± 0.01 mg a temperatura ambiente y presión atmosférica. La calibración del viscosímetro fue llevada a cabo con los componentes n-octano y n-tetradecano y un estándar certificado Cannon, a 0.1 MPa y 303.2 K. La incertidumbre global estimada en las mediciones de viscosidad es aproximadamente $\pm 2\%$ en todo el intervalo de temperatura y presión investigado. Para todas las mediciones del tiempo, se utilizó un balón de 6.22 mm de diámetro y un ángulo de inclinación de 23° .

Las viscosidades de líquidos experimentales para los tres sistemas binarios fueron modeladas utilizando las correlaciones de [Grunberg y Nissan \(1949\)](#) y [Katti y Chaudhri \(1964\)](#), y tres modelos de viscosidad: el modelo de esfera dura ([Assael et al., 1990](#)), el modelo del volumen libre ([Allal et al., 2001a](#)) y un nuevo modelo de viscosidad desarrollado en este trabajo (modelo basado en la teoría de Eyring acoplado a una ecuación de estado cúbica, denominado modelo extendido TE–EE), el cual utiliza un sólo parámetro de interacción binaria independiente de la temperatura para describir toda la superficie viscosidad-temperatura-presión-composición de

interés. Los resultados del modelamiento mostraron que la correlación de [Grunberg y Nissan](#) y el modelo de viscosidad propuesto fueron capaces de representar satisfactoriamente los datos de viscosidad de estos tres sistemas en el intervalo de temperatura, presión y composición de estudio, mientras que la representación de estos sistemas con el modelo del volumen libre fue mas bien deficiente.

El desempeño de las correlaciones de [Grunberg y Nissan](#) y [Katti y Chaudhri](#) junto con los modelos de esfera dura, volumen libre y el modelo de viscosidad extendido TE–EE, fueron evaluados en la predicción de la viscosidad del sistema ternario benceno-ciclohexano-n-tetradecano en el intervalo de temperatura de 313.2 a 393.2 K y presiones hasta 60 MPa para ocho diferentes composiciones. Los resultados de la predicción de la viscosidad para este sistema ternario mostraron que la correlación de [Grunberg y Nissan](#) fue superior a la correlación de [Katti y Chaudhri](#) y al modelo TE–EE para predecir las viscosidades de este sistema en todo el intervalo investigado de temperatura, presión y composición. El modelo del volumen libre mostró ser inadecuado para predecir correctamente el comportamiento de la viscosidad de este sistema ternario.

ABSTRACT

In this work, liquid viscosities measured in the temperature range of 313.2 to 393.2 K and pressures up to 60 MPa for three pure components (benzene, cyclohexane, and n-tetradecane), two binary systems (benzene-n-tetradecane, benzene-cyclohexane, and cyclohexane-n-tetradecane) at four different compositions per system, and one ternary system (benzene-cyclohexane-n-tetradecane) at eight different compositions, are reported. The experimental apparatus used in the measurements is a commercial rolling-ball viscometer coupled to a high-pressure pump for transferring and maintaining the fluid under study in the viscometer at the specified pressure. In the case of mixtures, their composition was determined gravimetrically by using an analytical balance with a precision of ± 0.01 mg at room temperature and at atmospheric pressure. The calibration of the viscometer was carried out with pure n-octane and n-tetradecane, and a Cannon certified standard, at 0.1 MPa and 303.2 K. The overall uncertainty estimated in the viscosity measurements is about $\pm 2\%$ over the whole range of temperature and pressure investigated. For all time measurements, the ball selected has a diameter of 6.22 mm along with an inclination angle of 23° .

The experimental liquid viscosities for the three binary systems were modeled by using the correlations of [Grunberg and Nissan \(1949\)](#) and [Katti and Chaudhri \(1964\)](#), and three viscosity models: the hard sphere model ([Assael et al., 1990](#)), the free volume model ([Allal et al., 2001](#)), and a new viscosity model developed in this work (Eyring-theory-based model coupled with a cubic equation of state, called ET–ES extended model), which use a single temperature-independent binary interaction parameter to describe the whole viscosity-temperature-pressure-composition surface of interest. Results of the modeling showed that the correlation of [Grunberg and Nissan](#) and the proposed viscosity model were able to represent satisfactorily the viscosity

data of these three systems on the whole temperature, pressure, and composition range under study, whereas the representation of these systems with the free volume model was rather poor.

The performance of [Grunberg and Nissan](#) and [Katti and Chaudhri](#) correlations along with the hard sphere, the free volume, and the ET–ES viscosity models, was evaluated on the prediction of viscosity for the ternary system benzene-cyclohexane-n-tetradecane over the temperature range of 313.2 to 393.2 K and pressures up to 60 MPa, at eight different compositions. Results of the viscosity predictions for this ternary system showed that the correlation of [Grunberg and Nissan](#) was superior to the correlation of [Katti and Chaudhri](#) and the ET–ES model to predict the viscosities of this system over the whole temperature, pressure, and composition range investigated. The free volume model showed to be inadequate to predict correctly the viscosity behavior of this ternary system.

Lista de Tablas

Capítulo 2

2.1	Tiempos promedio de caída, densidad y viscosidad del n-octano, n-tetradecano y aceite K3-A obtenidos a 303 K y 0.1 MPa.	31
2.2	Viscosidades experimentales y de literatura del n-octano, n-tetradecano y aceite K3-A obtenidos a 303 K y 0.1 MPa.	31
2.3	Coeficientes a_i para los n-alcanos estudiados en este trabajo	34
2.4	Coeficientes a_i para benceno y ciclohexano	35
2.5	Coeficientes b_i para benceno y ciclohexano	36
2.6	Tiempos promedio de caída del balón (en segundos) para el n-octano a diferentes temperaturas y presiones	37
2.7	Viscosidades dinámicas, $\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$, como función de la temperatura y presión para el n-octano puro	38
2.8	Viscosidades dinámicas, $\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$, como función de la temperatura y presión para benceno, ciclohexano y n-tetradecano	40
2.9	Viscosidades dinámicas experimentales, $\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$, para el sistema benceno (1) – n-tetradecano (2).	49
2.10	Viscosidades dinámicas experimentales, $\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$, para el sistema benceno (1) – ciclohexano (2).	50
2.11	Viscosidades dinámicas experimentales, $\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$, para el sistema ciclohexano (1) – n-tetradecano (2)	51
2.12	Composición en fracción molar de las mezclas estudiadas para el sistema ternario benceno(1)– ciclohexano(2)–n-tetradecano(3).	62
2.13	Viscosidades dinámicas experimentales, $\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$, para el sistema benceno (1)– ciclohexano (2)–n-tetradecano (3).	64

Capítulo 3

3.1	Representación de datos de viscosidad con correlaciones clásicas de viscosidad ($g_{ij} = 0$)	82
3.2	Representación de datos de viscosidad con correlaciones clásicas de viscosidad ($g_{ij} \neq 0$)	83
3.3	Representación de datos de viscosidad con el modelo de esfera dura	84
3.4	Parámetros de componente puro l , E_0 y B del modelo de viscosidad del volumen libre	85
3.5	Representación de datos de viscosidad con el modelo del volumen libre	85
3.6	Representación de datos de viscosidad con el modelo extendido TE-EE	86
3.7	Resultados de la predicción con los diferentes modelos aplicados a la mezcla ternaria benceno-ciclohexano-n-tetradecano	88

Anexo A

A.1	Análisis de varianza del primer experimento factorial	102
A.2	Análisis de varianza del segundo experimento factorial	105

Lista de Figuras

Capítulo 1

1.1	Curvas de viscosidad de sistemas binarios líquidos	13
-----	--	----

Capítulo 2

2.1	Diagrama esquemático del equipo de medición de la viscosidad	20
2.2	Diagrama esquemático del viscosímetro de balín rodante	21
2.3	Unidad de control del viscosímetro de balín rodante	22
2.4	Cilindro a través del cual se desplaza el balín en el viscosímetro	22
2.5	Diagrama esquemático del principio utilizado para medir la viscosidad por medio del balín rodante y caída libre	23
2.6	Diagrama de cuerpo libre del balín sumergido en un fluido	24
2.7	Curva de calibración del viscosímetro RUSKA	31
2.8	Viscosidad del n-octano en función de la presión	39
2.9	Viscosidad del n-octano en función de la temperatura	39
2.10	Viscosidad del benceno en función de la presión	41
2.11	Viscosidad del ciclohexano en función de la presión	41
2.12	Viscosidad del n-tetradecano en función de la presión	42
2.13	Viscosidad del benceno en función de la temperatura	42
2.14	Viscosidad del ciclohexano en función de la temperatura	43
2.15	Viscosidad del n-tetradecano en función de la temperatura	43

2.16	Desviación relativa de la viscosidad del benceno con respecto a la predicción con la correlación de Assael et al.	45
2.17	Desviación relativa de la viscosidad del ciclohexano con respecto a la predicción con la correlación de Assael et al.	46
2.18	Desviación relativa de la viscosidad del n-tetradecano con respecto a la predicción con la correlación de Assael et al	46
2.19	Viscosidad del sistema benceno(1)–n-tetradecano(2) en función de la presión para una fracción molar de benceno $x_1 = 0.602$.	52
2.20	Viscosidad del sistema benceno(1)–ciclohexano(2) en función de la presión para una fracción molar de benceno $x_1 = 0.805$.	52
2.21	Viscosidad del sistema ciclohexano(1)–n-tetradecano(2) en función de la presión para una fracción molar de ciclohexano $x_1 = 0.405$.	53
2.22	Viscosidad del sistema benceno(1)–n-tetradecano(2) en función de la temperatura para una fracción molar de benceno $x_1 = 0.602$.	53
2.23	Viscosidad del sistema benceno(1)–ciclohexano(2) en función de la temperatura para una fracción molar de benceno $x_1 = 0.805$.	54
2.24	Viscosidad del sistema ciclohexano(1)–n-tetradecano(2) en función de la temperatura para una fracción molar de ciclohexano $x_1 = 0.405$.	54
2.25	Viscosidad del sistema benceno(1)–n-tetradecano(2) en función de la fracción molar de benceno a la temperatura de 333.2 K.	55
2.26	Viscosidad del sistema benceno(1)–ciclohexano(2) en función de la fracción molar de benceno a la temperatura de 313.2 K.	56
2.27	Viscosidad del sistema ciclohexano(1)–n-tetradecano(2) en función de la fracción molar de ciclohexano a la temperatura de 393.2 K.	56
2.28	Viscosidad del sistema benceno(1)–n-tetradecano(2) en función de la fracción molar de benceno a la presión de 60 MPa	57
2.29	Viscosidad del sistema benceno(1)–ciclohexano(2) en función de la fracción molar de benceno a la presión de 40 MPa.	57

2.30	Viscosidad del sistema ciclohexano(1)–n-tetradecano(2) en función de la fracción molar de ciclohexano a la presión de 40 MPa	58
2.31	Diagrama de composición del sistema ternario	61
2.32	Viscosidad del sistema benceno(1)–ciclohexano(2)–n-tetradecano(3) en función de la presión y composición $x_1 = 0.291$ y $x_2 = 0.373$.	63
2.33	Viscosidad del sistema benceno(1)–ciclohexano(2)–n-tetradecano(3) en función de la temperatura y composición $x_1 = 0.291$ y $x_2 = 0.373$.	63

Capítulo 3

3.1	Energía de activación ΔG^E en función de la presión y la fracción molar del benceno para el sistema benceno(1)–n-tetradecano(2) a 313.2 K	71
3.2	Energía de activación ΔG^E en función de la presión y la fracción molar del benceno para el sistema benceno(1)–ciclohexano (2) a 313.2 K	71
3.3	Energía de activación ΔG^E en función de la presión y la fracción molar del ciclohexano para el sistema ciclohexano(1)–n-tetradecano (2) a 313.2 K	72
3.4	Viscosidades experimentales y calculadas (correlación de Grunberg y Nissan, 1949) del sistema benceno(1)–ciclohexano(2)–n-tetradecano(3) en función de la presión y composición $x_1 = 0.291$ y $x_2 = 0.373$.	89
3.5	Viscosidades experimentales y calculadas (modelo extendido TE–EE) del sistema benceno(1)–ciclohexano(2)–n-tetradecano(3) en función de la presión y composición $x_1 = 0.291$ y $x_2 = 0.373$.	90

Anexo A

A.1	Diagrama de Pareto del primer experimento factorial	103
A.2	Tiempo de caída del balón en función de la temperatura y tamaño del balón	104
A.3	Diagrama de Pareto del segundo experimento factorial	106
A.4	Tiempo de caída del balón en función de la temperatura y el ángulo de inclinación	107

Anexo C

C.1	Distancia entre las moléculas en un líquido.	114
C.2	Barrera de energía potencial para un fluido con esfuerzo cortante y en equilibrio.	115

NOMENCLATURA

Lista de símbolos

a	parámetro de atracción en la ecuación de estado PR
b	parámetro de covolumen en la ecuación de estado PR
df	grados de libertad
D	diámetro del balón
f	función objetivo, definido en la Ec. (3.1.39)
f_v	fracción de volumen libre, definido en la Ec. (3.1.16)
G	energía de Gibbs
g_{ij}	parámetro de interacción binaria
k	constante de Boltzmann
$\kappa(t)$	constante de calibración, definido en la Ec. (2.4.2)
M_w	masa molecular
nc	número de componentes
N_p	número de datos
N_A	número de Avogadro
p	presión, MPa
R	constante de los gases ideales
R_η	factor de rugosidad en la Ec. (2.5.9)
t	tiempo, s

T	temperatura, K
V	volumen molar, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
V_0	volumen característico, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
V_c	volumen crítico, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
w_i	fracción masa del componente i
x_i	fracción molar del componente i
ν_{ij}	parámetro del modelo McAllister, definido en la Ec. (1.3.8)
Z	factor de compresibilidad

Letras griegas

α	función alfa en la ecuación de estado PR
φ_i	coeficiente de fugacidad del componente i
ρ	densidad, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
η	viscosidad, $\text{mPa} \cdot \text{s}$
ζ	coeficiente de fricción
ω	factor acéntrico en la ecuación de estado PR

Superíndices

o	estado estándar
$calc$	propiedad calculada
E	propiedad de exceso

<i>id</i>	solución ideal
0	sustancia pura
*	propiedad reducida
≠	estado de activación

Subíndices

<i>c</i>	propiedad crítica
<i>i, j</i>	componentes <i>i, j</i>
<i>hs</i>	esfera dura
<i>m</i>	propiedad de mezcla
<i>exp</i>	propiedad experimental
0	estado de referencia
<i>vap</i>	vapor
<i>r</i>	propiedad reducida
<i>ls</i>	líquido saturado

Abreviaciones

<i>DAP</i>	Desviación Absoluta Promedio
<i>DM</i>	Desviación Máxima
<i>EE</i>	Ecuación de Estado
<i>GN</i>	Grunberg-Nissan
<i>KC</i>	Katti-Chaudhri

PC-SAFT	Teoría Estadística de Fluidos Asociantes de Cadenas Perturbadas
PR	Peng-Robinson
SAFT	Teoría Estadística de Fluidos Asociantes
<i>TE – EE</i>	Teoría de Eyring–Ecuación de Estado

INTRODUCCIÓN

En la industria del petróleo, los datos experimentales de viscosidades de líquidos de hidrocarburos puros y sus mezclas a altas presiones son importantes para simular el comportamiento de los fluidos petroleros a condiciones de pozo. Además, los datos de viscosidad a altas presiones en un amplio intervalo de temperatura y presión para una composición dada, pueden ser utilizados para probar la capacidad de modelos empíricos y semiteóricos de viscosidad. Desafortunadamente, los estudios experimentales de viscosidad para un amplio intervalo de composiciones a diferentes temperaturas y presiones son costosos y consumen tiempo. Una alternativa para solventar este problema es utilizar modelos predictivos; sin embargo, la confiabilidad de estos modelos depende en gran medida de la precisión y disponibilidad de los datos experimentales.

Actualmente, existe un número importante de modelos reportados en la literatura para correlacionar y predecir la viscosidad de componentes puros y sus mezclas. En el caso de la viscosidad de gases, se describe satisfactoriamente por la teoría cinética de los gases (Hirschfelder et al., 1954); sin embargo, para líquidos, no existe una descripción teórica aceptable de la viscosidad debido al pobre entendimiento del estado líquido, a pesar del enorme esfuerzo dedicado a entender el mecanismo de transferencia de momentum molecular en líquidos. Por lo que la interpretación de las propiedades de transporte con bases moleculares es extremadamente difícil principalmente debido al problema de las interacciones de varias moléculas.

Con respecto a los modelos de viscosidad de líquidos puros reportados en la literatura, éstos han sido ampliamente revisados y evaluados por Reid et al. (1987), Monnery et al. (1995), Przedziecki y Sridhar(1985), Mehrotra et al. (1996) y por Poling et al. (2000). En general, esta revisión reveló que los modelos empíricos y semiempíricos para el cálculo de viscosidades de líquidos puros que reciben mayor atención, son aquellos modelos con funciones exponenciales en temperatura. En este caso, el principio de estados correspondientes junto con la teoría de velocidad absoluta de Eyring es el más ampliamente utilizado para representar la viscosidad de los líquidos puros. Otros modelos de viscosidad basados en la similitud geométrica entre las

superficies presión–volumen–temperatura ($P-v-T$) y temperatura– viscosidad–presión ($T-\eta-P$), también han sido propuestos. Estos modelos hacen uso de ecuaciones de estado para el cálculo de las propiedades termodinámicas requeridas y son aplicables en el cálculo de la viscosidad de las fases líquida y gas en un amplio intervalo de presión.

El modelo TRAPP desarrollado por [Ely y Hanley \(1981\)](#), es el modelo más popular de viscosidad de estados correspondientes para líquidos puros; sin embargo, este modelo utiliza metano como fluido de referencia y su aplicación está limitada a sustancias no polares y a presiones por abajo del punto crítico del componente puro. Existen otros modelos predictivos para la estimación de viscosidad de mezclas tales como el modelo UNIFAC-VISCO ([Gaston-Bonhomme, 1994](#)), con la limitante de que sólo es aplicable a temperaturas reducidas menores de 0.7 y para un cierto número de compuestos puros y sus mezclas.

También, es posible aplicar la teoría de fricción propuesta por [Quiñones-Cisneros et al. \(2000\)](#), al cálculo de viscosidades de líquidos puros y mezclas. Esta teoría esta basada en los principios básicos de fricción de la mecánica clásica y la teoría de los fluidos de van der Waals, de manera que la viscosidad puede determinarse a partir de dos contribuciones principales: un término de gas diluido y un término de fricción. Estos autores relacionan la ley de fricción de Amontons-Coulomb a los términos de presión atractivos y repulsivos de van der Waals, permitiendo así el uso de ecuaciones de estado simples en su modelo final.

Una de las aproximaciones más exitosas para representar la relación viscosidad-temperatura de fluidos puros es la teoría de la velocidad absoluta presentada por Eyring [cf. [Glasstone y Eyring \(1941\)](#)]. Esta teoría, acoplada a un modelo termodinámico, puede ser aplicada al cálculo de viscosidades líquidas de sistemas binarios y multicomponentes a diferentes condiciones de temperatura y presión.

No obstante la existencia de diferentes modelos de viscosidad, todavía no existe un modelo teórico o semiteórico capaz de predecir viscosidades líquidas de componentes puros y sus mezclas dentro de la incertidumbre experimental. En general, la mayoría de los modelos de viscosidad existentes son función de la temperatura y sólo algunos de ellos pueden ser utilizados

para predecir viscosidades de líquidos puros y sus mezclas en amplios intervalos de temperatura y presión para una composición dada, lo cual implica desarrollar nuevos modelos de viscosidad aplicables a diferentes condiciones de temperatura y presión. Desafortunadamente, una de las principales limitantes para el desarrollo de nuevos modelos de viscosidad de líquidos a altas presiones es la carencia de datos de viscosidad de mezclas a estas condiciones, lo que implica la dificultad que representa obtener información experimental de viscosidades líquidas en amplios intervalos de temperatura y presión. En general, la mayoría de los datos reportados en la literatura de las viscosidades de líquidos de sustancias puras corresponden a hidrocarburos medidos a presión atmosférica y temperaturas de 293 a 298 K y sólo un pequeño porcentaje han sido medidos a altas presiones (e.g. Ducoulombier et al. (1986), Kashiwagi et al. (1982), Kiran y Sen (1992), Et-Tahir et al. (1995)) . En el caso de mezclas binarias y ternarias esta información es aún más limitada, en particular existen estudios de mezclas ternarias a altas presiones ([Baylaucq et al. \(1997\)](#)), [Iglesias-Silva et al. \(1999\)](#)), [Boned et al. \(1998\)](#) y [Zeberg-Mikkelsen et al. \(2001, 2003\)](#)).

Por otra parte, los modelos matemáticos utilizados para la predicción de la viscosidad de mezclas líquidas implican el uso de parámetros ajustables, los cuales son obtenidos a partir de la regresión de datos experimentales de viscosidad de mezclas líquidas binarias. Esto conduce a la necesidad de determinar experimentalmente la viscosidad de mezclas líquidas binarias a diferentes condiciones de temperatura y presión en el intervalo completo de composición. En el caso de los fluidos petroleros, éstos varían considerablemente en su composición, a pesar de que sus principales componentes son hidrocarburos formados por carbono e hidrógeno. La mezcla de hidrocarburos que constituye el crudo contiene básicamente tres familias de compuestos: parafinas (hidrocarburos saturados), nafténicos (cicloparafinas), y aromáticos (compuestos derivados del benceno). En el contexto de viscosidades de sistemas de interés en la industria petrolera, un estudio experimental sistemático de viscosidad de líquidos de sistemas binarios del tipo parafina-nafteno, parafina-aromático y nafteno-aromático en un intervalo amplio de temperatura y presión, permitirá desarrollar un modelo de viscosidad susceptible de ser aplicado en la predicción de viscosidad de fluidos petroleros a condiciones de yacimiento.

No obstante, para estudiar el comportamiento de la viscosidad de hidrocarburos a condiciones de yacimiento, es necesario disponer de datos precisos de viscosidad a altas temperaturas y

presiones, y de un modelo de viscosidad confiable para correlacionar y predecir viscosidades líquidas de sistemas multicomponentes. Estos dos aspectos fueron contemplados en este proyecto de tesis, el cual formó parte de un proyecto general de investigación del Laboratorio de Termodinámica del Instituto Mexicano del Petróleo sobre el estudio del comportamiento de fases y propiedades termodinámicas de sistemas de hidrocarburos (parafinas, nafténicos, aromáticos) a condiciones de yacimiento.

El objetivo de este trabajo fue determinar las viscosidades de los sistemas líquidos benceno-tetradecano, benceno-ciclohexano, ciclohexano-tetradecano y del sistema ternario benceno-ciclohexano-n-tetradecano en el intervalo de temperatura de 313 a 393 K y presiones hasta 60 MPa. Con esta finalidad, se desarrolló un procedimiento de operación que permita obtener resultados de viscosidad reproducibles en un viscosímetro de balín rodante. Los datos de los diferentes sistemas binarios fueron modelados utilizando las correlaciones de [Grunberg y Nissan \(1949\)](#) y [Katti y Chaudhri \(1964\)](#) y tres diferentes modelos de viscosidad: modelo de esfera dura ([Assael et al., 1990](#)), modelo del volumen libre ([Allal et al., 2001a](#)) y un modelo desarrollado en este trabajo (modelo extendido Teoría de Eyring-Ecuación de estado), el cual está basado en el modelo de [Macías-Salinas et al. \(2003a\)](#).

El presente proyecto de investigación doctoral está estructurado de la siguiente forma: En el [Capítulo 1](#) se presentan los antecedentes de las diferentes teorías reportadas en la literatura para estimar la viscosidad de fluidos puros y mezclas. En el [Capítulo 2](#) se describe el equipo experimental para determinar viscosidades líquidas a altas presiones, la metodología de operación desarrollada y los resultados experimentales de viscosidad obtenidos para tres componentes puros, dos sistemas binarios y un sistema ternario. En el [Capítulo 3](#) se presentan las correlaciones y modelos de viscosidad para representar los datos de viscosidad de sistemas binarios y predecir el comportamiento de la viscosidad de mezclas multicomponentes a diferentes condiciones de temperatura, presión y composición de la mezcla. Finalmente, se presentan las [conclusiones](#) y [recomendaciones](#) derivadas de este trabajo, así como los [anexos](#) pertinentes en el desarrollo del presente estudio.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES TEÓRICOS

La viscosidad es una propiedad del fluido que tiende a oponerse al flujo cuando se le aplica una fuerza. Los fluidos de alta viscosidad presentan resistencia a fluir mientras que los fluidos de baja viscosidad fluyen con facilidad, por lo que la viscosidad de un fluido está relacionada con la resistencia interna o fricción y por lo tanto con la movilidad del fluido. Para un gas, la viscosidad es función, principalmente, de la transferencia de momentum debido a la translación de las moléculas con pocas colisiones entre ellas descrita por la teoría cinética de los gases; mientras que para líquidos y gases densos, la transferencia de momentum es controlada por las colisiones y fuerzas que interactúan entre las moléculas encontrándose éstas dentro de un paquete compacto. La descripción de un líquido es difícil debido a las fuerzas intermoleculares, las cuales consisten en fuerzas de repulsión, atracción, electrostáticas (presencia de momentos multipolares en las moléculas) y de asociación (debido a los enlaces de hidrógeno). A continuación se presenta una descripción sucinta de los diferentes modelos de viscosidad para gases y líquidos reportados en la literatura.

1.1 Modelos de viscosidad para gases

1.1.1 Modelos teóricos

Si se modela un gas de la forma más simple, es posible mostrar las relaciones que existen entre la viscosidad, la temperatura, la presión y el tamaño molecular. Los modelos teóricos utilizados para el cálculo de la viscosidad de un gas están basados en la teoría cinética de los gases. El modelo elemental del gas supone que las moléculas son esferas rígidas que no interactúan, con diámetro σ y masa m , y se mueven aleatoriamente a una velocidad promedio v . Este modelo simple puede expresarse de la forma (Hirschfelder et al., 1954)

$$\eta = 26.69 \frac{(M_w T)^{\frac{1}{2}}}{\sigma^2} \quad (1.1.1)$$

donde η es la viscosidad, M_w el peso molecular, T la temperatura y σ el diámetro de la esfera.

La teoría de Chapman-Enskog (Chapman y Cowling, 1991) sólo se aplica a moléculas monoatómicas debido a la dificultad para describir la dinámica de un mayor número de moléculas cuando chocan entre sí. Esta teoría también puede utilizarse cuando existen fuerzas intermoleculares de atracción o repulsión entre las moléculas, si (1) el gas es lo suficientemente diluido y sólo ocurren colisiones entre dos moléculas, (2) el movimiento de las moléculas durante la colisión puede ser descrita por la mecánica clásica, (3) sólo ocurren colisiones elásticas y (4) las fuerzas intermoleculares actúan exclusivamente entre los centros fijos de las moléculas.

La expresión analítica del modelo de Chapman-Enskog para el cálculo de la viscosidad es

$$\eta = 26.69 \frac{(M_w T)^{\frac{1}{2}}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (1.1.2)$$

la cual es similar a la Ec. (1.1.1), con la excepción del parámetro integral de colisión Ω_v , donde Ω_v es igual a la unidad si las moléculas no se atraen unas a otras; en caso contrario, este parámetro tiene una funcionalidad del potencial molecular elegido y de la temperatura adimensional T^* ; el diámetro de colisión σ se define como la distancia entre las moléculas en la que la energía potencial de interacción es igual a cero.

1.1.2 Modelos semiteóricos

Uno de los modelos semiteóricos considerados es el modelo de Chung et al. (1984), el cual es una modificación a la teoría de Chapman-Enskog. En este modelo, se consideran los efectos de

forma y fuerzas intermoleculares mediante la introducción de un factor de corrección que incluye los efectos no isotrópicos de las moléculas. Con esta modificación, la teoría de Chapman-Enskog se puede aplicar al cálculo de viscosidades de moléculas poliatómicas, polares y gases diluidos con puentes de hidrógeno. El modelo de [Chung et al. \(1984\)](#) puede expresarse de la forma

$$\eta = 40.785 \frac{F_c (M_w T)^{\frac{1}{2}}}{V_c^{\frac{2}{3}} \Omega_v} \quad (1.1.3)$$

donde F_c es el factor de corrección por efecto de forma y las polaridades de los gases diluidos, y V_c es el volumen crítico del fluido.

1.2 Modelos de viscosidad para líquidos puros

A pesar de los esfuerzos para comprender el mecanismo de transferencia de momentum molecular en líquidos, el progreso en el desarrollo de una teoría sólida y confiable para la viscosidad de líquidos y sus mezclas ha sido lento. Actualmente, se dispone de modelos para el estado líquido que recalcan la similitud con la conducta de un gas o un sólido. Sin embargo, ninguna de estas aproximaciones ha tenido éxito en la obtención de valores de viscosidad como función de la temperatura tanto para líquidos puros como para mezclas, por lo que la mayoría de los avances en esta área se han enfocado a la utilización de expresiones empíricas. Se han propuesto expresiones predictivas de la viscosidad disponibles en la literatura, donde la mayoría de ellas se utilizan para calcular la viscosidad de componentes puros. Una amplia revisión y evaluación de estas expresiones han sido presentadas por [Reid et al. \(1987\)](#), [Monnery et al. \(1995\)](#), [Przedziecki y Sridhar\(1985\)](#), [Mehrotra et al. \(1996\)](#) y por [Viswanath et al. \(2007\)](#).

1.2.1 Modelos teóricos y semiteóricos

Cuando se compara la capacidad predictiva de los modelos teóricos de viscosidad para líquidos con datos experimentales, se observa que la comparación entre el experimento y la predicción

con los modelos no es satisfactoria, lo cual implica la necesidad de desarrollar nuevas teorías de viscosidad de líquidos aunado con una mayor cantidad de datos de viscosidades de líquidos puros y sus mezclas, para validar la capacidad predictiva de los nuevos modelos.

En general, los modelos teóricos están basados en principios de mecánica estadística (Monnery et al., 1995), mientras que los modelos semiteóricos se basan en el principio de estados correspondientes o pueden ser modelos derivados de la mecánica estadística, tales como la teoría de la velocidad de reacción o la teoría de la esfera dura, para calcular la viscosidad de líquidos como función de la temperatura y de la densidad.

1.2.1.1 Teoría de velocidad de reacción de Eyring

Una de las teorías para líquidos es la propuesta por Eyring et al (1936). Esta teoría establece que el volumen de un gas contiene un número mínimo de moléculas, mientras que el volumen de un líquido está densamente poblado por moléculas con pocos espacios. Dichos espacios proporcionan al líquido un cierto grado de translación permitiendo el movimiento relativo de las moléculas a través de los espacios. Esta teoría considera a la viscosidad como una reacción en la que una molécula adquiere la energía de activación necesaria para romper una barrera de energía potencial y moverse a la siguiente posición de equilibrio. Una descripción detallada de esta teoría se presenta en el Anexo C. Macías-Salinas et al. (2003b) desarrollaron un modelo de viscosidad de líquidos a partir de esta teoría y calcularon las propiedades termodinámicas vía una ecuación de estado.

1.2.1.2 Modelo de esfera dura

Uno de los pocos esfuerzos teóricos para predecir los efectos de la densidad en la viscosidad de gases es debida a Enskog (1922), el cual considera a un fluido denso como un sistema de esferas duras que interactúan de acuerdo a un potencial intermolecular y se deriva de una modificación de la ecuación de Boltzmann [cf. McQuarrie (1976)], cuya solución producirá la función de distribución requerida. Esta modificación considera insignificante la transferencia del momentum de colisión para gases diluidos, pero importante a altas densidades.

La ecuación original de Boltzmann está basada en las siguientes dos suposiciones: la colisión de sólo dos cuerpos y la existencia de un caos molecular. El caos molecular supone que para dos partículas antes de una colisión, no hay una correlación entre las velocidades o posiciones de las moléculas que colisionan; sin embargo, estas suposiciones sólo se aplican a gases diluidos. Para derivar una ecuación aplicable a fluidos densos, [Enskog](#) consideró la primera suposición pero modificó la segunda, donde existe un caos molecular para las velocidades de las moléculas pero no de las posiciones de las moléculas.

La primera suposición es aceptable para moléculas que interactúan con un potencial de esferas duras debido a que las colisiones son elásticas y éstas ocurren sólo cuando la separación intermolecular es igual al diámetro de las esferas duras y, por consiguiente, la probabilidad de colisiones con un mayor número de cuerpos es despreciable. Por el contrario, la segunda suposición implica que no hay una correlación de velocidades entre las colisiones sucesivas, i.e. una esfera siempre colisiona con otras esferas que se aproximan de una dirección aleatoria a una velocidad aleatoria. Las correlaciones de las posiciones se tomaron en cuenta para incluirla en la función de correlación de pares de no equilibrio y aproximarla con la función de distribución radial en equilibrio. Para fluidos densos que interactúan con un potencial de esfera dura, la segunda suposición ha sido probada y se encontró que falla al ser utilizada a altas densidades, la cual fue corregida por comparación de simulaciones moleculares y ajustando los datos de propiedades de transporte para el argón. Estas suposiciones permitieron a [Enskog](#) obtener una solución a la ecuación modificada de Boltzmann, que para fluidos densos es similar al de los gases diluidos, obteniéndose la siguiente ecuación para la viscosidad:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \Psi^{-1} + 0.8b_0\rho + 0.761\Psi(b_0\rho)^2 \quad (1.2.1)$$

donde η es la viscosidad, η_0 la viscosidad a baja presión, b_0 el volumen excluido, ρ la densidad molar y $\Psi = (Z - 1)/b_0\rho$; siendo Z el factor de compresibilidad y Ψ la función de distribución radial.

Un sistema de esferas duras a alta densidad se comporta como un sistema de esferas duras a baja densidad excepto que todos los eventos ocurren a mayores velocidades debido a la mayor rapidez de las colisiones; con un incremento en la velocidad de colisión proporcional a la función de distribución radial al contacto $g(\sigma)$. [Dymond y Assael \(1996\)](#) modificaron la aproximación de esfera dura con el fin de predecir propiedades de transporte.

1.2.1.3 Teoría de fricción

La teoría de fricción, *teoría-f*, propuesta por [Quiñones-Cisneros et al. \(2000, 2001\)](#), se basa en los conceptos de fricción de la mecánica clásica y de la teoría de fluidos de van der Waals. Con esta estructura, la viscosidad de los fluidos densos es tratada como una propiedad mecánica permitiendo la determinación de la viscosidad en dos principales contribuciones: un término de gas diluido y un término de fricción. Estos autores relacionaron la ley de fricción de Amontons-Coulomb a los términos de presión atractivos y repulsivos de van der Waals, permitiendo el uso de ecuaciones de estado en su modelo final. La capacidad predictiva del modelo de la *teoría-f* fue validada en la representación de las viscosidades de alcanos puros de metano a n-decano en un amplio intervalo de presión. Los autores extendieron la aplicación del modelo de viscosidad de la *teoría-f* a mezclas de n-alcanos utilizando reglas de mezclado para los parámetros de fricción. Obteniendo resultados satisfactorios en la predicción de mezclas binarias y cuaternarias de n-alcanos con una desviación absoluta promedio que varían de 0.51 a 7.4% utilizando el modelo de cinco parámetros de la *teoría-f* ([Quiñones-Cisneros et al., 2000](#)) y de 1.23 a 9.67% utilizando el modelo de un parámetro de la *teoría-f* ([Quiñones-Cisneros et al., 2001](#)).

1.2.1.4 Estados correspondientes

[Ely y Hanley \(1981\)](#) propusieron el modelo TRAPP para calcular la viscosidad de fluidos, el cual sólo requiere de la viscosidad de un fluido de referencia, la densidad, el factor acéntrico, la fracción molar y sus propiedades críticas. El metano es comúnmente seleccionado como fluido de referencia debido a la disponibilidad de datos PVT y de viscosidad con una alta

precisión. Sin embargo, una de las deficiencias del presente modelo, lo representa el hecho de que para obtener resultados satisfactorios es necesario utilizar un fluido de referencia lo más cercano posible a la sustancia a la que se va a calcular la viscosidad.

