

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

**“CORRELACIÓN DE VISCOSIDADES PARA MEZCLAS DE
BIOCOMBUSTIBLES”**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
MAGÍSTER EN TRANSPORTE DE PETRÓLEO Y DERIVADOS**

JOHNNY ROBINSON ZAMBRANO CARRANZA

DIRECTOR: MSc. JAIME GONZÁLEZ MAYA

Quito, julio 2017



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

“CORRELACIÓN DE VISCOSIDADES PARA MEZCLAS DE BIOCOMBUSTIBLES”

TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
MAGÍSTER EN TRANSPORTE DE PETRÓLEO Y DERIVADOS

JOHNNY ROBINSON ZAMBRANO CARRANZA

johnny.zambrano@epn.edu.ec

DIRECTOR: MSc. JAIME GONZÁLEZ MAYA

jaime.gonzalez@epn.edu.ec

Quito, julio 2017

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por el señor Johnny Robinson Zambrano Carranza, bajo mi supervisión.



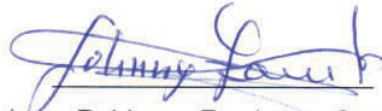
MSc. Jaime González M.

DIRECTOR DE TRABAJO

DECLARACIÓN

Yo, Johnny Robinson Zambrano Carranza, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondiente a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.



Johnny Robinson Zambrano Carranza

DEDICATORIA

A *JOHANNA*, mi razón de ser

AGRADECIMIENTO

A nuestro *SEÑOR*, por sus eternas bendiciones

ÍNDICE

Certificación	i
Declaración.....	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimiento.....	iv
Resumen.....	vi
Abstract	vii
Introducción	1
Pregunta de Investigación	2
Objetivo general	2
Objetivos específicos	2
Hipótesis propuesta.....	3
1. MARCO TEÓRICO	4
1.1. Antecedentes	5
1.2. Medición de la Viscosidad	8
2. METODOLOGÍA	11
2.1. Teorías y correlaciones para el cálculo de viscosidades.....	11
2.2. Desarrollo de la correlación	13
Modelo de las Esferas Rígidas y Mezcla de Compuestos	13
Teoría de Eyring y Leyes de mezcla	20
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
3.1. Resultados.....	23
3.2. Discusión	33
Mezclas Binarias.....	36
4. CONCLUSIONES	39
Referencias Bibliográficas	41
Anexos	48
Anexo I. Preparación de las muestras	48
Anexo II. Datos experimentales de viscosidades de compuestos puros y mezclas binarias.....	50
Anexo III. Gráfica de viscosidades de compuestos puros y mezclas binarias.....	58

RESUMEN

Se desarrolló una correlación para la predicción de la viscosidad (η) de n -alcanos y 1-alcoholes líquidos, puros y de sus mezclas binarias. La ecuación matemática representa la relación entre la variación de la η de los sistemas químicos puros y binarios de 1-alcoholes y n -alcanos con la temperatura y presión, número de átomos de carbono y concentraciones variables. La η se midió con un viscosímetro de hilo vibrante desarrollado por el Grupo de Investigación TERMOCAL, Universidad de Valladolid. Se usaron hidrocarburos representativos de la gasolina iso-octano, ciclohexano, 1-hexeno y pseudocumeno, y los alcoholes 1-butanol y 2-butanol. Las mezclas binarias fueron 1-hexeno + 1-butanol, ciclohexano + 1-butanol, iso-octano + 1-butanol, iso-octano + 2-butanol, pseudocumeno + 1-butanol, pseudocumeno + 2-butanol. Los datos experimentales de la η se correlacionaron con ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) combinado con ecuación de Tait. La predicción de la η se realizó con el modelo de las esferas rígidas (RHS) de Dymond-Assael, con una modificación al modelo y con la Teoría de Eyring apoyado en leyes de mezclas. En ajuste de los datos experimentales de la η con ecuación VFT, el máximo valor de AAD es 1,19 % para pseudocumeno y 1,22 % para 2-butanol, con un máximo de 2,62 % de MD para ciclohexano y 2,46 % para 2-butanol. Las desviaciones estándares son menores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la η de 0,011 mPa·s a excepción del ciclohexano y pseudocumeno (0,014 y 0,015 mPa·s). El ajuste al modelo RHS presenta valores altos en la estadística del 1-hexeno, ciclohexano, iso-octano y pseudocumeno ya que el modelo solo dispone de expresiones para los alcanos lineales (del C_1 al C_{16}) y para los aromáticos. El comportamiento de MD deriva de la marcada desviación entre los datos experimentales y los valores correlacionados con el modelo VFT basado en una fuerte dependencia de p y T .

Palabras Clave: biocombustibles, correlación, mezclas, viscosidad dinámica.

ABSTRACT

A correlation was developed for the prediction of the viscosity (η) of *n*-alkanes and 1-alcohols liquids, pure and their binary mixtures. The mathematical equation represents the relation between the variation of the η of the pure and binary chemical systems of 1-alcohols and *n*-alkanes with the temperature and pressure, number of carbon atoms and variable concentrations. The η was measured with a vibrating wire viscometer developed by the TERMOCAL Research Group, University of Valladolid. We used hydrocarbons representative of the iso-octane gasoline, cyclohexane, 1-hexene and pseudocumene, and the alcohols 1-butanol and 2-butanol. Binary mixtures were 1-hexene + 1-butanol, cyclohexane + 1-butanol, iso-octane + 1-butanol, iso-octane + 2-butanol, pseudocumene + 1-butanol, pseudocumene + 2-butanol. The experimental data of η were correlated with Vogel-Fulcher-Tammann equation (VFT), combined with Tait's equation. The prediction was performed using the Dymond-Assael rigid spheres model (RHS), with a modification to the model and with the Eyring Theory supported by mixing laws. In adjusting the experimental data of η with VFT equation, the maximum AAD value is 1,19% for pseudocumene and 1,22% for 2-butanol, with a maximum of 2,62% of MD for cyclohexane and 2,46% for 2-butanol. The standard deviations are less than the expanded uncertainty ($k = 2$) in the range of 0,011 mPa·s, except for cyclohexane and pseudocumene (0,014 and 0,015 mPa·s). The adjustment to the RHS model presents high values in the statistics of 1-hexene, cyclohexane, iso-octane and pseudocumene since the model only has expressions for linear alkanes (from C_1 to C_{16}) and for aromatics. The behavior of MD derives from the marked deviation between the experimental data and the values correlated with the VFT model based on a strong dependence of p and T .

Keywords: biofuels, correlation, dynamic viscosity, mixtures.

CORRELACIÓN DE VISCOSIDADES PARA MEZCLAS DE BIOCOMBUSTIBLES

INTRODUCCIÓN

La investigación del comportamiento termodinámico de las mezclas fluidas es de gran interés para la industria [1] y en la actualidad se emplean modelos que permiten evaluar propiedades termodinámicas sin que éstas puedan ser cuantificadas o medidas; estos modelos deben contrastarse con datos experimentales para ser validados. La obtención cuidadosa de los resultados experimentales es de gran importancia para el desarrollo y posterior verificación de las diferentes teorías o modelos del estado líquido [2,3].

Por otro lado, el control del consumo de energía de fuentes no renovables y la búsqueda de incrementar el uso de energía procedente de fuentes renovables junto con el ahorro energético y la eficiencia energética, constituyen parte importante de las medidas necesarias para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a nivel mundial [4,5]. De allí que los gobiernos, ante la necesidad de controlar estas emisiones, fundamentalmente el dióxido de carbono, han promovido el uso de combustibles renovables como alternativa para el transporte; la industria petroquímica realiza un importante esfuerzo en la investigación y desarrollo de nuevos combustibles líquidos como: gasolinas y gasóleos, en aras de incrementar la sostenibilidad ambiental [6].

Una aplicación es la formulación de gasolinas que incluyen ciertos compuestos oxigenados como: alcoholes y éteres [7,8], generalmente metanol, etanol, propanol y butanoles, así como también metil-ter-butyl eter (MTBE) y el etil-ter-butyl eter (ETBE) [9,10,11]. Estos compuestos se agregan a la gasolina por dos razones: 1) mejorar el octanaje y 2) actúa como un oxigenante; al agregar oxígeno a la reacción química cuando se quema la gasolina reduce la cantidad de gases y mezclas de hidrocarburos no quemados, ya que el monóxido de carbono es convertido en bióxido de carbono que no daña la salud [12].

De todas las propiedades globales de los combustibles líquidos, la viscosidad es una propiedad importante y necesaria en ingeniería para el diseño de procesos, dimensionamiento de equipos, simulación de flujo de fluidos, transferencia de calor, etc. [13]. La viscosidad es una medida de la fricción interna del fluido, esto es, la resistencia a la deformación debido al incremento de los esfuerzos cortantes, siendo además una de las propiedades más dependiente de la estructura molecular y su movimiento a nivel micro [14].

La viscosidad de mezclas líquidas provee información para ayudar a comprender y entender la conducta fundamental de las mezclas, esto permite desarrollar nuevas teorías que describen más adecuadamente la estructura y las fuerzas intermoleculares de los líquidos, y producir modelos que predigan el comportamiento de la viscosidad de los componentes puros y sus mezclas a diferentes presiones y temperaturas [15].

Por lo tanto, se desarrolla una correlación para la predicción de la viscosidad de mezclas binarias en biocombustibles en diferentes condiciones de presión y temperatura, que permitirá comprender y entender la conducta fundamental de estas mezclas, así como desarrollar nuevas teorías para describir más adecuadamente su estructura y sus fuerzas intermoleculares. La predicción de la viscosidad, tanto de compuestos puros como de mezclas binarias de n -alcanos y 1-alcoholes, es de fácil aplicación; solo se necesite conocer un número mínimo de parámetros para obtener una predicción con un error menor del 10% con respecto de datos experimentales.

Pregunta de Investigación

¿Se puede predecir la viscosidad para amplios rangos de presión y temperatura de los compuestos líquidos puros n -alcanos y 1-alcoholes, incluidas de sus mezclas binarias, en función del número de átomos de carbono y concentraciones variables?

Objetivo general

Desarrollar una correlación para la predicción de la viscosidad de n -alcanos y 1-alcoholes líquidos, puros y de sus mezclas binarias.

Objetivos específicos

- Valorar datos experimentales y correlaciones existentes de viscosidades de n -alcanos y 1-alcoholes líquidos, puros y de sus mezclas binarias a diversas temperaturas y presiones.
- Determinar la viscosidad de mezclas binarias de n -alcanos y 1-alcoholes líquidos, puros no reportados en literatura, a diversas temperaturas, presiones y concentraciones.
- Desarrollar funciones simples para las mezclas binarias.
- Probar la capacidad de extrapolación de la ecuación hacia miembros de la serie n -alcanos y 1-alcoholes no medidos o no incluidos en la correlación.
- Predecir el comportamiento de las mezclas binarias de n -alcanos y 1-alcoholes a partir de compuestos puros.

Hipótesis propuesta

Se puede proponer una ecuación matemática de forma lineal, que logre representar la relación existente entre la variación de la viscosidad (dinámica), de los sistemas químicos puros y binarios de 1-alcoholes y n -alcanos en forma líquida, con la temperatura y presión, número de átomos de carbono y concentraciones variables, en el caso de mezclas binarias, y demuestre su utilidad en el modelado de propiedades termodinámicas.

1. MARCO TEÓRICO

Un campo de interés objeto de las Ciencias, es el estudio del estado líquido, y en concreto de las complejas interacciones existentes entre las moléculas de los compuestos puros. Todas estas interacciones van a determinar el comportamiento molecular y macroscópico de los líquidos, pudiendo ser sustancialmente alteradas cuando se realizan procesos de mezcla [16,17,18]. Aunque existe un gran número de publicaciones acerca de las propiedades físicas de mezclas, tanto binarias como ternarias, la información de la que se dispone resulta insuficiente para realizar una completa interpretación de todas las posibles fuerzas intermoleculares que presentan dichas mezclas [16]. Ya que no existe una teoría generalizada que permita reproducir completamente el comportamiento de mezclas orgánicas, es pertinente obtener datos experimentales para poder conseguir bases de datos adecuadas, cuyo análisis permita adquirir una visión generalizada del tipo de interacciones existentes en dichas mezclas y predecir su comportamiento mediante la aplicación posterior de modelos teóricos.

En lo referente a las mezclas de hidrocarburos con alcoholes para la generación de combustibles renovables como alternativa para el transporte, la industria petroquímica realiza un importante esfuerzo en la investigación y desarrollo de nuevos combustibles [6]. Una de estas alternativas es la formulación de gasolinas que incluyen compuestos oxigenados como: alcoholes y éteres [7,8], generalmente metanol, etanol, propanol y butanol, así como metil-ter-butil eter (MTBE) y etil-ter-butil eter (ETBE) [9,10,11]. Pero un problema importante es la falta de datos experimentales de viscosidad para 1-alcoholes (como el metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol), esto de acuerdo a la dificultad para realizar mediciones debido a propiedades tales como punto de ebullición, volatilidad, etc., así como costos elevados.

En este contexto, donde la naturaleza de la viscosidad y la complejidad de las mezclas hacen de esta una de las propiedades más difíciles de estimar. Se tiene que, para líquidos y gases densos los métodos de predicción están pocos desarrollados y las desviaciones de diversas ecuaciones a partir de valores experimentales pueden llegar a ser hasta del 50% [12].

Por lo mencionado, desarrollar una correlación para la predicción de la viscosidad de mezclas binarias en biocombustibles en diferentes condiciones de presión y temperatura es importante para comprender y entender la conducta fundamental de estas mezclas y desarrollar nuevas teorías que describan adecuadamente su estructura y sus fuerzas intermoleculares. La predicción de la viscosidad, tanto de compuestos puros como de mezclas binarias de *n*-alcanos y 1-alcoholes, puede ser de fácil aplicación, en donde

solo se necesite conocer un número mínimo de parámetros para obtener una predicción con un error menor del 10% con respecto de datos experimentales.

Las expresiones teóricas o empíricas para cualquier propiedad termodinámica de una serie homóloga dada son útiles para: descartar mediciones con errores sistemáticos, probar la exactitud y precisión de nuevos miembros de la serie y extrapolar e interpolar a miembros de la serie aún no medidos.

Por esta razón, es útil desarrollar relaciones empíricas que definan la viscosidad como función de la estructura molecular de una manera simple y que estadísticamente el error obtenido al comparar con valores experimentales sea mínimo (menor del 10%). Si para una serie dada se tienen disponibles suficientes datos, se pueden definir exactamente los parámetros de una ecuación empírica y el resultado puede ser altamente confiable.

1.1. Antecedentes

Por la importancia de la viscosidad como una propiedad termodinámica capaz de describir el comportamiento y estructura de los líquidos, se busca mostrar una correlación que pueda definir a ésta como una función de la estructura molecular de manera simple y con un error aceptable (menor del 10%) al comparar con datos experimentales y de otras correlaciones reportadas para compuestos puros; ya que el flujo y el comportamiento de los fluidos son de gran importancia en las operaciones unitarias de ingeniería de procesos. En las industrias de proceso, gran parte de las materias primas y productos están en estado líquido y deben almacenarse, manejarse, bombearse y procesarse, por lo que resulta necesario conocer los principios que gobiernan el flujo de fluidos [12].

En la literatura se pueden encontrar correlaciones para predecir la viscosidad, algunas son correlaciones empíricas, otras usan el principio de estados correspondientes y otras emplean modelos más complejos conjuntamente con ecuaciones de estado. Si bien el mecanismo de la viscosidad en gases se ha estudiado ampliamente mediante la teoría molecular de los gases y la mecánica estadística, la teoría molecular de los líquidos se ha desarrollado muy poco [2]. Existen diferentes modelos para predecir viscosidades de compuestos puros, algunos de ellos basados en principios de estados correspondientes o en principios de mecánica estadística; y los de las mezclas utilizan parámetros de ajuste, reglas de mezclado y viscosidades de compuestos puros.

Por ejemplo, la denominada Teoría f , según [19], usa una ecuación cúbica de estado y el límite de Chapman-Enskog para cubrir un intervalo total de presión; aunque es una teoría aceptable requiere de muchos términos característicos en la región en donde se va a utilizar y como se va a utilizar.

Empleando el principio de congruencia, con un error respecto a datos experimentales de 2,3%, en [20] propusieron una correlación para la predicción de la densidad de mezclas de *n*-alcanos; lo que lleva a la búsqueda de una correlación para la viscosidad recurriendo a este mismo principio.

Si dentro de las teorías más conocidas para la viscosidad se encuentran la teoría de la fricción, se han utilizado ecuaciones como las de Tait y la de la teoría estadística de la asociación de fluido (SAFT), así como modelos de estados correspondientes, entre otros. A pesar de que existen diferentes modelos para determinar la viscosidad, varios de ellos son ecuaciones complejas con una gran cantidad de parámetros lo que los hace difíciles de aplicar, por lo que se busca reducir el número de parámetros, ampliar el intervalo de aplicación de los modelos y obtener generalizaciones capaces de predecir viscosidades de diferentes sustancias.

En lo referente a los procedimientos para determinar la viscosidad de los fluidos se pueden citar el viscosímetro de Ostwald donde se requiere conocer la velocidad de flujo del fluido a través de un capilar de dimensiones conocidas, el viscosímetro de balón rodante para determinar la viscosidad de líquidos de viscosidad elevada dejando caer una esfera metálica de características conocidas dentro del líquido contenido en un cilindro alto, de disco rodante para medir la viscosidad a temperaturas elevadas mediante la oscilación de un disco horizontalmente colocado en el seno del líquido hasta que el movimiento de éste sea amortiguado [12].

Los valores reportados en la literatura de viscosidad de mezclas de *n*-alcanos y 1-alcoholes a partir de trabajos experimentales con los procedimientos mencionados son escasos, así como la precisión de los equipos de medición que conducen a un error mayor en las mediciones ya que la mayoría de los equipos no son automáticos y en algunos casos semiautomáticos.

Empleando un viscosímetro de Tubo Vibrante en un intervalo de temperatura de 290 a 300 K y presiones superiores a 70 MPa, en [21,22] reportan mediciones de viscosidad absoluta de *n*-decano y la mezcla *n*-heptano + *n*-decano a diferentes composiciones. Las concentraciones estudiadas fueron de 40 y 70% en peso de *n*-heptano con una incertidumbre de 0,5%.

En [23] realizaron mediciones de viscosidad y densidad en pentano, metanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-Octanol, 1-decanol y 1-dodecanol a 298,15 K de temperatura y presión atmosférica en un viscosímetro Ubbelohde; reportando una corrección en los datos medidos de $\pm 0,002$ mPa.s.

Empleando un microviscosímetro automático AMV 200 Anton Paar, que utiliza el principio del balón rodante, en [24] realizaron mediciones de viscosidad de metil acetato, metanol,

1-propanol, 2-propanol, 1-butanol y 2-butanol a 298,15 K de temperatura y una atmósfera de presión, con un error estimado de $\pm 0,002$ mPa.s.

Con un viscosímetro de balón rodante, [25] presenta mediciones de viscosidad para *n*-octano y *n*-pentano + *n*-decano en temperaturas de 298,15 a 373,15 K y presiones superiores a 25 MPa. Los resultados comparados con [21,22] presentan una variación de alrededor del 6%.

Con un viscosímetro Cannon-Fenske, en [26] realiza mediciones de viscosidad cinemática de bencilamina, 1-pentanol, 2-pentanol, 2-metil-1-butanol, 2-metil-2-butanol, 3-metil-1-butanol y 3-metil-2-butanol a 303,15 K de temperatura y una atmósfera de presión, reportando una incertidumbre en las mediciones de $\pm 1,0\%$.

En [27] con un viscosímetro Cannon-Fenske realizó mediciones de viscosidad cinemática de los compuestos puros butilamina, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol y 1-octanol y de mezclas binarias con butilamina a diferentes composiciones, en temperaturas de 303,15, 313,15 y 323,15 K a presión atmosférica, con un error en las mediciones de $\pm 1,0\%$.

Usando un viscosímetro automático capilar Ubbelohde, en [28] se reportan mediciones de viscosidad al metanol, etanol, 2-propanol y 2-metil-2-propanol a temperaturas de 298,15 a 318,15 K y presión atmosférica, con una incertidumbre en las mediciones de 0,8%.

Mediante un viscosímetro Ubbelohde y un medidor automático Schott-Geräte modelo AVS 350 provisto de un termostato transparente CT 145/2 para una mejor estabilización de las medidas, 298,15, 303,15, 305,15 y 313,15 K, en [29] reportan viscosidades de 1-propanol, 2-propanol y dioxano a presión atmosférica con una incertidumbre de $\pm 0,5\%$.

Con un viscosímetro Schott AVS 400 equipado con una serie de viscosímetros Ubbelohde en [30] presentan mediciones de viscosidades cinemáticas de 1-propanol, 1-butanol y 1-pentanol a presión atmosférica y 298,15 K de temperatura con una incertidumbre de $\pm 3 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

En [31] realizaron mediciones experimentales de viscosidad y densidad de líquidos a presión atmosférica en compuestos puros y mezclas de *n*-heptano, *n*-hexano, *n*-eicosano, *n*-docosano y *n*-tetracosano a temperaturas de 293,15 a 343,15 K, con un error de 1,9%.

Mediciones de viscosidad y densidad a presión atmosférica de compuestos puros y mezclas de *n*-decano, *n*-eicosano y *n*-tetracosano de 293,15 a 343,15 K, son reportadas en [32] empleando un viscosímetro de balón rodante; las desviaciones promedio para densidades fue de 0,2% y para viscosidades de 3%.

Mientras que en [33], con un viscosímetro Ubbelohde se obtuvieron valores experimentales de viscosidad de 2,4,6-trimetil-1,3,5-trioxano + etanol, 1-propanol y 1-

butanol a temperaturas de 298,15 a 308,15 K y presión atmosférica; la incertidumbre fue de $\pm 0,002$ mPa.s.

1.2. Medición de la Viscosidad

La viscosidad es una propiedad termofísica importante para muchas aplicaciones tecnológicas y científicas, por lo que se realiza un enorme esfuerzo para su medición, correlación e interpretación. Pero este esfuerzo es completamente inconsistente con el hecho de que probablemente sea la propiedad de fluido con menos valores de referencia independientes que puedan ser usados como herramienta de orientación (guía), calibración o de diseño [13]. La única norma aceptada, la viscosidad del agua pura a 20 °C, no es satisfactoria ya que la viscosidad entre diferentes fluidos puede variar en un factor de 10 [13,34]; su aplicación en los actuales procedimientos para producir materiales de referencia certificados de mayor viscosidad, aunque útil para fines industriales, incrementa la incertidumbre.

Estudios recientes sobre viscosidad giran en torno a tres ejes de gran interés para los investigadores: 1) la construcción de equipos capaces de determinar el comportamiento viscoso de líquidos de manera absoluta en amplios rangos de temperatura, presión y viscosidad; 2) la búsqueda de líquidos que puedan servir de referencia para calibrar los viscosímetros relativos; y, 3) la modelización del comportamiento en presión y temperatura de esta propiedad de transporte con ecuaciones precisas y con sentido físico [35].

También se ha realizado un análisis de la situación de metrología para la viscosidad de líquidos newtonianos, incluyendo los mejores métodos disponibles de medición, rangos aplicables, datos de referencia existentes, incertidumbres y trazabilidad de las mediciones para el Sistema Internacional (SI) [13].

Los métodos experimentales para medir la viscosidad se pueden clasificar como absolutos y relativos. En los métodos absolutos, los valores medidos de la viscosidad pueden ser definidos en términos de los parámetros de las mediciones (la denominada ecuación de trabajo correspondiente a un modelo bien definido de la medición experimental). Además, la calidad de la ecuación de trabajo (es decir, la exactitud de la descripción de la medición y de las salidas de todas las idealizaciones incluidas), así como la incertidumbre de los principales parámetros de medición, debe ser sometida a una evaluación matemática [36].

Lo anterior es conceptualmente idéntico a la definición de métodos primarios del CCQM - BIPM (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière - Bureau International des Poids et Mesures; Comité Consultivo para la Cantidad de Sustancias - Oficina Internacional de

Pesas y Medidas) en 1995 [13]: Un método primario de medición es un método que tiene las más altas cualidades metrológicas, cuya operación puede ser completamente descrita y comprendida, por lo que una declaración de incertidumbre completa puede ser escrita en términos de unidades del SI, y cuyos resultados son, por lo tanto, aceptados sin hacer referencia a un estándar de la cantidad siendo medida.

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

La viscosidad de un fluido es una determinación de su tendencia a disipar energía cuando es perturbado del equilibrio por un campo de fuerza (que distorsiona al fluido a una tasa dada); y, depende del estado termodinámico del fluido usualmente especificado por pares de variables temperatura y presión (T, p) o temperatura y densidad (T, ρ) para fluidos puros, a los que se añade la dependencia de la composición en el caso de mezclas [36]. Los mecanismos de disipación de cizalla (corte) generan gradientes de temperatura locales que pueden alterar ligeramente el estado termodinámico de referencia para el que es asignada la medición, desde el estado inicial de equilibrio no perturbado. Ya que es imposible medir el esfuerzo cortante local, los métodos de medición deben estar basados en algún efecto integrador, susceptible a mediciones exactas, desde el cual, promediando, se obtenga el estado de referencia. Además de las restricciones generales referidas a los instrumentos primarios, [13] se requiere que las tasas de corte sean suficientemente pequeñas para mantener un cercano estado de equilibrio y que la estabilidad hidrodinámica se mantenga. Desafortunadamente una o más de estas restricciones puede ser la responsable para varios errores de mediciones.

Aún no hay un método primario para la medición de la viscosidad de líquidos porque los métodos absolutos desarrollados, para alcanzar alta exactitud, involucran el uso de parámetros instrumentales obtenidos a través de calibración. Sin embargo, el análisis de tales métodos [37,38] (designados como relativos o secundarios) muestra una amplia gama de niveles de salidas desde la definición aceptada de un método primario.

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

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

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

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

En este trabajo se usan valores de viscosidad dinámica obtenidos con un viscosímetro de hilo vibrante desarrollado (montado, calibrado y puesto a punto) en el Laboratorio de Termocal, Universidad de Valladolid; viscosímetro capaz de determinar el comportamiento viscoso de líquidos de manera absoluta en amplios rangos de temperatura, presión y viscosidad [36]. La teoría del viscosímetro de hilo vibrante (VW) se basa en las vibraciones transversales de un alambre estirado, y que permiten medir la viscosidad del fluido que rodea al hilo vibrante.