1.2.2 Modelos empíricos

La ecuación de la variación de la viscosidad de líquidos con respecto a la temperatura, es la denominada ecuación de Andrade [cf. Poling et al. (2000)],

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} \quad (1.2.2)$$

Para muchos líquidos, la Ec. (1.2.2) representa de manera satisfactoria la viscosidad de los componentes puros desde el punto de congelación hasta el punto de ebullición. Una modificación propuesta por Vogel [cf. Poling et al. (2000)] fue la de adicionar un tercer parámetro, de la forma

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T + C} \quad (1.2.3)$$

Allan y Teja (1991) generalizaron las constantes de la Ec. (1.2.3) como función del número de carbonos para n-alcanos puros (etano a eicosano). Por su parte, Mehrotra (1991a) propuso una ecuación generalizada de un parámetro para correlacionar la viscosidad de hidrocarburos líquidos puros. El parámetro obtenido fue correlacionado con propiedades de componente puro como la temperatura normal de ebullición, la temperatura crítica, la masa molecular y el factor acéntrico (Mehrotra, 1991b). Posteriormente, Chabra (1992) extendió el modelo propuesto por Mehrotra (1991b) para mezclas de hidrocarburos líquidos.

Una característica de los modelos presentados anteriormente es que sólo toman en cuenta el efecto de la temperatura pero no el de la presión. El incremento de la presión sobre el líquido

provoca un aumento en la viscosidad. Para solventar este problema, Lucas (1981) propuso la siguiente expresión empírica

$$\frac{\eta}{\eta_{ls}} = \frac{1 + D \left(\frac{\Delta P_r}{2.118} \right)}{1 + C \omega \Delta P_r} ; \quad \Delta P_r = \frac{(P - P_{vap})}{P_c} \quad (1.2.4)$$

donde A , C y D son expresiones polinomiales obtenidas a partir de la correlación de un gran número de valores de viscosidad a altas presiones y η_{ls} es la viscosidad del líquido saturado. Los resultados de viscosidad obtenidos aplicando la ecuación (1.2.4) muestran que es posible obtener desviaciones superiores a 20% con los datos experimentales.

1.3 Modelos de viscosidad para mezclas líquidas

Esta sección está enfocada a la presentación de modelos de viscosidad para mezclas líquidas. En este contexto, es importante notar que la mayoría de los métodos utilizados para estimar o correlacionar las viscosidades de mezclas líquidas supone que los valores de las viscosidades de los componentes puros están disponibles, por lo que a estos métodos se les consideran interpolaciones de las viscosidades de los componentes puros en función de la concentración de cada uno de los componentes.

La mayoría de los esquemas predictivos para la estimación de viscosidades de mezclas de líquidos requieren de parámetros de interacción binaria, los cuales, dependiendo de la idealidad o no idealidad del sistema de estudio, pueden ser dependientes de la temperatura. Varios modelos para la predicción de viscosidad de líquidos puros y sus mezclas, principalmente la mayoría de ellos a baja presión, se encuentran reportados en la literatura, los cuales han sido previamente revisados y evaluados por Reid et al. (1987), Monnery et al. (1995), Przedziecki y Sridhar(1985), Mehrotra et al. (1996) y por Viswanath et al. (2007).

Esencialmente, todas las correlaciones para viscosidad de mezclas líquidas están referidas a líquidos por abajo o ligeramente arriba de su punto normal de ebullición; i.e., a una temperatura reducida de los componentes puros menor de 0.7. Para estas temperaturas reducidas, las viscosidades de los líquidos son muy sensibles a la estructura de las moléculas constituyentes. En mezclas binarias de líquidos, la forma de la curva de viscosidad como función de la composición depende en gran medida del tipo de componentes que forman la mezcla; e.g., cuando se representa la viscosidad de una mezcla ideal como función de la composición, su comportamiento tiende a ser lineal; mientras que las mezclas no ideales, tal como una mezcla de alcohol más agua, a menudo exhiben un máximo o un mínimo, y en ocasiones ambos. Así, los valores de viscosidad de una mezcla líquida pueden ser mayores o menores que cualquiera de los componentes puros que la forman. Las curvas de viscosidad de mezclas binarias en función de la composición son susceptibles de exhibir cualquiera de las formas que se ilustran en la Figura 1.1.

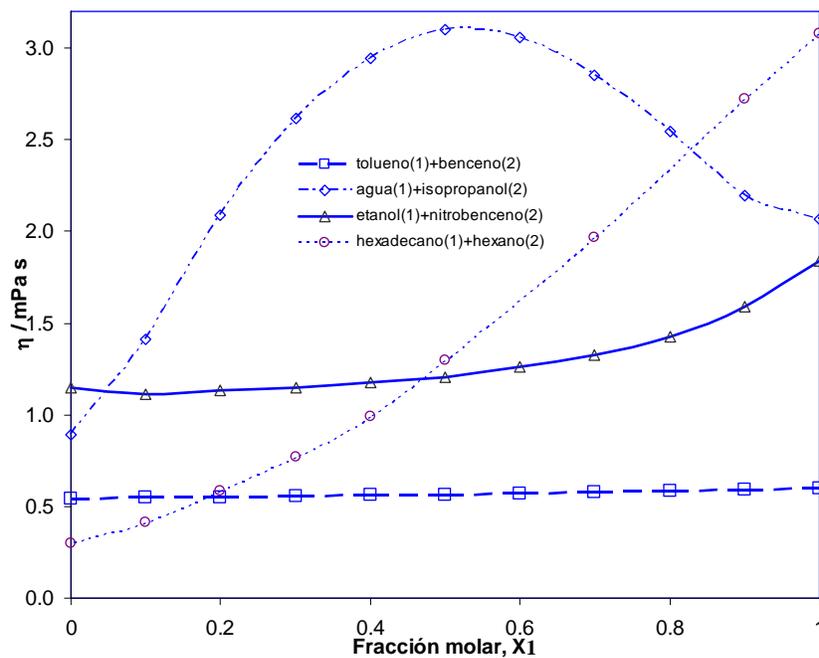


Figura 1.1. Curvas de viscosidad de sistemas binarios líquidos (Irving 1977), los símbolos representan datos experimentales.

Una mezcla ideal se define comúnmente como una mezcla que no produce cambios de volúmenes o cuando el cambio de volumen es menor del 0.1% al mezclarse. Desde el punto de vista de la viscosidad, una mezcla es considerada ideal cuando ésta obedece la ecuación de Arrhenius (1887), expresada de la forma

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 \quad (1.3.1)$$

donde x_i y η_i es la fracción molar y la viscosidad del líquido i , respectivamente. En este caso, se obtiene una línea recta en una grafica composición-viscosidad, como el comportamiento del sistema binario hexadecano(1)-hexano(2) mostrado en la figura 1.1, lo que la hace inapropiada para sistemas no ideales que exhiben un máximo o un mínimo, tal como en el sistema agua(1)-isopropanol(2) presentado en la misma figura.

Con el fin de superar este problema, se han propuesto diferentes ecuaciones que contienen uno o dos parámetros ajustables. Dos de los métodos más utilizados para estimar la viscosidad de mezclas líquidas son los reportados por Grunberg y Nissan (1949) y por Teja y Rice (1981), los cuales incluyen un parámetro de ajuste para cada par binario de la mezcla. El modelo de Mcallister (1960) contiene dos parámetros ajustables, cuya expresión analítica es cúbica en la composición molar, lo que le permite predecir un máximo, un mínimo, un mínimo y un máximo o ninguno de éstos.

1.3.1 Correlaciones de viscosidad

El objetivo de las correlaciones de viscosidad es predecir la viscosidad de mezclas líquidas conociendo únicamente la viscosidad y la densidad de los componentes puros. Dos de las correlaciones más utilizadas para el cálculo de viscosidades son la correlación de Grunberg y Nissan (1949)

$$\ln \eta_m = \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln(\eta_i) \quad (1.3.2)$$

y la correlación de [Katti y Chaudhri \(1964\)](#)

$$\ln(\eta_m v_m) = \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln(\eta_i v_i) \quad (1.3.3)$$

donde v es el volumen molar y los subíndices m e i denotan a la mezcla y al componente i puro, respectivamente.

No obstante, si se considera la no idealidad de la mezcla, es necesario introducir un parámetro de interacción binaria g_{ij} en las Ecs. (1.3.2) y (1.3.3), de tal manera que la Ec. (1.3.2) puede expresarse de la forma

$$\ln \eta_m = \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln(\eta_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j g_{ij}^{GN} \quad (g_{ii} = 0) \quad (1.3.4)$$

la cual, para una mezcla binaria, toma la forma

$$\ln \eta_m = x_1 \ln(\eta_1) + x_2 \ln(\eta_2) + x_1 x_2 g_{12}^{GN} \quad (1.3.5)$$

La Ec. (1.3.5) ha sido probablemente la relación más ampliamente utilizada en el cálculo de la viscosidad de mezclas líquidas. Para el caso no ideal, la correlación de [Katti-Chaudhri \(1964\)](#), Ec. (1.3.3), puede escribirse de la forma

$$\ln(\eta_m v_m) = \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln(\eta_i v_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j g_{ij}^{KC} \quad (g_{ii} = 0) \quad (1.3.6)$$

la cual, para una mezcla binaria, es

$$\ln(\eta_m \nu_m) = x_1 \ln(\eta_1 \nu_1) + x_2 \ln(\eta_2 \nu_2) + x_1 x_2 g_{12}^{KC} \quad (1.3.7)$$

1.3.2 Modelo de McAllister

El modelo de [McAllister \(1960\)](#), el cual está basado en la teoría de Eyring (cf. [Glasstone et al., 1941](#)) de velocidad de reacción absoluta, expresa la viscosidad cinemática de mezclas binarias de la forma

$$\begin{aligned} \ln \nu_m = & x_1^3 \ln \nu_1 + 3x_1^2 x_2 \ln \nu_{12} + 3x_1 x_2^2 \ln \nu_{21} + x_2^3 \ln \nu_2 - \ln \left(x_1 + x_2 \frac{M_2}{M_1} \right) + \\ & 3x_1^2 x_2 \ln \left(\frac{2 + M_2/M_1}{3} \right) + 3x_1 x_2^2 \ln \left(\frac{1 + 2M_2/M_1}{3} \right) + x_2^3 \ln \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \end{aligned} \quad (1.3.8)$$

donde M_1 , M_2 , ν_1 , ν_2 , x_1 y x_2 son la masa molecular, la viscosidad cinemática y las fracciones molares de los componentes 1 y 2, respectivamente, ν_m es la viscosidad de la mezcla y los coeficientes ν_{12} y ν_{21} son los parámetros ajustables del modelo.

La ecuación (1.3.8) considera solamente las interacciones que se dan entre tres moléculas del sistema binario; i.e., la interacción entre tres moléculas de la especie 1 (111), entre tres moléculas de la especie 2 (222), entre dos moléculas de la especie 1 y una de la especie 2 (112) y la interacción entre dos moléculas de la especie 2 y una de la especie 1 (221). Estas dos últimas interacciones representan los parámetros ajustables ν_{12} y ν_{21} , respectivamente.

Si las moléculas de las especies 1 y 2 son muy diferentes en tamaño, es necesario tomar en cuenta interacciones de más de tres moléculas; sin embargo, el número de parámetros ajustable se incrementa. El modelo de [McAllister](#) es una ecuación cúbica en composición molar, la cual puede predecir un máximo, un mínimo, un mínimo y un máximo o ninguno de estos.

Una de las principales desventajas del modelo de [McAllister](#) es el uso de los parámetros ajustables ν_{12} y ν_{21} , cuya determinación requiere de datos experimentales de viscosidad-composición. En el caso de sistemas binarios de n-alcenos, [Asfour et al. \(1991\)](#) propusieron un método simple para estimar los parámetros del modelo de [McAllister](#) a partir de propiedades de componente puro; sin embargo, a pesar de que este modelo es ampliamente utilizado para calcular las viscosidades de las mezclas líquidas binarias, aún no existe un estudio sistemático sobre el comportamiento de sus parámetros ajustables para hidrocarburos con respecto a la presión, la temperatura y el número de átomos de carbono de los componentes de la mezcla, probablemente debido a la falta de datos experimentales de viscosidad en un amplio intervalo de presión y temperatura.

CAPÍTULO 2

ESTUDIO EXPERIMENTAL

En este [Capítulo](#) se describe el estudio experimental efectuado en este trabajo para determinar viscosidades de líquidos de componentes puros y sus mezclas en un viscosímetro de balín rodante (Ruska, modelo 1602-828) y se reportan mediciones de viscosidad de líquidos para tres componentes puros: benceno, ciclohexano y n-tetradecano, tres sistemas binarios: benceno-n-tetradecano, benceno-ciclohexano y ciclohexano-n-tetradecano y un sistema ternario: benceno-ciclohexano y n-tetradecano, en el intervalo de temperatura de 313.2 a 393.2 K y presiones hasta 60 MPa.

2.1 Equipo experimental

El aparato experimental usado en este trabajo para la determinación de viscosidades de líquidos a alta presión se muestra esquemáticamente en la [Figura 2.1](#). Este aparato, basado en la técnica de medición de viscosidades de líquidos a alta presión, consiste principalmente de un viscosímetro de balín rodante, una línea de alta presión (generada a través de bomba de alta presión ISCO) y una celda de alta presión para almacenar la muestra de estudio antes de su transferencia al viscosímetro.

El viscosímetro de balín rodante Ruska fue diseñado para operar en el intervalo de viscosidad de 0.1 a 3000 mPa·s. Este viscosímetro, diseñado para determinar viscosidades de líquidos a altas presiones (~ 69 MPa) y temperaturas moderadas (303–423 K), consiste esencialmente de un conjunto mecánico para colocar la muestra de estudio (ver [Figura 2.2](#)) y una unidad de

control (ver [Figura 2.3](#)) equipada con un cronómetro para registrar los tiempos de caída del balón.

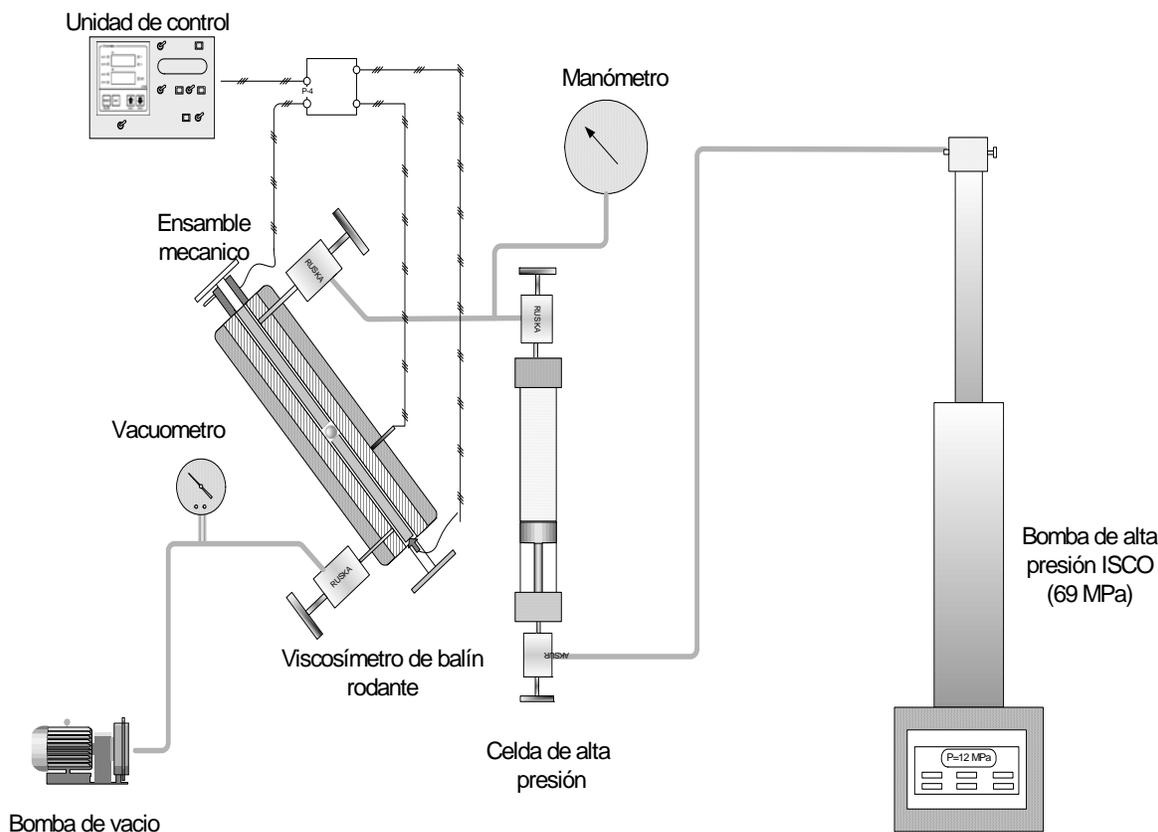


Figura 2.1: Diagrama esquemático del equipo de medición de la viscosidad

El conjunto mecánico consta de un cilindro en acero inoxidable, el cual se encuentra fijo a una base para realizar movimientos circulares. El cilindro puede fijarse en tres posiciones establecidas por el fabricante, a un ángulo de 23, 45 o 70° con la horizontal para llevar a cabo los experimentos. Dentro del cilindro se coloca otro tubo cilíndrico (ver [Figura 2.4](#)) de 7.5 mm de diámetro interior aproximado, en el cual se desplaza el balón de acero inoxidable sobre una superficie perfectamente pulida. La parte superior del cilindro se cierra por medio de una tapa que contiene al tubo cilíndrico y a un solenoide, mientras que otra tapa, la cual contiene al contacto del fondo, cierra la parte inferior del cilindro.

El solenoide sostiene el balón en la parte superior de tubo cilíndrico de medición y éste no caerá a través del fluido hasta que la corriente del solenoide se interrumpa en la unidad de control. Esto es, el reloj en la unidad de control es activado cuando la corriente se interrumpe y éste se

detiene automáticamente cuando el balón alcanza el final de su travesía, eliminando de esta manera el error humano en el momento de medir el tiempo de caída del balón. En consecuencia, la repetibilidad de las mediciones del tiempo de caída del balón es del 0.1%. Es importante mencionar que el ángulo al cual el balón esté rodando y el diámetro del balón, deben ser seleccionados de acuerdo a la viscosidad del fluido; e.g., se deben utilizar ángulos mayores con diámetros menores para altas viscosidades.

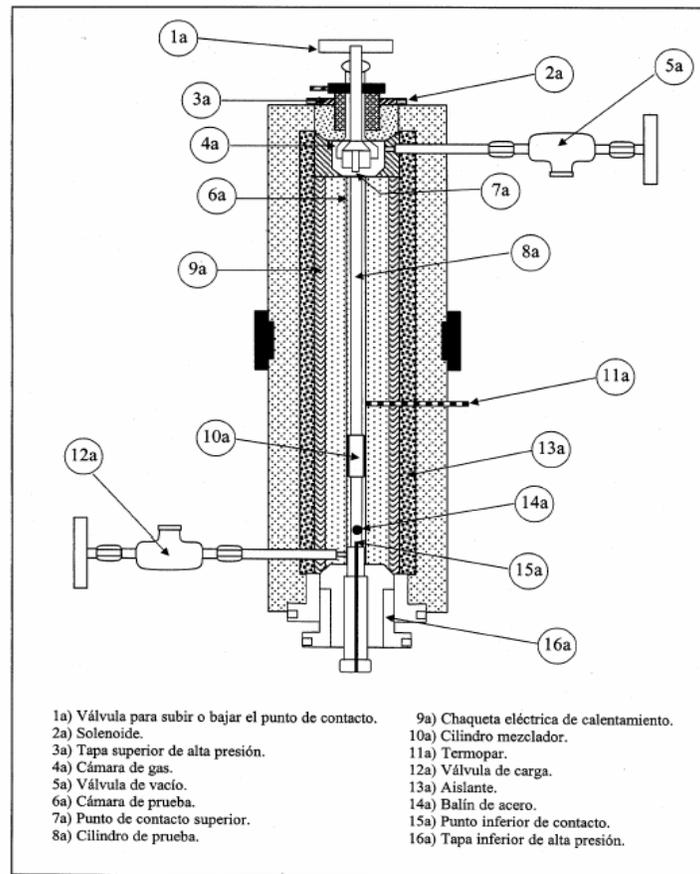
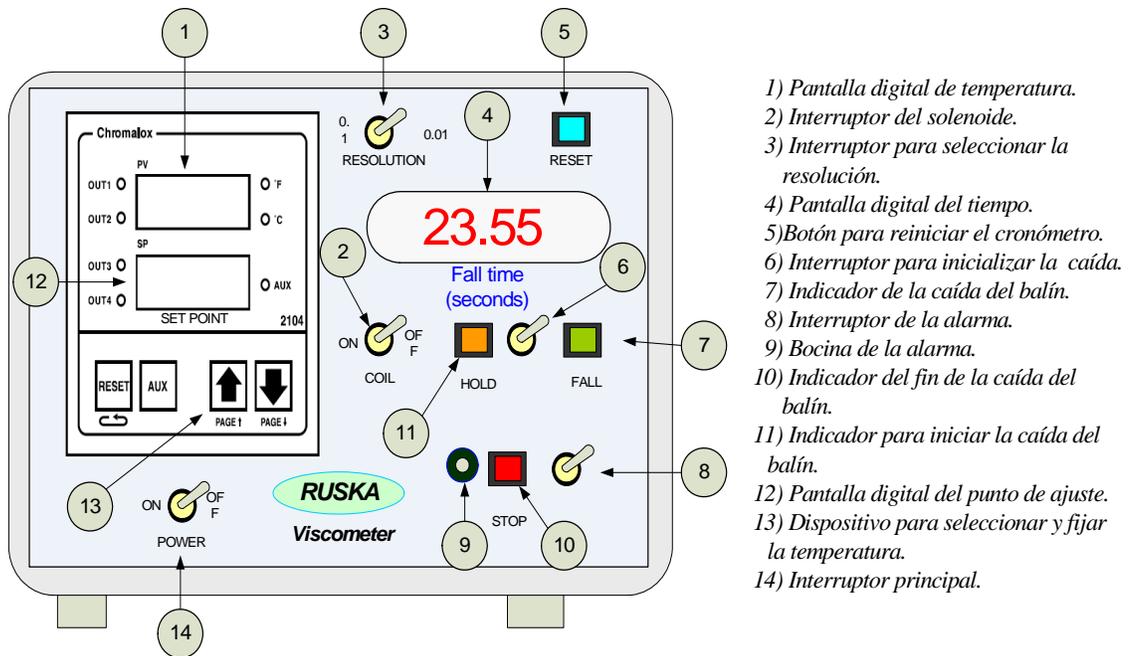


Figura 2.2: Diagrama esquemático del viscosímetro de balón rodante

El viscosímetro se calienta con un sistema de control de calentamiento electrónico de tal manera que la temperatura pueda controlarse dentro de ± 0.2 K. La temperatura se mide por medio de un termocople con una precisión de ± 0.1 K en el intervalo de temperatura de 303 a 423 K. El circuito de presión (ver Figura 2.1) conectado al viscosímetro, consiste de una serie de válvulas (Ruska), tubería en acero inoxidable, una celda de alta presión en acero inoxidable,

una bomba de alta presión tipo jeringa (ISCO, modelo 100DM) con incertidumbre de ± 0.02 MPa y una bomba de vacío (Edwards).



- 1) Pantalla digital de temperatura.
- 2) Interruptor del solenoide.
- 3) Interruptor para seleccionar la resolución.
- 4) Pantalla digital del tiempo.
- 5) Botón para reiniciar el cronómetro.
- 6) Interruptor para inicializar la caída.
- 7) Indicador de la caída del balín.
- 8) Interruptor de la alarma.
- 9) Bocina de la alarma.
- 10) Indicador del fin de la caída del balín.
- 11) Indicador para iniciar la caída del balín.
- 12) Pantalla digital del punto de ajuste.
- 13) Dispositivo para seleccionar y fijar la temperatura.
- 14) Interruptor principal.

Figura 2.3: Unidad de control del viscosímetro de balín rodante



Figura 2.4: Cilindro a través del cual se desplaza el balín en el viscosímetro

2.2 Principio del viscosímetro de balón rodante

El principio del viscosímetro de balón rodante se basa en medir de forma precisa el tiempo que tarda el balón en recorrer una distancia definida dentro de un tubo lleno de un fluido; la viscosidad es directamente proporcional al tiempo de caída. La [Figura 2.4](#) muestra el tubo cilíndrico a través del cual se desplaza el balón de acero inoxidable en el viscosímetro. El balón desciende debido a la diferencia de densidades entre el balón y el fluido, por lo que la densidad del balón siempre debe de ser mayor que la del fluido. Si existe un incremento en la densidad del fluido, se reducirá la velocidad de caída del balón y esto indicará un valor de viscosidad mayor. Cuando la densidad se aproxima a cero, la viscosidad también se aproxima a cero.

La diferencia entre el viscosímetro de caída de esfera y el viscosímetro de balón rodante, es simplemente la colocación del tubo, como se muestra en la [Figura 2.5](#). Cuando un cuerpo cae dentro de un fluido bajo la sola influencia de la gravedad, éste se acelera hasta que la fuerza que lo atrae hacia abajo (su peso) queda balanceada por la fuerza de flotación y la fuerza de arrastre viscoso que actúa hacia arriba. La velocidad que adquiere en ese momento se le denomina velocidad terminal, la cual puede determinarse en ambos viscosímetros si se registra de manera precisa el tiempo que tarda el balón o la esfera en recorrer una distancia conocida.

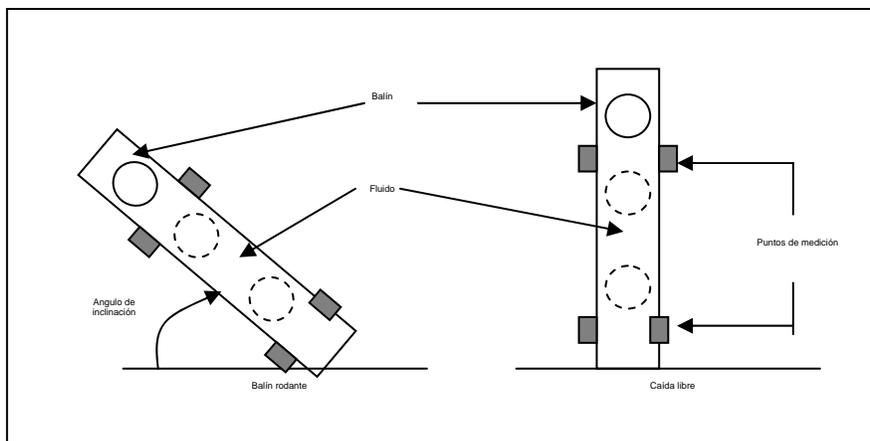
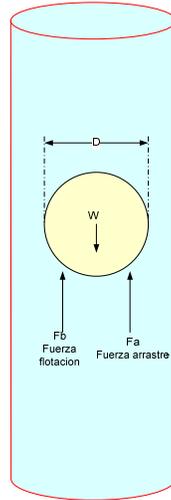


Figura 2.5: Diagrama esquemático del principio utilizado para medir la viscosidad por medio del balón rodante y caída libre

La [Figura 2.6](#) muestra el diagrama de caída libre del balón (o la esfera). En esta figura, w es el peso del balón, F_f es la fuerza de flotación y F_a es la fuerza de arrastre viscoso que actúa sobre la esfera.



[Figura 2.6](#): Diagrama de cuerpo libre del balón sumergido en un fluido

Cuando el balón (o la esfera) han alcanzado su velocidad terminal, éste se encuentra en equilibrio de tal manera que

$$w - F_f - F_a = 0 \quad (2.2.1)$$

Si ρ_b es el peso específico del balón, ρ_f el peso específico del fluido, V el volumen de la esfera y D su diámetro, entonces se tiene

$$w = \rho_b V = \frac{\rho_b \pi D^3}{6} \quad (2.2.2)$$

$$F_f = \rho_f V = \frac{\rho_f \pi D^3}{6} \quad (2.2.3)$$

Para un fluido la fuerza de arrastre de la esfera o el balón es

$$F_a = 3\pi\eta v D \quad (2.2.4)$$

La expresión anterior corresponde a la Ley de Stokes, la cual es válida para una esfera que desciende lejos de las paredes del recipiente que contiene al fluido para Reynolds cercanos a la unidad; i.e., régimen laminar.

Sustituyendo las Ecs. (2.2.2)-(2.2.4) en la Ec. (2.2.1) y resolviendo para η , se tiene

$$\eta = \frac{(\rho_b - \rho_f) D^2}{18v} \quad (2.2.5)$$

Si la esfera desciende con una velocidad constante con $v = e/t$, se tiene

$$\eta = K t (\rho_b - \rho_f) \quad (2.2.6)$$

donde $K = D^2/(18e)$ es la constante de calibración del viscosímetro de balón rodante y e es la distancia recorrida por el balón.

La Ec. (2.2.6) es la expresión que se utiliza en la determinación de la viscosidad como función del tiempo t . Esta expresión requiere del conocimiento de las densidades del balón de acero inoxidable y del fluido de estudio para determinar la viscosidad dinámica.

2.3 Procedimiento experimental

En general, el procedimiento para llevar a cabo mediciones de viscosidad en un viscosímetro de balón rodante consiste en: (1) limpiar apropiadamente el sistema de medición para eliminar cualquier traza de polvo o grasa que impida el desplazamiento del balón a través del líquido

dentro del cilindro de medición, y evacuar el sistema; (2) cargar la celda de alta presión (ver [Figura 2.1](#)) con ~200 mL del fluido (el viscosímetro requiere cerca de 80 mL y el resto es utilizado para presurizar el sistema) y (3) Fijar la temperatura y presión de medición, alcanzar las condiciones de equilibrio y llevar a cabo las mediciones de los tiempos de caída del balón. La secuencia detallada de este procedimiento se describe a continuación:

1. Seleccionar el tamaño de balón adecuado en función de la estimación de la viscosidad de la sustancia. Si la viscosidad estimada de la sustancia es de 0.2 a 3 mPa·s, es conveniente utilizar el balón de mayor diámetro (6.22 mm), mientras que si la viscosidad estimada de la sustancia es mayor de 3 mPa·s, es conveniente utilizar el balón de menor diámetro (5.9 mm). En cualquiera de los casos, se debe recordar que el flujo del fluido a las condiciones en las que se están llevando a cabo las mediciones se encuentre en régimen laminar, lo que representa tener un número de Reynolds menor a 1.
2. Una vez que el balón ha sido seleccionado, es necesario llevar a cabo una limpieza cuidadosa de todas las partes del equipo que entran en contacto directo con el fluido y el balón, ya que la presencia de algún tipo de polvo o grasa puede obstaculizar la caída del balón y, por consiguiente, provocar errores en las mediciones. Esto incluye el cilindro de prueba (8a), las cámara de prueba (6a) y la cámara del gas (4a), los puntos de contacto donde el balón inicia y termina su recorrido (7a y 15a), las tapas inferior (16a) y superior (3a), el cilindro mezclador (10a) y el balón (14a), mostrados en la [Figura 2.2](#). Un solvente ligero como Keroseno puede utilizarse en la limpieza del equipo.
3. Con todas las partes del viscosímetro limpias, se introduce el cilindro de prueba (8a) en la cámara de gas (4a) y se coloca el cilindro mezclador (10a). Posteriormente, se coloca la tapa inferior (16a) y se cierra. Entonces, se gira el viscosímetro de tal manera que la válvula de carga (12a) quede en la parte superior del viscosímetro. Por medio de un tubo flexible y vacío, se mantiene el balón sostenido antes de ser introducido en el cilindro de prueba (8a). Enseguida, se deja caer al balón lentamente para proteger el punto de contacto (15a) que se encuentra en la parte inferior de la cámara de prueba. Finalmente, se coloca la tapa superior de alta presión (3a) y se asegura que quede bien cerrada, lo cual se comprueba

cuando se carga el fluido de medición dentro del viscosímetro y se aplica una presión de aproximadamente 60 MPa, Sí al alcanzar esta presión no se detectan fugas, esto indica que el sellado del viscosímetro es correcto.

4. Para cargar el viscosímetro con la muestra a la que se desea determinar su viscosidad, primero se debe hacer vacío en el interior del viscosímetro. Para esto, se debe asegurar que las válvulas de carga (5a) y la que se conecta a la bomba de vacío (12a) estén totalmente cerradas y libres de sustancias contaminantes, manteniendo la válvula (1a) abierta. A continuación, se pone en funcionamiento la bomba de vacío y se abre la válvula (12a) para generar vacío en el sistema de prueba durante 15 minutos aproximadamente. Entonces, se cierra la válvula (12a) y se abre la válvula de carga del fluido (5a) para permitir el llenado total de la cámara de prueba y el cilindro de prueba del viscosímetro. Durante el llenado se debe asegurar que no haya burbujas dentro del mismo, ya que esto evitaría la caída libre del balín.
5. Se fija la temperatura de medición en la unidad de control en el viscosímetro mostrada en la [Figura 2.3](#), la cual se alcanza en un lapso de 3 a 4 horas, dependiendo la temperatura de medición. El valor de la temperatura seleccionada se observa en la pantalla del *set point* (12), mientras que la temperatura alcanzada en el viscosímetro se observa en la pantalla (1). Es importante mencionar que la temperatura indicada en esta pantalla no es la temperatura promedio de la unidad de prueba, sino un valor puntual de la temperatura en el viscosímetro proporcionado por un termopar (ver [Figura 2.2](#)). En el caso de determinar la viscosidad de mezclas, es necesario agitar el viscosímetro un cierto número de veces para homogenizar la mezcla en el cilindro de prueba. El viscosímetro está en una base que permite realizar movimientos circulares utilizando un brazo metálico unido al viscosímetro.
6. Una vez que se alcanza el equilibrio térmico, se procede a realizar las mediciones. Para esto, se cierran la válvula superior (1a) y la válvula de carga (12a), mostrados en la [Figura 2.2](#). En la unidad de control del viscosímetro ([Figura 2.3](#)) debe estar encendido el interruptor del solenoide (2) para crear un campo electromagnético, lo que provocará que el balín se mantenga sostenido en la parte superior del viscosímetro al rotarlo. El interruptor

de caída (7) se coloca en la posición HOLD (11) y una luz amarilla indicará que el balín esta listo para comenzar la caída en el seno del fluido.

7. Se selecciona la resolución del cronómetro (3), el cual cuenta con dos opciones: 0.1 y 0.01 s (en este trabajo se seleccionó la opción de 0.01 s). Entonces, se presiona el botón RESET (6) para iniciar el cronómetro en cero y se enciende el interruptor ALARM (8) para indicar que el balín se ha desplazado por todo el cilindro de medición.
8. Se gira el viscosímetro para permitir que el balín se fije en el electroimán y se coloca el viscosímetro en un ángulo seleccionado (23° , 45° o 70°). Entonces, se activa el interruptor (7) en la posición FALL para que el cronómetro registre el tiempo de caída del balín. Una luz verde indicará que el balín esta descendiendo por el fluido, mientras que una luz roja indicará el término de caída del balín. La pantalla FALL TIME (4) mostrará el tiempo de caída del balín.
9. Se rota nuevamente el viscosímetro para que este regrese a su posición inicial, dejándolo en esa posición un tiempo no menor del que se requirió para la caída del balín. Para realizar una nueva medición, sólo bastará colocar el interruptor en la posición HOLD, presionar RESET y repetir el paso anterior. Es recomendable que el tiempo en el que se mantiene el viscosímetro con la válvula superior (5a) hacia abajo sea mayor al tiempo que le llevó al balín llegar a la parte inferior del viscosímetro.