El viscosímetro de hilo vibrante involucra la distorsión, por un campo externo aplicado, de un hilo de sección circular radio R , longitud L ($L \gg R$) y densidad conocida sumergido en un fluido [39]. Estas distorsiones genera oscilaciones periódicas, y en el transitorio (modo de operación de decremento libre) el amortiguamiento de las oscilaciones se determina por la viscosidad (y densidad) del fluido [40,41,42]. El viscosímetro de hilo vibrante también puede ser conducido en estado estable (modo forzado de operación) donde las características de las curvas de resonancia para las oscilaciones transversales del hilo están determinadas por la viscosidad (y densidad) del fluido [42-46]. El radio R utilizado es el radio promedio del hilo, que se obtiene de valores conocidos de viscosidad y densidad (se usa como punto de referencia estándar la viscosidad del agua a 20 °C [47], una alternativa frecuentemente empleada es utilizar tolueno como patrón [34,43,44]).

2. METODOLOGÍA

El Trabajo de Titulación se justifica por la importancia de las propiedades termodinámicas de los fluidos a diferentes presiones y temperaturas, la complejidad de las mediciones experimentales y la utilidad de correlaciones que permitan predecir con mayor exactitud los resultados obtenidos experimentalmente.

Se revisa información reportada en la literatura sobre mediciones experimentales realizadas con diferentes técnicas de medición, incluidos los errores experimentales, y se exponen las teorías y correlaciones que se han utilizado para el cálculo de viscosidades.

Se analizan datos experimentales de viscosidad dinámica de varios fluidos de interés, como de mezclas a varias fracciones molares; centrándose en la caracterización termodinámica de nuevas mezclas de hidrocarburos con 1-alcohol y 2-alcohol.

De [36], con la técnica para medir la viscosidad allí descrita, se escogen datos de la medición de hidrocarburos tipo representativos de los componentes de la gasolina, como: parafinas (iso-octano), cicloparafinas (ciclohexano) y olefinas (1-hexeno), además del pseudocumeno. De los alcoholes medidos se escoge: 1-alcohol (1-butanol) y 2-alcohol (2-butanol). Las mezclas binarias para formulación de biocombustibles fueron: 1-hexeno + 1-butanol, ciclohexano + 1-butanol, iso-octano + 1-butanol, iso-octano + 2-butanol, pseudocumeno + 1-butanol, pseudocumeno + 2-butanol.

Los datos experimentales de las viscosidades dinámicas η (sustancias puras y mezclas) se correlacionaron con la representación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) combinado con la ecuación de Tait [36]. La predicción de la η se realiza con: el modelo de las esferas rígidas de Dymond-Assael y con la Teoría de Eyring apoyado en leyes de mezclas, objeto de este trabajo.

Se establecen las formulaciones teóricas que soportan el modelado de la correlación. La resolución matemática de la correlación se la realiza en una Hoja Excel.

2.1. Teorías y correlaciones para el cálculo de viscosidades

El comportamiento de la viscosidad dinámica para una isobara se representa con la ecuación de Andrade [48]:

$$\eta(T) = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T-C}\right) \quad (2.1)$$

Las constantes A , B y C se obtienen ajustando los datos experimentales de viscosidad en función de la temperatura mediante algoritmo para estimación de mínimos cuadrados de parámetros no lineales [49].

A presión atmosférica, la ecuación más empleada para correlacionar datos de viscosidad dinámica es la del modelo VFT [35]:

$$\eta(T) = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T-C}\right) = A \cdot \exp\left(\frac{D \cdot T_0}{T-T_0}\right) \quad (2.2)$$

donde:

D es el índice de fragilidad (o parámetro de Angell) y T_0 la temperatura de Vogel.

El éxito de la ecuación en amplios rangos de temperatura para condiciones isobáricas impulsó extenderla para establecer la relación de la viscosidad con la presión [50,51]:

$$\eta(p, T) = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T-C}\right) \cdot \left(\frac{p+E(T)}{0,1\text{MPa}+E(T)}\right)^F \quad (2.3)$$

donde:

$$E(T) = E_0 + E_1 T + E_2 T^2 \quad (2.4)$$

A , B y C se determinan mediante un ajuste preliminar de la viscosidad en función de la temperatura a la presión de referencia (0,1 MPa) y los coeficientes F , E_0 , E_1 y E_2 se ajustan a los valores de viscosidad a presión diferente de la de referencia. En (2.3), los parámetros $C = T_0$, $B = D \cdot T_0$ son independientes de la presión.

En el trabajo de [50], (2.3) se propuso como analogía a la ecuación tipo Tait para densidades, con la finalidad ajustar datos experimentales de la viscosidad en función de la presión y de la temperatura:

$$\eta(p, T) = \eta_o(T) \cdot \exp\left[F \cdot \ln\left(\frac{p+E(T)}{0,1\text{MPa}+E(T)}\right)\right] = A \cdot \exp\left[\frac{B}{T-C}\right] \cdot \exp\left[F \cdot \ln\left(\frac{p+E(T)}{0,1\text{MPa}+E(T)}\right)\right] \quad (2.5)$$

$\eta_o(T)$ representa la dependencia de la viscosidad con la temperatura a la presión de referencia (0,1 MPa) dada por (2.1); F se supone independiente de la temperatura.

Los coeficientes A , B , C , F , E_0 , E_1 y E_2 de (2.3) se determinan ajustando los datos experimentales de viscosidad en función de la temperatura mediante algoritmo para estimación de mínimos cuadrados de parámetros no lineales [49]: primero se realiza el ajuste de la viscosidad en función de la temperatura a la presión de referencia (0,1 MPa),

es decir, para A , B y C ; y, luego el ajuste de los valores de viscosidad a presión diferente de la de referencia, es decir, para F , E_0 , E_1 y E_2 .

2.2. Desarrollo de la correlación

Modelo de las Esferas Rígidas y Mezcla de Compuestos

Estudios [3,52,53] sobre la evolución y el estado actual de los modelos de las propiedades de transporte referentes al gas diluido, a la dependencia con la densidad, a la región crítica, a gases muy densos y a líquidos puros y sus mezclas son aplicables o a la fase líquida o la fase gas pero no a ambas conjuntamente; no obstante, los métodos que pueden ser aplicados a ambas fases se basan en el principio de estados correspondientes, en la teoría de esferas duras o en la teoría modificada de Chapman-Enskog [54]. Se han desarrollado ecuaciones empíricas y semi-empíricas para representar los datos de la viscosidad vs composición de las mezclas líquidas [55]; gran parte de éstas revisadas y clasificadas por [54], pero han surgido diferentes enfoques al problema de la predicción de la viscosidad de las mezclas.

Varios modelos parten de la Teoría Cinética, cuyo objetivo es relacionar las propiedades macroscópicas (observables) del sistema a las propiedades microscópicas de las moléculas individuales y las interacciones entre las moléculas; entonces, la viscosidad de un fluido se puede relacionar al movimiento molecular y las fuerzas intermoleculares que actúan sobre las moléculas.

En la región de gas diluido, el impulso o momento es transferido principalmente por la traslación de las moléculas con pocas colisiones. En los gases y líquidos densos, el impulso es transferido por colisiones, ya que las moléculas están cerca una de otro. En el estado líquido, por la corta distancia entre moléculas, los modelos de predicción son más complejos que para los gases [56].

Para las propiedades de transporte de fluidos densos, varias correlaciones se sustentan en el modelo de esferas duras, que, conceptualmente, es un refinamiento de la teoría de volumen libre ya que se basa en la aplicación de la teoría cinética de Enskog [57,58], que surge a su vez a partir de modificaciones empíricas de la teoría de Boltzman para tener en cuenta el diámetro finito de las moléculas.

La teoría cinética usa la ecuación de Boltzman que considera sólo colisiones binarias ya que supone que las colisiones múltiples tienen muy baja probabilidad. Enskog supone que el coeficiente de difusión de un sistema de alta densidad se comporta del mismo modo que el de un sistema a baja densidad pero la frecuencia de colisión se incrementa en un factor $g(\sigma)$, que es la función de distribución radial en contacto para esferas de diámetro σ [58]. La solución de la ecuación de Boltzman, válida para baja densidad, se

modifica mediante escalado en el tiempo para obtener la relación entre el coeficiente de difusión a alta densidad (nD_E) y el coeficiente de difusión a bajo densidad (nD_0) según [59]; n caracteriza la densidad de moléculas:

$$\frac{nD_E}{nD_0} = \frac{1}{g(\sigma)} \quad (2.6)$$

La viscosidad calculada con la teoría de Enskog, η_E , adiciona dos términos debido a los mecanismos de transporte de momento y energía de una molécula a otra por colisión (ambos función de b/V):

$$\eta_E = \eta_0 \left[\frac{1}{g(\sigma)} + \frac{0,8b}{V} + \frac{0,761g(\sigma)b^2}{V^2} \right] \quad (2.7)$$

$b = 2\pi N_A \sigma^3/3$, N_A el número de Avogadro y η_0 la viscosidad del gas diluido para moléculas monoatómicas:

$$\eta_0 = \frac{5}{16\pi^{1/2}} \frac{\sqrt{mk_B T}}{\sigma^2 \Omega^*} \quad (2.8)$$

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

Para aplicar (2.6) y (2.7) se calcula el diámetro σ del núcleo duro, pero la teoría de Enskog no es exacta ya que se basa en la aproximación del caos molecular (supone que las esferas se mueven en direcciones y con velocidades aleatorias según la distribución de Maxwell-Boltzman). Sin embargo, [60] demostraron mediante cálculos de dinámica molecular que hay movimientos moleculares más privilegiados que otros; aspecto todavía más importante para altas densidades. Se han calculado los factores de corrección de estas correlaciones para sistemas finitos con gran número de partículas por dinámica molecular [61], demostrando que sólo eran función del cociente V/V_0 (V el volumen molar y V_0 el volumen de un sistema formado por N_A esferas empaquetadas de diámetro σ , $V_0 = N_A \sigma^3/2^{1/2}$); la expresión para la propiedad de transporte viscosidad reducida es:

$$\eta^* = \left[\frac{\eta}{\eta_E} \right]_{DM} \left[\frac{\eta_E}{\eta_0} \right] \left[\frac{V}{V_0} \right]^{2/3} \quad (2.9)$$

La (2.9) es una función universal de (V/V_0) e independiente de la temperatura. El término η_E/η_0 se obtiene de (2.7) y el término $(\eta/\eta_E)_{DM}$ es una corrección a la teoría de Enskog calculada por simulación empleando dinámica molecular [58]. Para moléculas reales, sin conocimiento previo de V_0 , [62] propuso un método sencillo definiendo las propiedades de transporte reducidas, en este caso la viscosidad reducida como:

$$\eta^* = \left[\frac{\eta}{\eta_0} \right] \left[\frac{V}{V_0} \right]^{2/3} \quad (2.10)$$

donde:

η_0 es la viscosidad del gas diluido para el modelo de esferas duras con $\sigma^3 = (2^{1/2} V_0/N_A)$. Además, [62] desarrolló los coeficientes de transporte en función del volumen reducido $V_r = V/V_0$. Como $1/V = \rho/M$, los coeficientes se pueden desarrollar en función de la densidad. La viscosidad reducida (η^*) de (2.9) no depende del diámetro molecular, y se calcula directamente a partir de los resultados experimentales si se supone que el fluido real puede representarse por un conjunto de esferas duras. Sustituyendo la expresión de la viscosidad del gas diluido expresada en (2.8) y V_0 en (2.9), se obtiene:

$$\eta^* = \frac{16}{5} (2N_A)^{1/3} \left(\frac{\pi}{MRT} \right)^{1/2} \eta V^{2/3} = F_\eta \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (2.11)$$

M es la masa molecular y R es la constante universal de los gases; F_η es una función de V/V_0 . Para un determinado fluido, la obtención de V_0 se realiza mediante ajuste gráfico. En principio, y limitándose a la viscosidad, las curvas de $\log \eta^*$ vs. $\log V$ para diferentes temperaturas, son paralelas [58]. Si se considera una de esas curvas a la temperatura T como la de referencia, y se realiza un desplazamiento horizontal de otra curva a una temperatura diferente T' , hasta que ambas coincidan, la razón $V_0(T)/V_0(T')$ está dada por dicho desplazamiento. Si se superponen todas las curvas sobre una isoterma de referencia, y posteriormente se ajusta esa curva para obtener valores próximos a los deducidos por la teoría de esferas duras, curva de $\log \eta^*$ vs. $\log V/V_0$, se puede obtener el valor absoluto de V_0 . Estas curvas son universales y se expresan como:

$$\log(\eta^*) = \sum_{i=0}^7 a_{\eta_i} \left[\frac{V}{V_0} \right]^{-i} \quad (2.12)$$

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

La curva universal, desarrollada para los líquidos monoatómicos, también se aplicó a moléculas no esféricas al introducir un término de corrección para tener en cuenta la "rugosidad" de las moléculas (capacidad de transferencia de rotación, así como el impulso de traslación en colisión [63]). A altas densidades, el sistema de esferas duras llega a ser meta-estable pero fluidos reales demuestran los altos valores de η^* ; en general, estas moléculas son no esféricas y exhiben rugosidad. Para moléculas esféricas donde existe transferencia de momento rotacional, [63] observó que el coeficiente de difusión, la conductividad térmica y la viscosidad eran aproximadamente iguales a los valores del modelo de esferas duras rugosas (RHS, rough hard sphere) para valores de densidad que verifican $\rho > 2\rho_c$, y que a altas densidades, los coeficientes de transporte de RHS eran proporcionales a los del modelo original de esferas duras (SHS, smooth hard sphere), con:

$$\eta = \eta_{RHS} = C\eta_{SHS} = R_\eta\eta_{SHS} \quad (2.13)$$

C es la constante de proporcionalidad que caracteriza el grado de acoplamiento entre los momentos debido a los movimientos de traslación y rotación. Según [63], el acoplamiento entre el movimiento de traslación y rotación provoca un aumento en la viscosidad; verificándose $C \geq 1$. Para aplicar la modificación rough hard sphere de la teoría a moléculas cuasi-esféricas se asume que (2.13) es exacta, y combinando (2.11) y (2.13) se obtiene:

$$\eta^* = \frac{16}{5}(2N_A)^{1/3} \left(\frac{\pi}{MRT}\right)^{1/2} C\eta V^{2/3} \quad (2.14)$$

La molécula cuasi-esférica más sencilla es el metano y [63] obtuvo excelentes correlaciones con valores de $C = 1$.