2.4 Calibración del viscosímetro de balín rodante

El método del balín rodante ha sido utilizado por varias décadas para medir la viscosidad de fluidos líquidos. En este método se mide el tiempo en que un balín se desplaza a lo largo de un fluido contenido en un recipiente. En este contexto, la Ec. (2.2.6) expresa la relación entre la viscosidad y el tiempo, donde K es la constante de calibración del viscosímetro requerida para determinar la viscosidad del fluido. La determinación correcta de la constante K es un paso fundamental para el uso de esta técnica, ya que su valor determina la precisión y confiabilidad de los valores de viscosidad (de componentes puros y mezclas) medidos en este equipo. En

este aspecto, diferentes investigadores han hecho importantes aportaciones para calibrar correctamente el viscosímetro de balón rodante (e.g., Hersey y Shore, 1928; Brazier y Freeman, 1969; Kiran y Sen, 1992)

Brazier y Freeman (1969) realizaron la calibración de su viscosímetro utilizando líquidos de viscosidad conocida. En su trabajo, las variables del sistema fueron correlacionadas utilizando la Ec. (2.2.6) y la variación de $t(\rho_b - \rho_f)$ con la viscosidad η se determinó a diferentes temperaturas y ángulos de inclinación.

Kiran y Sen (1992) propusieron un procedimiento para la calibración de un viscosímetro de caída libre. El viscosímetro fue calibrado con fluidos de viscosidad y densidad conocidas, en el cual se midió en repetidas ocasiones el tiempo de caída del balón a presión atmosférica y diferentes temperaturas utilizando sustancias estándar certificadas. Estos autores relacionaron el promedio de los tiempos de caída con la densidad y viscosidad de las sustancias estándar mediante la expresión

$$\eta_{\text{exp}} = \kappa(t)(\rho_b - \rho_f) \quad (2.4.1)$$

donde $\kappa(t)$ es el parámetro de calibración dependiente del tiempo de caída del balón t , la cual se obtiene correlacionando el término $\eta/(\rho_b - \rho_f)$ en función de t . En condiciones de flujo laminar, este parámetro toma la forma $\kappa(t) = K t$, donde K es una constante propia del viscosímetro.

El procedimiento para calibrar el viscosímetro de balón rodante utilizado en este trabajo, es similar al propuesto por Kiran y Sen (1992). Para su calibración a presión atmosférica, se utilizó n-octano (Aldrich, pureza > 99%) y n-tetradecano (Aldrich, pureza > 99%), y un aceite estándar K3-A (Cannon).

Es importante notar que el viscosímetro de balón rodante permite medir viscosidades de líquidos con sólo cambiar el ángulo de inclinación o el diámetro del balón. En este trabajo, se

seleccionó el ángulo de 23° y un balín de 6.22 mm de diámetro para determinar la constante de calibración. Esta selección se realizó con base a un estudio de diseño de experimentos para determinar el efecto de la presión, la temperatura y el tamaño del balín, sobre el tiempo de caída del balín. Una descripción detallada del diseño de experimentos realizado se reporta en el [Anexo A](#).

La calibración del viscosímetro de balín rodante consiste en medir el tiempo de desplazamiento del balín en el fluido a una temperatura y presión específicas. La [Tabla 2.1](#) presenta el valor promedio de una serie de mediciones consecutivas (al menos 10) del tiempo de caída del balín para el n-octano, el n-tetradecano y el aceite K3-A a 303.2 K y presión atmosférica (0.1 MPa). Para la determinación de κ , se requiere, además, de los valores de densidad y viscosidad de las sustancias utilizadas en la calibración. Posteriormente, se correlacionaron los valores del término $\eta/(\rho_b - \rho_f)$ en función del tiempo t para mostrar la funcionalidad de κ con respecto al tiempo. En general, la correlación mostró un comportamiento lineal de la forma

$$\kappa(t) = 0.0070455(t/s) - 0.027431 \quad (2.4.2)$$

con un coeficiente de correlación de 0.9999. El intervalo de confianza para la pendiente con un nivel de confianza del 95% es (0.0063893, 0.0077017) y para el caso de la ordenada al origen es (-0.058485, 0.003623). La [Figura 2.7](#) muestra la curva de calibración obtenida de la correlación. Sin embargo, para determinar de manera correcta la constante de calibración κ , es necesario utilizar datos confiables de viscosidad y densidad de los fluidos involucrados, ya que de éstos depende la precisión de los valores de viscosidad reportados. La [Tabla 2.1](#) presenta los valores de densidad y viscosidad de cada una de las sustancias utilizadas en la calibración del viscosímetro.

La [Tabla 2.2](#) presenta los valores del término $\eta/(\rho_b - \rho_f)$, así como los valores de viscosidad calculado con la ecuación (2.4.1) y el de literatura de los fluidos de calibración a 303.2 K y 0.1 MPa. En esta tabla se observa que el error máximo en viscosidad obtenido para los fluidos de calibración es 1.1%. Esto indica que la constante de calibración κ , fue determinada correctamente y, por consiguiente, se espera que los valores de viscosidad medidos en este

trabajo presenten una incertidumbre aproximada de $\pm 2\%$, considerando los efectos de temperatura y presión, de acuerdo al análisis de errores de viscosidad presentado en el [anexo B](#).

Tabla 2.1.

Tiempos promedio de caída, densidad y viscosidad del n-octano, n-tetradecano y aceite K3-A obtenidos a 303.2 K y 0.1 MPa.

Fluido	t/s	$\rho_f/g \cdot cm^{-3}$	$\eta/mPa \cdot s$
n-Octano	13.45	0.6946	0.4604
n-Tetradecano	43.19	0.7557	1.9089
Aceite K3-A	68.35	0.8531	3.0623

Tabla 2.2.

Viscosidades experimentales y de literatura del n-octano, n-tetradecano y aceite K3-A obtenidos a 303.2 K y 0.1 MPa. ($\rho_b = 7.6185 g \cdot cm^{-3}$)

Fluido	t/s	$\kappa(t)/cm^3 m^{-1} s^{-1}$	$\eta_{exp}/mPa \cdot s$	$\eta_{lit}/mPa \cdot s$	% Error
n-Octano	13.45	0.067	0.4656	0.4604	-1.1
n-Tetradecano	43.19	0.276	1.8975	1.9089	0.6
Aceite K3-A	68.35	0.453	3.0683	3.0623	-0.2

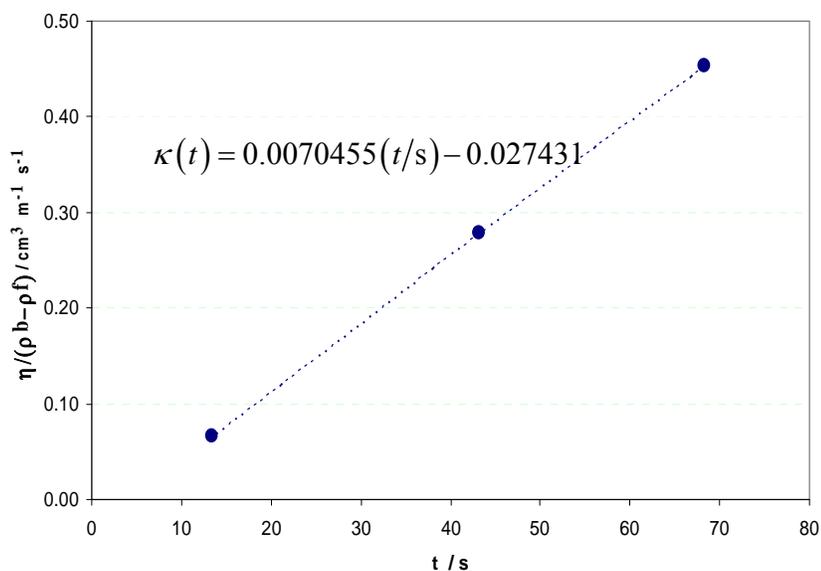


Figura. 2.7: Curva de calibración del viscosímetro de balón rodante

Los valores de viscosidad reportados en la [Tabla 2.2](#) fueron obtenidos a presión atmosférica y temperatura de 303.2 K; sin embargo, es necesario corregir la Ec. (2.4.1) para considerar los efectos de temperatura y presión. Esto se logra incorporando un factor de corrección $X(T, P, t)$ a la Ec. (2.4.1), dependiente de la temperatura, la presión y el tiempo. La expresión resultante, similar a la propuesta por [Kiran y Sen \(1992\)](#), es de la forma

$$\eta_{exp} = \frac{\kappa(t)}{X(T, P, t)} (\rho_b - \rho_f) \quad (2.4.3)$$

En este trabajo, la funcionalidad más adecuada para la función de corrección $X(T, P, t)$ es

$$\begin{aligned} X(T, P, t) = & 11.83758 + 0.00463(P/\text{MPa}) + 0.11976(t/\text{s}) - 0.57156(T/\text{K})^{0.5} + \\ & 8.493 \times 10^{-3} (P/\text{MPa})^{0.5} - 1.26562(t/\text{s})^{0.5} - 1.9498 \times 10^{-5} (T/\text{K})(P/\text{MPa}) + \\ & 1.4622 \times 10^{-4} (T/\text{K})(t/\text{s}) - 7.2276 \times 10^{-4} (t/\text{s})^2 + 1.8372 \times 10^{-5} (T/\text{K})^2 \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

La función de corrección (2.4.4) fue determinada utilizando los tiempos de caída medidos para el n-octano (Aldrich, pureza > 99%) y n-tetradecano (Aldrich, pureza > 99%) en los intervalos de 0.69 a 60 MPa en presión y de 303.2 a 393.2 K en temperatura, los cuales fueron convertidos a viscosidad utilizando la Ec. (2.4.3) con $X(T, P, t) = 1$. Entonces, la relación de las viscosidades calculadas con respecto a los valores reportados en la literatura, η_{exp}/η_{lit} , fueron correlacionadas como función de la temperatura, presión y tiempo para producir la Ec. (2.4.4). En este caso, los datos de viscosidad de literatura para el n-octano y el n-tetradecano fueron tomados de [Kashiwagi y Makita \(1982\)](#) y de [Caudwell et al. \(2004\)](#), respectivamente. La incertidumbre de la viscosidad estimada para estos dos n-alcenos es $\pm 2\%$ en todo el intervalo de temperatura y presión estudiado, de acuerdo a lo obtenido en el análisis de errores del anexo B.

2.5 Resultados experimentales

En este trabajo, se determinaron las viscosidades de líquidos de tres componentes puros (benceno, ciclohexano y n-tetradecano), tres mezclas binarias (benceno-n-tetradecano, benceno-ciclohexano y ciclohexano-n-tetradecano) y una mezcla ternaria (benceno-ciclohexano-n-tetradecano) en el intervalo de temperatura de 303.3 a 393.2 K y presiones hasta 60 MPa.

Para determinar el valor de la viscosidad dinámica utilizando un viscosímetro de balín rodante, es necesario conocer la densidad del fluido de estudio ρ_f y la del balín ρ_b a las condiciones de temperatura y presión que se efectúan las mediciones de los tiempos de caída. En este caso, se determinó experimentalmente la densidad del balín de acero inoxidable, pesándolo y calculando el volumen con el diámetro del balín, dando un valor de $7.6185 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, el cual se considero este valor constante, al no considerar los efectos de temperatura y presión sobre la densidad del balín.

Por otra parte, las densidades fluidas de los n-alcanos se determinaron utilizando la siguiente ecuación tipo Tait, propuesta por Assael et al. (1994)

$$\rho_f(T, p) = \rho_0(T, p_0) \left[1 - 0.2 \log \left(\frac{B(T) + p}{B(T) + p_0} \right) \right]^{-1} \quad (2.5.1)$$

donde ρ_f y ρ_0 son las densidades del fluido a las presiones p y p_0 , respectivamente, y $B(T)$ es un parámetro dependiente de la temperatura de la forma

$$B(T) = 331.2083 - 713.86T_r + 401.61T_r^2 - 0.8(C_n - 7) \quad (2.5.2)$$

donde $T_r = T/T_c$ es la temperatura reducida y C_n es el número de átomos de carbono en la molécula del n-alcano. En este caso, la Ec. (2.5.2) sólo es válida para los alcanos normales de C_8 a C_{16} .

Seleccionando p_0 igual a la presión de referencia (0.1 MPa), la densidad del fluido a esta presión puede determinarse a partir de la siguiente expresión (Cibulka y Hnědkovský, 1996),

$$\rho_0 = \rho_c \left[1 + \sum_{i=1}^5 a_i (1 - T_r)^{i/3} \right] \quad (2.5.3)$$

donde ρ_c es la densidad crítica y los coeficientes a_i ($i = 1, \dots, 5$) son parámetros que dependen del tipo de fluido de estudio. La Tabla 2.3 presenta los valores de los coeficientes a_i para los n-alcanos estudiados en este trabajo.

Tabla 2.3.

Coeficientes a_i para los n-alcanos estudiados en este trabajo

Fluido	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
n-Octano	1.969770	-1.100623	6.364172	-8.693475	4.420047
n-Dodecano	-0.030495	8.325350	-10.826840	5.551783	–
n-Tetradecano	3.509916	-4.097681	3.610638	–	–

Para n-alcanos (etano a n-hexadecano), Assael et al. (1994) encontraron que la desviación porcentual promedio de la Ec. (2.5.3) con respecto a los valores experimentales, es 0.5%.

Para compuestos aromáticos y nafténicos, Cibulka y Talaki (1999a,b) ajustaron una serie de datos de densidad en la región de líquido comprimido a una ecuación del tipo Tait escrita en la forma

$$\rho_f(T, p) = \rho_0(T, p_0) \left[1 - C(T) \ln \left(\frac{B(T) + p}{B(T) + p_0} \right) \right]^{-1} \quad (2.5.4)$$

donde $B(T)$ y $C(T)$ son parámetros dependientes de la temperatura, dados por las expresiones

$$B(T) = \sum_{i=1}^5 b_i \left(\frac{T - T_0}{100} \right)^{i-1} \quad (2.5.5)$$

$$C(T) = c_0 \left(\frac{T - T_0}{100} \right)$$

mientras que la densidad a p_0 (0.1 MPa), puede determinarse a partir de la expresión

$$\rho_0 = \rho_c \left[1 + \sum_{i=1}^5 a_i (1 - T_r)^{i/3} \right] \quad (2.5.6)$$

donde los coeficientes a_i , b_i y c_0 son parámetros que dependen del tipo de fluido de estudio. La [Tablas 2.4 y 2.5](#) presentan los valores de los coeficientes a_i y b_i para el benceno y ciclohexano, respectivamente, mientras que los coeficientes c_0 y T_0 son 0.093656 y 298.15 K para el benceno y 0.085159 y 323.15 K para el ciclohexano.

Tabla 2.4.

Coeficientes a_i para benceno y ciclohexano.

Fluido	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
Benceno	1.816788	-0.144828	3.651676	-5.852311	3.501254
Ciclohexano	1.626418	0.995043	-0.255766	-0.087998	0.474534

Tabla 2.5.
Coeficientes b_i para benceno y ciclohexano.

Fluido	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
Benceno	96.9907	-76.0229	16.8546	1.7738	-1.2453
Ciclohexano	60.3130	-53.8926	17.0338	-3.8318	0.5957

Para una mezcla de nc componentes, su densidad puede calcularse a partir de la expresión

$$\rho_m = \left(\sum_{i=1}^{nc} \frac{w_i}{\rho_i} \right)^{-1} \quad (2.5.7)$$

donde w_i y ρ_i son la fracción peso y la densidad para el componente i , respectivamente. Aunque la Ec. (2.5.7) asume que la mezcla es ideal, ésta puede utilizarse para mezclas no ideales considerando que un cambio de $10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ en la densidad líquida, genera un error relativo de 0.1% en la viscosidad (Et-Tahir et al., 1995).

Una vez que la calibración del viscosímetro se llevó a cabo, se determinaron las viscosidades con una incertidumbre aproximada de $\pm 2\%$ (ver anexo B), la cual es comparable a la obtenida por otros autores utilizando la misma técnica experimental (Barrufet et al., 1996, 1999; Estrada et al., 1998a,b; Iglesias-Silva et al., 1999; Pensado et al., 2005).

2.5.1 Componentes puros

Las viscosidades de los componentes puros n-octano, benceno, ciclohexano y n-tetradecano (todos de Aldrich con pureza mínima de 99%), fueron medidos en un intervalo de temperatura de 313.2 a 393.2 K y presiones hasta 60 MPa. Para todas las mediciones se utilizó un balín de 6.22 mm de diámetro y un ángulo de inclinación de 23° . El viscosímetro fue rotado durante 15

minutos para obtener una temperatura uniforme y mezclado homogéneo dentro del barril. Una vez alcanzado el equilibrio mecánico y térmico, se registraron los tiempos de caída del balón. Para cada valor de viscosidad, se reporta el promedio de (al menos) 10 mediciones de los tiempos de caída.

Con el fin de ilustrar este procedimiento, la [Tabla 2.6](#) presenta los tiempo promedio de caída de balón para el n-octano a diferentes temperaturas y presiones de medición. Esta tabla muestra que a medida que la temperatura y la presión se incrementan, los tiempos de caída del balón disminuyen.

Aplicando la Ec. (2.4.3) con los valores de la función de corrección y las densidades del fluido respectivas, se obtienen las viscosidades dinámicas a las diferentes condiciones de temperatura y presión de estudio. La [Tabla 2.7](#) presenta los valores de viscosidad obtenidos para el n-octano, mientras que la [Figura 2.8](#) muestra el comportamiento de la viscosidad del n-octano en función de la presión para las diferentes isotermas, las líneas corresponden a las tendencias de los datos experimentales. Un análisis de esta figura muestra un comportamiento lineal de la viscosidad con la presión hasta 60 MPa. No obstante, [Dymond et al. \(1980\)](#) mostró que para alcanos normales (e.g., n-hexano), este comportamiento tiende a ser no lineal a más altas presiones (e.g., 500 MPa).

Tabla 2.6.

Tiempos promedio de caída del balón (en segundos) para el n-octano a diferentes temperaturas y presiones.

p/MPa	T/K					
	303.2	313.2	333.2	353.2	373.2	393.2
5	14.02	12.97	11.36	10.27	9.57	9.20
10	14.51	13.42	11.74	10.57	9.81	9.38
20	15.45	14.29	12.46	11.17	10.28	9.72
30	16.34	15.11	13.26	11.74	10.72	10.05
40	17.20	15.90	13.82	12.28	11.16	10.37
50	18.02	16.65	14.45	12.80	11.58	10.68
60	18.83	17.37	15.04	13.29	11.97	10.98

Tabla 2.7

Viscosidades dinámicas, $\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$, como función de la temperatura y presión para el n-octano puro.

p/MPa	T/K					
	303.2	313.2	333.2	353.2	373.2	393.2
5	0.502	0.450	0.370	0.307	0.266	0.239
10	0.531	0.477	0.390	0.326	0.280	0.250
20	0.588	0.532	0.437	0.365	0.312	0.273
30	0.645	0.586	0.485	0.405	0.343	0.297
40	0.701	0.640	0.533	0.446	0.377	0.323
50	0.756	0.693	0.582	0.488	0.411	0.349
60	0.801	0.745	0.629	0.531	0.446	0.377

La [Figura 2.9](#) muestra el comportamiento de la viscosidad del n-octano como función de la temperatura para las diferentes isobaras, en la cual se observa que la viscosidad disminuye regularmente, aunque no linealmente, a medida que se incrementa la temperatura. En las figuras de este capítulo, las líneas representan las tendencias de los datos experimentales.

Los valores de viscosidad determinados para los componentes puros benceno, ciclohexano y n-tetradecano en los intervalos de 313.2 a 393.2 K en temperatura y de 0.69 a 60 MPa en presión, se presentan en la [Tabla 2.8](#).

Las [Figuras 2.10 a 2.12](#) muestran las viscosidades experimentales para el benceno, ciclohexano y n-tetradecano como función de la presión para las diferentes isotermas estudiadas, respectivamente. En estas figuras se observa que la viscosidad aumenta, con excepción de la isoterma a 313.2 K para el n-tetradecano, en forma lineal a medida que la presión se incrementa y que la máxima viscosidad se obtiene a 313.2 K y 60 MPa.

Cuando se grafican las viscosidades en función de la temperatura para las diferentes isobaras estudiadas, como lo muestran las [Figuras 2.13 a 2.15](#) para el benceno, ciclohexano y n-

tetradecano, respectivamente, se observa que la viscosidad disminuye regularmente, aunque no en forma lineal.

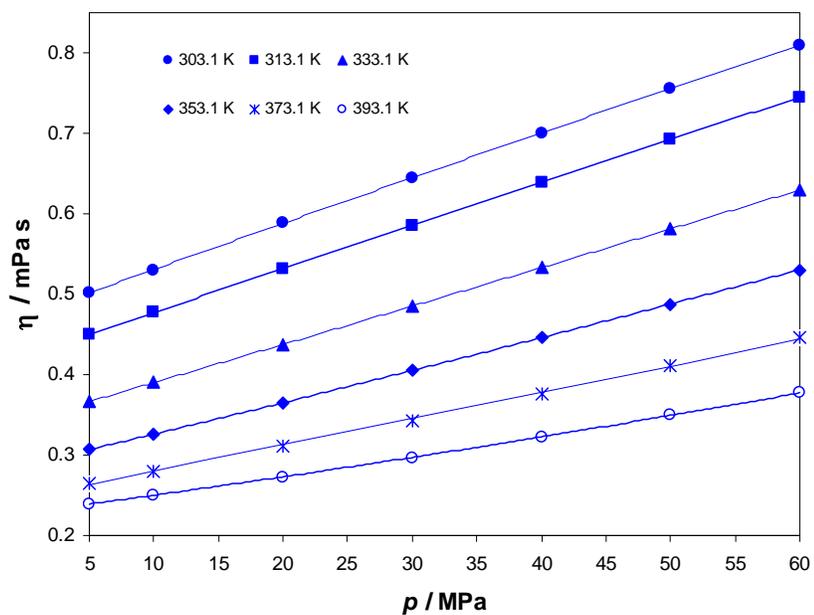


Figura 2.8: Viscosidad del n-octano en función de la presión,

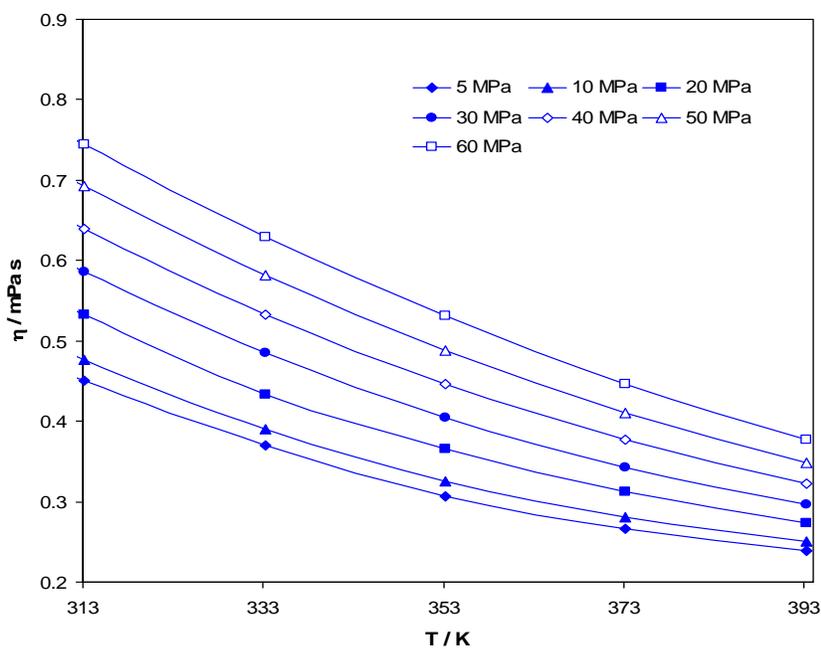


Figura 2.9: Viscosidad del n-octano en función de la temperatura

Tabla 2.8

Viscosidades dinámicas, $\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$, como función de la temperatura y presión para benceno, ciclohexano y n-tetradecano.

p/MPa	T/K				
	313.2	333.2	353.2	373.2	393.2
Benceno					
0.69	0.479	0.387	0.317	0.269	0.239
5	0.500	0.404	0.331	0.279	0.246
10	0.524	0.425	0.347	0.291	0.255
20	0.574	0.466	0.380	0.317	0.273
30	0.625	0.509	0.415	0.344	0.294
40	0.675	0.553	0.451	0.373	0.315
50	0.725	0.597	0.489	0.403	0.339
60	0.774	0.641	0.527	0.434	0.364
Ciclohexano					
0.69	0.723	0.540	0.424	0.323	0.248
5	0.772	0.576	0.450	0.349	0.262
10	0.825	0.616	0.480	0.371	0.284
20	0.926	0.692	0.540	0.420	0.329
30	1.018	0.762	0.597	0.461	0.369
40	1.111	0.837	0.651	0.504	0.414
50	1.240	0.912	0.703	0.557	0.453
60	1.347	0.994	0.752	0.608	0.492
n-Tetradecano					
0.69	1.653	1.218	0.896	0.660	0.527
5	1.738	1.283	0.957	0.708	0.568
10	1.831	1.345	1.017	0.757	0.609
20	2.025	1.473	1.128	0.852	0.687
30	2.241	1.607	1.229	0.943	0.767
40	2.483	1.740	1.325	1.031	0.839
50	2.767	1.886	1.423	1.117	0.908
60	3.093	2.043	1.518	1.202	0.976

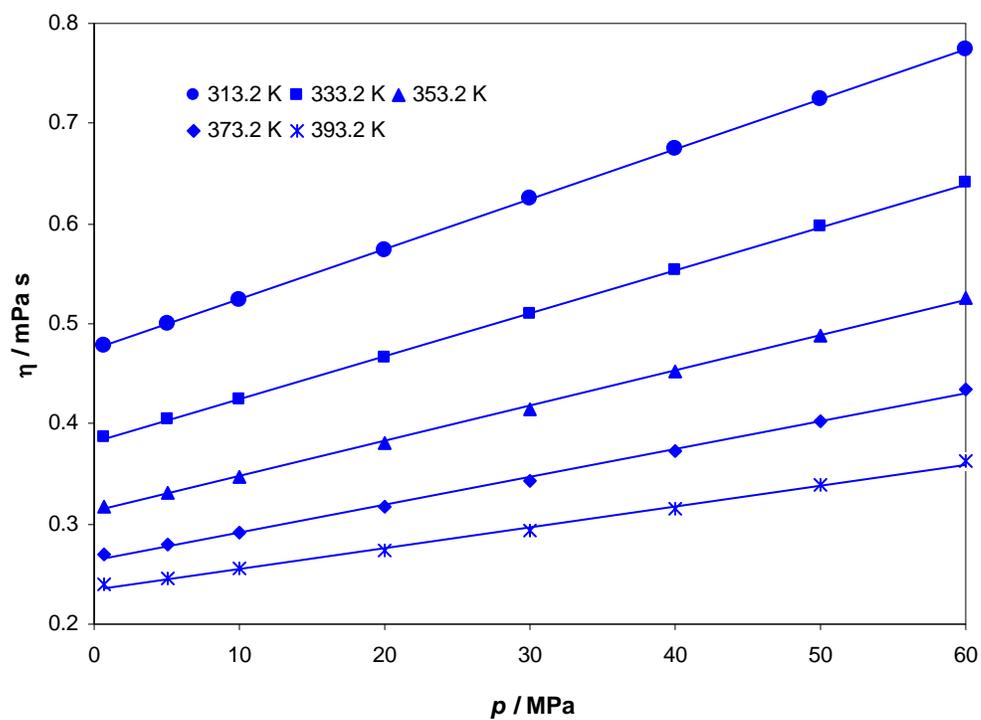


Figura 2.10: Viscosidad del benceno en función de la presión

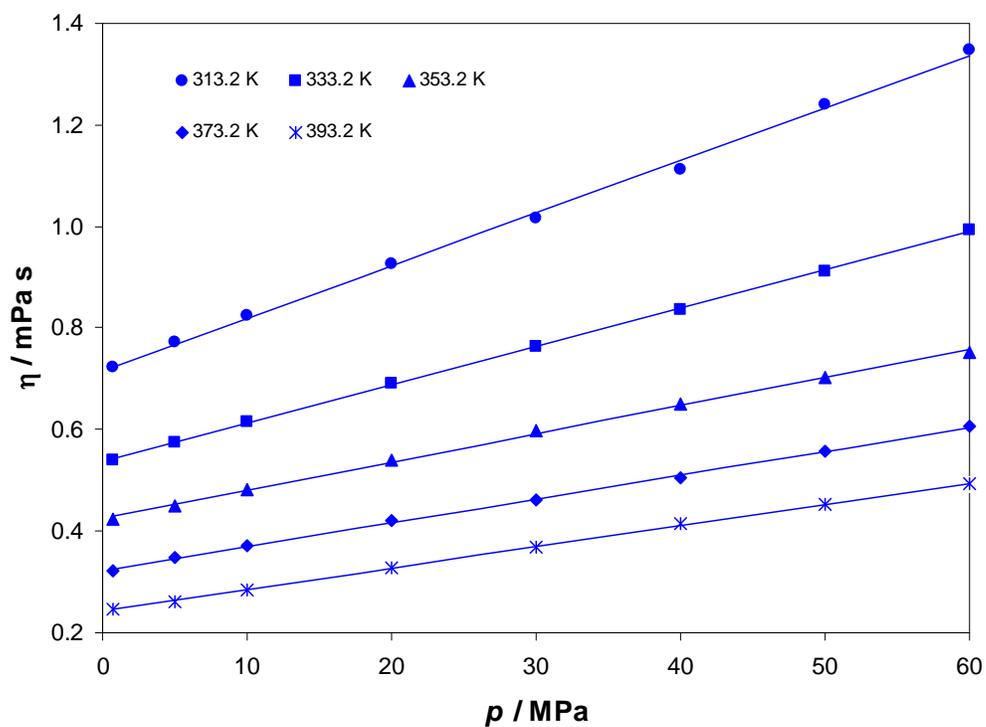


Figura 2.11: Viscosidad del ciclohexano en función de la presión

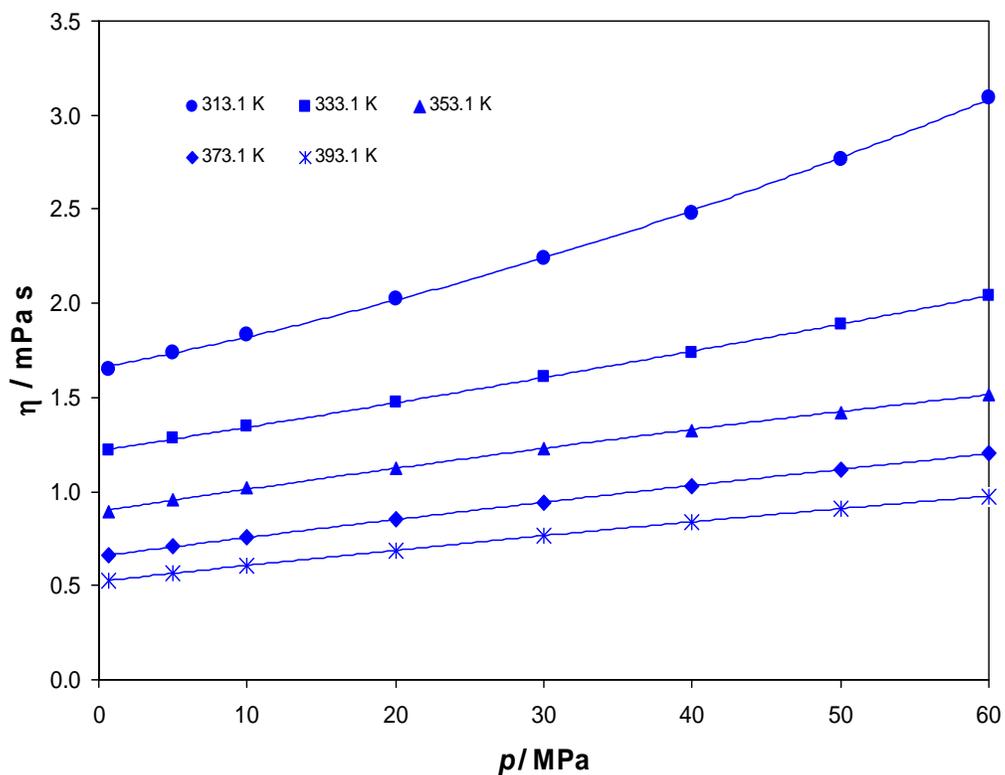


Figura 2.12: Viscosidad del n-tetradecano en función de la presión

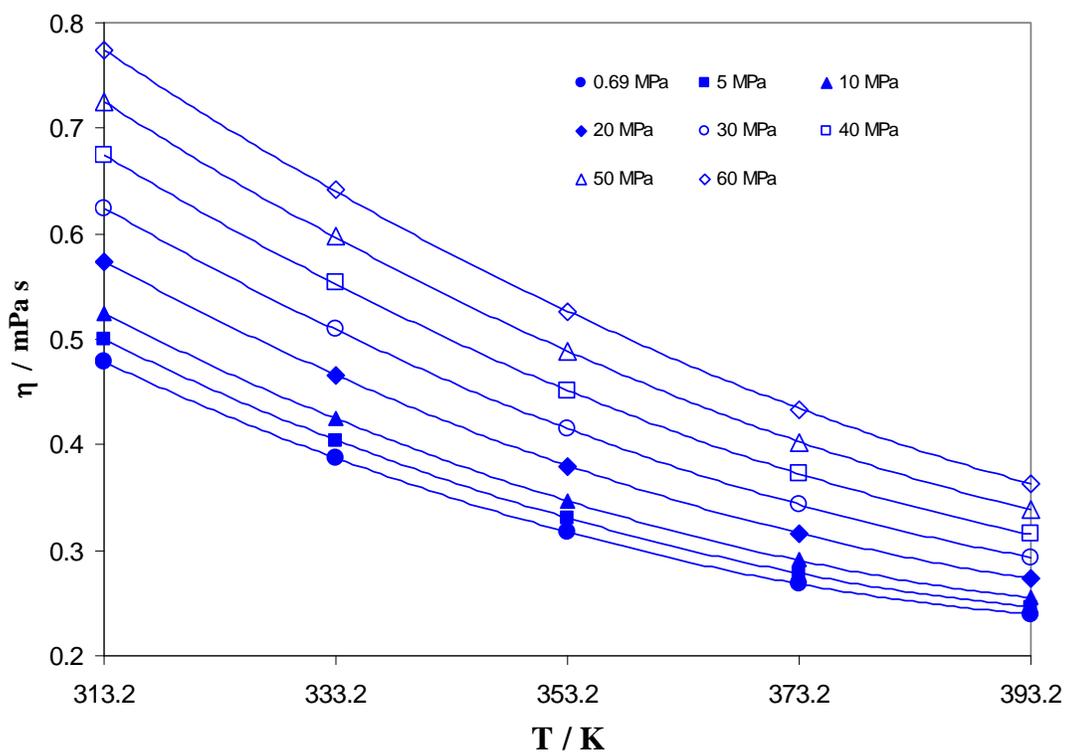


Figura 2.13: Viscosidad del benceno en función de la temperatura

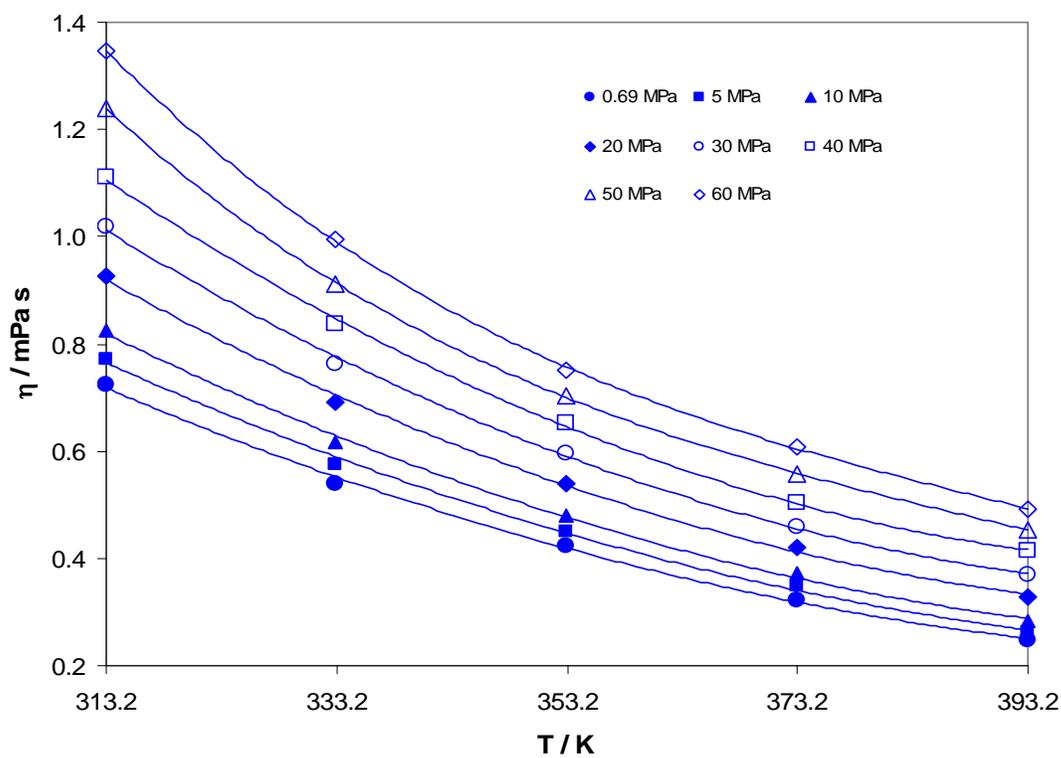


Figura 2.14: Viscosidad del ciclohexano en función de la temperatura

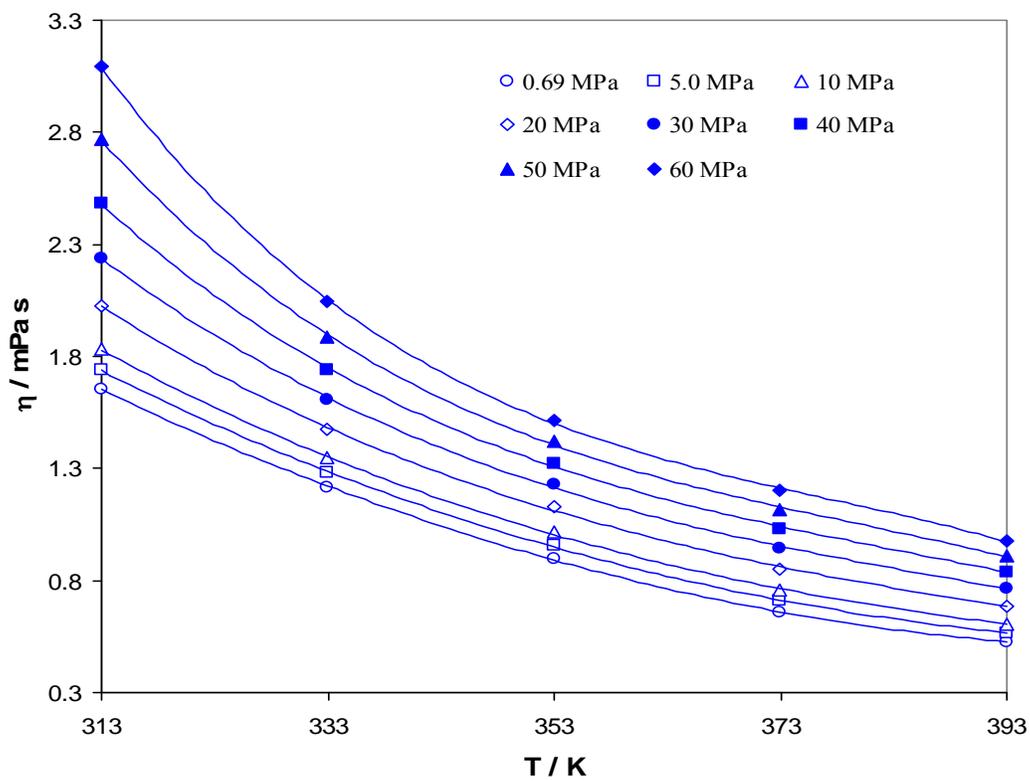


Figura 2.15: Viscosidad del n-tetradecano en función de la temperatura

Con el fin de comparar los datos de viscosidad determinados en este trabajo para el benceno, ciclohexano y n-tetradecano con los reportados por otros autores (Assael et al., 1991, 1994; Vieira dos Santos y Nieto de Castro, 1997; Dymond et al., 1981; Ducoulombier et al., 1986), la correlación propuesta por Assael et al. (1992a) fue utilizada para la comparación. Estos autores expresan la viscosidad de la forma

$$\eta = (0.1657 \times 10^{-8}) \frac{\eta_{exp}^*}{V^{2/3}} \left(\frac{1}{MRT} \right)^{-1/2} \quad (2.5.8)$$

donde V es el volumen molar, M es la masa molecular, T es la temperatura absoluta y η_{exp}^* es la viscosidad experimental reducida, calculada de la expresión

$$\log \left(\frac{\eta_{exp}^*}{R_\eta} \right) = \sum_{i=0}^7 a_i \left(\frac{V_0}{V} \right)^i \quad (2.5.9)$$

donde los coeficientes a_i son: $a_0 = 1.0945$, $a_1 = -9.26324$, $a_2 = 71.0385$, $a_3 = -301.9012$, $a_4 = 797.69$, $a_5 = -1221.9770$, $a_6 = 987.5574$ y $a_7 = -319.4636$. En la Ec. (2.5.9), R_η es el factor de rugosidad, el cual incluye los efectos causados por la no esfericidad de las moléculas de la forma (Assael et al., 1992a)

$$R_\eta = 0.995 - 8.944 \times 10^{-4} C + 5.427 \times 10^{-3} C^2 \quad (2.5.10)$$

donde C es el número de átomos de carbono en la molécula. Los valores de R_η son 0.960 para benceno (Assael et al., 1992c), 1.0 para ciclohexano (Assael et al., 2000) y 2.046 para n-tetradecano (Assael et al., 1992a). Para n-alcenos (pentano a n-hexadecano), el volumen característico V_0 puede calcularse de la correlación (Assael et al., 1992a),

$$10^6 V_0 = 117.874 + 0.15(-1)^C - 0.25275T + 5.48 \times 10^{-4} T^2 - 4.246 \times 10^{-7} T^3 + (C-6)(1.27 - 9 \times 10^{-4} T)(13.27 + 0.025C) \quad (2.5.11)$$

Para compuestos aromáticos tal como el benceno, este valor puede calcularse de la correlación (Assael et al., 1992c)

$$10^6 V_0 = -3324.7C^{-2} + 529.47C^{-1} + (9.48786C^{-2} - 8.55176 \times 10^{-2}C + 6.03463 \times 10^{-3}C^2)T + (-1.5797 \times 10^{-3} + 3.9901 \times 10^{-4}C - 2.2309 \times 10^{-5}C^2)T^2 \quad (2.5.12)$$

mientras que para el ciclohexano, V_0 se calcula con la siguiente expresión (Assael et al., 2000)

$$10^6 V_0 = 82.89 - 5.909T_r - 10.047T_r^2 \quad (2.5.13)$$

Para benceno, la Figura 2.16 muestra que los resultados experimentales reportados en este trabajo concuerdan con los valores calculados por la Ec. (2.5.9) dentro del 3% con una desviación absoluta promedio (DAP) de 1.5% y una desviación máxima (DM) de 5.4% basada en 40 puntos experimentales. Un análisis de esta figura muestra que los resultados de este trabajo concuerdan con los valores reportados por Vieira dos Santos y Nieto de Castro (1997), Kashiwagi y Makita (1982) y Assael et al. (1991); sin embargo, para viscosidades mayores de 0.7 mPa·s, las discrepancias entre los valores de viscosidad de este trabajo y los reportados por Dymond et al. (1981) son del orden de 7%.

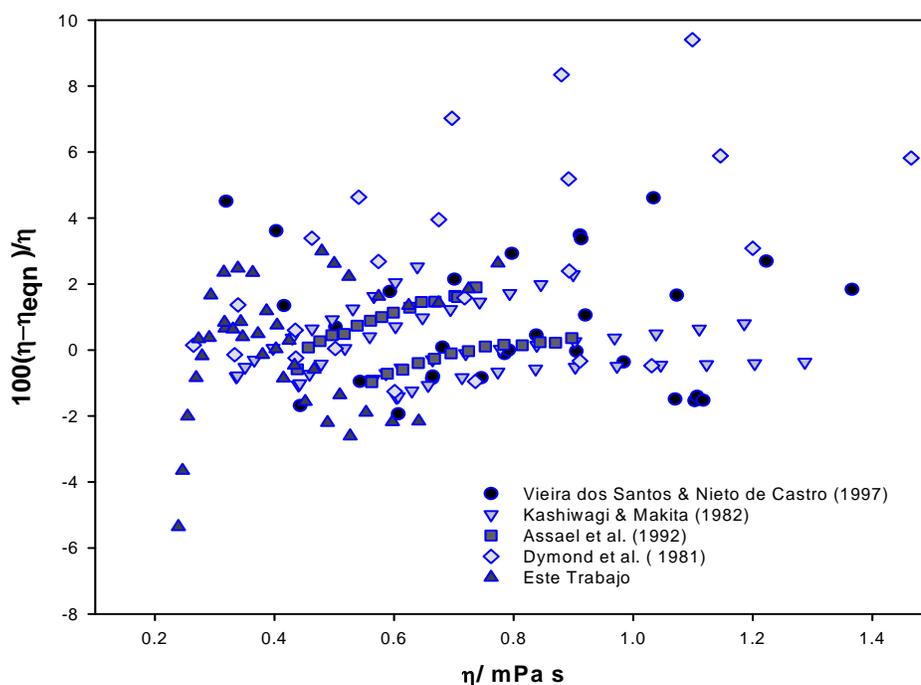


Figura 2.16: Desviación relativa de la viscosidad del benceno con respecto a la predicción con la correlación de Assael et al. (1992a).

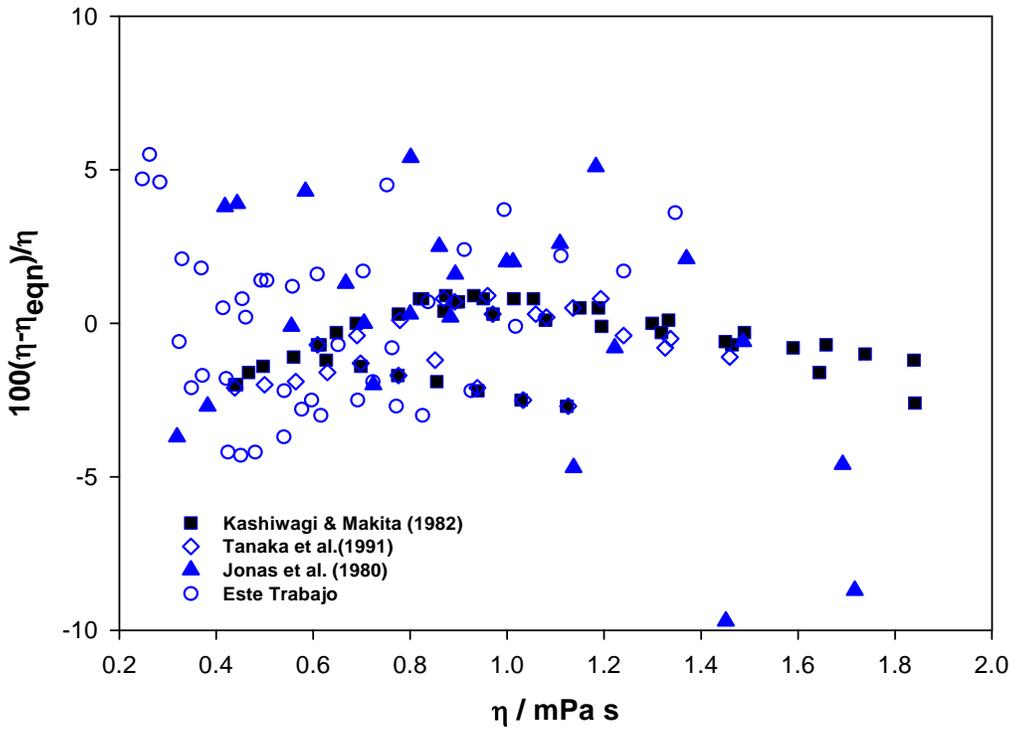


Figura 2.17: Desviación relativa de la viscosidad del ciclohexano con respecto a la predicción con la correlación de Assael et al. (1992a).

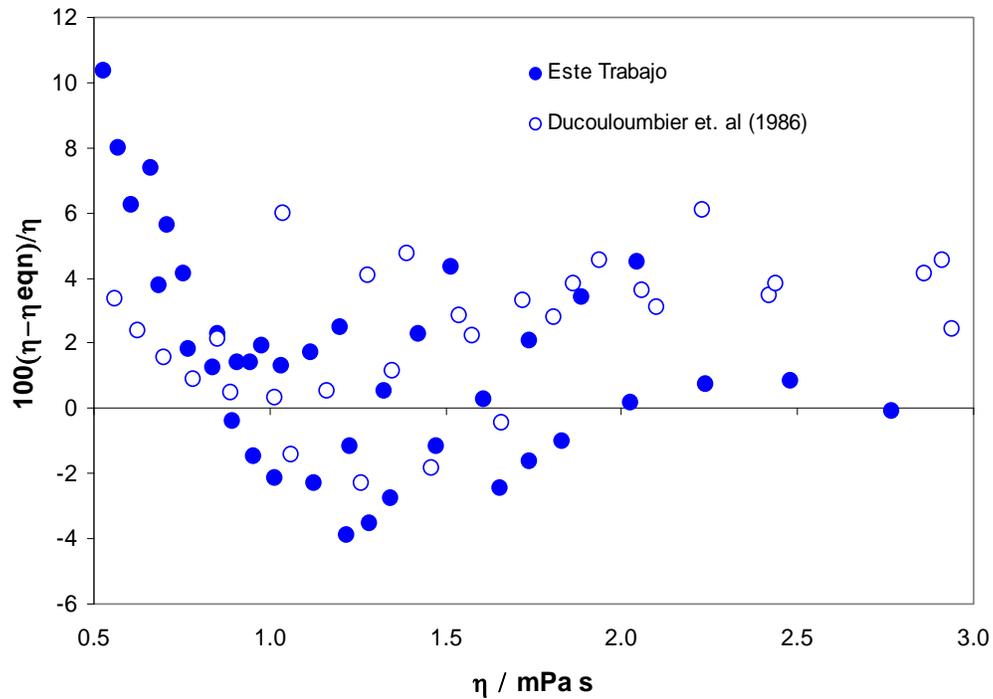


Figura 2.18: Desviación relativa de la viscosidad del n-tetradecano con respecto a la predicción con la correlación de Assael et al. (1992a).

En el caso del ciclohexano, la [Figura 2.17](#) muestra que los datos de viscosidad reportados en este trabajo con respecto a la correlación de Assael presentan una desviación absoluta promedio de 2.3% con una desviación máxima de 5.4% basada en 40 puntos experimentales. Esta figura también muestra que existe una buena concordancia con los datos reportados por [Jonas et al. \(1980\)](#) los cuales producen una DAP de 3.1% con una desviación máxima del 9.7%.

La [Figure 2.18](#) muestra la desviación relativa entre las viscosidades medidas en este trabajo para el n-tetradecano y las obtenidas a partir de la Ec. (2.5.9). Esta figura indica que la capacidad predictiva de Ec. (2.5.9) se encuentra dentro del 8% con una DAP de 2.7% y una desviación máxima de 10.4% basada en 40 puntos experimentales. En este caso, la correlación subestima la mayoría de los datos experimentales a bajas viscosidades. Esta figura también muestra que los resultados de este trabajo concuerdan satisfactoriamente con los valores reportados por [Ducoulombier et al. \(1986\)](#), quienes utilizaron un viscosímetro de caída de cuerpo en su trabajo.

2.5.2 Sistemas binarios

En este trabajo, las viscosidades de líquidos de los sistemas binarios benceno–n-tetradecano, benceno–ciclohexano y ciclohexano–n-tetradecano fueron determinadas experimentalmente en el intervalo de temperatura de 313.2 a 393.2 K y presiones hasta 60 MPa. Todas las mediciones utilizaron un balón de 6.22 mm y un ángulo de inclinación de 23°. Para cada valor de viscosidad reportado, se utilizó un valor promedio de (al menos) 10 mediciones de los tiempos de caída del balón, con una desviación estándar de ~ 0.02 .

La preparación de las mezclas para cada sistema binario, se llevó a cabo gravimétricamente utilizando una balanza analítica (Sartorius, modelo BP301S) con una precisión de ± 0.1 mg a la temperatura ambiente y presión atmosférica. En este caso, se estima que la precisión en la preparación de las mezclas es mejor que 0.1% masa.

Las Tablas 2.9 a 2.11 presentan los valores experimentales para las diferentes mezclas de los sistemas binarios benceno–n-tetradecano, benceno–ciclohexano y ciclohexano–n-tetradecano, respectivamente, para una serie de condiciones de temperatura, presión y composición. Como se puede observar en estas tablas, cuatro diferentes composiciones en términos de la fracción molar del benceno (Tablas 2.9 y 2.10) y ciclohexano (Tabla 2.11) fueron seleccionadas en este estudio para determinar sus viscosidades a diferentes presiones y temperaturas. Estas viscosidades junto con las de los componentes puros, permiten seguir el comportamiento de las viscosidades para cada una de las mezclas de los tres sistemas binarios estudiados en todo el intervalo de concentración.

Las Figuras 2.19–2.21 muestran el comportamiento de la viscosidad en función de la presión a diferentes temperaturas para una composición específica de uno de los componentes de los sistemas benceno-n-tetradecano (Figura 2.19), benceno-ciclohexano (Figura 2.20) y ciclohexano-n-tetradecano (Figura 2.21). En estas tres figuras se observa que el comportamiento de la viscosidad es casi lineal en el intervalo de presión de 0.69 a 60 MPa para las diferentes isothermas y que la máxima viscosidad se alcanza a la menor temperatura y mayor presión.

Por otra parte, las Figuras 2.22–2.24 muestran el comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura a diferentes presiones para una composición específica de uno de los componentes de los sistemas benceno-n-tetradecano (Figura 2.22), benceno-ciclohexano (Figura 2.23) y ciclohexano-n-tetradecano (Figura 2.24). En estas figuras se observa que la viscosidad disminuye a medida que la temperatura se incrementa, siguiendo una tendencia regular. Estas figuras también muestran que la viscosidad es mayor a altas presiones y bajas temperaturas que a bajas presiones y altas temperaturas.

Tabla 2.9 Viscosidades dinámicas experimentales, $\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$, para el sistema benceno (1)–n-tetradecano (2).

p/MPa	T/K				
	313.2	333.2	353.2	373.2	393.2
$x_1 = 0.179$					
0.69	1.393	1.045	0.819	0.596	0.466
5	1.461	1.098	0.855	0.635	0.495
10	1.538	1.157	0.904	0.678	0.531
20	1.695	1.273	0.996	0.765	0.601
30	1.860	1.389	1.080	0.849	0.670
40	2.036	1.515	1.168	0.926	0.738
50	2.224	1.657	1.278	1.001	0.804
60	2.434	1.846	1.391	1.070	0.868
$x_1 = 0.436$					
0.69	1.103	0.838	0.614	0.485	0.394
5	1.159	0.884	0.662	0.515	0.419
10	1.223	0.935	0.705	0.549	0.445
20	1.347	1.037	0.793	0.620	0.496
30	1.473	1.135	0.883	0.688	0.554
40	1.600	1.228	0.956	0.753	0.610
50	1.729	1.319	1.032	0.819	0.662
60	1.866	1.421	1.116	0.879	0.717
$x_1 = 0.602$					
0.69	0.905	0.688	0.537	0.430	0.347
5	0.955	0.728	0.566	0.452	0.368
10	1.011	0.775	0.601	0.477	0.390
20	1.118	0.862	0.668	0.533	0.436
30	1.225	0.946	0.739	0.590	0.479
40	1.329	1.032	0.809	0.646	0.524
50	1.432	1.115	0.878	0.704	0.565
60	1.535	1.216	0.959	0.761	0.604
$x_1 = 0.798$					
0.69	0.679	0.528	0.421	0.356	0.307
5	0.712	0.557	0.443	0.371	0.320
10	0.753	0.592	0.469	0.389	0.336
20	0.835	0.661	0.523	0.427	0.367
30	0.916	0.730	0.578	0.467	0.398
40	1.000	0.797	0.634	0.509	0.432
50	1.081	0.863	0.690	0.553	0.466
60	1.160	0.927	0.745	0.598	0.499

Tabla 2.10 Viscosidades dinámicas experimentales, $\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$, para el sistema benceno (1)–ciclohexano (2).

p/MPa	T/K				
	313.2	333.2	353.2	373.2	393.2
$x_1 = 0.203$					
0.69	0.602	0.449	0.346	0.289	0.262
5	0.642	0.480	0.368	0.304	0.271
10	0.689	0.518	0.395	0.323	0.283
20	0.782	0.594	0.452	0.361	0.307
30	0.874	0.673	0.511	0.403	0.333
40	0.962	0.751	0.573	0.447	0.362
50	1.047	0.828	0.635	0.493	0.391
60	1.127	0.901	0.696	0.539	0.424
$x_1 = 0.400$					
0.69	0.527	0.417	0.338	0.288	0.258
5	0.557	0.441	0.355	0.301	0.267
10	0.593	0.470	0.377	0.316	0.278
20	0.665	0.528	0.422	0.349	0.300
30	0.738	0.589	0.468	0.384	0.325
40	0.810	0.651	0.517	0.420	0.350
50	0.882	0.713	0.567	0.458	0.378
60	0.951	0.774	0.617	0.498	0.407
$x_1 = 0.595$					
0.69	0.499	0.405	0.333	0.284	0.252
5	0.522	0.423	0.346	0.294	0.258
10	0.550	0.445	0.363	0.306	0.267
20	0.609	0.493	0.399	0.333	0.285
30	0.670	0.544	0.439	0.363	0.307
40	0.735	0.598	0.482	0.397	0.332
50	0.802	0.656	0.530	0.434	0.360
60	0.869	0.715	0.579	0.474	0.392
$x_1 = 0.805$					
0.69	0.500	0.400	0.328	0.282	0.254
5	0.521	0.418	0.342	0.293	0.262
10	0.547	0.439	0.358	0.305	0.272
20	0.600	0.483	0.393	0.332	0.293
30	0.654	0.529	0.430	0.362	0.315
40	0.710	0.577	0.469	0.393	0.339
50	0.767	0.626	0.509	0.425	0.365
60	0.824	0.676	0.551	0.460	0.393

Tabla 2.11 Viscosidades dinámicas experimentales, $\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$, para el sistema ciclohexano (1)–n-tetradecano (2).

p/MPa	T/K			
	313.2	333.2	353.2	393.2
$x_1 = 0.204$				
0.69	1.412	1.049	0.828	0.496
5	1.494	1.114	0.877	0.526
10	1.589	1.186	0.931	0.565
20	1.782	1.326	1.029	0.639
30	1.982	1.462	1.125	0.710
40	2.195	1.599	1.216	0.786
50	2.424	1.740	1.311	0.855
60	2.672	1.888	1.403	0.925
$x_1 = 0.405$				
0.69	1.303	0.968	0.760	0.447
5	1.365	1.018	0.803	0.481
10	1.447	1.077	0.854	0.515
20	1.612	1.199	0.950	0.591
30	1.787	1.315	1.043	0.661
40	1.981	1.435	1.129	0.731
50	2.185	1.563	1.219	0.793
60	2.422	1.698	1.305	0.855
$x_1 = 0.600$				
0.69	1.123	0.878	0.661	0.404
5	1.182	0.924	0.703	0.429
10	1.256	0.981	0.749	0.461
20	1.397	1.092	0.840	0.521
30	1.545	1.194	0.932	0.585
40	1.701	1.301	1.025	0.644
50	1.860	1.408	1.113	0.703
60	2.038	1.517	1.203	0.761
$x_1 = 0.800$				
0.69	0.935	0.711	0.540	0.339
5	0.986	0.754	0.580	0.359
10	1.044	0.805	0.621	0.385
20	1.164	0.905	0.705	0.439
30	1.291	1.005	0.589	0.496
40	1.424	1.102	0.870	0.549
50	1.569	1.201	0.952	0.604
60	1.720	1.298	1.030	0.666

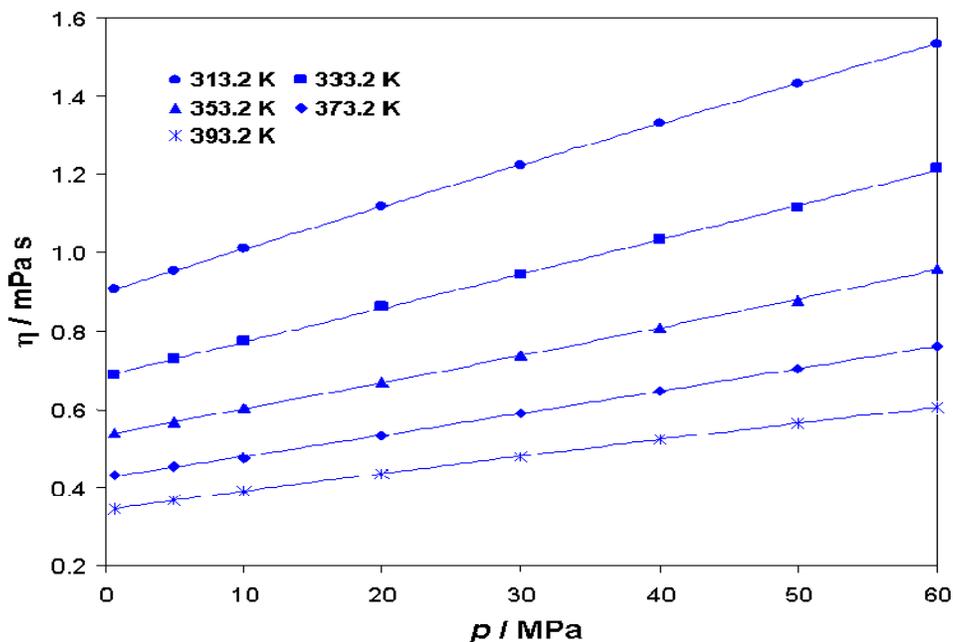


Figura 2.19: Viscosidad del sistema benceno(1)–n-tetradecano(2) en función de la presión para una fracción molar de benceno $x_1 = 0.602$.

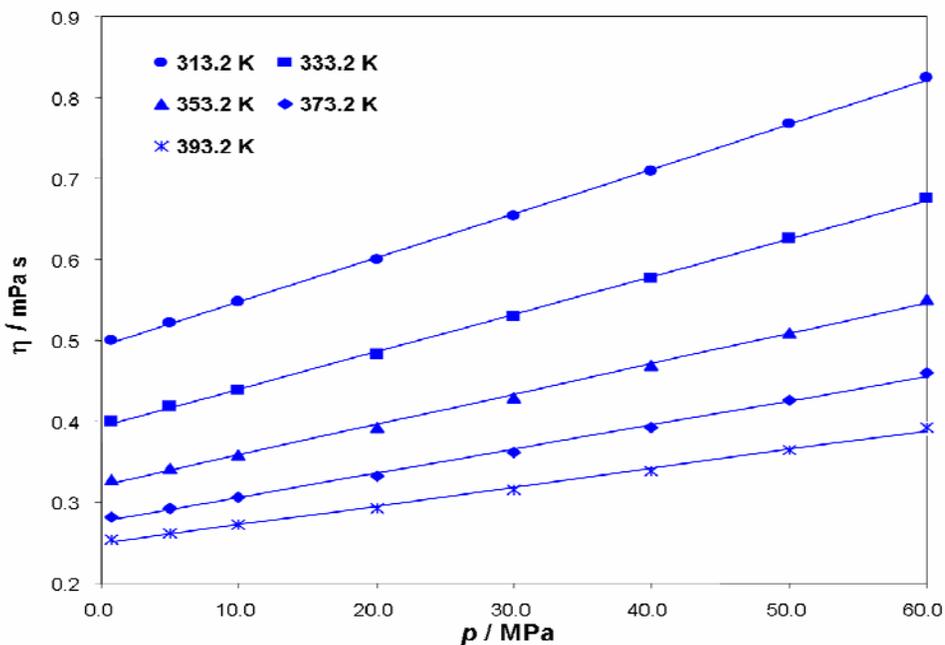


Figura 2.20: Viscosidad del sistema benceno(1)–ciclohexano(2) en función de la presión para una fracción molar de benceno $x_1 = 0.805$.

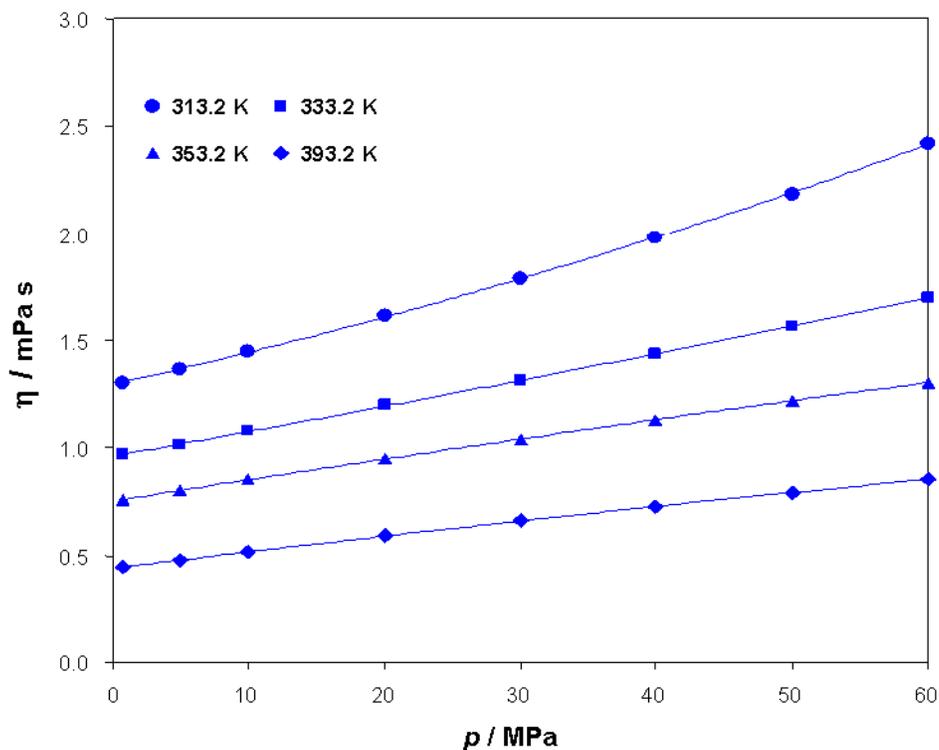


Figura 2.21: Viscosidad del sistema ciclohexano(1)-n-tetradecano(2) en función de la presión para una fracción molar de ciclohexano $x_1 = 0.405$.

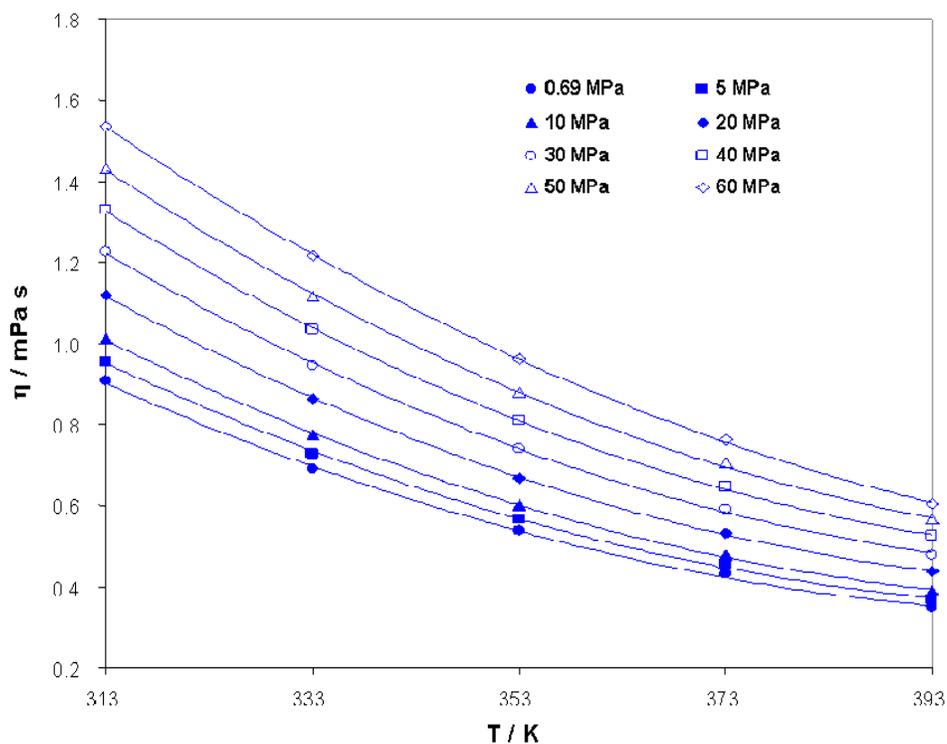


Figura 2.22: Viscosidad del sistema benceno(1)-n-tetradecano(2) en función de la temperatura para una fracción molar de benceno $x_1 = 0.602$.

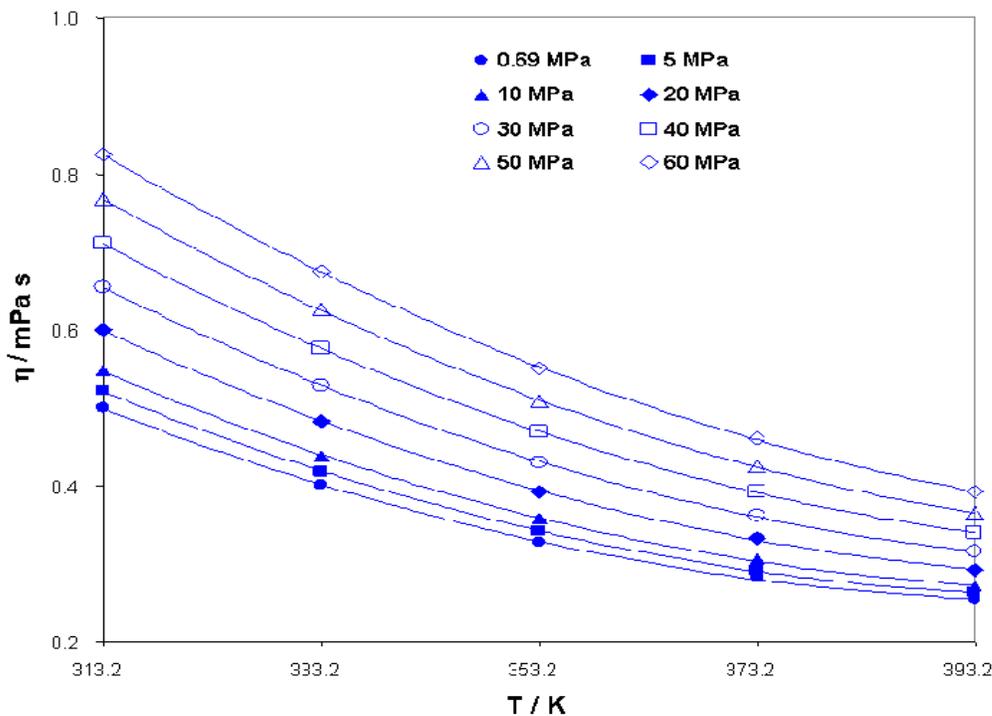


Figura 2.23: Viscosidad del sistema benceno(1)–ciclohexano(2) en función de la temperatura para una fracción molar de benceno $x_1 = 0.805$.