Ante el éxito de la teoría RHS aplicada a fluidos como el metano en estado denso, se realizó una representación similar para fluidos densos con moléculas no esféricas como hidrocarburos, alcoholes, refrigerantes y sus mezclas. Se introdujo otro coeficiente de proporcionalidad en la viscosidad, R_η , que considera la no esfericidad de la molécula,

admitiendo además a priori que este coeficiente es independiente de la temperatura y de la densidad. En [21,62,64-68] usan esta idea, suponiendo que existe una relación de estados correspondientes entre la viscosidad determinada experimentalmente de las moléculas no esféricas y la viscosidad determinada con la teoría SHS, redefiniendo la viscosidad reducida como:

$$\eta_{exp}^* = R_\eta \eta_{SHS}^* = R_\eta \left[\frac{\eta_{SHS}}{\eta_0} \right] \left[\frac{V}{V_0} \right]^{2/3} \quad (2.15)$$

donde:

$$\eta_{SHS}^* = \frac{\eta_{exp}^*}{R_\eta} = \frac{16\sqrt{\pi}}{5} (2N_A)^{1/3} \frac{\eta_{exp}}{R_\eta} \frac{V^{2/3}}{\sqrt{MRT}} \quad (2.16)$$

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

$$\log \left(\frac{\eta_{exp}^*}{R_\eta} \right) = \sum_{i=0}^7 a_{\eta_i} \left[\frac{V}{V_0} \right]^{-i} \quad (2.17)$$

Aplicando logaritmos en (2.16), la expresión para la viscosidad reducida para moléculas no esféricas es:

$$\log \eta_{exp}^* = \log \left[\frac{16\sqrt{\pi}}{5} (2N_A)^{1/3} \right] + \log \frac{1}{\sqrt{MR}} + \frac{2}{3} \log V + \log \frac{1}{\sqrt{T}} + \log \eta_{exp} \quad (2.18)$$

Combinando (2.17) y (2.18), la viscosidad para un sistema de moléculas no esféricas se expresa de las dos formas siguientes:

$$\log \eta_{exp} = \log R_\eta + \sum_{i=0}^7 a_{\eta_i} \left[\frac{V}{V_0} \right]^{-i} - \log \left[\frac{16\sqrt{\pi}}{5} (2N_A)^{1/3} \right] - \log \frac{1}{\sqrt{MR}} - \frac{2}{3} \log V - \log \frac{1}{\sqrt{T}} \quad (2.19)$$

$$\eta_{exp} = \left[10^{\left(\sum_{i=0}^7 a_{\eta_i} \left[\frac{V}{V_0} \right]^{-i} \right)} \right] \cdot \left[\frac{R_\eta}{\frac{16\sqrt{\pi}}{5} (2N_A)^{1/3} \left(\frac{V^{2/3}}{\sqrt{MRT}} \right)} \right] \quad (2.20)$$

Ambas expresiones están en función de la temperatura y de la densidad ya que $V = M/\rho$. Los coeficientes a_{η_i} son universales. Los parámetros ajustables son V_0 y R_η (V_0 para cada

fluido y cada temperatura, y R_η para cada fluido) mediante medidas experimentales de viscosidad en amplios rangos de presión y temperatura. En principio, el volumen molar V_0 es una función sólo de la temperatura absoluta, disminuye con aumento de ésta; se calcula a partir de condiciones de presión atmosférica y luego se emplea para predecir los valores de la viscosidad a alta presión, la expresión general es:

$$V_0/(cm^3 \cdot mol^{-1}) = \sum_{i=0}^N v_i [T/K]^i \quad (2.21)$$

Pero según el tipo de fluido (parafinas, aromáticos, alcanos, alcoholes y refrigerantes [21,64-68]), la forma de la función polinómica dependerá del número de carbonos y su estructura molecular; los coeficientes v_i se encuentran con método de regresión por mínimos cuadrados. Con este modelo es posible predecir las propiedades de transporte de líquidos comprimidos a alta presión [59], pero la principal desventaja es que las predicciones son muy sensibles a los valores de V/V_0 y se requiere una ecuación de estado precisa para el líquido [58].

Para los alcanos, en [21], los parámetros V_0 y R_η presentan un comportamiento regular con la cadena mediante la expresión de $V_0(T, C_n)$ y $R_\eta(C_n)$; C_n es el número de átomos de carbono de la cadena del alcano. Para la familia de los aromáticos, en [66], no encontraron una dependencia clara de R_η con C_n ; y, para los alcoholes obtuvieron que R_η es dependiente de la temperatura [67], contrario a la hipótesis inicial de que este parámetro era independiente de la temperatura.

En [66] reportan la expresión (2.22) para calcular valores V_0 de los hidrocarburos aromáticos en función de temperatura absoluta, T , y del número de carbonos, C_n , de los compuestos; los coeficientes se fijan mediante método de regresión de mínimos cuadrados.

$$V_0/(10^{-6}m^3 \cdot mol^{-1}) = -3324,7C_n^{-2} + 529,47C_n^{-1} + 12,163C_n + T(9,48786C_n^{-2} - 8,55176 \cdot 10^{-2}C_n + 6,034363 \cdot 10^{-3}C_n^2) + T^2(-1,5797 \cdot 10^{-3} + 3,9901 \cdot 10^{-4}C_n - 2,2309 \cdot 10^{-5}C_n^2) \quad (2.22)$$

Las funciones propuestas en [21,66,67] son válidas para hidrocarburos de cadena lineal, hidrocarburos aromáticos y 1-alcoholes, en [36], luego del análisis de los datos experimentales de varios compuestos puros de estructura molecular diferente, propone la expresión (2.23) para obtener valores de V_0 . Es una expresión matemáticamente corta que agrupa las variaciones de T y de C_n , ajustándose adecuadamente al modelo RHS con desviaciones por debajo del 1 %.

Como en [66] no establecen una dependencia clara de R_η con C_n , en [36] se propone la expresión (2.24) para todos los hidrocarburos y la expresión (2.25) para todos los alcoholes.

$$V_0/(10^{-6}m^3 \cdot mol^{-1}) = v_1 + v_2T + v_3T^{v_4} + v_5C_n^{v_6} \quad (2.23)$$

$$R_\eta = r_1 + r_2C_n + r_3C_n^2 \quad (2.24)$$

$$R_\eta = r_1 + r_2T + r_3T^2 \quad (2.25)$$

Con el modelo de las esferas rígidas rugosas se puede predecir la viscosidad dinámica de mezclas [58] de N componentes [69]. Conocidos los parámetros R_η para cada componente de la mezcla y $V_0(T)$ para cada temperatura y cada componente, se emplean reglas de mezclas para determinar el valor de los parámetros para las mezclas por isoterma:

$$V_{0m}(T, x) = \sum_{i=0}^N x_i V_{0i}(T) \quad (2.26)$$

$$R_{\eta m}(T) = \sum_{i=0}^N x_i R_{\eta i} \quad (2.27)$$

$$\rho_m(T) = \left(\sum_{i=0}^N \frac{w_i}{\rho_i} \right)^{-1} \quad (2.28)$$

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{i=0}^N x_i M_i} \quad (2.29)$$

$$M_m = \sum_{i=0}^N x_i M_i \quad (2.30)$$

M es el peso molecular de la mezcla o de los compuestos puros cuando corresponda, x y w son, respectivamente, las fracciones molares y fracción en peso de los compuestos puros. Las reglas de mezcla son simples y funcionan para los gases inertes y alcanos ligeros, son lineales en la fracción molar. Pero la comparación de los datos experimentales de las mezclas con los valores obtenidos del ajuste al modelo RHS empleando las reglas de mezcla lineal, presentan altas desviaciones.

El modelo de esfera dura, con reglas de mezcla lineal para el factor de rugosidad R_η y el volumen molar del núcleo V_0 , da predicciones cualitativamente correctas en términos de la dependencia de la viscosidad sobre la temperatura, la presión y composición. Sin embargo, se pueden encontrar desviaciones relativas elevadas (hasta $\pm 60\%$ según [69]) en comparación cuantitativa con los datos experimentales.

En [69] investigaron la siguiente regla de mezcla cuadrática para evaluar V_0 :

$$V_0 = x_1^2 V_{0,1} + 2x_1 x_2 V_{0,12} + x_2^2 V_{0,2} \quad (2.31)$$

donde $V_{0,12}$ está dada por:

$$V_{0,12} = \frac{1}{2} \kappa (x_1 V_{0,1} + x_2 V_{0,2}) \quad (2.32)$$

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

$$\kappa = \alpha + \beta \{(T/K) - 300\} \quad (2.33)$$

La optimización de los parámetros de (2.33) generan una representación mejorada de la viscosidad de la mezcla; como se verá en **3.1. Resultados**. Sin embargo, como lo establece [69], la (2.33) es una correlación más que una predicción basada en las propiedades de las sustancias puras.

Teoría de Eyring y Leyes de mezcla

La correlación propuesta en [21] puede subestimar o sobrestimar el comportamiento de los componentes puros y sus mezclas en amplios rangos de temperatura y presión [15]. En un estudio de la viscosidad de cinco hidrocarburos líquidos a presiones de hasta 250 MPa [70], reportan que la exactitud de la correlación propuesta en [21] se estima a no ser mejor que $\pm 5\%$. Para obtener un modelado preciso de los líquidos puros y mezclas a presiones elevadas, [71,72] propusieron el modelo denominado teoría de fricción (f-theory); que se basa en los conceptos de fricción de la mecánica clásica y la teoría de fluidos van der Waals. Posteriormente, [73,74,75] propusieron una teoría basada en el concepto de volumen libre para el modelo la viscosidad de los fluidos newtonianos en los estados gaseosos y densos. Mientras que en [76] desarrollaron un modelo basado en la teoría de Eyring acoplado con una ecuación cúbica de estado para correlacionar y/o predecir la viscosidad de líquido de soluciones binarias altamente no ideal en un amplio rango de temperatura, presión y composición. En [15], y siguiendo las ideas [76], representan las viscosidades del sistema benceno + *n*-tetradecano; una de las características del modelo es que utiliza un único parámetro de interacción binario independiente de la temperatura para describir toda la superficie η -T-p-x de interés.

El objetivo de las leyes de mezcla es predecir la viscosidad de las mezclas utilizando sólo la viscosidad y la densidad de las sustancias puras y su fracción molar (u otra escala de composición). Se consideran dos leyes de mezcla sin parámetros ajustables, para que

puedan ser consideradas como predictivas, y una ley de mezcla que consiste en un parámetro ajustable, es decir, una ley de mezcla de correlación.

La primera ley de mezcla para la predicción de viscosidad es la propuesta por [77] con:

$$\ln v_m = x_1 \ln v_1 + x_2 \ln v_2 \quad (2.34)$$

v_m es la viscosidad cinemática de la mezcla; x_1 y x_2 las fracción molares; v_1 y v_2 las viscosidades cinemáticas de los compuestos puros 1 y 2.

La ley de mezcla de [78] se utiliza a menudo para predecir la viscosidad de las mezclas:

$$\ln \eta_m = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 \quad (2.35)$$

Pero estas leyes simples de mezcla no son válidas para predecir viscosidades de mezclas de tamaño asimétrico [79]. La ley de mezcla de [78] se puede modificar introduciendo un parámetro ajustable que puede ser representativa de las interacciones dentro del sistema estudiado:

$$\ln \eta_m = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 d_{12} \quad (2.36)$$

Los resultados mejoran usando (2.36), pero el modelo ya no es predictivo.