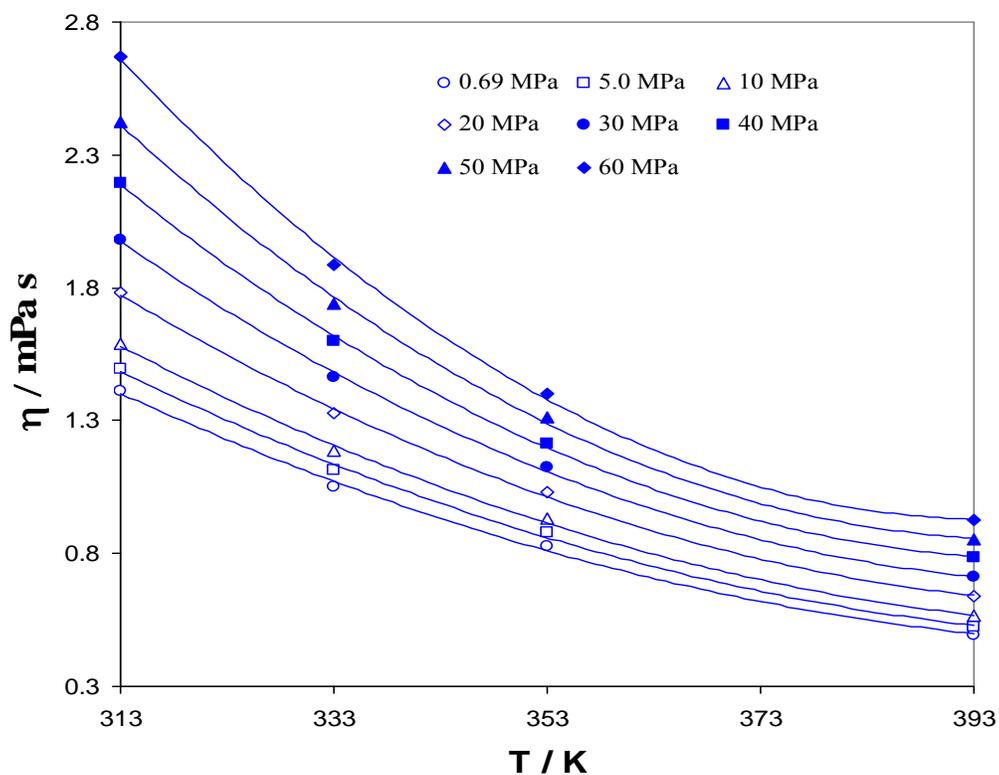


Figura 2.24: Viscosidad del sistema ciclohexano(1)–n-tetradecano(2) en función de la temperatura para una fracción molar de ciclohexano $x_1 = 0.405$.

Las Figuras 2.25–2.27 muestran la variación de la viscosidad de los sistemas benceno-n-tetradecano (Figura 2.25), benceno-ciclohexano (Figura 2.26) y ciclohexano-n-tetradecano (Figura 2.27) en función composición de uno de los componentes a temperatura constante para las diferentes presiones investigadas. Un análisis de estas figuras indica que la viscosidad en función de la composición muestra diferentes comportamientos para cada uno de los sistemas estudiados.

Para el caso del sistema benceno-n-tetradecano, la Figura 2.25 muestra un comportamiento regular monotónico de la viscosidad en función de la composición en fracción molar del benceno a 333.2 K para las diferentes presiones investigadas; i.e., la viscosidad disminuye casi linealmente a medida que la fracción molar del benceno se incrementa para todas las isobaras estudiadas. Esta figura también muestra que la viscosidad es mayor a altas presiones y bajas concentraciones del benceno que a bajas presiones y altas concentraciones del benceno.

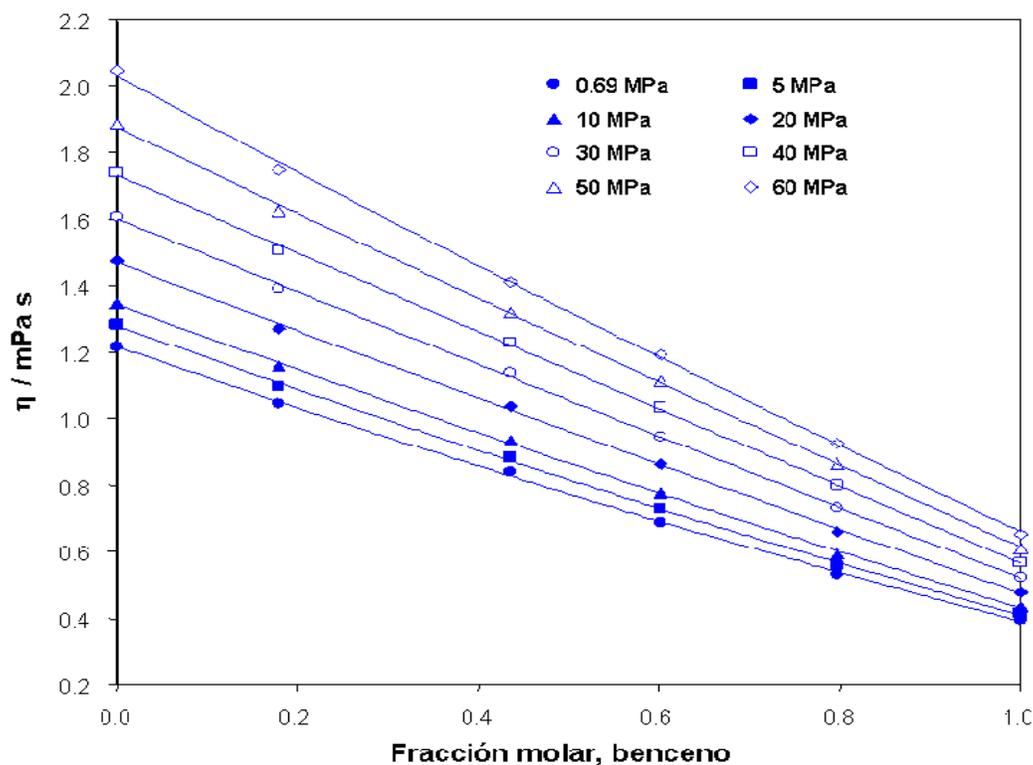


Figura 2.25: Viscosidad del sistema benceno(1)–n-tetradecano(2) en función de la fracción molar de benceno a la temperatura de 333.2 K.

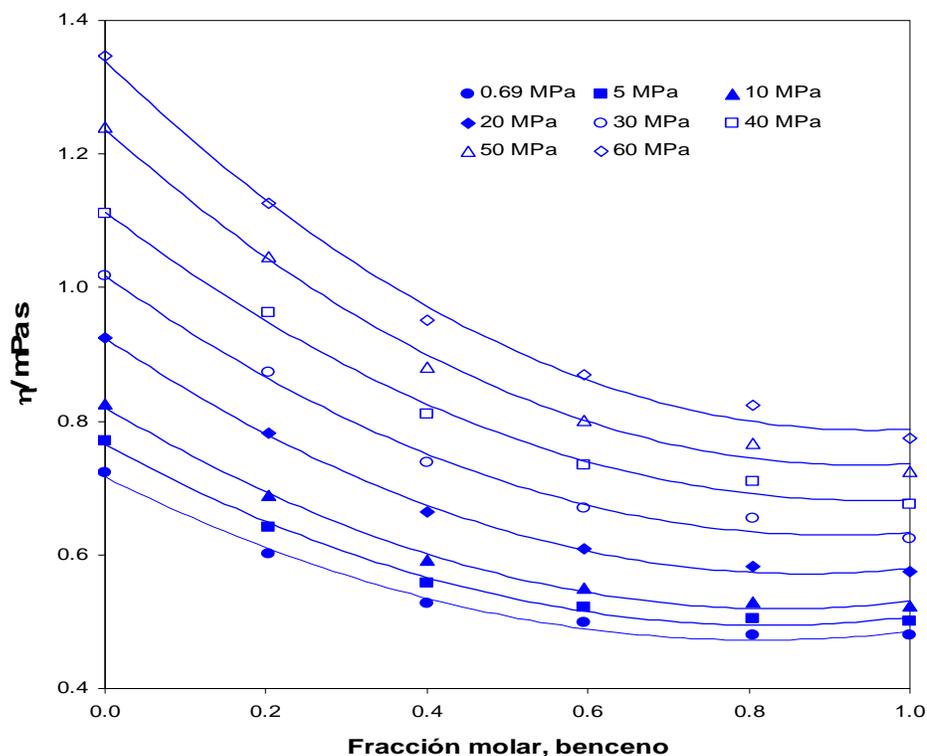


Figura 2.26: Viscosidad del sistema benceno(1)–ciclohexano(2) en función de la fracción molar de benceno a la temperatura de 313.2 K.

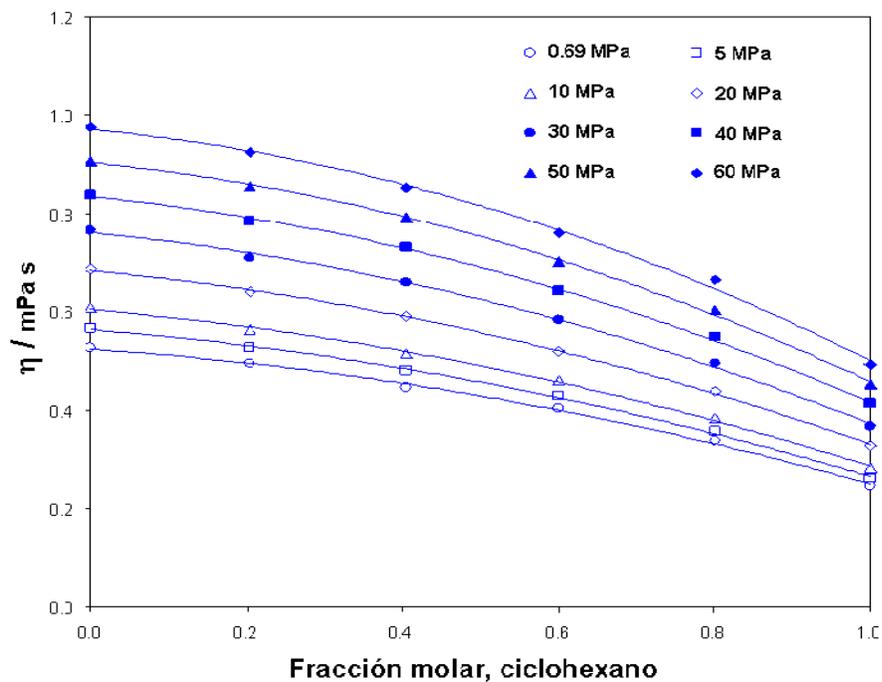


Figura 2.27: Viscosidad del sistema ciclohexano(1)–n-tetradecano(2) en función de la fracción molar de ciclohexano a la temperatura de 393.2 K.

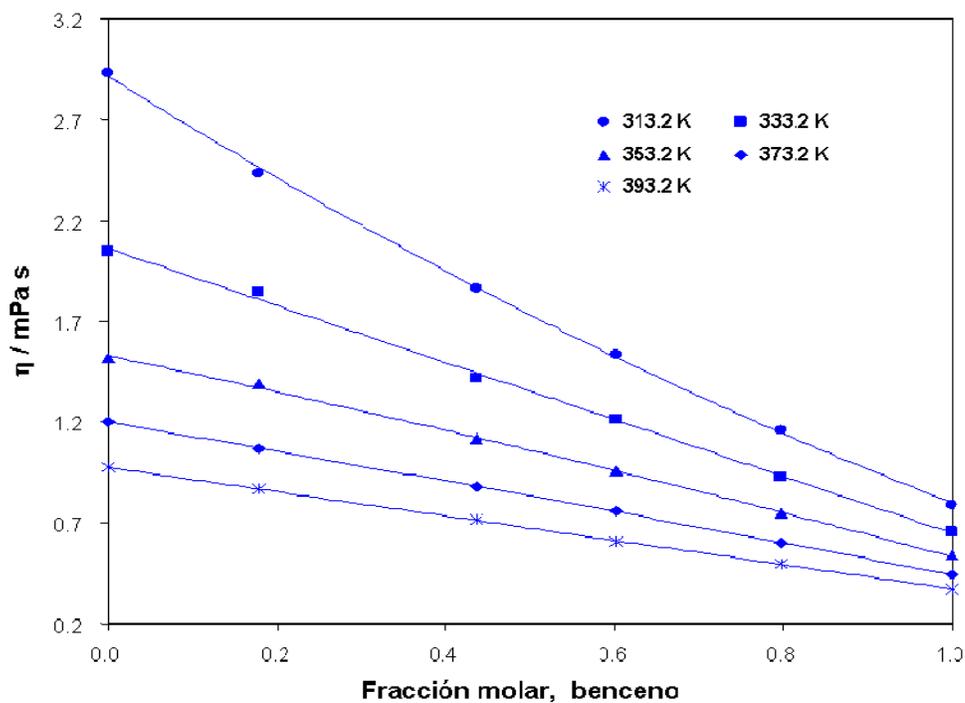


Figura 2.28: Viscosidad del sistema benceno(1)-n-tetradecano(2) en función de la fracción molar de benceno a la presión de 60 MPa.

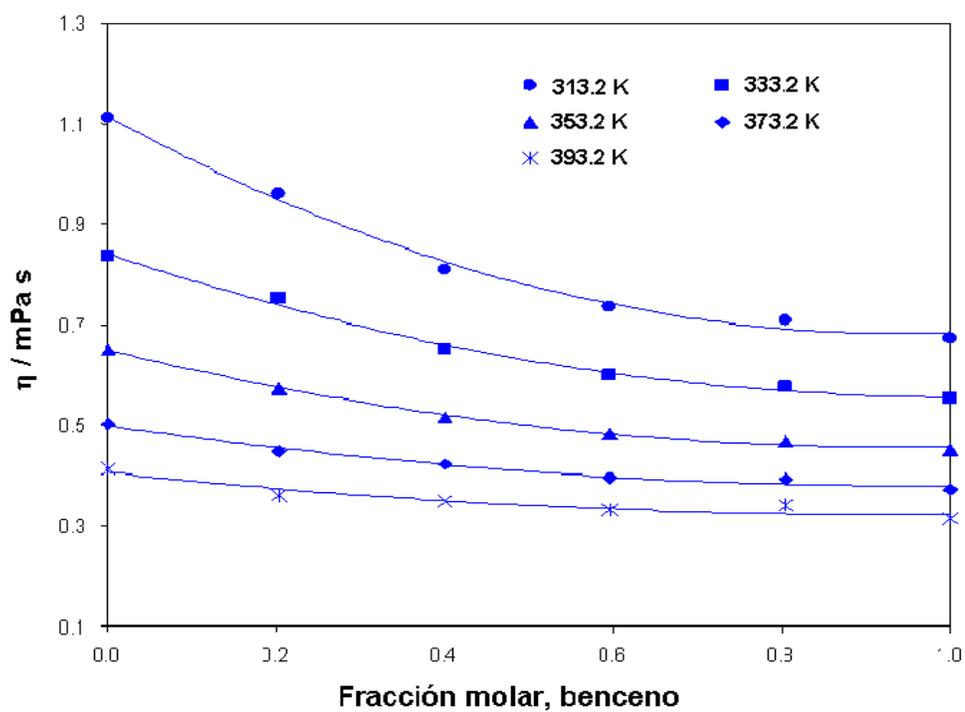


Figura 2.29: Viscosidad del sistema benceno(1)-ciclohexano(2) en función de la fracción molar de benceno a la presión de 40 MPa.

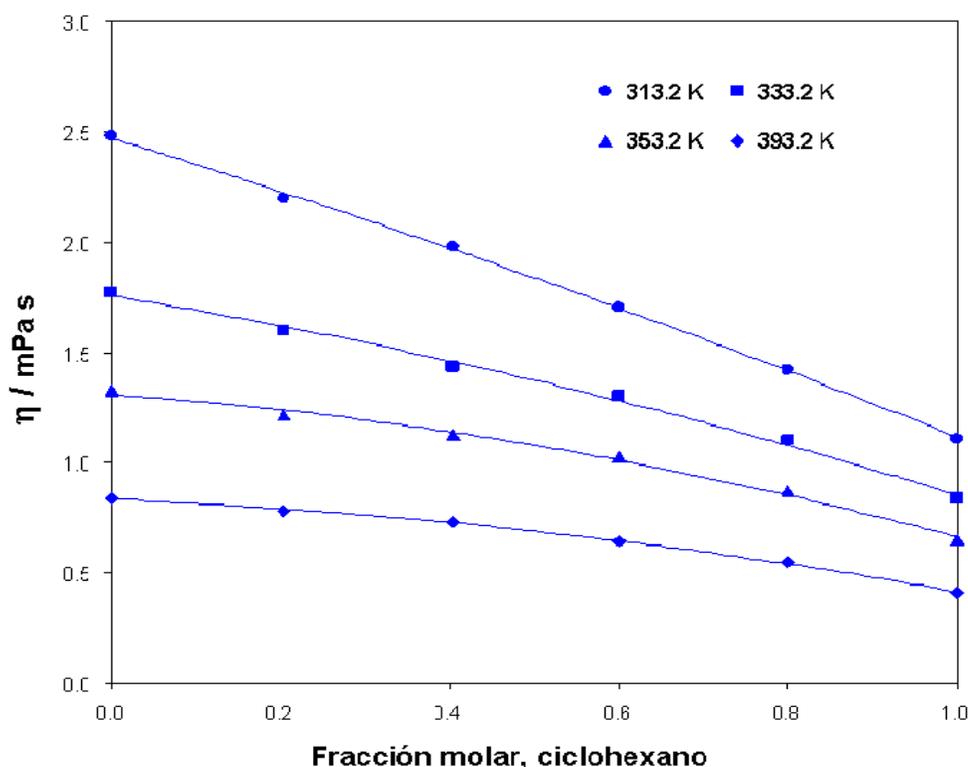


Figura 2.30: Viscosidad del sistema ciclohexano(1)–n-tetradecano(2) en función de la fracción molar de ciclohexano a la presión de 40 MPa.

En el caso del sistema benceno-ciclohexano, la Figura 2.26 muestra que la viscosidad disminuye regularmente en función de la composición en fracción del benceno a 313.2 K para las diferentes presiones estudiadas. Sin embargo, esta figura muestra que conforme la presión disminuye, la viscosidad tiende a un mínimo a concentraciones mayores de 0.6 en fracción molar del benceno. En particular, estos mínimos se observan a las presiones de 0.69 y 5 MPa en el intervalo de composición [0.7, 0.9] en fracción molar del benceno. Un comportamiento de la viscosidad en función de la composición similar al que presenta el sistema benceno-ciclohexano, fue reportado por Canet et al. (2001) para el sistema binario 1-metilnaftaleno–2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano.

La Figura 2.27 muestra el comportamiento de la viscosidad del sistema ciclohexano-n-tetradecano en función de la composición del ciclohexano a 393.2 K para las diferentes presiones investigadas. En esta figura se observa que la viscosidad disminuye regularmente a medida que la fracción molar del ciclohexano se incrementa; sin embargo, una característica del comportamiento de la viscosidad para este sistema es que a altas presiones la viscosidad

muestra una curvatura más pronunciada que a bajas presiones. Esta figura también muestra que la viscosidad máxima corresponde a la viscosidad del n-tetradecano puro a la presión de 60 MPa, mientras que la mínima viscosidad corresponde a la viscosidad del ciclohexano puro a la presión de 0.69 MPa.

Finalmente, las Figuras 2.28–2.30 muestran la variación de la viscosidad de los sistemas benceno-n-tetradecano (Figura 2.28), benceno-ciclohexano (Figura 2.29) y ciclohexano-n-tetradecano (Figura 2.30) en función composición de uno de los componentes a presión constante para las diferentes temperaturas investigadas. En general, estas figuras muestran un comportamiento de la viscosidad en función de la composición similar al mostrado en las Figuras 2.25–2.27, en donde se presenta la variación de la viscosidad para estos sistemas en función de la composición de uno de los componentes a temperatura constante para las diferentes presiones investigadas.

Para el caso del sistema benceno-n-tetradecano, la Figura 2.28 muestra un comportamiento regular de la viscosidad en función de la composición en fracción molar del benceno a 60 MPa para las diferentes temperaturas investigadas. Esta figura también muestra que a temperaturas mayores a 313.2 K, el comportamiento de la viscosidad es casi lineal mientras que a la temperatura de 313.2 K, el comportamiento de la viscosidad muestra una curvatura a medida que la fracción molar del benceno disminuye, lo que indica que a bajas temperaturas la viscosidad se incrementa a bajas concentraciones del benceno.

Para el sistema benceno-ciclohexano, la Figura 2.29 muestra que la viscosidad disminuye regularmente en función de la composición en fracción del benceno a 40 MPa para las diferentes temperaturas estudiadas. Sin embargo, esta figura muestra que conforme la temperatura disminuye, la viscosidad tiende a un mínimo a concentraciones mayores de 0.6 en fracción molar del benceno. En particular, esta figura indica un posible mínimo a la temperatura de 313.2 K en el intervalo de composición [0.7, 0.9] en fracción molar del benceno, el cual desaparece a mayores temperaturas.

La [Figura 2.30](#) muestra el comportamiento de la viscosidad del sistema ciclohexano-n-tetradecano en función de la composición del ciclohexano a 40 MPa para las diferentes temperaturas investigadas. En esta figura se observa que la viscosidad disminuye regularmente a medida que la fracción molar del ciclohexano se incrementa. Esta figura también muestra que a la temperatura de 313.2 K, el comportamiento de la viscosidad para este sistema es casi lineal, mientras a mayores temperaturas la viscosidad tiende a mostrar una ligera curvatura en función de la composición.

En general, comportamientos similares a los mostrados por las [Figuras 2.19–2.21](#) (viscosidad en función de la presión a composición constante para diferentes temperaturas), [Figuras 2.22–2.24](#) (viscosidad en función de la temperatura a composición constante para diferentes presiones), [Figuras 2.25–2.27](#) (viscosidad en función de la composición a temperatura constante para diferentes presiones) y [Figuras 2.28–2.30](#) (viscosidad en función de la composición a presión constante para diferentes temperaturas), fueron obtenidos para las otras tres mezclas de diferente composición de cada uno de los sistemas estudiados. Los comportamientos de viscosidad obtenidos presentan un patrón general consistente con anteriores observaciones realizadas por otros autores que reportan viscosidades de hidrocarburos puros, mezclas binarias y ternarias ([Zéberg-Mikkelsen et al. 2001](#)).

2.5.3 Sistema benceno–ciclohexano–n-tetradecano

Con el fin de conocer el comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura, presión y composición de un sistema ternario constituido de un componente aromático, un componente nafténico y un componente parafínico, se llevó a cabo la determinación experimental de la viscosidad del sistema benceno-ciclohexano-n-tetradecano. En este caso, al igual que para las mediciones de viscosidad los componentes puros benceno, ciclohexano y n-tetradecano, y sus mezclas binarias, la determinación de la viscosidad de este sistema se realizó en el intervalo de temperatura de 313.2 a 393.2 K y presiones hasta 60 MPa.

Aunque el número de combinaciones de las fracciones molares para los tres componentes es muy grande, es conveniente seleccionar aquellas que sean representativas para describir la superficie viscosidad-temperatura-presión-composición del sistema benceno-ciclohexano-n-tetradecano. En este caso, las composiciones de los componentes fueron seleccionadas de acuerdo al diagrama ternario de composición mostrado en la [Figura 2.31](#)

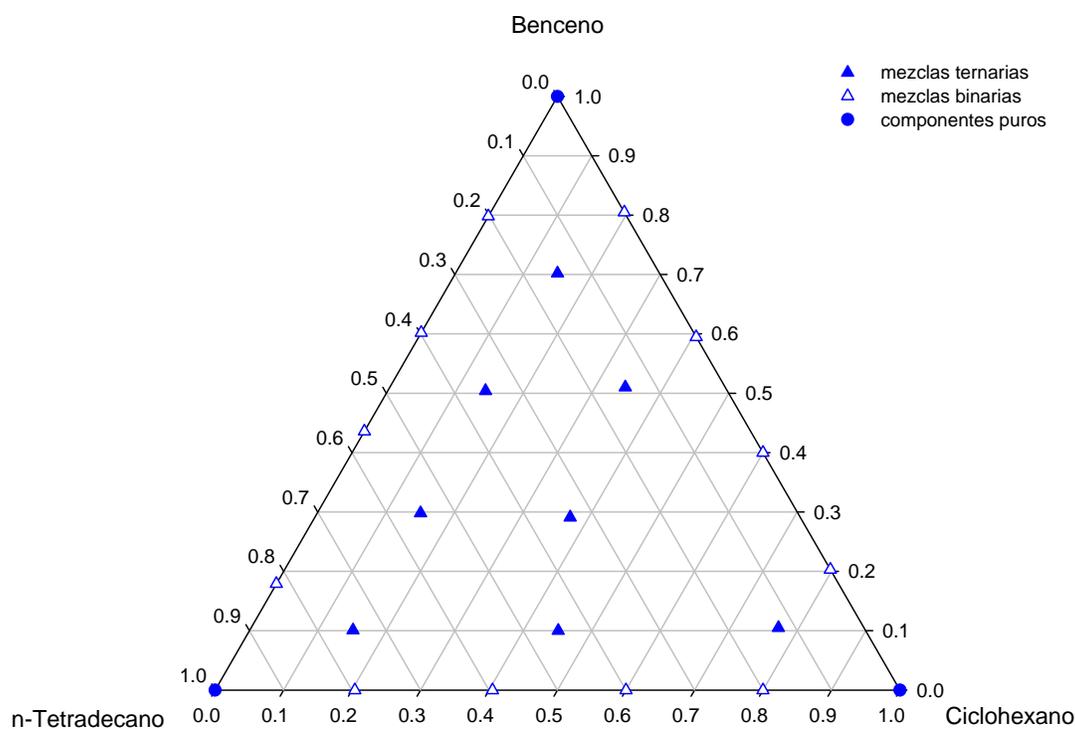


Figura 2.31: Diagrama de composición del sistema ternario.

En este diagrama de composición, los triángulos sólidos representan las composiciones seleccionadas de las mezclas ternarias estudiadas en este trabajo. En este mismo diagrama de composición, se muestran los componentes puros (círculos sólidos) localizados en los vértices del triángulo, mientras que las composiciones de las mezclas (triángulos abiertos) de los tres sistemas binarios estudiados, se localizan sobre cada una de las líneas que forman el triángulo de composición.

En el caso del sistema benceno-ciclohexano-n-tetradecano, se prepararon 8 diferentes mezclas haciendo un total de 256 mediciones de viscosidades a realizar a cuatro temperaturas: 313.2,

333.2, 353.2 y 393.2 K, y ocho diferentes presiones: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 MPa. La [Tabla 2.12](#) presenta las composiciones en fracción molar para cada una de las mezclas estudiadas de este sistema ternario.

Tabla 2.12

Composición en fracción molar de las mezclas estudiadas para el sistema ternario benceno(1)–ciclohexano(2)–n-tetradecano(3).

No. Mezcla	x_1	x_2	x_3	No. Mezcla	x_1	x_2	x_3
1	0.101	0.151	0.748	5	0.291	0.373	0.336
2	0.100	0.451	0.449	6	0.504	0.143	0.352
3	0.105	0.770	0.125	7	0.510	0.344	0.146
4	0.298	0.151	0.551	8	0.702	0.149	0.149

Los resultados experimentales de viscosidad del sistema benceno-ciclohexano-n-tetradecano a las diferentes condiciones de temperatura, presión y composición de las mezclas investigadas, se presentan en la [Tabla 2.13](#). Con el fin de mostrar el comportamiento de la viscosidad del sistema ternario en función de la presión y de la temperatura a composición constante, se seleccionaron los datos de viscosidad reportados en la [Tabla 2.13](#) para la mezcla 5 (ver [Tabla 2.12](#)). La [Figura 2.32](#) muestra la variación de la viscosidad en función de la presión para las diferentes temperaturas estudiadas, mientras que la [Figura 2.33](#) muestra la variación de la viscosidad en función de la temperatura para las diferentes presiones investigadas; ambas a la composición de la mezcla 5 reportada en la [Tabla 2.12](#).

Un análisis de estas figuras muestra que la variación del comportamiento de la viscosidad en función de la presión es casi lineal y se incrementa conforme aumenta la presión, mientras que la variación del comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura disminuye regularmente a medida que la temperatura aumenta para las diferentes presiones. Este comportamiento es similar para las otras siete mezclas estudiadas en este trabajo.

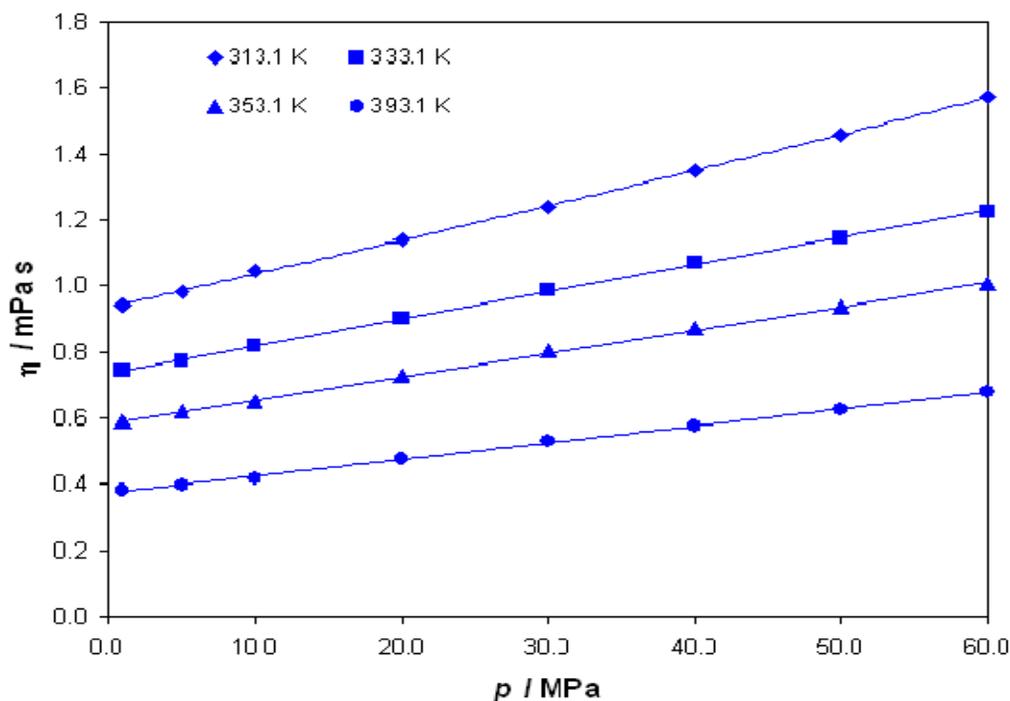


Figura 2.32: Viscosidad del sistema benceno(1)-ciclohexano(2)-n-tetradecano(3) en función de la presión y composición $x_1 = 0.291$ y $x_2 = 0.373$.

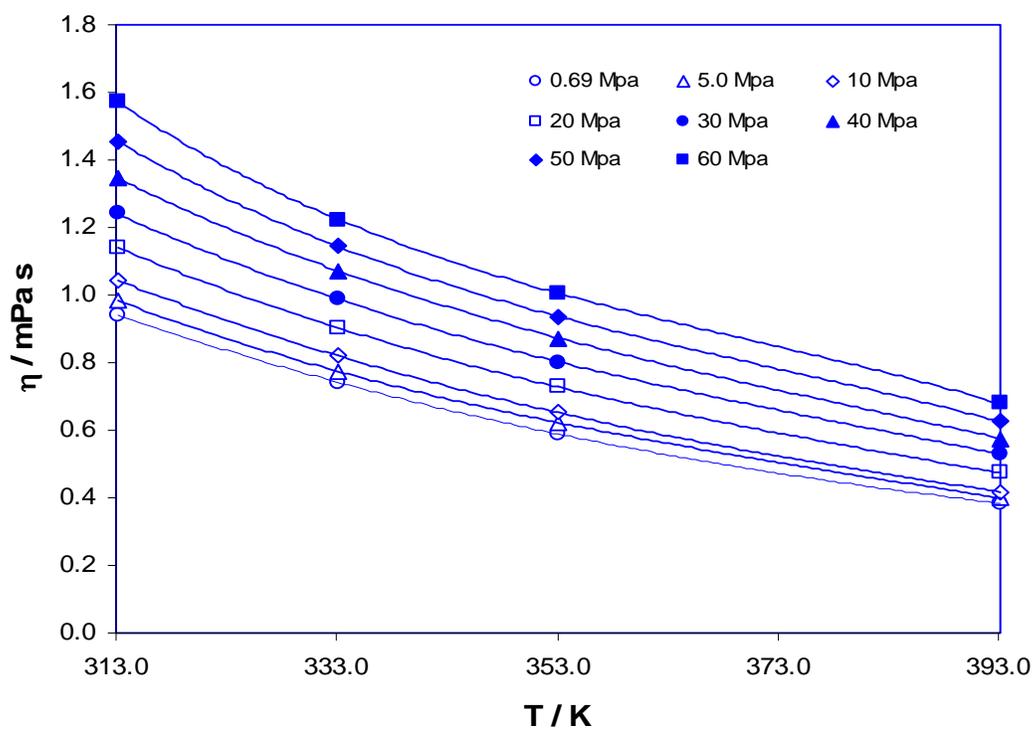


Figura 2.33: Viscosidad del sistema benceno(1)-ciclohexano(2)-n-tetradecano(3) en función de la temperatura y composición $x_1 = 0.291$ y $x_2 = 0.373$.

Tabla 2.13. Viscosidades dinámicas experimentales, $\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$, para el sistema benceno (1)–ciclohexano (2)–n-tetradecano (3).

p/MPa	T/K			
	313.2	333.2	353.2	393.2
$x_1 = 0.101, x_2 = 0.151$				
1	1.379	1.030	0.812	0.456
5	1.435	1.083	0.854	0.481
10	1.501	1.117	0.902	0.514
20	1.662	1.240	1.995	0.575
30	1.827	1.354	1.080	0.642
40	2.019	1.462	1.169	0.711
50	2.242	1.581	1.264	0.780
60	2.530	1.710	1.337	0.842
$x_1 = 0.100, x_2 = 0.451$				
1	1.058	0.802	0.618	0.377
5	1.104	0.842	0.659	0.396
10	1.154	0.895	0.701	0.423
20	1.261	0.995	0.780	0.479
30	1.384	1.083	0.862	0.538
40	1.514	1.177	0.939	0.594
50	1.648	1.268	1.016	0.653
60	1.793	1.356	1.093	0.711
$x_1 = 0.105, x_2 = 0.770$				
1	0.780	0.650	0.485	0.325
5	0.820	0.660	0.526	0.338
10	0.868	0.698	0.555	0.359
20	0.963	0.775	0.619	0.405
30	1.057	0.850	0.682	0.446
40	1.149	0.925	0.748	0.490
50	1.245	1.001	0.816	0.537
60	1.345	1.075	0.878	0.583
$x_1 = 0.298, x_2 = 0.151$				
1	1.054	0.790	0.633	0.392
5	1.101	0.829	0.669	0.410
10	1.154	0.875	0.706	0.435
20	1.261	0.965	0.791	0.487
30	1.374	1.056	0.863	0.550
40	1.494	1.137	0.940	0.597
50	1.630	1.223	1.015	0.654
60	1.766	1.311	1.078	0.709

Tabla 2.13 (Continuación)

p/MPa	T/K			
	313.2	333.2	353.2	393.2
$x_1 = 0.291, x_2 = 0.373$				
1	0.942	0.742	0.588	0.384
5	0.984	0.774	0.622	0.398
10	1.044	0.820	0.651	0.418
20	1.141	0.904	0.727	0.474
30	1.241	0.987	0.802	0.530
40	1.347	1.072	0.873	0.576
50	1.456	1.144	0.936	0.626
60	1.572	1.224	1.005	0.679
$x_1 = 0.504, x_2 = 0.143$				
1	0.820	0.641	0.513	0.326
5	0.861	0.661	0.534	0.346
10	0.901	0.698	0.558	0.365
20	0.994	0.777	0.624	0.405
30	1.078	0.853	0.685	0.445
40	1.167	0.921	0.744	0.481
50	1.260	0.993	0.808	0.530
60	1.344	1.065	0.869	0.571
$x_1 = 0.510, x_2 = 0.344$				
1	0.628	0.495	0.407	0.279
5	0.653	0.517	0.429	0.288
10	0.688	0.548	0.451	0.305
20	0.764	0.605	0.497	0.336
30	0.842	0.664	0.546	0.368
40	0.916	0.727	0.596	0.399
50	0.987	0.787	0.639	0.435
60	1.057	0.849	0.688	0.466
$x_1 = 0.702, x_2 = 0.149$				
1	0.648	0.513	0.420	0.288
5	0.669	0.531	0.436	0.299
10	0.705	0.554	0.456	0.318
20	0.771	0.609	0.496	0.349
30	0.833	0.660	0.545	0.375
40	0.900	0.719	0.588	0.405
50	0.977	0.771	0.634	0.431
60	1.042	0.824	0.679	0.462

CAPÍTULO 3

REPRESENTACIÓN DE DATOS DE VISCOSIDAD

En este [Capítulo](#) se presentan diferentes modelos de viscosidad para representar datos de viscosidades líquidas de sistemas binarios formados de hidrocarburos. En particular, estos modelos se aplicaron a la representación de las viscosidades líquidas para los sistemas binarios benceno–n-tetradecano, benceno–ciclohexano y ciclohexano–n-tetradecano en el intervalo de temperatura de 313.2 a 393.2 K y presiones hasta 60 MPa, cuyos datos experimentales fueron reportados en el [Capítulo 2](#) de este trabajo.