Se sabe que los datos de la viscosidad dinámica también se han discutido en términos de una cantidad en exceso [80]:

$$\eta^E = \eta_m - \sum_{i=1}^2 x_i \eta_i \quad (2.37)$$

η_i y η_m son las viscosidades dinámicas de los componentes puros y de la mezcla, respectivamente. Otra cantidad que se calcula a partir de viscosidad de la mezcla es la energía libre de Gibbs molar en exceso de activación de flujo, ΔG^{*E} , que se define por la ecuación de viscosidad propuesto por [80,81]:

$$\eta_m = (hN/M) \exp(\Delta G^{*E}/RT) \quad (2.38)$$

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

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

$$\Delta G_{ideal}^{\neq} = x_1 \Delta G_1^{\neq} + x_2 \Delta G_2^{\neq} \quad (2.39)$$

Por lo tanto, para una mezcla binaria se tiene la expresión [80,82]:

$$\Delta G^{\neq E} = RT[\ln \eta_m V_m - x_1 \ln \eta_1 V_1 - x_2 \ln \eta_2 V_2] \quad (2.40)$$

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

Despejando (2.40) se tiene la expresión de la viscosidad dinámica de la mezcla binaria:

$$\eta_m = \frac{1}{V_m} \exp\left(\frac{\Delta G^{\neq E}}{RT} + x_1 \ln \eta_1 V_1 + x_2 \ln \eta_2 V_2\right) \quad (2.41)$$

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

$$V_m = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_m} \quad V_1 = \frac{M_1}{\rho_1} \quad V_2 = \frac{M_2}{\rho_2} \quad (2.42)$$

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

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resultados

De los datos experimentales obtenidos con técnica del viscosímetro de hilo vibrante en [36], se seleccionan datos de los compuestos puros: 1-Hexeno, Ciclohexano, 2,2,4 Trimetilpentano, 1,2,4 Trimetilbenceno, 1-Butanol y 2-Butanol (características y propiedades de los compuestos en Anexo I, Tabla A.1 y Tabla A.2, respectivamente); el intervalo de medición (temperatura y presión) se estableció según sus propiedades intensivas (temperatura de ebullición a presión atmosférica y punto de solidificación a presión superior de la atmosférica). Las viscosidades dinámicas experimentales se presentan en Anexo II, Tablas B.1 – B.6.

Los sistemas binarios de las mezclas de hidrocarburos y alcoholes considerados son [36]: 1-hexeno + 1-butanol, ciclohexano + 1-butanol, iso-octano + 1-butanol, iso-octano + 2-butanol, 1,2,4 trimetilbenceno + 1-butanol y 1,2,4 trimetilbenceno + 2-butanol. Para cada sistema binario se prepararon cinco mezclas de composición en fracción molar del alcohol (x), $x = 0,0, 0,3, 0,5, 0,8, 1,0$; mecánica de preparación de la mezcla en Anexo I.

Se obtuvieron datos experimentales de la viscosidad dinámica de las mezclas para las temperaturas 293,15, 313,15, 333,15 y 353,15 K en el intervalo de presión de 0,1 - 140 MPa, pero limitado por el punto de solidificación a presión superior de la atmosférica; ver Anexo II, Tablas B.7 - B.24.

Los datos experimentales de los compuestos puros (Tablas B.1 – B.6, Anexo II) fueron correlacionados con ecuación VFT [50] usando (2.3). Sólo las η experimentales de los compuestos puros del grupo Hidrocarburos se ajustaron al modelo RHS [66] con (2.20) y (2.21). Y, todos los datos experimentales del grupo Hidrocarburos y grupo Alcoholes se modelaron con (2.20) y (2.23); que es una de las propuestas de modelado, objeto de este trabajo.

En la Tabla 3.1 se compilan los coeficientes usando la ecuación VFT, incluido el ajuste estadístico, para los compuestos puros del grupo Hidrocarburos y del grupo Alcoholes. En la Tabla 3.2 se compilan los coeficientes usando el modelo RHS [66], incluido el ajuste estadístico, para los compuestos puros del grupo Hidrocarburos.

En la Tabla 3.3 se compilan los coeficientes usando el modelo RHS con la propuesta de modelado, incluido el ajuste estadístico, para los compuestos puros del grupo Hidrocarburos y del grupo Alcoholes.

La compilación por grupos permite visualizar la tendencia o comportamiento de los coeficientes de la correlación; los resultados se tabularon según masa molecular y estructura molecular dentro de cada grupo de compuestos puros (Hidrocarburos y

Alcoholes). En Anexo III, Figs. C.1 - C.6, la representación gráfica de los datos experimentales y los valores correlacionados de los compuestos puros.

Tabla 3.1. Coeficientes y estadística con ecuación VFT [50] para la η de Hidrocarburos y Alcoholes.

Coeficiente y Estadística	1-Hexeno	Ciclohexano	Isooctano	Pseudocumeno	1-Butanol	2-Butanol
A (mPa·s)	0.010296	0.012098	0.013663	0.020268	0.011849	0.005043
B (K)	1050.344	1061.140	1053.543	1056.129	1068.232	1071.345
C (K)	-20.8278	53.1065	1.5209	14.3510	99.922	131.268
E ₀ (MPa)	0.952313	0.900262	0.895194	0.918859	0.946033	-3.807156
E ₁ (MPa/K)	0.610431	0.665291	0.792000	1.144714	0.961762	1.141258
E ₂ (MPa/K ²)	-0.001261	-0.001247	-0.001248	0.003561	-0.001261	-0.000372
F	0.811207	1.300160	1.639677	5.465709	1.633896	3.246164
AAD (Desv. media abs. %)	0.62	0.98	0.99	1.19	1.12	1.22
Bias (Desv. media %)	0.13	0.30	0.35	0.66	0.057	0.70
MD (Desv. máx. abs. %)	2.33	2.62	2.49	2.34	2.38	2.46
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.84	1.23	1.20	1.35	1.31	1.40
Desv. Estándar (mPa.s)	0.0033	0.014	0.0083	0.015	0.037	0.058

(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

Tabla 3.2. Coeficientes y estadística con Modelo RHS [66] para la η de Hidrocarburos.

Coeficiente y Estadística	1-Hexeno	Ciclohexano	Isooctano	Pseudocumeno
V ₁	117.874	-3324.70	117.874	-3324.70
V ₂	0.15	529.47	0.15	529.47
V ₃	-0.25275	12.16300	-0.25275	12.163
V ₄	5.480E-04	9.48786	5.480E-04	9.488
V ₅	-4.246E-07	-0.08552	-4.246E-07	-8.552E-02
V ₆	1.27	0.00603	1.27	6.035E-03
V ₇	-9.000E-04	-0.00158	-9.00E-04	-1.580E-03
V ₈	13.27	0.00040	13.27	3.990E-04
V ₉	0.025	-0.00002	0.025	-2.231E-05
r ₁	1.039	0.99763	0.995	0.995
r ₂	3.067E-01	0.01488	-7.409E-04	-0.002
r ₃	-5.757E-02	0.10009	6.655E-03	0.000
a ₀	1.0945	1.0945	1.0945	1.095
a ₁	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.263
a ₂	71.0385	71.0385	71.0385	71.039
a ₃	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.901
a ₄	797.69	797.69	797.69	797.69
a ₅	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977
a ₆	987.5574	987.5574	987.5574	987.557
a ₇	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.464
AAD (Desv. media abs. %)	5.27	16.64	2.29	3.72
Bias (Desv. media %)	3.19	-4.066	-0.88	-1.39
MD (Desv. máx. abs. %)	10.41	33.089	6.31	13.74
RMS (Raiz cuad. med. %)	5.83	19.075	2.83	5.039
Desv. Estándar (mPa.s)	0.019	0.18	0.017	0.060

(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

Tabla 3.3. Coeficientes y estadística usando Modelo RHS con modelado propuesto para la η de Hidrocarburos y Alcoholes.

Coeficiente y Estadística	1-Hexeno	Ciclohexano	Isooctano	Pseudocumeno	1-Butanol	2-Butanol
V ₁	27.309	27.282	28.283	28.337	31.1202	31.3052
V ₂	0.010	0.019	-0.001	-0.046	0.02546	0.00293
V ₃	3553.812	3553.812	3553.812	3553.811	3553.8172	3553.8174
V ₄	-0.963	-0.968	-0.945	-1.301	-0.90631	-0.87970
V ₅	2.702	4.289	2.232	3.836	0.64931	1.27440
V ₆	1.376	1.079	1.609	1.381	0.95413	1.36464
r ₁	1.075	1.134	1.048	0.813	54.957	55.070
r ₂	0.547	0.790	0.381	0.114	-0.277	-0.284
r ₃	-0.091	-0.135	-0.043	-0.010	3.649E-04	3.781E-04
a ₀	1.0945	1.0945	1.0945	1.0945	1.0945	1.0945
a ₁	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.2632	-9.2632
a ₂	71.0385	71.0385	71.0385	71.0385	71.0385	71.0385
a ₃	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.9012	-301.9012
a ₄	797.69	797.69	797.69	797.69	797.69	797.69
a ₅	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977	-1221.977
a ₆	987.5574	987.5574	987.5574	987.5574	987.5574	987.5574
a ₇	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.4636	-319.4636
AAD (Desv. media abs. %)	1.075	1.045	1.33	2.009	1.50	1.82
Bias (Desv. media %)	-0.17	-0.092	-0.49	0.74	-0.28	-0.34
MD (Desv. máx. abs. %)	2.46	3.094	5.10	5.53	4.86	6.97
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.28	1.32	1.79	2.49	1.98	2.42
Desv. Estándar (mPa.s)	0.0040	0.012	0.010	0.025	0.037	0.059

(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

Los datos experimentales de las mezclas binarias (Tablas B.7 – B.24, ANEXO II) se correlacionaron con ecuación VFT [50] usando (2.3). Con las expresiones (2.20) y (2.23) propuestas en este trabajo al Modelo RHS, se ajustaron los datos experimentales de las mezclas de los seis (6) sistemas binarios apoyándose en (2.27), (2.31), (2.32) y (2.33). Los datos experimentales también se modelaron y ajustaron con el Modelo de Eyring apoyado con leyes de mezclas según (2.41) y (2.42); también propuesta de este trabajo.

En las Tablas 3.4 - 3.9 se compilan los coeficientes usando la ecuación VFT y en las Tablas 3.10 - 3.15, cuadro superior, los coeficientes usando el modelo RHS con la propuesta de este trabajo y, en cuadro inferior, el Modelo de Eyring apoyado con leyes de mezcla también propuesta de este trabajo; incluido el ajuste estadístico de cada una de las correlaciones y modelado de las mezclas binarias estudiadas.

En Anexo III, Figs. C.7 - C.24, la representación gráfica de los datos experimentales y los valores correlacionados de la viscosidad dinámica de las mezclas binarias de los seis (6) sistemas binarios.

Tabla 3.4. Coeficientes y estadística de la ecuación VFT [50] para la η de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A (mPa·s)	0.008854	0.007948	0.009139
B (K)	1060.249	1063.730	1068.318
C (K)	21.373	54.390	85.516
E ₀ (MPa)	0.893788	0.753429	0.701818
E ₁ (MPa/K)	0.772156	0.689103	0.736057
E ₂ (MPa/K ²)	-0.001057	-0.000567	-0.000537
F	1.468608	1.677896	1.679897
AAD (Desv. media abs. %)	1.41	1.39	1.069
Bias (Desv. media %)	0.62	0.83	0.59
MD (Desv. máx. abs. %)	2.29	2.42	2.47
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.58	1.58	1.29
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0076	0.011	0.018

(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

Tabla 3.5. Coeficientes y estadística de la ecuación VFT [50] para la η de de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A (mPa·s)	0.011116	0.010212	0.009790
B (K)	1065.732	1066.589	1069.902
C (K)	62.989	78.209	97.065
E ₀ (MPa)	0.896270	0.754713	0.701735
E ₁ (MPa/K)	0.625172	0.488076	0.595080
E ₂ (MPa/K ²)	-0.001057	-0.000567	-0.000488
F	1.256979	1.279366	1.499093
AAD (Desv. media abs. %)	0.88	0.98	1.24
Bias (Desv. media %)	0.51	0.29	-0.17
MD (Desv. máx. abs. %)	2.34	2.33	2.21
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.12	1.20	1.38
Desv. Estándar (mPa·s)	0.013	0.014	0.023

(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

Tabla 3.6. Coeficientes y estadística de la ecuación VFT [50] para la η de de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A (mPa·s)	0.011784	0.010460	0.010464
B (K)	1061.195	1063.730	1068.284
C (K)	28.733	54.390	85.225
E ₀ (MPa)	0.892080	0.752861	0.701445
E ₁ (MPa/K)	0.713657	0.599120	0.680099
E ₂ (MPa/K ²)	-0.001057	-0.000567	-0.000547
F	1.555158	1.680003	1.679671
AAD (Desv. media abs. %)	1.21	0.99	1.30
Bias (Desv. media %)	0.46	-0.12	0.27
MD (Desv. máx. abs. %)	2.42	2.35	2.23
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.39	1.20	1.47
Desv. Estándar (mPa·s)	0.013	0.012	0.034

(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

Tabla 3.7. Coeficientes y estadística de la ecuación VFT [50] para la η de de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol.