Con el fin de mostrar la capacidad predictiva de los modelos de viscosidad estudiados, se presenta, además, los resultados de la predicción obtenida con los diferentes modelos para el sistema ternario benceno–ciclohexano–n-tetradecano, el cual también fue estudiado en este trabajo en el mismo intervalo de temperatura y presión.

3.1 Modelos de viscosidad de mezclas

Para la representación de los sistemas binarios mencionados anteriormente, se utilizaron los siguientes modelos de viscosidad: modelo de esfera dura de [Assael et al. \(1992a\)](#), modelo de volumen libre de [Allal et al. \(2001a\)](#) y un modelo desarrollado en este trabajo (modelo extendido Teoría de Eyring–Ecuación de Estado), el cual está basado en el modelo de [Macías-Salinas et al. \(2003\)](#). Adicionalmente, se utilizaron las correlaciones reportadas por [Grunberg y Nissan \(1949\)](#) y por [Katti y Chaudhri \(1964\)](#) para representar estas mezclas binarias. A continuación se presenta una descripción sucinta de las correlaciones y los modelos de viscosidad utilizados en este trabajo.

3.1.1 Correlaciones clásicas de viscosidad

Actualmente, existe una gran cantidad de correlaciones para calcular la viscosidad de mezclas líquidas. El objetivo de estas correlaciones es predecir la viscosidad de mezclas líquidas utilizando únicamente la viscosidad y densidad de los componentes puros, junto con la composición de la mezcla. En general, dos de las correlaciones más ampliamente utilizadas en la literatura son las correlaciones reportadas por [Grunberg y Nissan \(1949\)](#)

$$\ln \eta_m = \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln(\eta_i) \quad (3.1.1)$$

y por [Katti-Chaudhri \(1964\)](#)

$$\ln(\eta_m \nu_m) = \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln(\eta_i \nu_i) \quad (3.1.2)$$

donde $\nu = M_w / \rho$ es el volumen molar, M_w es la masa molecular y ρ es la densidad. En estas ecuaciones, los subíndices m e i denotan a la mezcla y al componente puro i . Para mezclas, la masa molecular se define de la forma $M_{w,m} = \sum_{i=1}^{nc} x_i M_{w,i}$.

Debido a que normalmente las mezclas no presentan un comportamiento ideal, es necesario considerar la desviación de la idealidad de la mezcla. En este caso, se introduce un parámetro de interacción binaria, g_{ij} , en las Ecs. (3.1.1) y (3.1.2), el cual caracteriza el sistema formado por los componentes i y j .

Para sistemas multicomponentes no ideales, la Ec. (3.1.1) de [Grunberg y Nissan \(1949\)](#) puede escribirse de la forma

$$\ln \eta_m = \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln(\eta_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j g_{ij}^{GN} \quad \text{para } i \neq j \quad (3.1.3)$$

la cual, para una mezcla binaria, se reduce a la siguiente expresión

$$\ln \eta_m = x_1 \ln(\eta_1) + x_2 \ln(\eta_2) + x_1 x_2 g_{12}^{GN} \quad (3.1.4)$$

donde g_{ij}^{GN} es el parámetro de interacción binaria y x_i es la fracción molar del componente i . Esta expresión ha sido ampliamente utilizada en la literatura para correlacionar viscosidades líquidas de mezclas binarias. [Isdale \(1979\)](#) utilizó esta correlación para representar una gran cantidad de datos de viscosidad de sistemas binarios a presión atmosférica. Este autor ajustó el parámetro de interacción g_{ij}^{GN} para sistemas de hidrocarburos, alcoholes, ácidos carboxílicos y cetonas. Los resultados obtenidos por este autor mostraron una representación satisfactoria para los sistemas estudiados, con una desviación absoluta promedio de 1.6%. Posteriormente, [Isdale et al. \(1985\)](#) propusieron un método de contribución de grupos para estimar el parámetro de interacción binaria g_{ij}^{GN} a 298 K y presión atmosférica. [Reid et al. \(1987\)](#) presentan una descripción detallada de este método.

Por otra parte, para sistemas multicomponentes no ideales, la Ec. (3.1.2) de [Katti y Chaudhri \(1964\)](#) puede escribirse de la forma

$$\ln(\eta_m v_m) = \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln(\eta_i v_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j g_{ij}^{KC} \quad \text{para } i \neq j \quad (3.1.5)$$

la cual, para una mezcla binaria, se reduce a la forma

$$\ln(\eta_m v_m) = x_1 \ln(\eta_1 v_1) + x_2 \ln(\eta_2 v_2) + x_1 x_2 g_{12}^{KC} \quad (3.1.6)$$

donde g_{ij}^{KC} es el parámetro de interacción binaria y x_i es la fracción molar del componente i .

Es importante notar que una de las propiedades que se puede obtener de los valores medidos de viscosidad y densidad es la energía de activación de flujo viscoso ΔG^E , la cual se relaciona a la Ec. (3.1.5) de la forma

$$\ln(\eta_m v_m) = \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln(\eta_i v_i) + \frac{\Delta G^E}{RT} \quad (3.1.7)$$

donde R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. La Ec. (3.1.7) puede justificarse teóricamente a través de la teoría de Eyring de viscosidad de un fluido puro (Glasstone et al. 1941). En consecuencia, la energía de activación ΔG^E puede estimarse de la Ec. (3.1.7) a partir de los datos experimentales de viscosidad y densidad

Las Figuras 3.1 a 3.3 presentan las superficies de la energía de activación ΔG^E en función de la presión y la composición de uno de los componentes a 313.2 K, para las mezclas binarias benceno–n-tetradecano, benceno–ciclohexano y ciclohexano–n-tetradecano. En estas figuras se observa que, para los sistemas binarios benceno–n-tetradecano (Figura 3.1) y ciclohexano–n-tetradecano (Figura 3.3), la energía de activación ΔG^E se incrementa con la composición alcanzando un máximo a composiciones cercanas a 0.5 en fracción molar de benceno y ciclohexano, mientras que para el sistema benceno–ciclohexano (Figura 3.3), ΔG^E disminuye con la composición tendiendo a un mínimo a la composición de 0.5 en fracción molar de benceno. Para algunos autores (e.g., Heric y Brewer, 1967; Cea et al., 1995) el hecho de que la energía de activación de exceso ΔG^E sea negativa, significa que el efecto predominante en la mezcla es el rompimiento de la estructura ordenada presente en los líquidos puros, mientras que otros autores (e.g., Acevedo et al., 1990; Bravo et al., 1991) interpretan los valores negativos de ΔG^E al hecho de que las fuerzas repulsivas de interacción son las fuerzas que predominan, correspondiendo al rompimiento de los enlaces dentro de la estructura ordenada. Para sistemas muy asociados, tal como el sistema alcohol–agua (Moha-Ouchane et al., 1998), la energía de activación ΔG^E alcanza valores negativos de hasta 5000 J/mol. Para el sistema binario benceno–ciclohexano, se tienen valores negativos de la energía de activación ΔG^E del

orden de 400 J/mol, lo que corresponde a interacciones débiles al compararse con sistemas asociados.

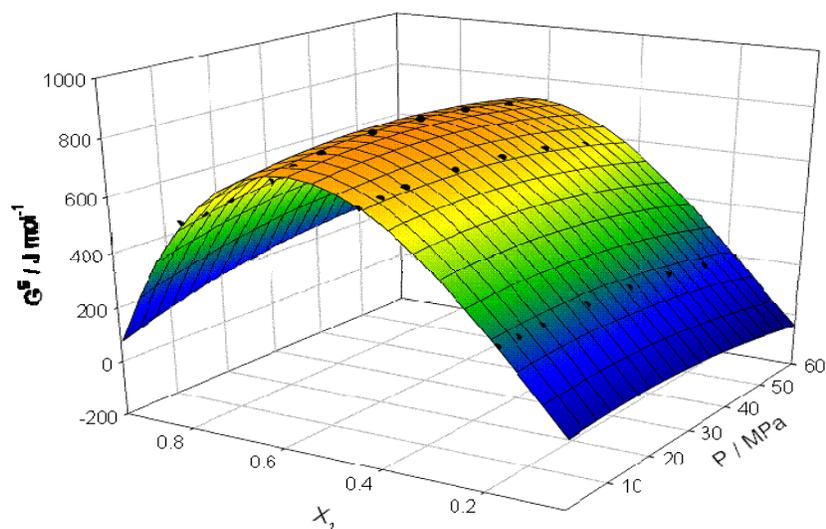


Figura 3.1: Energía de activación ΔG^E en función de la presión y la fracción molar del benceno para el sistema benceno(1)–n-tetradecano(2) a 313.2 K.

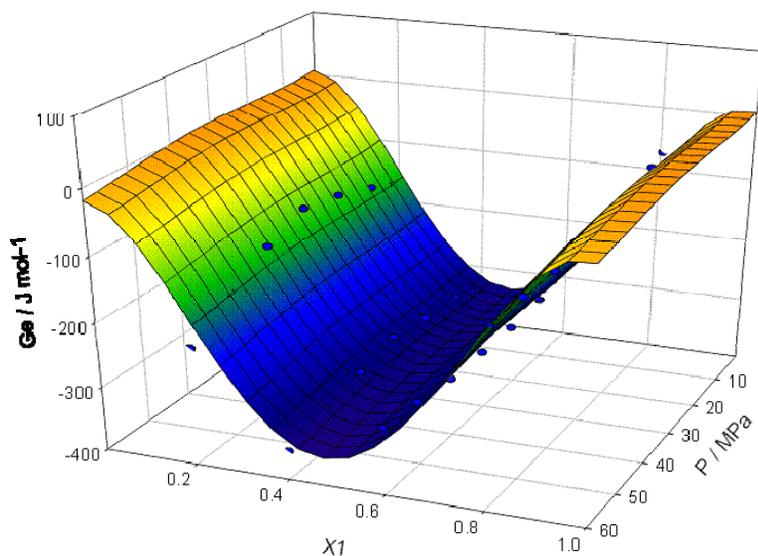


Figura 3.2: Energía de activación ΔG^E en función de la presión y la fracción molar del benceno para el sistema benceno(1)-ciclohexano(2) a 313.2 K.

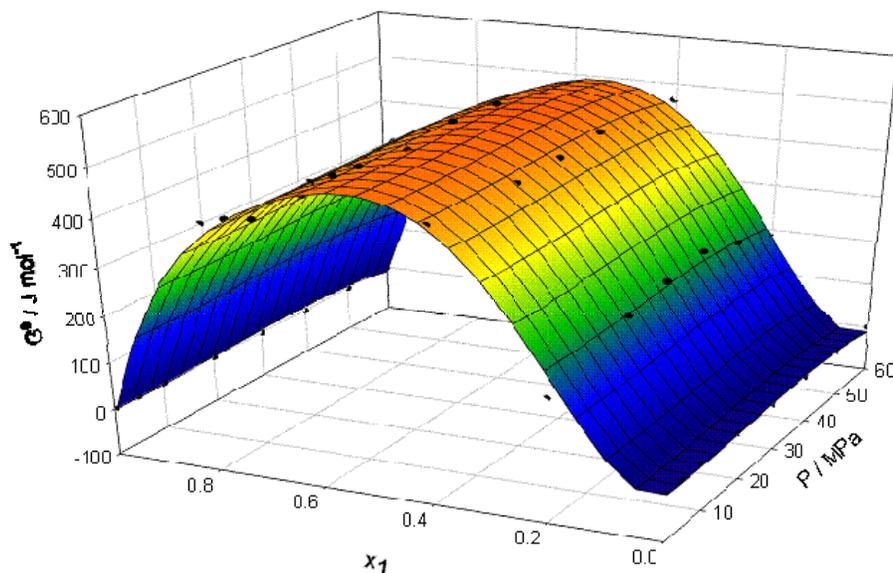


Figura 3.3: Energía de activación ΔG^E en función de la presión y la fracción molar del ciclohexano para el sistema ciclohexano(1)–n-tetradecano(2) a 313.2 K.

En el caso de los sistemas benceno–n-tetradecano y ciclohexano–n-tetradecano, se tienen valores positivos de ΔG^E del orden de 700 y 400 J/mol, respectivamente. En estos casos, una energía de activación de exceso de flujo viscoso ΔG^E positivo corresponde a un entrelazamiento de las moléculas o la asociación de los enlaces dentro de la estructura molecular ordenada.

3.1.2 Modelo de viscosidad de esfera dura

El modelo de viscosidad de esfera dura fue desarrollado para la correlación del coeficiente de difusión de masa, la viscosidad y la conductividad térmica de los fluidos. Este modelo, basado en consideraciones de la mecánica estadística (Assael et al. 1992a), ha sido principalmente aplicados a n-alcános y sus mezclas (Assael et al. 1992a, 1992b), pero también a hidrocarburos aromáticos (Assael et al. 1992c), n-alcoholes. (Assael et al. 1994) y refrigerantes (Assael et al. 1995). La suposición básica en este método es que el coeficiente

de transporte (viscosidad) de los fluidos densos reales es directamente proporcional al coeficiente de esfera dura lisa, η_{SHS} , y un factor de proporcionalidad, R_η , para cuantificar la no esfericidad de las moléculas; siendo este factor independiente de la temperatura y la densidad.

$$\eta_{exp} = R_\eta \eta_{SHS} \quad (3.1.8)$$

El coeficiente de transporte de la esfera dura para la viscosidad está dado por el producto del valor de la viscosidad calculado a partir de la teoría de Enskog, η_E , y la corrección calculada a partir de simulaciones de Dinámica Molecular a la teoría de Enskog, $(\eta/\eta_E)_{MD}$,

$$\eta_{HS} = \eta_E (\eta/\eta_E)_{MD} \quad (3.1.9)$$

La teoría de Enskog para esferas duras fue derivada para gases densos, y relacionada a los conceptos de la teoría cinética de los gases al considerar sólo colisiones de dos cuerpos y que el diámetro de las moléculas es **significativo** comparado a la distancia entre las moléculas.

[Assael et al. \(1992a\)](#) expresaron la viscosidad en cantidades reducidas de la forma

$$\eta^* = \frac{\eta_{exp}^*}{R_\eta} = 6.035 \times 10^8 \left(\frac{1}{M_w RT} \right) \frac{\eta V^{2/3}}{R_\eta} \quad (3.1.10)$$

donde V es el volumen molar, M_w la masa molecular, R la constante de los gases y T la temperatura. Estos autores determinaron los valores del volumen de esfera dura empaado V_0 necesarios para calcular el término η_{exp}^*/R_η y los correspondientes de R_η , mediante un ajuste simultáneo de datos de propiedades de transporte (viscosidad, conductividad térmica y coeficientes de difusión **de masa**) de diferentes hidrocarburos. Los resultados obtenidos por estos autores fueron expresados en términos del volumen reducido $V_r = V/V_0$ de la forma

$$\log_{10} \left[\frac{\eta_{\text{exp}}^*}{R_{\eta}} \right] = \sum_{i=0}^7 a_{ni} \left(\frac{1}{V_r} \right)^i \quad (3.1.11)$$

donde los coeficientes a_i son: $a_0 = 1.0945$, $a_1 = -9.26324$, $a_2 = 71.0385$, $a_3 = -301.9012$, $a_4 = 797.69$, $a_5 = -1221.9770$, $a_6 = 987.5574$ y $a_7 = -319.4636$.

Assael et al. (1992b) extendieron el modelo de esfera dura a mezclas suponiendo que la mezcla en cuestión se comporta como un componente líquido único, expresando el volumen de esfera dura empacado, $V_{o,m}$, y el factor de rugosidad, $R_{\eta,m}$, de la mezcla, de la forma

$$V_{o,m} = \sum_{i=1}^{nc} x_i V_{o,i} \quad (3.1.12)$$

$$R_{\eta,m} = \sum_{i=1}^{nc} x_i R_{\eta,i} \quad (3.1.13)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i . Oliveira y Wakeham (1992) reportan que la estimación de la correlación de Assael et al. (1992a) es de $\pm 5\%$.

3.1.3 Modelo de viscosidad del volumen libre

Allal et al. (2001a,b) propusieron una aproximación basada en los conceptos del volumen libre para el cálculo de la viscosidad de fluidos newtonianos en la fase densa ($\rho > 200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) en un amplio intervalo de presión y temperatura, donde la viscosidad se obtiene como el producto del módulo del fluido $\rho RT/M_w$ y el tiempo promedio de relajación de la molécula, definido por $N_A L^2 \zeta / RT$, de manera que la viscosidad puede expresarse como

$$\eta = \frac{\rho N_A L^2 \zeta}{M_w} \quad (3.1.14)$$

donde N_A es el número de Avogadro, ζ es el coeficiente de fricción de la molécula y L^2 es una longitud característica molecular cuadrática promedio.

Por otra parte, el modelo de volumen libre de [Doolittle \(1951\)](#) expresó la viscosidad a través de la siguiente correlación

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{f_v}\right) \quad (3.1.15)$$

donde $f_v = (v - v_o) / v_o$ es la fracción del volumen libre, definida por [Allal et al. \(1996\)](#) de la forma

$$f_v = \left(\frac{2RT}{E}\right)^{3/2} \quad (3.1.16)$$

En esta ecuación, [Allal et al. \(2001a\)](#) propusieron la relación $E = E_o + PM_w / \rho$ para la energía E , donde el término PM_w / ρ está relacionado a la energía necesaria para formar un espacio libre disponible para una molécula que se difunde y E_o es la barrera de energía que debe vencer la molécula para difundirse.

Expresando el coeficiente de fricción de la molécula ζ de manera similar a la Ec. (3.1.15),

$$\zeta = \zeta_o \exp\left(\frac{B}{f_v}\right) \quad (3.1.17)$$

donde

$$\zeta_o = \frac{E}{N_A b_f} \left(\frac{M_w}{3RT}\right)^{1/2} \quad (3.1.18)$$

y combinando estas expresiones con la Ec. (3.1.14), se obtiene la siguiente expresión general del modelo de viscosidad del volumen libre

$$\eta = \rho l \frac{(E_0 + PM_w/\rho)}{(3RTM_w)^{1/2}} \exp\left(B \frac{(E_0 + PM_w/\rho)}{2RT}\right) \quad (3.1.19)$$

donde la energía E_0 , el coeficiente B y la longitud $l = L^2/b_f$, son los tres parámetros característicos del modelo para cada fluido puro, los cuales se obtienen a partir del ajuste de los valores de viscosidad del componente puro.

Para aplicar el modelo de volumen libre a mezclas, [Zéberg-Mikkelsen et al. \(2004\)](#) propusieron las siguientes reglas de mezclado

$$M_w = \sum_{i=1}^n x_i M_{w,i} \quad (3.1.20)$$

$$E_o = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{E_{o,i} E_{o,j}} \quad (3.1.21)$$

$$\frac{1}{B} = \sum_{i=1}^n x_i \frac{1}{B_i} \quad (3.1.22)$$

$$l = \sum_{i=1}^n x_i l_i \quad (3.2.23)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i . [Boned et al. \(2001\)](#) reportan que de 8 componentes puros que incluyen gases y líquidos, el modelo reproduce los datos de viscosidad con una desviación absoluta promedio menor a 3.5% y desviaciones máximas menores a 19.5% en todos los componentes puros.

3.1.4 Modelo extendido Teoría de Eyring–Ecuación de Estado

El modelo extendido TE–EE (Teoría de Eyring–Ecuación de Estado) presentado en este trabajo, fue desarrollado a partir del modelo presentado por Macías-Salinas et al. (2003a). Este modelo conjunta la teoría de Eyring de viscosidad y una ecuación de estado para el cálculo de propiedades termodinámicas. Una descripción detallada de la teoría de Eyring se presenta en el Anexo C.

El modelo de viscosidad basado en la expresión de viscosidad de Eyring para mezclas líquidas puede expresarse de la forma

$$\eta = \frac{(\eta\nu)^{id}}{\nu_m} \exp\left(\frac{G^{\neq,E}}{RT}\right) \quad (3.1.24)$$

donde $(\eta\nu)^{id}$ es la viscosidad cinemática de una solución ideal dado por

$$(\eta\nu)^{id} = \exp\left[\sum_{i=1}^N x_i \ln(\eta_i^0 \nu_i^0)\right] \quad (3.1.25)$$

La energía de activación de exceso de flujo $G^{\neq,EX}$ en la ecuación (3.1.24) dependiente de la temperatura, presión y composición, puede expresarse como

$$\frac{G^{\neq,E}}{RT} = \frac{G^E}{RT} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j g_{ij} \quad g_{ii} = 0, \quad g_{ij} = g_{ji} \quad (3.1.26)$$

la cual, para una mezcla binaria, es

$$\frac{G^{\neq,E}}{RT} = \frac{G^E}{RT} + x_1 x_2 g_{12} \quad (3.1.27)$$

donde g_{12} es un parámetro de interacción que caracteriza la mezcla binaria formada por los componentes 1 y 2, cuyo valor puede estimarse a partir de datos de viscosidad de la mezcla binaria a diferentes condiciones de temperatura, presión.

El valor de G^E en la ecuación (3.1.27) puede calcularse directamente a partir de una ecuación de estado, de acuerdo a la relación

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G^{E,EE}}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i (\ln \phi_i - \ln \phi_i^0) \quad (3.1.28)$$

En este caso, el uso de una ecuación de estado permite determinar simultáneamente el coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla $\phi_i(T, p, \mathbf{x})$, el volumen molar de la mezcla líquida $v_m(T, p, \mathbf{x})$, el coeficiente de fugacidad del fluido puro $\phi_i^0(T, p)$ y el volumen molar del fluido líquido puro $v_i^0(T, p)$. En este trabajo, estas propiedades fueron obtenidas utilizando la ecuación de estado PR (Peng y Robinson, 1976),

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (3.1.29)$$

donde las constantes a y b para los componentes puros están relacionados por

$$a = 0.45724 \frac{RT_c}{P_c} \alpha(T_r) \quad (3.1.30)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.1.31)$$

donde

$$\alpha(T_r) = \left[1 + (0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \quad (3.1.32)$$

Para mezclas, las constantes a y b están dadas por las siguientes reglas de mezclado

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (3.1.33)$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (3.1.34)$$

donde el término cruzado a_{ij} es calculado a través de la regla de combinación geométrica

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (3.1.35)$$

La Ec. (3.1.25) puede ser escrita en términos del factor de compresibilidad Z de la forma

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.1.36)$$

donde $A = ap/(RT)^2$ y $B = bp/(RT)$.

La expresión del coeficiente de fugacidad del componente i esta dado por

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2\sum_{j=1}^N x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + \left(\frac{1+\sqrt{2}}{1-\sqrt{2}} \right) B}{Z + \left(\frac{1-\sqrt{2}}{1+\sqrt{2}} \right) B} \right) \quad (3.1.37)$$

Combinando las Ecs. (3.1.24), (3.1.26) y (3.1.28), se obtiene la expresión final del modelo de viscosidad extendido TE-EE,

$$\eta = \frac{(\eta^v)^{id}}{v_m} \exp \left[\sum_{i=1}^N x_i (\ln \varphi_i - \ln \varphi_i^0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j g_{ij} \right] \quad g_{ii} = 0, \quad g_{ij} = g_{ji} \quad (3.1.38)$$

donde g_{ij} es el parámetro de interacción para cada par binario con el fin de caracterizar el comportamiento de la viscosidad de una mezcla multicomponente a diferentes condiciones de presión, temperatura y composición.

El cálculo de la viscosidad cinemática de una solución ideal $(\eta\nu)_{ID}$, Ec. (3.1.25), requiere de los valores de viscosidad de los componentes puros η_i^0 a la temperatura y presión de estudio. Para los compuestos considerados en este estudio (benceno, ciclohexano y n-tetradecano), sus viscosidades experimentales fueron reportadas en el [Capítulo 2](#) de este trabajo. Sin embargo, en caso de no disponer de datos experimentales, es posible evaluar satisfactoriamente estas viscosidades a través del modelo de [Macías-Salinas et al. \(2003b\)](#) para componentes puros.

La determinación del valor del parámetro de interacción g_{ij} se lleva a cabo minimizando la desviación entre la viscosidad experimental y la calculada con el modelo, suponiendo que para cada mezcla el valor de g_{ij} es constante en todo el intervalo de temperatura y presión considerado; i. e.,

$$\min f = \sum_i^{N_p} \left[\frac{\eta_{i,\text{exp}}(x, T, P) - \eta_{i,\text{cal}}(x, T, P)}{\eta_{i,\text{exp}}(x, T, P)} \right]^2 \quad (3.1.39)$$

donde la suma es en todo el intervalo de composición, N_p es el número de datos experimentales y η^{exp} y η^{cal} son las viscosidades experimentales y calculadas de la mezcla binaria, respectivamente.

3.2 Resultados y discusión

En los siguientes resultados, en donde se realiza la comparación de la correlación o predicción del modelo con los datos experimentales, es importante definir las siguientes cantidades:

$$\text{Desviación Porcentual Relativa} \quad Desv(i) = 100 \left(\frac{\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{cal}}}{\eta_{\text{exp}}} \right) \quad (3.2.1)$$

$$\text{Desviación Absoluta} \quad Desv \text{ abs}(i) = |Desv(i)| \quad (3.2.2)$$

$$\text{Desviación Máxima} \quad DM = \text{Max}(Desv \text{ abs}(i)) \quad (3.2.3)$$

$$\text{Desviación Absoluta Promedio} \quad DAP = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} Desv \text{ abs}(i) \quad (3.2.4)$$

$$\text{Bias} \quad Bias = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} Desv(i) \quad (3.2.5)$$

3.2.1 Correlaciones clásicas de viscosidad

El cálculo de las viscosidades con la correlación de [Katti y Chaudhri \(1964\)](#) fue evaluada utilizando las densidades calculadas con las ecuaciones tipo Tait presentadas en el [Capítulo 2](#) de este trabajo, con el fin de obtener los volúmenes molares de los componentes puros y sus mezclas. Las desviaciones obtenidas entre las viscosidades calculadas y las experimentales para los sistemas benceno-n-tetradecano, benceno-ciclohexano y ciclohexano-n-tetradecano a partir de las correlaciones de [Grunberg y Nissan \(1949\)](#) y [Katti y Chaudhri \(1964\)](#) utilizando parámetros de interacción igual a cero, se presentan en la [Tabla 3.1](#). En esta tabla se observa que ambas correlaciones sobreestiman la viscosidad; sin embargo, en términos generales, la DAP es satisfactoria, considerando la simplicidad de estas correlaciones.

Es interesante notar en la [Tabla 3.1](#) que aún cuando se utiliza información adicional en la correlación de [Katti y Chaudhri \(1964\)](#); i.e., inclusión de los volúmenes molares de los componentes puros y de la mezcla, los resultados de la representación son menos satisfactorios que los obtenidos a partir de la correlación de [Grunberg y Nissan \(1949\)](#). Esto puede atribuirse a que la correlación de [Katti y Chaudhri](#) considera los volúmenes molares de los componentes puros y de la mezcla, cuyos valores se incrementan a medida que aumenta la masa molecular de uno de los componentes. Esto muestra que la correlación de [Katti y Chaudhri](#) no es adecuada para predecir viscosidades líquidas de fluidos cuyas masas moleculares difieren de manera considerable; e.g., para la mezcla benceno ($M_w = 78$)–n-tetradecano ($M_w = 198$), la

DAP es 19.0%, mientras que para la mezcla benceno ($M_w = 78$)–ciclohexano($M_w = 84$), la DAP es 6.1, la cual es menor a la DAP obtenida con la correlación de [Grunberg y Nissan](#).

Tabla 3.1

Representación de datos de viscosidad con correlaciones clásicas de viscosidad ($g_{ij} = 0$).

Sistema	DAP %	DM %	Bias
Grunberg-Nissan			
Benceno–n-Tetradecano	9.8	15.4	9.8
Ciclohexano–n-Tetradecano	10.3	17.2	10.3
Benceno–Ciclohexano	6.4	15.2	-6.04
Katti-Chaudhri			
Benceno–n-Tetradecano	19.0	26.4	19.0
Ciclohexano–n-Tetradecano	16.6	24.6	16.6
Benceno–Ciclohexano	6.1	14.7	-5.7

Al introducir en las correlaciones de [Grunberg y Nissan](#) y [Katti y Chaudhri](#), el parámetro $g_{ij} \neq 0$ que caracteriza las interacciones entre los componentes i y j de la mezcla, la representación de la viscosidad para los sistemas estudiados mejora considerablemente para ambas correlaciones. En este caso, el parámetro de interacción g_{ij} se determinó a partir de la regresión de los datos de viscosidad para cada uno de los sistemas binarios estudiados en este trabajo. Los resultados de la representación de estos sistemas se presentan en la [Tabla 3.2](#), los cuales incluyen la desviación absoluta promedio (DAP), la desviación máxima (DM) y el parámetro de interacción estimado para cada uno de los sistemas.

La [Tabla 3.2](#) muestra que los resultados obtenidos de DAP para ambas correlaciones se aproximan al orden de magnitud de la incertidumbre experimental ($\sim 2\%$); sin embargo, la representación de la correlación de [Grunberg y Nissan](#) es ligeramente mejor que la correlación de [Katti y Chaudhri](#) para los sistemas benceno-n-tetradecano y ciclohexano-n-tetradecano,

mientras que la representación del sistema benceno-ciclohexano fue prácticamente la misma con ambas correlaciones.

La [Tabla 3.2](#) también muestra que para el sistema benceno-ciclohexano, el parámetro de interacción g_{ij} es negativo para ambas correlaciones, indicando así las desviaciones negativas que presenta este sistema, como se observa en la [Figura 3.2](#).

Tabla 3.2

Representación de datos de viscosidad con correlaciones clásicas de viscosidad ($g_{ij} \neq 0$).

Sistema	g_{ij}	DAP %	DM %	Bias
Grunberg-Nissan				
Benceno–n-Tetradecano	0.509	2.4	7.4	-0.01
Ciclohexano–n-Tetradecano	0.441	3.4	8.9	-0.09
Benceno–Ciclohexano	-0.365	3.1	11.0	-0.04
Katti-Chaudhri				
Benceno–n-Tetradecano	1.035	3.5	8.3	-0.03
Ciclohexano–n-Tetradecano	0.803	3.8	11.3	-0.10
Benceno–Ciclohexano	-0.293	3.0	9.8	0.01

3.2.2 Modelo de viscosidad de esfera dura

El modelo de esfera dura fue aplicado al cálculo de viscosidades de líquidos para los sistemas benceno-n-tetradecano, benceno-ciclohexano y ciclohexano-n-tetradecano, utilizando las reglas de mezclado dadas por las Ecs. (3.1.12) y (3.1.13).

Los resultados del modelo de esfera dura se presentan en la [Tabla 3.3](#), en la cual se incluye la desviación absoluta promedio (DAP) y la desviación máxima (DM) obtenidas para cada uno de

los sistemas de estudio. Esta tabla muestra que el modelo de esfera dura predice resultados de viscosidad razonables para los sistemas benceno-n-tetradecano y ciclohexano-n-tetradecano; sin embargo, los resultados para el sistema benceno-ciclohexano son menos satisfactorios, debido a las fuertes interacciones que existen entre el benceno y el ciclohexano, lo que implica que las reglas de mezclado lineales dadas por las Ecs. (3.1.12) y (3.1.13), no son capaces de reproducir el comportamiento real de viscosidad que presenta este sistema.

Tabla 3.3

Representación de datos de viscosidad con el modelo de esfera dura.

Sistema	DAP %	DM %	Bias
Benceno–n-Tetradecano	2.9	11.2	-2.8
Ciclohexano–n-Tetradecano	4.0	8.9	-3.3
Benceno–Ciclohexano	7.3	18.3	6.8

3.2.3 Modelo de viscosidad del volumen libre

Este modelo conecta la viscosidad dinámica a la estructura molecular del fluido por medio de la representación de la fracción del volumen libre. La viscosidad dinámica, descrita por medio de la Ec. (3.1.19), involucra tres parámetros característicos para cada componente puro: l , E_0 y B . Este modelo es válido para fluidos densos y fue utilizado para modelar la viscosidad de los componentes puros benceno, ciclohexano y tetradecano, y las mezclas binarias benceno-n-tetradecano, benceno-ciclohexano y ciclohexano-n-tetradecano. La [Tabla 3.4](#) presenta los valores de estos tres parámetros para cada componente puro, incluyendo la desviación absoluta promedio (DAP) y la desviación máxima (DM).

La [Tabla 3.4](#) muestra que los valores de la desviación absoluta promedio para el benceno y el ciclohexano están dentro de la incertidumbre experimental ($\sim 2\%$), mientras que la desviación absoluta promedio para el n-tetradecano es sólo ligeramente mayor a la incertidumbre experimental.

Tabla 3.4

 Parámetros de componente puro l , E_0 y B del modelo de viscosidad del volumen libre

Componente	M_w	$E_0 / J mol^{-1}$	B	$l / \text{Å}$	DAP %	DM %
Benceno	78.114	49995.70	0.06483	0.417466	1.1	2.8
Ciclohexano	84.165	52940.15	0.08175	0.324922	2.0	6.3
Tetradecano	198.392	154572.93	0.01869	0.261883	2.7	8.2

Para el caso de mezclas, el modelo del volumen libre requiere de la densidad de la mezcla, la cual fue evaluada a partir de correlaciones tipo Tait presentadas en el [Capítulo 2](#) de este trabajo.

El cálculo de la viscosidad de los sistemas benceno–n-tetradecano, benceno–ciclohexano y ciclohexano–n-tetradecano se llevó a cabo utilizando las reglas de mezclado dadas por las Ecs. (3.1.20) a (3.1.23). Los resultados de la desviación absoluta promedio (DAP) y la desviación máxima (DM) obtenidos con el modelo del volumen libre para estos tres sistemas, se presentan en la [Tabla 3.5](#). Esta tabla muestra valores de DAP muy grandes en comparación de la incertidumbre experimental (~2%), lo que indica que el modelo del volumen libre no es adecuado para representar viscosidades de sistemas binarios cuyas masas moleculares difieren considerablemente entre sí.

Tabla 3.5

Representación de datos de viscosidad con el modelo del volumen libre.

Sistema	DAP %	DM %	Bias
Benceno-tetradecano	21.3	30.4	21.3
Ciclohexano-tetradecano	26.1	41.8	26.1
Benceno-Ciclohexano	4.8	14.1	-3.5

Lo anterior puede también deducirse de la [Tabla 3.5](#), la cual muestra que el sistema cuyos pesos moleculares son similares (sistema benceno-ciclohexano), presentó la menor desviación, mientras que los sistemas benceno-n-tetradecano y ciclohexano-n-tetradecano presentaron una alta desviación absoluta promedio.

3.2.4 Modelo extendido Teoría de Eyring–Ecuación de Estado

La representación de la viscosidad para los sistemas benceno–n-tetradecano, benceno–ciclohexano y ciclohexano–n-tetradecano, se llevó a cabo con el modelo extendido Teoría de Eyring–Ecuación de Estado (TE–EE), minimizando la función objetivo de viscosidad dada por la Ec. (3.1.39). En este caso se determinó un solo parámetro de interacción binaria independiente de la temperatura para describir la superficie viscosidad-temperatura-presión-composición de los sistemas de estudio. Los resultados de la representación de estos sistemas binarios se presentan en la [Tabla 3.6](#), la cual incluye los valores de los parámetros de interacción obtenidos para cada sistema estudiado.

Tabla 3.6

Representación de datos de viscosidad con el modelo extendido TE–EE.

Mezcla Binaria	g_{ij}	DAP %	DM %	Bias
Benceno–n-Tetradecano	0.879	2.0	7.1	0.2
Ciclohexano-n-Tetradecano	0.897	3.5	9.2	0.4
Benceno–Ciclohexano	-0.336	4.0	12.6	0.7

La [Tabla 3.6](#) muestra desviaciones absolutas promedio (DAP) satisfactorias para los tres sistemas de estudio. En particular, el valor de la DAP para el sistemas benceno-n-tetradecano es similar a la incertidumbre experimental (~2%), mientras que para los sistemas ciclohexano-n-tetradecano y benceno-ciclohexano la DAP fue aproximadamente dos veces mayor a la incertidumbre experimental. En esta tabla también se observa que los valores de los parámetros

de interacción para los sistemas benceno–n-tetradecano y ciclohexano–n-tetradecano son positivos, mientras que para el sistema benceno–ciclohexano, el parámetro de interacción es negativo, lo que indica las fuertes interacciones que existen entre el benceno y el ciclohexano. Los valores numéricos de estos parámetros de interacción son similares a los obtenidos con las correlaciones de Grunberg y Nissan (1949) y Katti y Chaudhri (1964).

3.2.5 Predicción del sistema benceno–ciclohexano–n-tetradecano

A pesar de la importancia en la industria química y del petróleo que representa estudiar la viscosidad de fluidos líquidos en función la temperatura, presión y composición, sólo algunos estudios de este tipo han sido reportados en la literatura para componentes puros y mezclas binarias o ternarias. En particular, Baylaucq et al. (1997), Iglesias-Silva et al. (1999), Boned et al. (1998) y Zeberg-Mikkelsen et al. (2001, 2003), han presentado estudios de viscosidad de sistemas ternarios a altas temperaturas y altas presiones a diferentes composiciones de la mezcla. Estos estudios experimentales permiten establecer la capacidad predictiva de modelos de viscosidad que son generalmente aplicados a componentes puros o mezclas binarias,

No obstante, aún existe una carencia de datos de viscosidad de sistemas multicomponentes a diferentes condiciones de temperatura, presión y composición de la mezcla para validar estos modelos de viscosidad con fluidos petroleros. Con esta finalidad, se estudió en este trabajo el sistema ternario benceno-ciclohexano-n-tetradecano a diferentes condiciones de temperatura, presión y composición de la mezcla, y cuyos datos experimentales fueron reportados en el [Capítulo 2](#) de este trabajo. Este sistema, es de interés para la evaluación de los modelos de viscosidad y su potencial aplicación al cálculo de viscosidad de fluidos petroleros.

Las correlaciones de Grunberg y Nissan (1949) y Katti y Chaudhri (1964), así como los modelos de esfera dura (Assael et al., 1992b), del volumen libre (Allal et al., 2001a) y extendido TE–EE, fueron utilizados para predecir el comportamiento de la viscosidad del sistema ternario benceno–ciclohexano–n-tetradecano a diferentes condiciones de temperatura, presión y composición de la mezcla.

Los resultados de la predicción de la viscosidad para el sistema benceno–ciclohexano–n-tetradecano fueron comparados con los 256 datos experimentales de viscosidad para este sistema reportados en el [Capítulo 2](#) del presente trabajo. La [Tabla 3.7](#) presenta las desviaciones absolutas promedio (DAP) y las desviaciones máximas (DM) obtenidas con los diferentes modelos de viscosidad.

Tabla 3.7

Resultados de la predicción con los diferentes modelos aplicados a la mezcla ternaria benceno-ciclohexano-n-tetradecano.

Correlación/modelo	DAP %	DM %	Bias
Correlación de Grunberg y Nissan, $g_{ij} \neq 0$	4.9	32.1	0.6
Correlación de Katti y Chaudhri, $g_{ij} \neq 0$	5.3	32.4	1.0
Modelo de esfera dura	6.8	24.5	-6.4
Modelo del volumen libre	26.1	39.4	26.1
Modelo extendido TE–EE, $g_{ij} \neq 0$	6.7	18.4	-2.9

Un análisis de la [Tabla 3.7](#) muestra que el modelo del volumen libre produce la más deficiente predicción con una DAP de 26.1%, mientras que el modelo de esfera dura y el modelo extendido TE–EE producen similares predicciones (DAP igual a 6.8 y 6.7%, respectivamente). Esta tabla también muestra que las correlaciones de Grunberg y Nissan y Katti y Chaudhri producen las mejores predicciones para este sistema (DAP igual a 4.9 y 5.3%, respectivamente). Sin embargo, la menor desviación máxima la produce el modelo extendido TE–EE, lo cual indica que las desviaciones entre los datos experimentales de viscosidad y los valores calculados con este modelo presentan una mejor distribución alrededor del cero.

Una explicación del porqué el modelo extendido TE–EE es menos satisfactorio para predecir las viscosidades del sistema benceno-ciclohexano-n-tetradecano, en comparación a las predicciones producidas por la correlación de Grunberg y Nissan, puede atribuirse al hecho de que el modelo extendido TE-EE utiliza una ecuación de estado cúbica para calcular el volumen

molar de la mezcla, la cual no predice correctamente el volumen del líquido, a diferentes condiciones de temperatura y presión, mientras que la correlación de Grunberg y Nissan no requiere del volumen molar de la mezcla. Posiblemente, el utilizar otra ecuación de estado del tipo no cúbica (e.g., SAFT o PC-SAFT) permitiría mejorar el cálculo del volumen molar líquido de la mezcla.

Con el propósito de mostrar el comportamiento de la viscosidad del sistema benceno–ciclohexano–n-tetradecano con respecto a las predicciones obtenidas con la correlación de Grunberg y Nissan y el modelo extendido TE–EE, las Figuras 3.4 y 3.5 muestran el comportamiento de la viscosidad de este sistema en función de la presión para una composición en fracción molar de 0.291 benceno, 0.373 ciclohexano y 0.336 n-tetradecano, para las diferentes isotermas de estudio. En este caso, la Figura 3.4 corresponde a las predicciones de la correlación de Grunberg y Nissan, mientras que la Figura 3.5 corresponde a las predicciones del modelo extendido TE–EE.

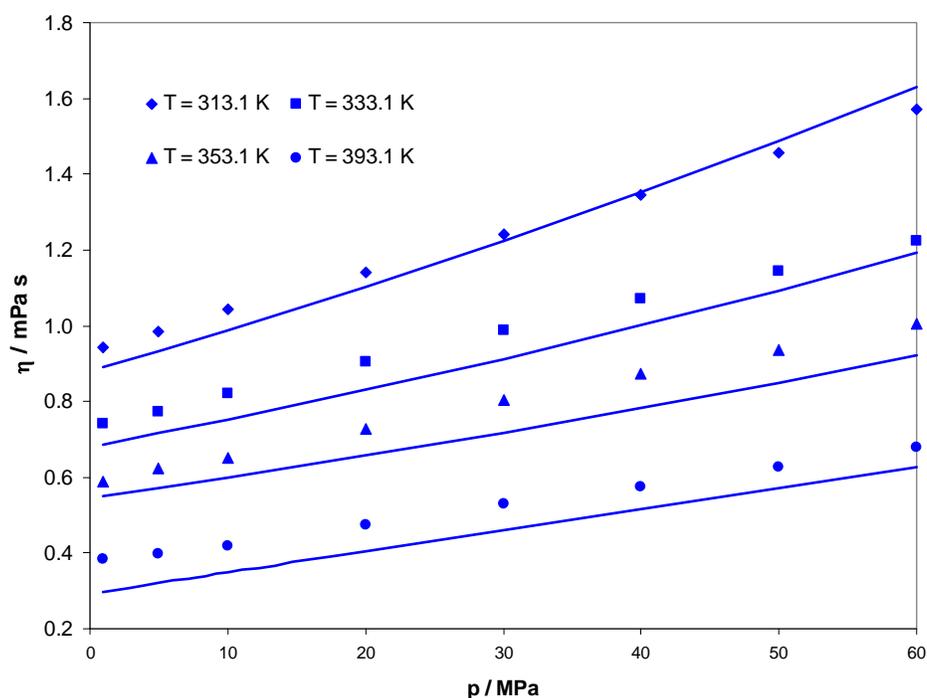


Figura 3.4: Viscosidades experimentales y calculadas (correlación de Grunberg y Nissan, 1949) del sistema benceno(1)–ciclohexano(2)–n-tetradecano(3) en función de la presión y composición $x_1 = 0.291$ y $x_2 = 0.373$.

La [Figura 3.4](#) muestra que, en general, la correlación de Grunberg y Nissan subpredice las viscosidades y que las desviaciones máximas ocurren a la mayor temperatura y bajas presiones, mientras que la [Figura 3.5](#) muestra que el modelo extendido TE–EE subpredice las viscosidades a las mayores temperaturas pero tiende a sobrepredicir las viscosidades conforme disminuye la temperatura, alcanzando las mayores desviaciones a la menor temperatura y más alta presión.

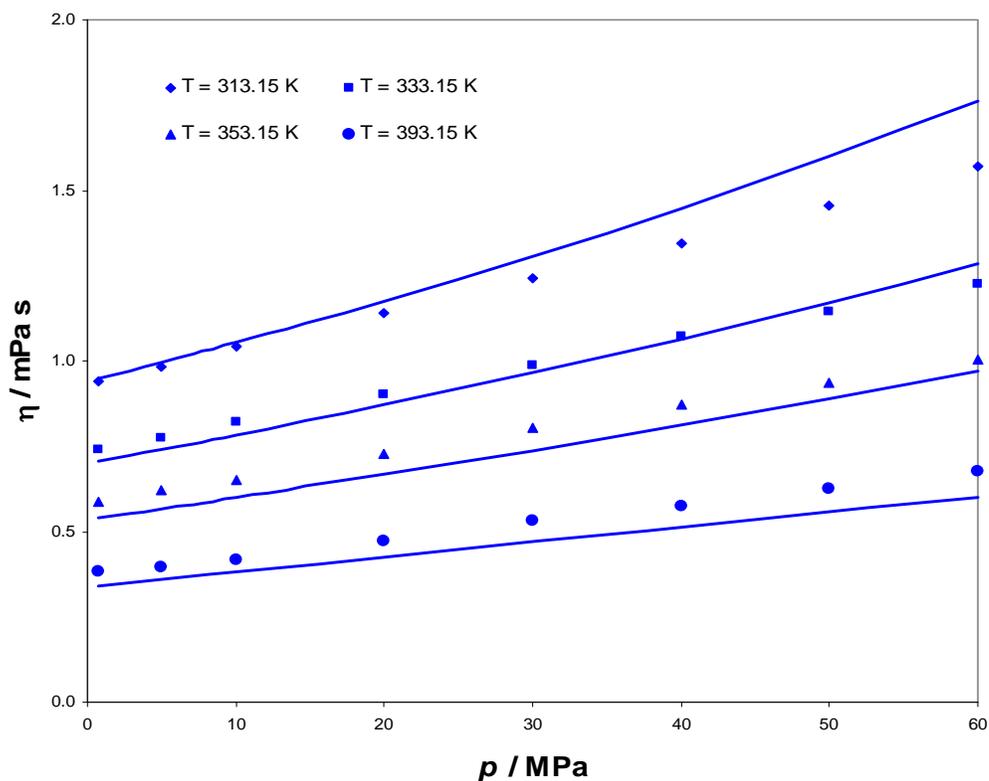


Figura 3.5: Viscosidades experimentales y calculadas (modelo extendido TE–EE) del sistema benceno(1)–ciclohexano(2)–n-tetradecano(3) en función de la presión y composición $x_1 = 0.291$ y $x_2 = 0.373$.

Para este sistema ternario, se obtuvieron comportamientos similares de la viscosidad en función de la presión (o la temperatura) entre las predicciones con la correlación de [Grunberg y Nissan](#) y el modelo extendido TE–EE y los datos experimentales, para las diferentes mezclas de estudio.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados experimentales y los cálculos de viscosidad de líquidos de componentes puros y mezclas reportados en este trabajo, muestran que se cumplieron satisfactoriamente el objetivo y los alcances propuestos en el presente proyecto de investigación doctoral.

Para el desarrollo experimental de este trabajo se utilizó un viscosímetro de balón rodante para determinar las viscosidades de líquido del benceno, ciclohexano y n-tetradecano puros, así como para diferentes mezclas de los sistemas binarios benceno–n-tetradecano, benceno–ciclohexano y ciclohexano–n-tetradecano, y el sistema ternario benceno–ciclohexano–n-tetradecano, en el intervalo de temperatura de 313.2 a 393.2 K y presiones de hasta 60 MPa. El número total de mediciones de viscosidad reportado para los componentes puros y sus mezclas fue de 856 puntos experimentales: 120 mediciones de componentes puros (40 datos por cada componente puro), 480 mediciones de sistemas binarios (40 datos por cada mezcla \times 4 mezclas \times 3 sistemas binarios) y 256 mediciones del sistema ternario (32 datos por cada mezcla \times 8 mezclas). Para todas las mediciones realizadas del tiempo de caída del balón, se utilizó un balón de 6.22 mm de diámetro y un ángulo de inclinación de 23°.

Utilizando una apropiada metodología, se calibró el viscosímetro con los componentes puros n-octano y n-tetradecano, y un estándar certificado Cannon, a presión atmosférica (0.1 MPa) y temperatura de 303.2 K. Con base en esta calibración, la incertidumbre global estimada en las mediciones de viscosidad para los componentes puros benceno, ciclohexano y n-tetradecano, y los sistemas benceno–n-tetradecano, benceno–ciclohexano, ciclohexano–n-tetradecano y benceno–ciclohexano–n-tetradecano, fue de $\pm 2\%$ en todo el intervalo de temperatura y presión investigado.

Se aplicó el modelo de esfera dura propuesto por [Assael et al. \(1990\)](#) para comparar los resultados de viscosidad de los componentes puros benceno, ciclohexano y n-tetradecano. Los

resultados de la comparación entre los datos de viscosidad reportados en este trabajo con los valores predichos por el modelo de [Assael et al.](#) mostraron desviaciones absolutas promedio de 1.5, 2.3 y 2.7% para el benceno, ciclohexano y n-tetradecano, respectivamente.

Los resultados experimentales de la viscosidad en función de la temperatura, presión y composición para los sistemas benceno-n-tetradecano y ciclohexano-n-tetradecano mostraron comportamientos regulares, mientras que para el sistema ciclohexano-benceno se observó un mínimo en la viscosidad cuando ésta es graficada en función de la composición a temperatura constante y bajas presiones, lo cual puede atribuirse a la no idealidad que presenta este sistema debido a las fuertes interacciones entre el benceno y el ciclohexano a bajas presiones y temperaturas moderadas ([Hernández Galván, 1985](#)).

Los datos experimentales de viscosidad para los tres sistemas binarios fueron representados con las correlaciones de [Grunberg y Nissan \(1949\)](#) y [Katti y Chaudhri \(1964\)](#), así como con tres diferentes modelos de viscosidad: modelo de esfera dura ([Assael et al., 1990](#)), modelo del volumen libre ([Allal et al., 2001](#)) y modelo extendido TE-EE (desarrollado en este trabajo), el cual utiliza un sólo parámetro de interacción binaria independiente de la temperatura para describir toda la superficie viscosidad-temperatura-presión-composición de interés.

Los resultados de la representación utilizando los diferentes modelos de viscosidad indicaron que la correlación de [Katti y Chaudhri](#) y el modelo del volumen libre son inadecuados para el cálculo de viscosidades de sistemas binarios líquidos cuyos componentes difieren de manera considerable en sus masas moleculares. En el caso del modelo de esfera dura, éste predice viscosidades razonables para los sistemas benceno-n-tetradecano y ciclohexano-n-tetradecano; sin embargo, los resultados de viscosidad para el sistema benceno-ciclohexano son menos satisfactorios. Con respecto a la representación de los datos con el modelo extendido TE-EE, este modelo fue capaz de representar las viscosidades de estos sistemas en todo el intervalo de temperatura, presión y composición de estudio con desviaciones absolutas promedio de 2, 3.5 y 4%, respectivamente, utilizando un sólo parámetro de interacción binaria independiente de la temperatura por cada sistema binario. Estos resultados son comparables a los obtenidos con la correlación de [Grunberg y Nissan](#).

Durante la correlación de los datos de viscosidad de los tres sistemas binarios, se encontró que los parámetros de interacción binaria ajustados con las correlaciones de [Grunberg y Nissan](#) y [Katti y Chaudhri](#), y el modelo extendido TE–EE son positivos para los sistemas benceno-n-tetradecano y ciclohexano-n-tetradecano, mientras que para el sistema benceno-ciclohexano, el parámetro de interacción es negativo, lo que muestra la no idealidad que presenta [este](#) sistema.

Los resultados de la predicción de la viscosidad para el sistema ternario benceno-ciclohexano-n-tetradecano fueron comparados con los 256 datos experimentales de viscosidad. De los modelos utilizados en el presente trabajo para la predicción de la viscosidad de la mezcla ternaria, los resultados indican que el modelo del volumen libre produce la más deficiente predicción (DAP = 26.1%), mientras que el modelo de esfera dura (DAP = 6.8%) y el modelo extendido TE–EE (DAP = 6.7%) producen similares predicciones, y que las correlaciones de [Grunberg y Nissan](#) (DAP = 4.9%) y [Katti y Chaudhri](#) (DAP = 5.3%) producen las mejores predicciones para este sistema. No obstante, la menor desviación máxima la produce el modelo extendido TE–EE, lo cual indica que las desviaciones entre los datos experimentales de viscosidad y los valores calculados con este modelo presentan una mejor distribución alrededor del cero. Una explicación del por qué el modelo extendido TE–EE es menos satisfactorio para predecir las viscosidades del sistema benceno-ciclohexano-n-tetradecano en comparación a las predicciones producidas por la correlación de [Grunberg y Nissan](#), puede atribuirse al hecho de que el modelo extendido TE–EE utiliza una ecuación de estado cúbica para calcular el volumen molar de la mezcla, la cual no evalúa correctamente el volumen del líquido a diferentes condiciones de temperatura y presión, mientras que la correlación de [Grunberg y Nissan](#) no requiere del volumen molar de la mezcla. Posiblemente, el utilizar otra ecuación de estado del tipo no cúbica (e.g., SAFT o PC-SAFT) permitirá mejorar el cálculo del volumen molar líquido de la mezcla, y por consiguiente la predicción de la viscosidad de este sistema ternario. No obstante, los resultados obtenidos con el modelo extendido TE–EE indican que el uso de una ecuación de estado en el marco de la teoría de viscosidad de Eyring para representar sistemas no ideales de viscosidad de líquidos en un amplio intervalo de temperatura y presión, muestra ser altamente promisorio en el desarrollo de modelos de viscosidad.

Finalmente, a pesar de que el sistema ternario estudiado es sólo una simple representación de un fluido complejo constituido de un componente parafínico, un componente aromático y un componente nafténico, los resultados obtenidos con el modelo de viscosidad extendido TE-EE muestran que es posible extender este modelo para predecir viscosidades de fluidos petroleros reales. Sin embargo, es importante mencionar que aún se requieren mediciones experimentales de viscosidad de mezclas multicomponentes bien definidas que cubran amplios intervalos de temperatura y presión, para la continua evolución de este tipo de modelos de viscosidad.

Por otra parte, se sugiere utilizar una ecuación de estado del tipo SAFT o PC-SAFT, acoplada al modelo de componente puro para determinar la capacidad de predicción y cálculo de la viscosidad de hidrocarburos líquidos, comparada con las ecuaciones de estado cúbicas tradicionales.

Se recomienda, además, determinar el valor de los parámetros de n-alcános puros del modelo de viscosidad de Macias et al. y tratar de encontrar una correlación con alguna propiedad de los n-alcános; e.g., el peso molecular, a las condiciones de saturación, con el fin de contar con expresiones que permitan estimar los valores de los parámetros de componente puro de n-alcános que no se tengan datos experimentales de viscosidad. Aplicar este mismo procedimiento a las familias de alquenos, aromáticos, nafténicos, alcoholes, cetonas, aldehídos, etc. que cuenten con valores o expresiones de viscosidad de líquidos como función de la temperatura.

También es importante contar con parámetros de interacción binaria para el modelo extendido TE-EE para mezclas de hidrocarburos, como lo realizado por Isdale a presión atmosférica con diferentes temperaturas, así como la aplicación de este parámetro a mezclas binarias complejas en un amplio intervalo de temperatura y presión.

BIBLIOGRAFÍA

Acevedo, I.L.; Postigo, M.A.; Katz, M., 1990. Excess molar volumes and viscosities for 1-propanol and 2-propanol + methylacetate systems at 298.15. *Phys. Chem. Liquids* **21**: 87–95.

Alder, B.J.; Gass, D. M.; Wainwright, T.E., 1970. Studies in molecular dynamics. VIII. The transport coefficients for a hard-sphere fluid. *J. Chem. Phys.* **56**: 3813–3827.

Allal, A.; Montford, J.P.; Marin G., 1996. Molecular rheology: calculation of viscoelastic properties from the microstructure of polymers. *Proceedings of the 21th International Congress on Rheology*.

Allal, A.; Moha-Ouchane, M.; Boned, C.A., 2001a. New free volume model for dynamic viscosity and density of dense fluids versus pressure and temperature. *Phys. Chem. Liquids*, **39**: 1–30.

Allal, A.; Boned, C.; Daugé, P., 2001b. A new free volume model for dynamic viscosity of dense fluids versus pressure and temperature. Extension to a predictive model for not very associative mixtures. *Phys. Chem. Liquids* **39**: 607–624.

Allan, J.M.; Teja, A.S., 1991. Correlation and prediction of the viscosity of defined and undefined hydrocarbon liquids. *Can. J. Chem. Eng.* **69**: 986–991.

Arrhenius, S., 1887. Über die Innere Reibung Verdünnter Wässriger Lösungen. *Z. Physik. Chem.* **1**: 285–298.

Asfour, A.F.; Cooper, E. F.; Wu, J.; Zahran, R.R., 1991. Prediction of the McAllister model parameters from pure component properties of liquid binary n-alkane systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**: 1666–1669.

Assael, M.J.; Dalaouti, N.K.; Dymond, J. H.; Perperi, E.; Wakeham, W.A., 2000. Prediction of the viscosity of liquid mixtures: an improved approach. *Int. J. Thermophys.* **21**: 357–365.

Assael M.J.; Dymond J.H.; Exadakilou D., 1994. An improved representation for n-alkane liquid densities, *Int. J. Thermophys.* **15**: 155–164.

Assael, M.J.; Dymond, J.H.; Tselekidou, V., 1990. Correlation of high-pressure thermal conductivity, viscosity, and diffusion coefficients for n-Alkanes. *Int. J. Thermophys.* **11**: 863–873.

Assael, M.J.; Dymond, J. H.; Papadaki, M.; Patterson P.M., 1992a. Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. I. n-Alkanes. *Int. J. Thermophys.* **13**: 269–281.

Assael, M.J.; Dymond J. H.; Papadaki M.; Patterson P.M., 1992b. Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. III. n-Alkane mixtures. *Int. J. Thermophys.* **13**: 659–669.

Assael, M.J.; Dymond, J. H.; Patterson, P.M., 1992c. Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. V. Aromatic hydrocarbons. *Int. J. Thermophys.* **13**: 895–905.

Assael, M.J.; Dymond J.H.; Polimatidou S.K., 1995. Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. VII. Refrigerants. *Int. J. Thermophys.* **16**: 761–772.

Assael, M.J.; Papadaki, M.; Wakeham, W.A., 1991. Measurements of the viscosity of benzene, toluene, and m-xylene at pressures up to 80 MPa, *Int. J. Thermophys.* **12**: 449–457.

Barrufet, M.A.; El-Sayed Salem, S.K.; Tantawy, M.; Iglesias-Silva, G.A., 1996. Liquid viscosities of carbon dioxide + hydrocarbons from 310 K to 403 K. *J. Chem. Eng. Data* **41**: 436–439.

Barrufet, M.A.; Hall, K.R.; Estrada-Baltazar, A.; Iglesias-Silva, G.A., 1999. Experimental liquid viscosities of octane and pentane + octane from 298.15 K to 373.15 K and up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **44**: 1310–1314.

Baylaucq, A.; Daugé, P.; Boned, C., 1997. Viscosity and density of the ternary mixture heptane + methylcyclohexane + 1-methylnaphthalene. *Int. J. Thermophys.* **18**: 1089–1107.

Boned, C.; Moha-Ouchane, M.; Allal, A.; Benseddik, M., 1998. Viscosity and density at high pressures in an associative ternary. *Int. J. Thermophys.* **19**: 1325–1342.

Bravo, R., Pintos, M., Amigo, A., 1991. Densities and viscosities of the binary mixtures Decanol + some n-Alkanes at 298.15 K. *Phys. Chem. Liquids* . **22**: 245-253.

Brazier, D.W.; Freeman, G.R., 1969. The effects of pressure on the density, dielectric constant, and viscosity of several hydrocarbons and other organic liquids. *Can. J. Chem.* **47**: 893–899.

Canet, X.; Daugé, P.; Baylaucq, A.; Boned, C.; Zeberg-Mikkelsen, C. K.; Quiñones-Cisneros, S.E.; Stenby, E.H., 2001. Density and viscosity of the 1- methylnaphthalene + 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane system from 293.15 to 353.15 K at pressures up to 100 MPa. *Int. J. Thermophys.* **22**: 1669–1689.

Caudwell, D.R.; Trusler, J.P.M.; Vesovic, V.; Wakeham, W.A., 2004. The viscosity and density of n-dodecane and n-octadecane at pressures up to 200 MPa and temperatures up to 473 K. *Int. J. Thermophys.*, **25**: 1339–1352.

Cea, P.; Lafuente, C.; Morand, J.P.; Royo, F.M.; Urieta, J.S., 1995. Excess volumes and excess viscosities of binary mixtures of 2-chlorobutane with isomeric butanols at 298.15 K. *Phys. Chem. Liquids* **29**: 69–77.

Chabra, R. P., 1992. Prediction of viscosity of liquid hydrocarbon mixtures, *AIChE J.* **38**: 1657–1661.

- Chapman, S.; Cowling, T.G.; Burnett D., 1970. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. 3rd Ed., Cambridge University Press, UK.
- Chung, T.-H.; Lee, L.L.; Starling, K.E., 1984. Applications of kinetic gas theories and multiparameter correlation for prediction of dilute gas viscosity and thermal conductivity. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **23**: 8–13.
- Cibulka, I.; Hnědkovský, L., 1996. Liquid densities at elevated pressures of n-alkanes from C₅ to C₁₆: A critical evaluation of experimental data. *J. Chem. Eng. Data* **41**: 657–668.
- Cibulka, I.; Tagaki T, 1999a. P-ρ-T data of liquids: summarization and evaluation. 5. Aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data* **44**: 411–429.
- Cibulka, I.; Tagaki T, 1999b. P-ρ-T data of liquids: summarization and evaluation. 6. Nonaromatic hydrocarbons (C_n, n≥5) except n-Alkanes C₅ to C₁₆. *J. Chem. Eng. Data*, **44**: 1105–1128.
- Doolittle, A.K., 1951. Studies in newtonian flow. II–The dependency of the viscosity of liquids on free-space. *J. Appl. Phys.* **22**: 1471–1475.
- Ducoulombier, D.; Zhou, H.; Boned, C.; Peyrelasse, J.; Saint-Guirons, H.; Xans P., 1986. Pressure (1–1000 bars) and temperature (20–100°C) dependence of the viscosity of liquid hydrocarbons. *J. Phys. Chem.*, **90**: 1692–1700.
- Dymond, J.H., 1973. Transport properties in dense fluids. *Proceedings of the 6th Symposium Thermophysical Properties of the ASME*, New York.
- Dymond, J. H.; Robertson, J.; Isdale, J. D., 1981. Transport properties of nonelectrolyte liquid mixtures – IV. Viscosity coefficients for benzene, perdeuterobenzene, hexafluorobenzene from 25 to 100 °C at pressures up to the freezing pressure, *Int. J. Thermophys.* **2**: 223–236.
- Dymond, J. H.; Young, K. J.; Isdale, J. D., 1980. Transport properties of nonelectrolyte liquid mixtures – II. Viscosity coefficients for the n-hexane + n-hexadecane system at temperatures from 25 to 100 °C at pressures up to the freezing pressure or 500 MPa, *Int. J. Thermophys.* **1**: 345–373.
- Dymond, J.H.; Awan, M.A., 1989. Correlation of high pressure diffusion and viscosity coefficients for n-Alkanes. *Int. J. Thermophys.* **10**: 941–951.
- Dymond, J.H.; Assael, M.J., 1996. Transport Properties of Fluids, Their Correlation, Prediction and Estimation, Cambridge Univ. Press.
- Ely, J.F.; Hanley, H.J.M., 1981. Prediction of transport properties. 1. Viscosity of fluids and mixtures. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **20**: 323–332.
- Enskog, D., 1922. Kinetic theory of heat conductivity, viscosity and diffusion in certain condensed gases and liquids, *Kgl. Svenska Vetenskapakad Handl.* **63(4)**: 1–44.

Estrada-Baltazar, A.; Alvarado, J.F.J.; Iglesias-Silva, G.A.; Barrufet, M.A., 1998a. Experimental liquid viscosities of decane and octane + decane from 298.15 K to 373.15 K and up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **43**: 441–446.

Estrada-Baltazar, A.; Iglesias-Silva, G.A.; Barrufet M.A., 1998b. Liquid viscosities of pentane and pentane + decane from 298.15 K to 373.15 K up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **43**: 601–604.

Et-Tahir, A.; Boned, C.; Lagourette, B.; Xans, P., 1995. Determination of the viscosity of various hydrocarbons and mixtures of hydrocarbons versus temperature and pressure, *Int. J. Thermophys.* **16**: 1309–1334.

Eyring, H., 1936. Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. *J. Chem Phys.* **4**: 283.291.

Gaston-Bonhomme, Y.; Petrino, P. and Chavalier, L., 1994. UNIFAC–VISCO group contribution method for predicting kinematic viscosity: extension and temperature dependence. *Chem. Eng. Sci.*, **49**: 1799–1806.

Glasstone, S.; Eyring, H.; Laidler, K., 1941. *The Theory of Rate Processes*. McGraw Hill, New York.

Grunberg, L.; Nissan, A.H., 1949. Mixture law for viscosity. *Nature* **164**: 799–800.

Heric, E.L.; Brewer, J.G., 1967. Viscosity of some binary liquid nonelectrolyte mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **12**: 574–583.

Hernández-Galván M. A., 1985. Determinación Experimental del Equilibrio Líquido-Vapor a Bajas Presiones y su Tratamiento Termodinámico. Tesis de licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, México.

Hersey, M. D.; Shore, H., 1928. Viscosity of lubricants under pressure. *Mech. Eng.* **50**: 221–232.

Hirschfelder, J.O.; Curtiss, C.F.; Bird, R.B., 1954. *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley, New York.

Iglesias-Silva, G.A.; Estrada-Baltazar, A.; Hall, K.R.; Barrufet, M.A., 1999. Experimental liquid viscosity of pentane + octane + decane mixtures from 298.15 to 373.15 K up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **44**: 1304–1309.

Irving, J.B. 1977. Viscosities of binary liquid mixtures: The effectiveness of mixture equations. *Nat. Eng Lab. Rept.* 631, East Kilbride, Glasgow, Scotland.

Isdale, J.D., Dymond, J.H., Brawn, T.A., 1979. Viscosity and density of n-hexane cyclohexane mixtures between 25 and 100 C up to 500 MPa. *High Temp.-High Press.* **11**:571-585.

- Isdale, J.D.; MacGillivray, J.C.; Cartwright, G., 1985. Prediction of viscosity of organic liquid mixtures by a group contribution method. *Nat. Eng. Lab. Rept.*, East Kilbride, Glasgow, Scotland.
- Jonas, J.; Hasha, D.; Huang, S.G., 1980. Density effects on transport properties in liquid cyclohexane. *J. Phys. Chem.* **84**: 109-112
- Kashiwagi, H.; Makita, T., 1982. Viscosity of twelve hydrocarbon liquids in the temperature range 298-348 K at pressures up to 110 MPa. *Int. J. Thermophys.* **3**: 289-305.
- Katti, P.K.; Chaudhri, M.M., 1964. Viscosities of binary mixtures of benzyl acetate with dioxane, aniline, and m-cresol. *J. Chem. Eng. Data* **9**: 442-443.
- Kiran, E.; Sen, Y. L., 1992. High-pressure viscosity and density of n-alkanes. *Int. J. Thermophys.* **13**: 411-442.
- Lucas, K., 1981. Die Druckabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten—eine einfache Abschätzung. *Chem Ing. Tech.* **53**: 959-960.
- Macías-Salinas R., García-Sánchez F., Eliosa-Jiménez. G., 2003a. An equation-of-state-based viscosity model for non-ideal liquid mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **210**: 319-334
- Macías-Salinas R.; García-Sánchez F.; Hernández-Garduza O., 2003b. A viscosity model for pure liquids based on Eyring theory and cubic EoS. *AIChE J.* **49**: 799-804.
- McAllister, R.A., 1960. The viscosity of liquid mixtures. *AIChE J.* **6**: 427-431.
- McQuarrie D.A., 1976. *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York.
- Mehrotra, A.K., 1991a. Generalized one parameter viscosity equation for light and medium hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**: 420-425.
- Mehrotra, A.K., 1991b. A generalized viscosity equation for pure heavy hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**: 1367-1372.
- Mehrotra, A.K.; Monnery, W.D.; Svrcek, W.Y., 1996. A review of practical calculation methods for the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **117**: 344-355.
- Moha-Ouchane, M.; Boned, C.; Allal, A.; Benseddik M., 1998. Viscosity and excess volume at high pressures in associated binaries. *Int. J. Thermophys.* **19**: 161-189.
- Monnery, W.D.; Svrcek, W. Y.; Mehrotra, A. K., 1995. Viscosity: a critical review of practical predictive and correlative methods. *Can. J. Chem. Eng.* **73**: 3-40.
- Peng D.-Y.; Robinson D.B., 1976. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15**: 59-64.

Pensado, A.S.; Comuña, S. M.J.P.; Lugo, L.; Fernández, J., 2005. Experimental dynamic viscosities of 2,3-dimethylpentane up to 60 MPa and from (303.15 to 353.15) K using a rolling-ball viscometer. *J. Chem. Eng. Data*, **50**: 849–855.

Poling, E.; Prausnitz, J.; O'Connell J., 2000. *The Properties of Gases and Liquids*. 5th ed., McGraw Hill, New York.

Przedziecki, J.W.; Sridhar, T., 1985. Prediction of liquid viscosities, *AIChE J.* **31**: 333–335.

Quiñones-Cisneros, S.E.; Zéberg-Mikkelsen, C.K.; Stenby, E.H., 2000. The friction theory (*f-theory*) for viscosity modeling. *Fluid Phase Equilib.*, **169**: 249–276.

Reid, R.C.; Prausnitz J.M.; Poling B. E., 1987. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York.

Tanaka, Y.; Hosokawa, H.; Kubota, H.; Makita, T., 1991. Viscosity and density of binary mixtures of cyclohexane with n-octane, n-dodecane, and n-hexadecane under High Pressure. *Int. J. Thermophys.* **12**: 245–264.

Teja, A.S.; Rice, P., 1981. Generalized corresponding states method for the viscosities of liquid mixtures. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **20**: 77–81.

Vargaftig, N.B., 1963. *Handbook on Thermophysical Properties of Gases and Liquids*. Physmathgiz, Moscow.

Vieira dos Santos, F. J.; Nieto de Castro, C. A., 1997. Viscosity of toluene and benzene under high pressure, *Int. J. Thermophys.* **18**: 367–378.

Zéberg-Mikkelsen, C.K.; Canet, X.; Baylaucq, A.; Quiñones-Cisneros, S.E.; Boned C.; Stenby, E.H., 2001. High pressure viscosity and density behavior of ternary mixtures: 1-methylnaphtalene + n-tridecane + 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane. *Int. J. Thermophys.* **22**: 1691–1726.