X = 2-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A (mPa·s)	0.010529	0.009209	0.005711
B (K)	1061.633	1063.730	1069.939
C (K)	31.483	54.390	104.830
E ₀ (MPa)	0.781575	0.753318	0.641357
E ₁ (MPa/K)	0.614066	0.598874	0.592676
E ₂ (MPa/K ²)	-0.000636	-0.000567	-0.000313
F	1.726718	1.748949	1.992079
AAD (Desv. media abs. %)	1.27	1.12	1.13
Bias (Desv. media %)	0.24	0.46	-0.083
MD (Desv. máx. abs. %)	2.50	2.47	2.32
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.40	1.37	1.31
Desv. Estándar (mPa·s)	0.012	0.012	0.020

(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

Tabla 3.8. Coeficientes y estadística de la ecuación VFT [50] para la η de de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A (mPa·s)	0.016279	0.013864	0.011366
B (K)	1062.108	1064.579	1068.336
C (K)	35.582	55.724	85.738
E ₀ (MPa)	0.898696	0.408135	0.589666
E ₁ (MPa/K)	0.683318	1.060617	0.716754
E ₂ (MPa/K ²)	0.001147	0.003709	-0.000327
F	2.783975	5.559397	1.797448
AAD (Desv. media abs. %)	1.22	1.045	0.83
Bias (Desv. media %)	0.49	0.78	0.28
MD (Desv. máx. abs. %)	2.38	2.26	2.34
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.42	1.23	1.020
Desv. Estándar (mPa·s)	0.017	0.016	0.020

(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

Tabla 3.9. Coeficientes y estadística de la ecuación VFT [50] para la η de de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol.

X = 2-Butanol (fracción)	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8
A (mPa·s)	0.014780	0.011928	0.001323
B (K)	1062.416	1077.243	1941.331
C (K)	38.104	55.450	24.707
E ₀ (MPa)	0.925548	0.763728	-2.452095
E ₁ (MPa/K)	0.920427	0.306068	-0.065456
E ₂ (MPa/K ²)	0.002767	0.002346	0.002980
F	4.531228	2.937613	2.910860
AAD (Desv. media abs. %)	1.21	1.29	1.077
Bias (Desv. media %)	0.92	0.94	0.87
MD (Desv. máx. abs. %)	2.21	2.39	2.15
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.36	1.47	1.22
Desv. Estándar (mPa·s)	0.014	0.016	0.020

(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

Tabla 3.10. Coeficientes y estadística del Modelo RHS modificado en este trabajo y Modelo Eyring para la η de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.0	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8	X = 1.0
v ₁	27.30885				31.12019
v ₂	0.01020				0.02546
v ₃	3553.81165				3553.81716
v ₄	-0.96338				-0.90631
v ₅	2.70247				0.64931
v ₆	1.37625				0.95413
α		2.24257	2.40385	2.13672	
β		0.00334	0.00208	0.00080	
r ₁	1.07454				54.95703
r ₂	0.54717				-0.27721
r ₃	-0.09110				0.00036
a ₀	1.0945	1.0868	1.1145	0.9834	1.0945
a ₁	-9.2632	-9.2948	-9.2565	-9.2888	-9.2632
a ₂	71.0385	70.8029	70.7925	71.0393	71.0385
a ₃	-301.9012	-302.4310	-302.5745	-301.9038	-301.9012
a ₄	797.6900	797.0597	796.8043	797.6822	797.6900
a ₅	-1221.9770	-1222.3374	-1222.5088	-1221.9745	-1221.9770
a ₆	987.5574	987.5465	987.5832	987.5742	987.5574
a ₇	-319.4636	-319.3245	-319.1645	-319.4429	-319.4636
AAD (Desv. media abs. %)	1.075	1.13	1.072	0.62	1.50
Bias (Desv. media %)	-0.17	-0.030	-0.011	-0.057	-0.28
MD (Desv. máx. abs. %)	2.46	3.13	3.88	1.37	4.86
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.28	1.40	1.36	0.74	1.98
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0040	0.0064	0.0088	0.0083	0.037

Modelo Eyring (Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo)				
Temperatura (K)	293,15	313,15	333,15	353,15
AAD (Desv. media abs. %)	0.020	0.036	0.10	0.17
Bias (Desv. media %)	-0.0028	-0.0087	-0.0083	-0.057
MD (Desv. máx. abs. %)	0.15	0.24	0.70	1.25
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.040	0.066	0.19	0.33
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0002	0.0003	0.0007	0.0009
Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo (Joule.mol ⁻¹) @ p = 0.1 - 70 MPa				
AAD (Desv. media abs. %)	0.000028	0.000023	0.000023	0.000027
Bias (Desv. media %)	0.00000025	-0.000022	-0.000021	-0.000010
MD (Desv. máx. abs. %)	0.00011	0.00011	0.00012	0.00012
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.000041	0.000047	0.000047	0.000044
Desv. Estándar (Joule.mol ⁻¹)	0.00028	0.052	0.078	0.00042

(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

Tabla 3.11. Coeficientes y estadística del Modelo RHS modificado en este trabajo y Modelo Eyring para la η de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.0	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8	X = 1.0
V ₁	27.28227				31.12019
V ₂	0.01885				0.02546
V ₃	3553.81176				3553.81716
V ₄	-0.96757				-0.90631
V ₅	4.28916				0.64931
V ₆	1.07868				0.95413
α		1.77851	1.95120	2.18268	
β		0.00167	0.00128	0.00031	
r ₁	1.13420				54.95703
r ₂	0.78991				-0.27721
r ₃	-0.13518				0.00036
a ₀	1.0945	1.0207	1.0012	1.0026	1.0945
a ₁	-9.2632	-9.2890	-9.3067	-9.2786	-9.2632
a ₂	71.0385	71.0313	71.0129	71.0429	71.0385
a ₃	-301.9012	-301.9059	-301.9267	-301.9060	-301.9012
a ₄	797.6900	797.6847	797.6638	797.6761	797.6900
a ₅	-1221.9770	-1221.9769	-1221.9925	-1221.9804	-1221.9770
a ₆	987.5574	987.5649	987.5561	987.5708	987.5574
a ₇	-319.4636	-319.4536	-319.4585	-319.4445	-319.4636
AAD (Desv. media abs. %)	1.045	1.33	1.24	1.028	1.50
Bias (Desv. media %)	-0.092	0.055	0.055	-0.13	-0.28
MD (Desv. máx. abs. %)	3.094	4.40	2.96	2.22	4.86
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.32	1.59	1.45	1.21	1.98
Desv. Estándar (mPa·s)	0.012	0.017	0.019	0.018	0.037

Modelo Eyring (Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo)				
Temperatura (K)	293,15	313,15	333,15	353,15
AAD (Desv. media abs. %)	0.0038	0.013	0.029	0.077
Bias (Desv. media %)	0.0001	0.0021	0.0021	0.021
MD (Desv. máx. abs. %)	0.016	0.059	0.15	0.39
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.0065	0.021	0.049	0.13
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0001	0.0002	0.0004	0.0007
Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo (Joule.mol ⁻¹) @ p = 0.1 - 40 MPa				
AAD (Desv. media abs. %)	0.000039	0.000033	0.000029	0.000025
Bias (Desv. media %)	-0.000011	0.000004	-0.000002	0.000004
MD (Desv. máx. abs. %)	0.00013	0.000090	0.00011	0.000083
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.000056	0.000046	0.000044	0.000036
Desv. Estándar (Joule.mol ⁻¹)	0.00021	0.0074	0.00019	0.00015

(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

Tabla 3.12. Coeficientes y estadística del Modelo RHS modificado en este trabajo y Modelo Eyring para la η de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.0	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8	X = 1.0
v ₁	28.28268				31.12019
v ₂	-0.00104				0.02546
v ₃	3553.81152				3553.81716
v ₄	-0.94479				-0.90631
v ₅	2.23187				0.64931
v ₆	1.60914				0.95413
α		2.42430	2.54516	2.67642	
β		0.00267	0.00186	0.00134	
r ₁	1.04761				54.95703
r ₂	0.38062				-0.27721
r ₃	-0.04321				0.00036
a ₀	1.0945	0.7365	0.7115	0.6100	1.0945
a ₁	-9.2632	-8.7963	-8.8380	-8.4732	-9.2632
a ₂	71.0385	71.3530	71.3257	71.6539	71.0385
a ₃	-301.9012	-302.4888	-302.4679	-302.5477	-301.9012
a ₄	797.6900	796.2192	796.2958	795.9021	797.6900
a ₅	-1221.9770	-1223.2233	-1223.1462	-1223.1803	-1221.9770
a ₆	987.5574	987.3574	987.3755	988.0752	987.5574
a ₇	-319.4636	-318.9940	-319.0240	-317.9123	-319.4636
AAD (Desv. media abs. %)	1.33	2.11	2.07	1.16	1.50
Bias (Desv. media %)	-0.49	0.58	0.80	-0.38	-0.28
MD (Desv. máx. abs. %)	5.10	4.14	7.58	3.05	4.86
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.79	2.39	2.98	1.39	1.98
Desv. Estándar (mPa·s)	0.010	0.020	0.022	0.021	0.037

Modelo Eyring (Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo)				
Temperatura (K)	293,15	313,15	333,15	353,15
AAD (Desv. media abs. %)	0.0048	0.011	0.024	0.051
Bias (Desv. media %)	0.0036	-0.000094	0.0046	-0.0055
MD (Desv. máx. abs. %)	0.030	0.15	0.31	0.76
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.0090	0.027	0.055	0.13
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0001	0.0002	0.0003	0.0005
Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo (Joule.mol ⁻¹) @ p = 0.1 - 140 MPa				
AAD (Desv. media abs. %)	0.000024	0.000021	0.000023	0.000022
Bias (Desv. media %)	-0.000007	-0.000014	-0.000022	-0.000019
MD (Desv. máx. abs. %)	0.00011	0.00011	0.00011	0.00011
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.000041	0.000039	0.000045	0.000046
Desv. Estándar (Joule.mol ⁻¹)	0.0071	0.0080	0.044	0.011

(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

Tabla 3.13. Coeficientes y estadística del Modelo RHS modificado en este trabajo y Modelo Eyring para la η de de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol.

X = 2-Butanol (fracción)	X = 0.0	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8	X = 1.0
V ₁	28.28268				31.30519
V ₂	-0.00099				0.00293
V ₃	3553.81152				3553.81741
V ₄	-0.94478				-0.87970
V ₅	2.23187				1.27440
V ₆	1.60916				1.36464
α		2.27495	2.32569	2.24795	
β		0.00284	0.00311	0.00372	
r ₁	1.04761				55.07006
r ₂	0.38062				-0.28414
r ₃	-0.04321				0.00038
a ₀	1.0945	0.9702	0.9621	0.9500	1.0945
a ₁	-9.2632	-8.9135	-8.9502	-8.9408	-9.2632
a ₂	71.0385	71.1493	71.1272	71.2096	71.0385
a ₃	-301.9012	-302.6287	-302.6034	-302.5241	-301.9012
a ₄	797.6900	796.2505	796.3275	796.4621	797.6900
a ₅	-1221.9770	-1223.0127	-1222.9273	-1222.4308	-1221.9770
a ₆	987.5574	987.6361	987.6872	988.6968	987.5574
a ₇	-319.4636	-318.7177	-318.6928	-317.3719	-319.4636
AAD (Desv. media abs. %)	1.33	2.18	2.79	4.40	1.82
Bias (Desv. media %)	-0.66	0.28	0.74	-0.64	-0.34
MD (Desv. máx. abs. %)	5.20	6.48	6.91	15.53	6.97
RMS (Raiz cuad. med. %)	1.82	2.70	3.32	5.30	2.42
Desv. Estándar (mPa·s)	0.011	0.022	0.029	0.076	0.059

Modelo Eyring (Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo)				
Temperatura (K)	293,15	313,15	333,15	353,15
AAD (Desv. media abs. %)	0.011	0.022	0.040	0.049
Bias (Desv. media %)	0.000027	-0.0072	0.013	0.015
MD (Desv. máx. abs. %)	0.12	0.31	0.35	0.48
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.024	0.058	0.082	0.10
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0002	0.0003	0.0004	0.0004
Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo (Joule.mol ⁻¹) @ p = 0.1 Mpa				
AAD (Desv. media abs. %)	0.000029	0.000028	0.000029	0.000022
Bias (Desv. media %)	0.000008	0.000006	-0.000006	-0.000022
MD (Desv. máx. abs. %)	0.000078	0.000075	0.00011	0.000096
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.000039	0.000038	0.000045	0.000040
Desv. Estándar (Joule.mol ⁻¹)	0.00040	0.0088	0.00031	0.00021

(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

Tabla 3.14. Coeficientes y estadística del Modelo RHS modificado en este trabajo y Modelo Eyring para la η de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol.