Zéberg-Mikkelsen, C.K.; Barrouhou, M.; Baylaucq, A.; Boned, C., 2003. High-pressure viscosity and density measurements of the ternary system methylcyclohexane + cis-decalin + 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane. *J. Chem. Eng. Data*, **48**: 1387–1392.

Zéberg-Mikkelsen, C.K.; Baylaucq, A.; Barrouhou, M.; Quiñones-Cisneros, S.E.; Boned, C., 2004. Comparative study of viscosity models on the ternary system methylcyclohexane + cis-decalin + 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane up to 100 MPa. *Fluid Phase Equilib.*, **222-223**: 135–148.

ANEXO A

DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Debido a que en el viscosímetro de balón rodante existen diferentes factores que se pueden modificar para variar los tiempos de caída del balón, es importante fijar las variables pertinentes con el fin de obtener valores confiables del tiempo de caída del balón. Una de las formas en que se puede conocer el efecto de estos factores es a través de un diseño de experimentos factorial, el cual es una estrategia experimental en la que los factores se hacen variar en conjunto, en lugar de variar uno a la vez. En este caso, el tiempo de caída del balón representa la variable de respuesta en la determinación de la viscosidad con el viscosímetro de balón rodante, mientras que los factores controlables que se consideran para los experimentos factoriales son la temperatura, la presión, el ángulo de inclinación y el tamaño del balón.

Puesto que se tienen cuatro factores y algunos de éstos pueden llevarse a cabo en más de dos niveles, se realizaron dos diferentes experimentos factoriales. En el primer experimento factorial, se tomaron tres factores (tamaño del balón, ángulo de inclinación y temperatura) con dos niveles cada uno, mientras que en el segundo experimento factorial, se tomaron tres factores (temperatura, presión y ángulo de inclinación) con tres niveles cada uno.

A.1 Primer diseño factorial

Como se mencionó anteriormente, el primer experimento factorial se llevó a cabo con tres factores y dos niveles cada uno, como se indica a continuación:

- Factor 1. Temperatura con dos niveles: 311 y 422 K.
- Factor 2. Ángulo de inclinación con dos niveles: 23 y 70°.
- Factor 3. Diámetro del balón con dos niveles: 5.9 y 6.5 mm.

El número de observaciones realizadas fueron 24 ($2^3 \times$ número de replicas). Para determinar el efecto de los factores y sus interacciones se realizó un análisis de varianza, cuyos resultados se presentan en la [Tabla A.1](#), donde SS es la suma de cuadrados, df son los grados de libertad, $MS = SS/df$ es la varianza, $F = MS(\text{factor})/MS(\text{error})$ es el valor estadístico de prueba para la hipótesis de que no hay diferencia en la media de los tratamientos y p es la probabilidad de que las medias sean iguales; si $p < 0.05$, las medias son diferentes y el efecto del factor es significativo y hay que tomarlo en cuenta.

Tabla A.1
Análisis de varianza del primer experimento factorial.

	SS	df	MS	F	p
Temperatura (1)	1757.7	1	1757.7	117.6	0.000000
Ángulo de inclinación (2)	1215.4	1	1215.4	81.3	0.000000
Tamaño del balón (3)	6620.4	1	6620.4	442.8	0.000000
Interacción (1)–(2)	287.2	1	287.2	19.2	0.000405
Interacción (1)–(3)	1510.7	1	1510.7	101.1	0.000000
Interacción (2)–(3)	874.2	1	874.2	58.5	0.000001
Error	254.1	17	14.9	–	–
SS total	12519.8	23	–	–	–

Un análisis de la [Tabla A.1](#) muestra, en general, que los tres factores son importantes, así como sus interacciones. Con el fin de mostrar en forma gráfica el efecto que tiene cada uno de los factores (temperatura, ángulo de inclinación y tamaño del balón) y sus interacciones en el tiempo de caída del balón, los resultados de la [Tabla A.1](#) se presentan gráficamente en el Diagrama de Pareto mostrado en la [Figura A.1](#).

En este diagrama se observa que el factor que tiene mayor efecto en el tiempo de caída, es el tamaño del balón, seguido de la temperatura y en menor medida del ángulo de inclinación. Considerando que la variación en el diámetro del balón es ~10% (balón 1: $\phi = 5.9$ mm, balón 2:

$\phi = 6.5$ mm), entonces el cambio en el tiempo de caída promedio es de 21 s y se tiene que entre mayor sea el tamaño del balón, el tiempo de caída aumenta. Una variación en la temperatura de 110 K, produce una disminución en el tiempo promedio de apenas 10 s, mientras que variación en el ángulo de inclinación produce una disminución promedio en el tiempo de 9 s.

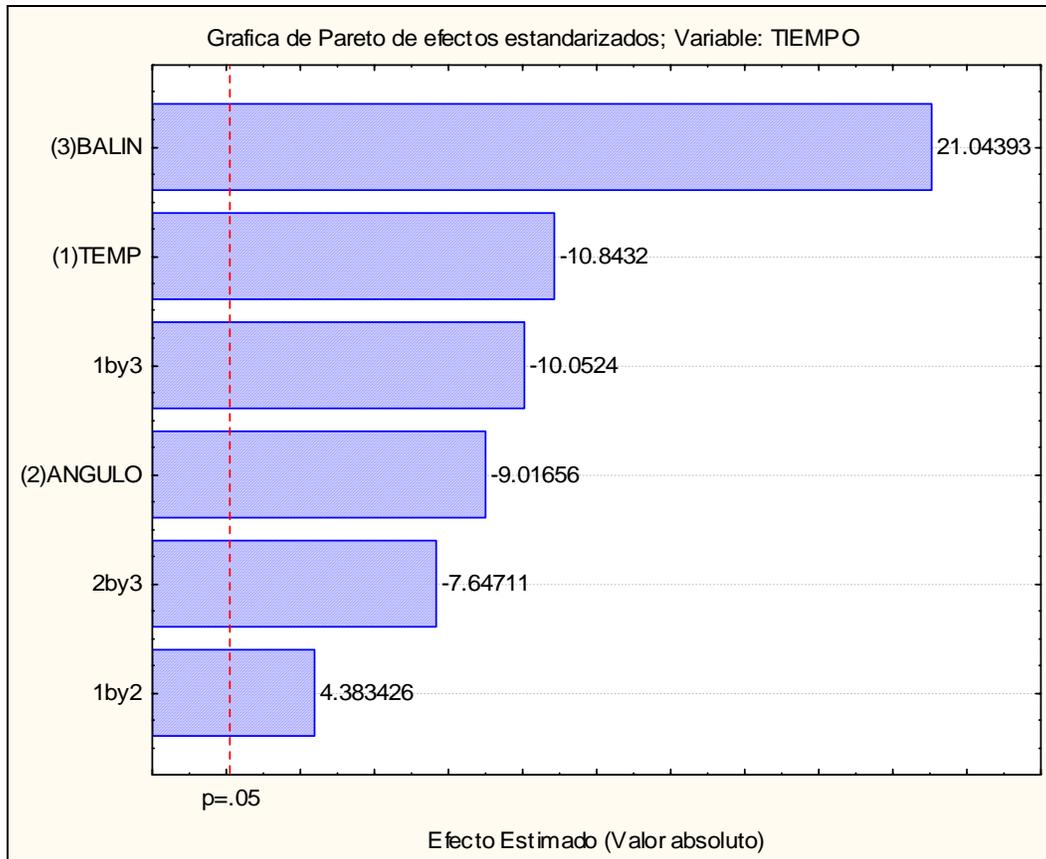


Figura A.1: Diagrama de Pareto del primer experimento factorial

La Figura A.2 muestra el tiempo de caída del balón en función los factores tamaño del balón y temperatura. Esta figura muestra claramente que una ligera variación en el tamaño del balón, produce un efecto considerable en el tiempo de caída del balón, en comparación con el efecto producido en el tiempo de caída del balón cuando se hacen grandes variaciones en la temperatura.

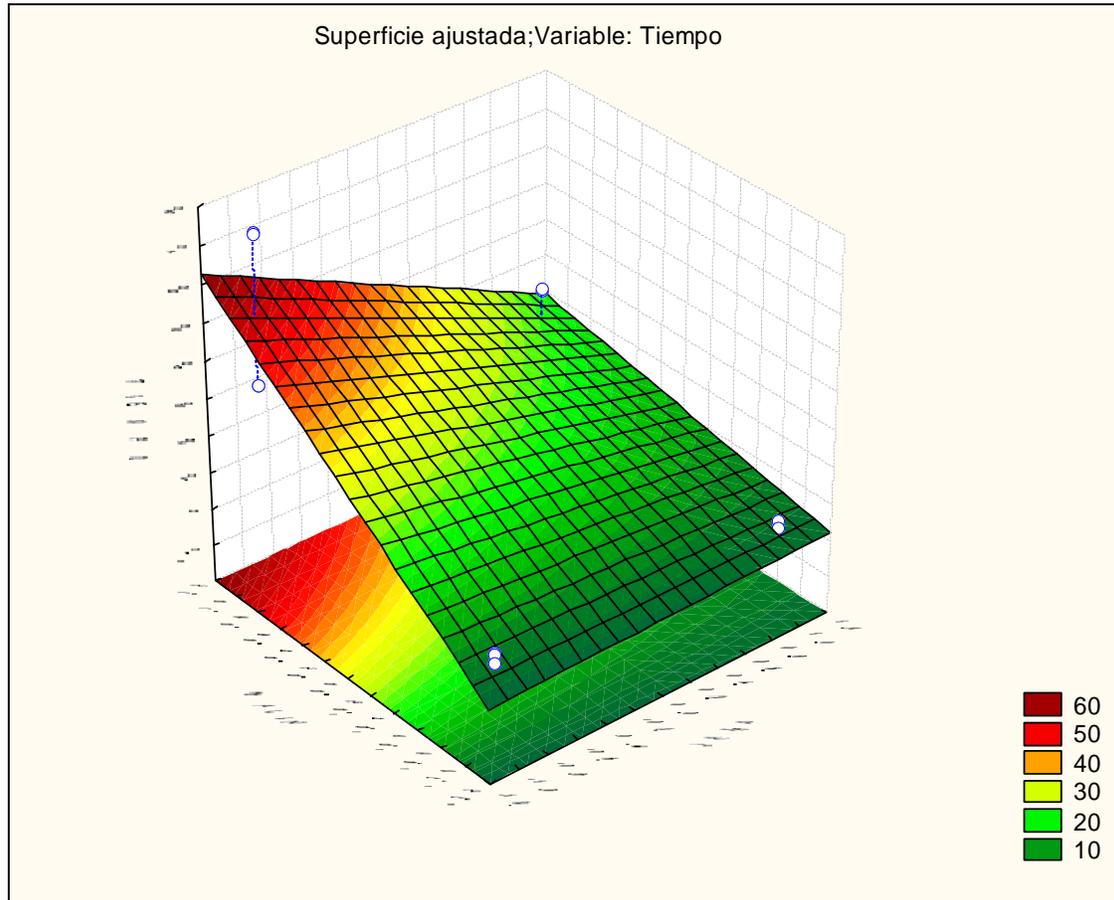


Figura A.2: Tiempo de caída del balón en función de la temperatura y tamaño del balón.

A.2. Segundo experimento factorial

El segundo experimento factorial se realizó con tres factores y tres niveles cada uno, utilizando en todas las mediciones el balón con diámetro de 6.5 mm. Los factores y los niveles empleados en este experimento factorial se indican a continuación:

- Factor 1. Presión con tres niveles: 7, 21 y 35 MPa.
- Factor 2. Temperatura con tres niveles: 311, 366 y 422 K.
- Factor 3. Ángulo de inclinación con tres niveles: 23, 45 y 70°.

En este caso, el número de observaciones realizadas fueron 81 ($3^3 \times$ número de replicas). Para determinar el efecto de los factores, se realizó el análisis de varianza con estas observaciones. La [Tabla A.2](#) presenta los resultados obtenidos del análisis de varianza.

Tabla A.2

Análisis de varianza del segundo experimento factorial.

	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Presión (1): L + Q	1366.8	2	683.4	16.6	0.000001
Temperatura (2): L + Q	19649.8	2	9824.9	238.2	0.000000
Ángulo de Incl. (3): L + Q	14196.9	2	7098.4	172.1	0.000000
Error	3051.7	74	41.2	–	–
SS total	38265.2	80	–	–	–

la [Tabla A.2](#) muestra, en general, que los tres factores son importantes en el tiempo de caída del balón. La [Figura A.3](#) presenta el Diagrama de Pareto derivado de los resultados del análisis de varianza.

En el Diagrama de Pareto mostrado en la [Figura A.3](#), se observa que el factor que produce la mayor variación en el tiempo de caída del balón para este experimento es la temperatura, seguido del ángulo de inclinación y por último la presión. En este caso, un cambio en la temperatura de 110 K produce una disminución promedio en el tiempo de caída del balón dentro del viscosímetro de 21 s, mientras que un cambio en el ángulo de inclinación 23 a 70° produce una variación en el tiempo de caída del balón de 17 s. En el caso de la presión, un cambio de 7 a 25 MPa sólo produce una pequeña variación en el tiempo de caída del balón de solo 5 s.

La [Figura A.4](#) presenta el tiempo de caída del balón en función de la temperatura y el ángulo de inclinación. En esta figura se observan los efectos que producen estos factores en el tiempo de caída del balón cuando varían los niveles de estos factores.

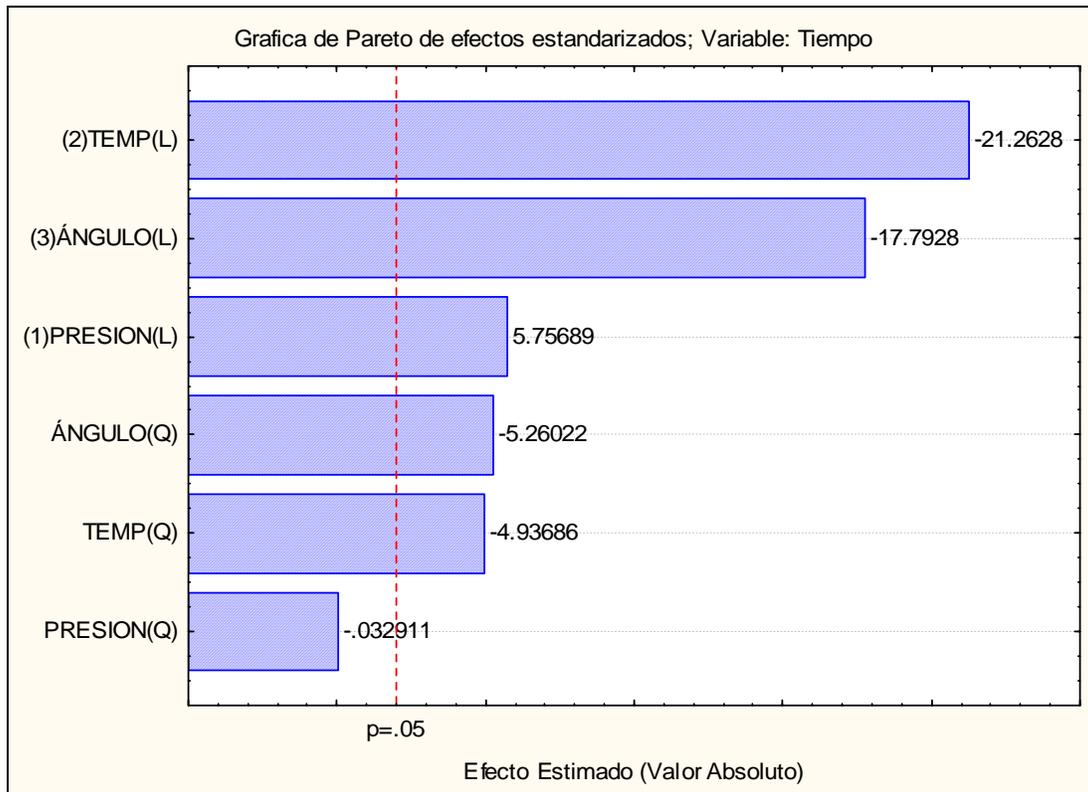


Figura A.3: Diagrama de Pareto del segundo experimento factorial

Por otra parte, una comparación entre las Figuras A.2 y A.4, muestra que la Figura A.2 presenta un comportamiento lineal del tiempo de caída del balón con respecto a la temperatura, mientras que la Figura A.4 presenta una curvatura en el tiempo de caída del balón con respecto a la temperatura. Este comportamiento no lineal es debido a que el segundo experimento factorial se realizó con tres niveles para cada factor. En el Diagrama de Pareto mostrado en la Figura A.3, aparece un término lineal (L) y uno cuadrático (Q), que muestra la no linealidad del tiempo de caída del balón con respecto a los tres diferentes factores. En este caso, el Diagrama de Pareto muestra que la presión es el único factor cuyo término cuadrático no es importante, lo cual indica que el comportamiento del tiempo de caída del balón con respecto a la presión es lineal, mientras que para los otros factores temperatura y ángulo de inclinación sí es importante el término cuadrático.

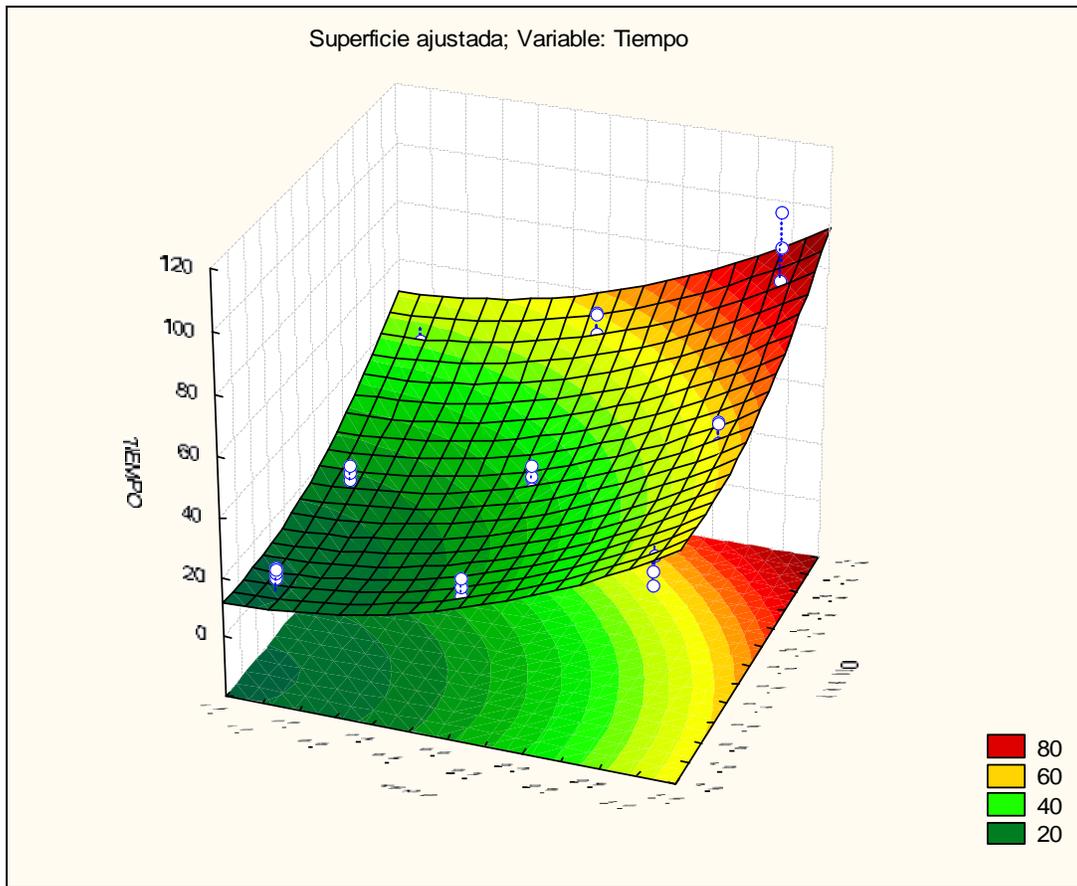


Figura A.4: Tiempo de caída del balón en función de la temperatura y el ángulo de inclinación.

Con base en los resultados de los dos experimentos factoriales y considerando las dificultades técnicas que se presentan al realizar los experimentos de viscosidad debido a que éstos se deben de llevar a cabo en régimen laminar con número de Reynolds menor a 1, se establecieron los siguientes criterios para determinar las viscosidades de componentes puros y mezclas líquidas que se reportan en este trabajo:

- El valor de la constante de calibración con el ángulo de inclinación de 23° presenta una menor variación con la temperatura que los ángulos de 45° y 70° . Por consiguiente, se recomienda utilizar el ángulo de inclinación de 23° para obtener tiempos de caída mayores con el fin de realizar mediciones sin turbulencias y aumentar la precisión de los datos de viscosidad.

- Con el balón de diámetro 6.5 mm se obtienen tiempos de caída del balón mayores que con el balón de diámetro 5.9 mm, conduciendo a que las mediciones se realicen en régimen laminar con un ángulo de inclinación de 23° . Sin embargo, debido a que los tiempos de caída del balón de 6.5 mm de diámetro son del orden de minutos, se tuvo el problema de que en ocasiones no se logró registrar el tiempo de caída del balón.

Como una consecuencia de estos criterios, en este trabajo se seleccionó el balón de diámetro 6.22 mm y el ángulo de inclinación de 23° para llevar a cabo todas las mediciones de viscosidad de los fluidos estudiados. El valor del Reynolds calculado con los tiempos de caída de las mediciones experimentales realizadas en el viscosímetro, se encontró en algunos casos mayores de 1, esto en parte debido a que el componente de menor viscosidad como el benceno, presentaba a bajas temperaturas un número de Reynolds menor a 1, pero conforme la temperatura aumentaba el número de Reynolds se incrementaba considerablemente, cuando se tenían bajas presiones. Los resultados de viscosidad muestran que aunque se dio en algunos casos número de Reynolds mayor de 1 se logró obtener resultados con desviaciones de aproximadamente 2%.

ANEXO B

ANÁLISIS DE ERRORES EN LA VISCOSIDAD

En estudios experimentales, el análisis de errores proporciona una estimación razonable de la incertidumbre sobre la propiedad medida debido a la precisión de los instrumentos y a la técnica experimental utilizada. En este aspecto, el cálculo del error en la viscosidad,

$$\eta = \kappa(\rho_b - \rho_f) \quad ; \quad \kappa = a + bt \tag{B.1}$$

obtenida a partir de la técnica del balón rodante, es

$$\Delta\eta = \left[\left(\frac{\partial\eta}{\partial\rho_b} \right)^2 (\Delta\rho_b)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial\rho_f} \right)^2 (\Delta\rho_f)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial t} \right)^2 (\Delta t)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \tag{B.2}$$

donde

$$\frac{\partial\eta}{\partial\rho_b} = a + b \cdot t \quad \frac{\partial\eta}{\partial\rho_f} = -a - b \cdot t \quad \frac{\partial\eta}{\partial t} = b \cdot (\rho_b - \rho_f) \tag{B.3}$$

Substituyendo la Ec. (B.3) en la Ec. (B.2), se tiene

$$\Delta\eta = \left[(a + b \cdot t)^2 (\Delta\rho_b)^2 + (a - b \cdot t)^2 (\Delta\rho_f)^2 + (b \cdot (\rho_b - \rho_f))^2 (\Delta t)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \tag{B.4}$$

Utilizando, para un experimento dado, los valores de las variables ρ_b (densidad del balón), ρ_f (densidad del fluido de estudio) y t (tiempo), con sus correspondientes incertidumbres; e.g., $(\rho_b = 7618, \Delta\rho_b = 11) \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $(\rho_f = 687.8, \Delta\rho_f = 5) \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ y $(t = 10.6, \Delta t = 0.1) \text{ s}$, la incertidumbre en la viscosidad es $\Delta\eta = 0.005 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, donde el error en la densidad del balón, $\rho_b = m_b/V_b$, fue obtenido de la expresión

$$\Delta\rho_b = \left[\left(\frac{\partial\rho_b}{\partial m_b} \right)^2 (\Delta m_b)^2 + \left(\frac{\partial\rho_b}{\partial V_b} \right)^2 (\Delta V_b)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.5})$$

donde

$$\frac{\partial\rho_b}{\partial m_b} = \frac{1}{V_b} \quad \frac{\partial\rho_b}{\partial V_b} = \frac{m_b}{V_b^2} \quad (\text{B.6})$$

Substituyendo la Ec. (B.6) en la Ec. (B.5), se tiene

$$\Delta\rho_b = \left[\left(\frac{1}{V_b} \right)^2 (\Delta m_b)^2 + \left(\frac{m_b}{V_b^2} \right)^2 (\Delta V_b)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.7})$$

Considerando que la masa y el volumen del balón son $m_b = 1.0461 \times 10^{-3} \text{ Kg}$ y $V_b = 1.37 \times 10^{-7} \text{ m}^3$, con incertidumbres $\Delta m_b = 2 \times 10^{-7} \text{ Kg}$ y $\Delta V_b = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^3$, entonces el error en la densidad del balón es $\Delta\rho_b = 11 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

El resultado anterior es válido a presión atmosférica y temperatura de 273.1 K. Tomando en cuenta el efecto de la temperatura y la presión sobre la viscosidad, Ec, 2.4.3,

$$\eta = \frac{\kappa(t)}{X(T, P, t)} (\rho_b - \rho_f) \quad (\text{B.8})$$

donde

$$X(T, P, t) = 11.83758 + 0.00463(P/\text{MPa}) + 0.11976(t/\text{s}) - 0.57156(T/\text{K})^{0.5} + \\ 8.493 \times 10^{-3} (P/\text{MPa})^{0.5} - 1.26562(t/\text{s})^{0.5} - 1.9498 \times 10^{-5} (T/\text{K})(P/\text{MPa}) + \\ 1.4622 \times 10^{-4} (T/\text{K})(t/\text{s}) - 7.2276 \times 10^{-4} (t/\text{s})^2 + 1.8372 \times 10^{-5} (T/\text{K})^2 \quad (\text{B.9})$$

entonces el error de la viscosidad puede expresarse de la forma:

$$\Delta\eta = \left[\left(\frac{\partial\eta}{\partial\rho_b} \right)^2 (\Delta\rho_b)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial\rho_f} \right)^2 (\Delta\rho_f)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial t} \right)^2 (\Delta t)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial T} \right)^2 (\Delta T)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial P} \right)^2 (\Delta P)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.10})$$

Utilizando para el mismo experimento anterior, los valores de las variables ρ_b (densidad del balón), ρ_f (densidad del fluido de estudio), t (tiempo), e incluyendo los efectos de temperatura T y presión P con sus correspondientes incertidumbres: ($\rho_b = 7618, \Delta\rho_b = 11$) $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$, ($\rho_f = 687.8, \Delta\rho_f = 5$) $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$, ($t = 10.6, \Delta t = 0.1$) s , ($T = 313.1, \Delta T = 1$) K y ($P = 60, \Delta P = 1$) MPa , se tiene

$$\frac{\partial\eta}{\partial\rho_b} = \frac{a + b \cdot t}{X(T, P, t)} = 0.04477$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial\rho_f} = \frac{-a - b \cdot t}{X(T, P, t)} = -0.04477$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial P} = 0.0002728$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial T} = 0.001253$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial t} = 0.05926$$

donde las derivadas $(\partial\eta/\partial T)$, $(\partial\eta/\partial P)$ y $(\partial\eta/\partial t)$ fueron evaluadas en forma numérica.

Substituyendo los valores de las derivadas Ecs. (B.8)–(B.10) se obtiene un valor de viscosidad de 0.3103 mPa s con una incertidumbre de $\Delta\eta = 0.0060$ mPa · s, lo que produce un error de 1.93% (~ 2%).

ANEXO C

TEORÍA DE EYRING

Considerando que el flujo de un líquido es una velocidad de proceso que bajo condiciones específicas toma lugar con una velocidad definida, entonces es posible aplicar la Teoría de la Velocidad Absoluta de Eyring al problema de la viscosidad. Esto es, si se consideran dos capas de moléculas en un líquido a una distancia λ_1 y suponiendo que una de estas capas se desliza sobre la otra bajo la influencia de una fuerza aplicada, entonces la viscosidad puede definirse de la forma

$$\eta \equiv \frac{f\lambda_1}{\Delta u} \quad (\text{C.1})$$

donde η es la viscosidad del fluido, f la fuerza por centímetro cuadrado que tiende a desplazar una capa con respecto a la otra y Δu la diferencia de velocidades de las dos capas.

Con base a la teoría de la velocidad absoluta de Eyring, la estructura de un líquido puede representarse de acuerdo a la [Figura C.1](#). En esta figura, el flujo del líquido toma lugar por el salto activado de una molécula de una configuración inicial normal a una segunda configuración normal. Al igual que en las reacciones químicas, las configuraciones normales se supone que están separadas por un estado intermedio: estado activado que corresponde al complejo activado.

Por consiguiente, el mecanismo del flujo de líquidos puede expresarse de la forma



en donde la molécula en una posición a está en equilibrio termodinámico con una molécula activada X con una constante de equilibrio K . La velocidad con la que se desplaza la molécula de una posición a a la vacancia b está determinada por la velocidad de movimiento de X a la vacancia b .

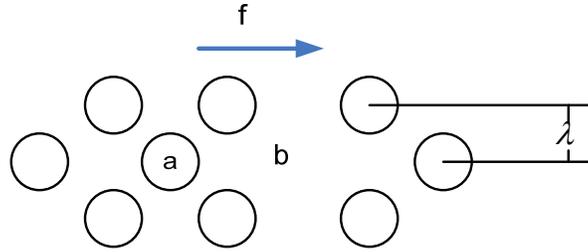


Figura C.1: Distancia entre las moléculas en un líquido.

En el equilibrio, la frecuencia k_f de que una molécula fluya de la posición a a la vacancia b es igual, pero en sentido opuesto, a la frecuencia k_b de que una molécula fluya de la posición b a la vacancia a ; i.e.,

$$k_f = k_b = pK\gamma = p\gamma \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger/N}{kT}\right) \quad (\text{C.3})$$

donde p es la probabilidad de tener una vacancia en la posición b , γ la frecuencia de que la molécula activada fluya a la vacancia b (el recíproco de γ se puede considerar como el tiempo de residencia promedio), k la constante de Boltzmann y ΔG^\ddagger la energía de activación.

Cuando un esfuerzo cortante f se aplica al líquido, la energía requerida para que la molécula fluya en dos direcciones diferentes no es la misma. En este caso, la velocidad neta de movimiento de la molécula de la posición a a la posición b es

$$\Delta u = \lambda(k'_f - k'_b) = p\gamma\lambda \left[\exp\left(-\frac{\frac{\Delta G^\ddagger}{N} - \frac{1}{2}fA_s\lambda}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\frac{\Delta G^\ddagger}{N} + \frac{1}{2}fA_s\lambda}{kT}\right) \right] \quad (C.4)$$

$$\Delta u = 2p\gamma\lambda \exp\left(-\frac{\frac{\Delta G^\ddagger}{N}}{kT}\right) 2 \sinh\left(\frac{fA_s\lambda}{2kT}\right) \quad (C.5)$$

donde A_s es el área de la molécula y λ es la distancia promedio entre las dos moléculas vecinas (ver Figura C.2).

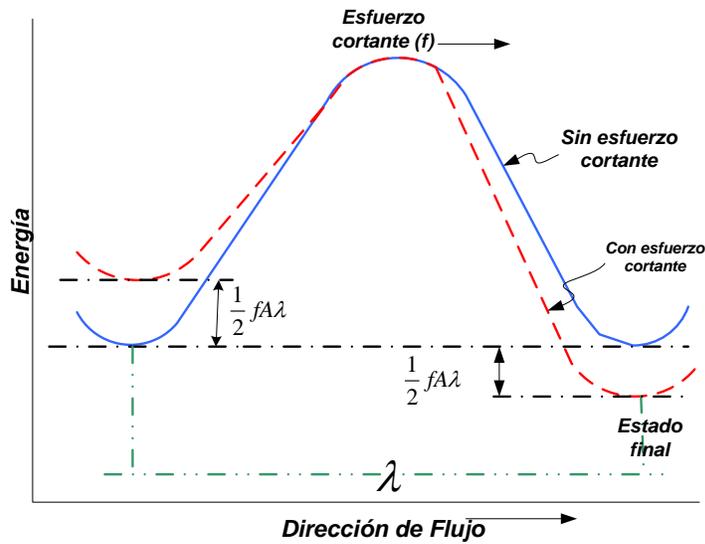


Figura C.2: Barrera de energía potencial para un fluido con esfuerzo cortante y en equilibrio.

Si la distancia promedio entre las dos moléculas de los dos vecinos es λ_1 , entonces la viscosidad puede expresarse de la forma

$$\eta = \frac{f\lambda_1}{p\gamma\lambda} \frac{\exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger/N}{kT}\right)}{2\sinh\left(\frac{fA_s\lambda}{2kT}\right)} \quad (\text{C.6})$$

Expandiendo el término $\sinh(fA_s\lambda/2kT)$ en series de Taylor y eliminando los términos de potencias mayores, considerando que $(fA_s\lambda/2kT) \ll 1$, entonces la viscosidad puede escribirse como sigue

$$\eta = \frac{kT\lambda_1}{p\gamma V_m\lambda} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger/N}{kT}\right) \quad (\text{C.7})$$

donde $V_m = A_s\lambda$ es el volumen de una molécula líquida. Si la probabilidad p se expresa de la forma

$$p = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_h + PV_h}{kT}\right) \quad (\text{C.8})$$

entonces, la energía necesaria para formar una vacancia consiste, por una lado, de una energía ε_h requerida para competir con éxito por la posición de un vecino en contra de otros contendientes y, por otra parte, del trabajo requerido para formar una vacancia de un volumen V_h en función de la presión P . Sustituyendo la Ec. (C.8) en la Ec. (C.7), se tiene

$$\eta = \frac{kT}{\gamma V_m} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger/N}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_h + PV_h}{kT}\right) \quad (\text{C.9})$$

Considerando que la energía ε_h es igual a $\alpha'(\Delta G^\ddagger/N)$ y que el volumen de una vacancia es igual al volumen de una molécula de líquido, entonces la Ec. (C.9) puede expresarse de la forma

$$\eta = \frac{RT}{\gamma \mathcal{N}} \exp\left(\frac{(1-\alpha')\frac{\Delta G^\ddagger}{N}}{kT}\right) \exp(Z) \quad (\text{C.10})$$

donde $Z = PV/RT$ es el factor de compresibilidad.

Por otra parte, suponiendo que todas las N moléculas que forman un líquido están unidas por enlaces, cada una de las cuales tiene una energía de enlace E , entonces la energía total de todas las moléculas será $NE/2$ ya que cada enlace pertenece a dos moléculas. Si se considera un primer proceso en donde la energía necesaria para vaporizar una sola molécula sin dejar una vacancia es $E/2$, provocando únicamente que las otras moléculas ajusten sus posiciones para así no dejar una vacancia en el líquido. Si se produce en un segundo proceso la vaporización de una sola molécula dejando una vacancia, entonces se requerirá una energía E y, por consiguiente, la diferencia de energías de los dos procesos será $E/2$, que es la energía necesaria para hacer una vacancia en el líquido sin que ocurra la vaporización de la molécula. En este caso, se observa que el enlace que se rompe para generar una vacancia es igual al que se rompe en el proceso de vaporización. Sin embargo, la diferencia que se tiene entre los dos procesos es que en el primer proceso no es necesario realizar un trabajo de expansión para pasar al estado vapor, por lo que cuando una molécula individual adquiere la energía de activación necesaria para pasar entre sus vecinos a la siguiente posición de equilibrio, la energía de activación es proporcional a la energía de vaporización; i.e.,

$$\Delta G^\ddagger = \alpha'' \Delta U_{vap} \quad (\text{C.11})$$

Substituyendo la Ec. (C.11) en (C.10), entonces la expresión final para la viscosidad es de la forma

$$\eta = \frac{RT}{\gamma \mathcal{N}} \exp\left(\frac{\alpha \Delta U_{vap}}{RT}\right) \exp(Z) \quad ; \quad \alpha = \alpha''(1 + \alpha') \quad (\text{C.12})$$