X = 1-Butanol (fracción)	X = 0.0	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8	X = 1.0
V ₁	28.33704				31.12019
V ₂	-0.04647				0.02546
V ₃	3553.81146				3553.81716
V ₄	-1.30135				-0.90631
V ₅	3.83641				0.64931
V ₆	1.38101				0.95413
α		2.09054	2.18004	2.85119	
β		0.00257	0.00188	0.00175	
r ₁	0.81286				54.95703
r ₂	0.11402				-0.27721
r ₃	-0.00991				0.00036
a ₀	1.09450	1.81468	1.90853	1.21254	1.09450
a ₁	-9.26324	-8.84568	-9.12382	-9.47022	-9.26324
a ₂	71.03850	70.74176	70.48657	70.95540	71.03850
a ₃	-301.90120	-304.23623	-304.20233	-302.22912	-301.90120
a ₄	797.69000	793.85204	794.26197	796.98530	797.69000
a ₅	-1221.97700	-1223.67782	-1223.17875	-1222.57599	-1221.97700
a ₆	987.55740	990.15031	990.35380	987.51097	987.55740
a ₇	-319.46360	-314.33591	-314.42373	-319.56859	-319.46360
AAD (Desv. media abs. %)	2.0091	1.81	1.47	2.99	1.50
Bias (Desv. media %)	0.74	-0.15	-0.12	-0.018	-0.28
MD (Desv. máx. abs. %)	5.53	6.78	4.51	11.96	4.86
RMS (Raiz cuad. med. %)	2.49	2.29	1.80	3.95	1.98
Desv. Estándar (mPa·s)	0.025	0.024	0.024	0.062	0.037

Modelo Eyring (Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo)				
Temperatura (K)	293,15	313,15	333,15	353,15
AAD (Desv. media abs. %)	0.0044	0.0070	0.018	0.022
Bias (Desv. media %)	0.00093	0.0020	0.0079	0.012
MD (Desv. máx. abs. %)	0.044	0.093	0.17	0.20
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.0088	0.016	0.035	0.040
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0001	0.0001	0.0003	0.0003
Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo (Joule.mol ⁻¹) @ p = 0.1 - 140 MPa				
AAD (Desv. media abs. %)	0.000024	0.000024	0.000024	0.000025
Bias (Desv. media %)	-0.000021	-0.000019	-0.000020	-0.000020
MD (Desv. máx. abs. %)	0.00012	0.00013	0.00011	0.00012
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.000045	0.000043	0.000047	0.000048
Desv. Estándar (Joule.mol ⁻¹)	0.00026	0.019	0.022	0.092

(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

Tabla 3.15. Coeficientes y estadística del Modelo RHS modificado en este trabajo y Modelo Eyring para la η de de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol.

X = 2-Butanol (fracción)	X = 0.0	X = 0.3	X = 0.5	X = 0.8	X = 1.0
V ₁	28.33704				31,30519
V ₂	-0.04647				0,00293
V ₃	3553.81146				3553,81741
V ₄	-1.30135				-0,87970
V ₅	3.83641				1,27440
V ₆	1.38101				1,36464
α		2.11003	2.13109	1,78624	
β		0.00315	0.00306	0,00373	
r ₁	0.81286				55,07006
r ₂	0.11402				-0,28414
r ₃	-0.00991				0,00038
a ₀	1.09450	1.36185	2.13237	1.27131	1.09450
a ₁	-9.26324	-9.47753	-9.05101	-9.32946	-9.26324
a ₂	71.03850	70.62585	70.44065	71.06174	71.03850
a ₃	-301.90120	-302.43726	-304.36100	-302.62252	-301.90120
a ₄	797.69000	797.10463	794.02185	795.92724	797.69000
a ₅	-1221.97700	-1222.37658	-1223.41263	-1223.33234	-1221.97700
a ₆	987.55740	987.52899	990.19918	988.18294	987.55740
a ₇	-319.46360	-319.20535	-314.51393	-317.67872	-319.46360
AAD (Desv. media abs. %)	2.01	1.57	2.13	4.07	1.82
Bias (Desv. media %)	0.74	-0.11	-0.0038	0.44	-0.34
MD (Desv. máx. abs. %)	5.53	4.43	5.84	15.88	6.97
RMS (Raiz cuad. med. %)	2.49	1.90	2.52	5.60	2.42
Desv. Estándar (mPa·s)	0.025	0.020	0.033	0.088	0.059

Modelo Eyring (Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo)				
Temperatura (K)	293,15	313,15	333,15	353,15
AAD (Desv. media abs. %)	0.0085	0.013	0.022	0.044
Bias (Desv. media %)	-0.0003	-0.0015	-0.0051	0.021
MD (Desv. máx. abs. %)	0.057	0.11	0.22	0.37
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.016	0.025	0.042	0.081
Desv. Estándar (mPa·s)	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004
Energía Libre de Gibbs de Activación de Flujo (Joule.mol ⁻¹) @ p = 0.1 - 140 MPa				
AAD (Desv. media abs. %)	0.000029	0.000026	0.000023	0.000025
Bias (Desv. media %)	-0.000014	-0.000019	-0.000021	-0.000010
MD (Desv. máx. abs. %)	0.00013	0.00012	0.00012	0.00013
RMS (Raiz cuad. med. %)	0.000048	0.000048	0.000047	0.000042
Desv. Estándar (Joule.mol ⁻¹)	0.00056	0.0027	0.074	0.0065

(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

3.2. Discusión

Se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales de las η de los compuestos puros con ecuación VFT [50], con modelo RHS [66] y usando modelo RHS con propuesta de

modelado; dependiendo del grupo y de sus compuestos, se evidencian diferencias apreciables de los ajustes respecto de la ecuación o modelos usados.

Para los Hidrocarburos, en Tabla 3.1, los coeficientes de los ajustes a la ecuación VFT muestran tendencia definida según número de carbonos (masa molecular) y estructura molecular. El máximo valor de AAD es 1,19 % para el pseudocumeno, el máximo valor de la MD es de 2,62 % para el ciclohexano y las desviaciones estándares son menores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la η de 0,011 mPa·s ($\pm 0,8$ %) para la calibración del equipo (viscosímetro de hilo vibrante [36]) a excepción del ciclohexano y pseudocumeno (0,014 y 0,015 mPa·s, respectivamente). El comportamiento de MD deriva de la marcada desviación entre los datos experimentales y los valores correlacionados con el modelo VFT basado en una fuerte dependencia de p y T .

En el ajuste al modelo RHS [66], Tabla 3.2, se observan valores altos en la estadística de los compuestos 1-hexeno y ciclohexano, sobre el 5% en la AAD y RMS, y para el iso-octano y pseudocumeno son aceptables solo para la ADD. Esta discrepancia radica en que el modelo RHS dispone de sendas expresiones para los alcanos lineales (desde el C₁ hasta el C₁₆) y para los aromáticos; la expresión propuesta por [21] para los alcanos lineales no se adapta al iso-octano que es un isómero del C₈, como tampoco se adapta la expresión de los aromáticos al pseudocumeno (aromático con anillo de benceno y tres radicales metil) ni al ciclohexano o al 1-hexeno (ver en Anexo III, Figs. C.3, C.4, C.2 y C.1, respectivamente, las diferencias en los ajustes).

Los coeficientes del ajuste al modelo RHS propuesto en este trabajo, Tabla 3.3, verifican una marcada tendencia respecto a la masa y estructura molecular, y los valores estadísticos exhiben mejor consistencia que los de las Tablas 3.1 y 3.2.

A temperatura constante, los datos experimentales de la η se ordenan como:

$$\eta_{1\text{-hexeno}} < \eta_{\text{iso-octano}} < \eta_{\text{pseudocumeno}} < \eta_{\text{ciclohexano}}$$

A primera vista, la η aumenta en el sentido de los compuestos alifáticos, seguido por los cíclicos y por último los aromáticos. Pero la estructura molecular del compuesto define la tendencia en el valor de la η ; los fluidos de estructuras moleculares lineales (alifáticos) con pesos moleculares altos son más viscosos que los fluidos con estructuras moleculares lineales (alifáticos) de bajo peso molecular; las estructuras moleculares lineales insaturadas (alquenos) son menos viscosas que las estructuras moleculares alifáticas cíclicas; y, en las estructuras moleculares aromáticas la η aumenta según el número de radicales metil, pero las estructuras moleculares aromáticas presentan menor η que las estructuras moleculares alifáticas cíclicas con el mismo número de carbonos en el anillo o ciclo (en los alifáticos cíclicos sus cadenas son saturados, con un menor volumen molar y volumen intersticial). Los hidrocarburos serán más o menos viscosos

según el volumen molar sea mayor o menor y el volumen intersticial sea mayor o menor a medida que se ramifican o se crea una insaturación en la cadena.

Para los Alcoholes, en Tabla 3.1, los coeficientes de los ajustes a la ecuación VFT muestran cierta tendencia respecto al número de carbonos (masa molecular) y estructura molecular, tanto para 1-butanol como para 2-butanol. El máximo valor de AAD es 1,22 % para el 2-butanol, la MD es un valor máximo de 2,46 % también para el 2-butanol, y las desviaciones estándares son algo mayores que la incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la η de 0,011 mPa·s ($\pm 0,8$ %). El comportamiento de la MD deriva de la marcada desviación entre los datos experimentales y los valores correlacionados con el modelo VFT basado en una fuerte dependencia de p y T .

No se correlacionan los datos experimentales de la η de los alcoholes al modelo RHS según [67], en especial para los 2-alcohol que presentan ramificación en su estructura molecular; las expresiones del modelo (desarrolladas para n -Alcoholes) no generan un adecuado ajuste estadístico. Los coeficientes del ajuste al modelo RHS propuesto en este trabajo, Tabla 3.3, verifican una marcada tendencia respecto a la masa y estructura molecular, pero el ajuste estadístico presenta mejor consistencia en Tabla 3.1.

A temperatura constante, los datos experimentales de la η se ordenan como:

$$\eta_{etanol} < \eta_{1-propanol} < \eta_{1-butanol} < \eta_{1-pentanol}$$

$$\eta_{2-propanol} < \eta_{2-butanol} < \eta_{2-pentanol}$$

$$\eta_{1-butanol} < \eta_{2-butanol}$$

La η aumenta según el número de carbonos del alcohol; las estructuras moleculares son más largas según el número de carbonos, ocupan más volumen molecular. También aumenta en el alcohol de cadena ramificada; por ejemplo, del 2-butanol respecto del 1-butanol. Esto se puede atribuir a la isomería del compuesto, aumenta el volumen molecular en el fluido de moléculas ramificadas (2-alcohol), pero disminuye el volumen intersticial.

La η crece según número de carbonos e hidrógenos (mayor masa molecular y mayor volumen molar; aumentando en compuestos más compactos por disminución del volumen intersticial).

Para validar los datos experimentales, se realizó la comparación con información disponible en la literatura para compuestos similares. En [41] emplean un instrumento de hilo vibrante operado en el modo forzado de oscilación, con una incertidumbre estimada de los resultados de $\pm 2,5$ %, determinan la η del 2,2,4-trimetilpentano (iso-octano) en el intervalo de 198 - 348 K hasta 100 MPa; los datos experimentales fueron correlacionados al modelo RHS con una desviación estándar de $\pm 0,8$ %. Con el modelo RHS propuesto

en este trabajo la desviación estándar es 0,010 mPa·s, con una incertidumbre expandida ($k = 2$) en la medida de la η de 0,011 mPa·s ($\pm 0,8 \%$).

En [84] presentan la correlación de los datos experimentales de otros autores al modelo RHS: para el iso-octano en el intervalo de 198 - 348 K hasta 100 MPa con una Desv. Prom. % de 1,5 % y una MD de 4,5 %; y, para el ciclohexano en el intervalo de 298 - 333 K a 0,1 MPa con una Desv. Prom. % de 0,2 % y una MD de 0,3 %. La MD y RMS de valores reportados por [84] respecto a datos experimentales del iso-octano son 2,80 % y 1,21 %, y para el ciclohexano de 2,62 % y 1,23 %, respectivamente, respecto a los obtenidos en este trabajo de 5,10% y 1,79% y 3,094% y 1,32% algo superiores.

En [66] realizan la correlación y predicción de los coeficientes según modelo RHS para los hidrocarburos aromáticos; aseguran que el esquema puede predecir los coeficientes de las propiedades de transporte para estos sistemas hasta 600 MPa con una exactitud de $\pm 6 \%$. Con el modelo RHS aquí propuesto se mejora la exactitud citada, tanto para los datos del tolueno (no analizados en este trabajo) como de los del pseudocumeno (no está evaluado en [66]), aún cuando presenta valores relativamente altos: MD de 5,53 %, RMS de 2,49 % y desviación estándar 0,025 mPa·s.

Para los *n*-Alcoholes (del metanol al 1-decanol), en [67] reportan una AAD promedio de $\pm 2,4 \%$ para todos los datos correlacionados. La AAD usando VFT es 1,12% y con modelo RHS propuesto en este trabajo es 1,50%. La MD y RMS de los datos experimentales analizados en este trabajo respecto de valores calculados usando modelo de [67] para el 1-butanol (9,31 %, 3,93 %) son de 4,86% y 1,98%, respectivamente; las expresiones del modelo para *n*-Alcoholes en [67] no generan un buen ajuste estadístico.

Aún cuando en la literatura no hay datos reportados, en este trabajo, para el 2-Butanol con modelo VFT se obtiene una ADD de 1,22%, con modelo RHS propuesto de 1,82%.

Mezclas Binarias

Se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales de las η de las mezclas de los seis (6) sistemas binarios con ecuación VFT [50], con modelo RHS propuesto en este trabajo y con modelo de Eyring apoyado con leyes de mezclas; los coeficientes de los ajustes muestran tendencia definida según la fracción molar del alcohol en la mezcla, pero se evidencian diferencias apreciables de los ajustes respecto de la ecuación o modelos empleados.

Los coeficientes de los ajustes de los datos experimentales de la η de las mezclas de los seis sistemas binarios al modelo VFT, Tablas 3.4 – 3.9, muestran tendencia definida según la fracción molar del alcohol en la mezcla para cada sistema binario; observando consistencia en los valores estadísticos de cada uno de los análisis. Si bien el ajuste de

los datos experimentales de la η a la ecuación VFT es aceptable, en los cuadros superiores de las Tablas 3.10 – 3.15 constan los coeficientes del ajuste al modelo RHS propuesto en este trabajo, incluyendo la estadística del ajuste. Los v_i (v_1, v_2, \dots, v_6) que son los coeficientes para calcular el V_o y los r_i (r_1, r_2, r_3) que son los coeficientes para calcular el R_η de los compuestos puros (Tabla 3.3 para hidrocarburos y para alcoholes), son la base de la propuesta para usar en modelo RHS. Los a_i (a_0, a_1, \dots, a_7) a $x = 0,0$ y $x = 1,0$ son los coeficientes universales del modelo RHS y constantes para los compuestos puros; α y β se obtienen para usar en regla de mezcla cuadrática y evaluar el V_o de la mezcla.

Las desviaciones estándares de las mezclas ($x = 0,3, 0,5$ y $0,8$) para los seis sistemas binarios son aceptables respecto a la incertidumbre expandida ($k = 2$) de la medida de la viscosidad.

En los cuadros inferiores de las Tablas 3.10 – 3.15, la estadística del ajuste de los datos experimentales de la η de las mezclas al modelo de Eyring apoyado en leyes de mezcla, expresión (2.41), son satisfactorios para las mezclas de los seis sistemas binarios, con desviaciones estándares menores que la incertidumbre expandida ($k= 2$) de 0,011 mPa·s. Para mezclas equimolares, a temperatura constante, los datos experimentales de la η , respecto al 1-alcohol y respecto al 2-alcohol, se ordenan como:

$$\begin{aligned} \eta_{1\text{-hexeno}+1\text{-butanol}} &< \eta_{\text{iso-octano}+1\text{-butanol}} < \eta_{\text{pseudocumeno}+1\text{-butanol}} \\ &< \eta_{\text{ciclohexano}+1\text{-butanol}} \\ \eta_{\text{iso-octano}+2\text{-butanol}} &< \eta_{\text{pseudocumeno}+2\text{-butanol}} \end{aligned}$$

y respecto a los hidrocarburos, se tiene:

$$\begin{aligned} \eta_{\text{iso-octano}+2\text{-butanol}} &< \eta_{\text{iso-octano}+1\text{-butanol}} \\ \eta_{\text{pseudocumeno}+2\text{-butanol}} &< \eta_{\text{pseudocumeno}+1\text{-butanol}} \end{aligned}$$

En mezclas con un mismo tipo de alcohol (1-alcohol ó 2-alcohol), la tendencia del incremento de la η está definida por la estructura molecular del otro compuesto de la mezcla: con estructuras moleculares lineales insaturadas (alquenos) presentan η bajas respecto de mezclas con compuestos de estructuras moleculares alifáticas lineales, seguido de los aromáticos y de los alifáticos cíclicos; las estructuras moleculares aromáticas presentan menor η que las estructuras moleculares alifáticas cíclicas con el mismo número de carbonos en el anillo o ciclo (en los alifáticos cíclicos sus cadenas son saturados, con un menor volumen molar). La η en la mezcla con compuestos aromáticos es mayor que con compuestos alifáticos; posiblemente a la falta de interacciones fuertes entre el iso-octano y el 1-butanol que solo poseen fuerzas intermoleculares de dispersión, haciendo que el volumen molar de su mezcla sea mayor al obtenido para la mezcla

pseudocumeno + 1-butanol que tiene mayor interacción molecular debido a la estabilidad de la estructura electrónica (resonancia) que presentan los aromáticos.

Para las mezclas con el mismo hidrocarburo, la η decrece con el alcohol de cadena ramificada, del 2-butanol respecto del 1-butanol. Posiblemente debido a la isomería del alcohol, ya que el volumen molar en la mezcla con fluidos de moléculas lineales (1-alcohol) es menor al volumen molar ocupado con fluidos de moléculas ramificadas (2-alcohol).

En la literatura hay poca información de la η para las mezclas aquí tratadas y validar los datos experimentales en el intervalo de 293,15 K - 353,15 K y 0,1 MPa - 140 MPa. Por ejemplo, en [85] miden la velocidad del sonido en la mezcla de *n*-butanol + 2,2,4-trimetilpentano a 288,15 K y presión atmosférica para calcular la velocidad aparente del sonido en exceso y la compresibilidad isentrópica de la mezcla. En el trabajo de [86] se determina la viscosidad dinámica del 2-butanol con los alcanos octano, decano y dodecano (C_8 , C_{10} y C_{12}) a varias temperaturas y presión atmosférica; es decir, aún cuando el C_8 (*n*-octano) es un alifático lineal, es un isómero con estructura molecular diferente, así como con propiedades termofísicas diferentes al iso-octano.

4. CONCLUSIONES

- Se justifica el Trabajo de Titulación haciendo énfasis en la importancia de las propiedades termodinámicas de los fluidos, la complejidad de las mediciones experimentales y la utilidad de correlaciones que permitan predecir con mayor exactitud los resultados obtenidos experimentalmente, a diferentes presiones y temperaturas.
- Se cumplieron los objetivos específicos, necesarios para llegar a la culminación del objetivo general.
- Se recopiló información sobre mediciones experimentales reportadas en la literatura, realizadas con diferentes técnicas de medición, mencionando los errores experimentales.
- Se realizó una referencia de las teorías y correlaciones que se han utilizado para el cálculo de viscosidades.
- Se usaron datos experimentales de densidad y viscosidad dinámica de varios fluidos de interés, tanto como puros o como mezclas a varias fracciones molares; centrándose en la caracterización termodinámica de nuevas mezclas de hidrocarburos con 1-butanol o 2-butanol (biocombustibles de segunda generación).
- El mejor método para obtener información de las propiedades de transporte es mediante determinación experimental, pero para muchos fluidos de interés industrial no es posible medir la viscosidad en amplios rangos de presión y temperatura, siendo necesario apoyarse en cálculos teóricos, además de su medición directa. Disponer de métodos predictivos, aunque con mayor error o desviación de los datos experimentales, proporcionan estimaciones de los valores de la viscosidad y su dependencia con la presión, la temperatura o la densidad, o de la fracción molecular para las mezclas de fluidos.
- El modelo de esfera dura, con reglas de mezcla lineal para el factor de rugosidad R_{η} y el volumen molar del núcleo V_0 , da predicciones cualitativamente correctas en términos de la dependencia de la viscosidad sobre la temperatura, la presión y composición. Sin embargo, se pueden encontrar desviaciones relativas elevadas (hasta $\pm 60\%$) en comparación cuantitativa con los datos experimentales.
- El modelo es sensible al volumen molar cuando se emplean reglas de mezcla lineal. El relativo bajo rendimiento del modelo de esfera dura no es sorprendente considerando que las mezclas pueden ser altamente asimétricas, además de emplear reglas de mezcla simple que no contienen parámetros ajustables. Analíticamente se verifica que la viscosidad de la mezcla puede ser correlacionada

para cada isoterma empleando las ecuaciones (2.20), (2.12) y (2.27) cuando V_0 es tratado como un parámetro ajustable para cada isoterma y composición.

Referencias Bibliográficas

- [1] E.A. Montero, Bases termodinámicas para el desarrollo de nuevas fluidas de mezclas combustibles conteniendo compuestos oxigenados [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 1996.
- [2] C.A.N. Castro, W.A. Wakeham, The prediction of transport properties of fluids. *Fluid Phase Equilib.* 1992; 79: 265-276.
- [3] M.J. Assael, J.P.M. Trusler, T.F. Tsolakis, *Thermophysical Properties of Fluids, an Introduction to Their Prediction*. London, UK: Imperial College Press; 1996.
- [4] Unión Europea, Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte. 2003.
- [5] Unión Europea, Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and the introduction of a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emissions from the use of road transport fuels. 2007.
- [6] Worldwatch Institute, *Biofuels for Transport: Global Potential and Implications for Sustainable Energy and Agriculture*, Worldwatch Institute-Earthscan. 2008.
- [7] F. Aguilar, Puesta en marcha de una Técnica de Equilibrio Líquido Vapor Isóbaro e Investigación termodinámica de equilibrios binarios y ternarios de aditivos oxigenados en hidrocarburos de sustitución de gasolinas sin plomo [Tesis Doctoral]. Burgos, España: Universidad de Burgos; 2010.
- [8] M.A. Villamañán, Estudio termodinámico de mezclas líquidas Alcohol + Éter [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 1979.
- [9] J. J. Segovia, Investigación experimental del equilibrio de fases fluidas de mezclas ternarias constituidas por los aditivos oxigenados MTBE y Metanol con hidrocarburos de sustitución para el desarrollo de nuevas gasolinas sin plomo [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 1997.
- [10] C.R. Chamorro, Investigación experimental de las propiedades termodinámicas del equilibrio de fases fluidas de mezclas ternarias de los aditivos oxigenados para gasolinas sin plomo DIPE y TAME con hidrocarburos tipo y con alcoholes Metanol e Iso-propanol [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 1998.
- [11] C. Alonso, Investigación experimental de propiedades termodinámicas de aditivos oxigenados tipo éter y alcohol e mezclas líquidas binarias y ternarias de hidrocarburos de sustitución para el desarrollo de nuevas gasolinas sin plomo [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2002.

- [12] S. Benítez, Correlación de viscosidades para mezclas de *n*-alcanos y 1-alcoholes utilizando el principio de congruencia [Tesis de Maestría]. Michoacán, México: Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo; 2008.
- [13] C.A. Nieto de Castro, F.J.V. Santos, J.M.N.A. Fareleira, W.A. Wakeham, Metrology of Viscosity: Have We Learned Enough? *J. Chem. Eng. Data* 2009; 54(2): 171-178.
- [14] P. Fernández, *Mecánica de Fluidos*. Madrid, España: Universidad de Madrid; 2009.
- [15] M. Hernández-Galván, F. García-Sánchez, R. Macías-Salinas, Liquid viscosities of benzene, *n*-tetradecane, and benzene + *n*-tetradecane from 313 to 393 K and pressures up to 60 MPa: Experiment and modeling. *Fluid Phase Equilibria* 2007; 262: 51-60.
- [16] M. Domínguez, Determinación de propiedades físicas a 25°C para los sistemas: Propanoato de Propilo + Hexano + Etilbenceno, + *o*-Xileno, + *m*-Xileno, + *p*-Xileno [Tesis Doctoral]. A Coruña, España: Universidade Da Coruña; 2005.
- [17] H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M.I. Paz Andrade. *J. Chem. Eng. Data*, 1998, 43, 756-762.
- [18] H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M.I. Paz Andrade. *J. Chem. Eng. Data*, 2000, 45, 445-449.
- [19] S.E. Quiñones-Cisneros, C.K. Zeberg-Mikkelsen, E.H. Stenby. The friction theory for viscosity modeling: extension to crude oil systems. *Chemical Engineering Science* 56. 2001. 7007-7015.
- [20] M. Ramos-Estrada, G.A. Iglesias-Silva, K.R. Stenby. Experimental measurements and prediction of liquid densities for *n*-alkane mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*. 2006, 38, 337-347.
- [21] M.J. Assael, J.H. Dymond, M. Papadaki, P.M. Patterson, Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. I. *n*-Alkanes. *International Journal of Thermophysics* 1992; 13(2): 269–281.
- [22] M.J. Assael, J.H. Dymond, M. Papadaki, P.M. Patterson, Viscosity coefficients of binary *n*-Heptane + *n*-Alkane mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 75. 1992; 287–297.
- [23] N.V. Sastry, m.K. Valans, Densities, viscosities and relative permittivities for pentane+1-alcohols (C₁ to C₁₂) at 298,15 K. *J. Chem. Eng. Data*; 1998; 43, 152-157.
- [24] A. Canosa, J. Rodríguez, J. Tojo, Dynamic Viscosities of (Methyl Acetate or Methanol) with (Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, and 2-Butanol) at 298,15 K. *J. Chem. Eng. Dta*. 1998, 43, 417-421.
- [25] M.A. Barrufet, K.R. Hall, A. Estrada-Baltazar, G.A. Iglesias-Silva, Liquid Viscosity of Octane and Pentane+Octane Mixtures from 298,15 K to 373,15 K up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data*. 199, 44, 1310-1314.

- [26] W.L. Weng, L.T. Chang, I.M. Shiah, Viscosity and Densities for Binary Mixtures of Benzylamine with 1-Pentanol, 2-Pentanol, 2-Methyl-1-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 3-Methyl-1-butanol, and 3-Methyl-2-butanol. *J. Chem. Eng. Data.* 1999, 44, 994-997.
- [27] W.L. Weng, Densities and Viscosities for Binary Mixtures of Butylamine with Aliphatic Alcohol. *J. Chem. Eng. Data.* 2000, 45, 606-609.
- [28] Tu Chein-Hsiun, Ku Hsu-Chen, Wang Wen-Fang, Chou Yi-Ting, Volumetric and Viscometric Properties on Methanol, Ethanol, Propan-2-ol, and 2-Methylpropan-2-ol with a Synthetic C6+ Mixture from 298,15 K to 318,15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 2001, 46, 317-321.
- [29] M.S. Contreras, Densities and Viscosities for Binary Mixtures of 1,4-Dioxane with 1-Propanol and 2-Propanol at (25, 30, 35, and 40)°C. *J. Chem. Eng. Data.* 2001, 46, 1149-1152.
- [30] M.E. Ferreira, C.R. Schaefer, E.R. Arancibia, Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Polyethylene Glycol 350 Monomethyl Ether with *n*-Butanol and *n*-Pentanol and Tetraethylene Glycol Dimethyl Ethers with *n*-Propanol, *n*-Butanol, and *n*-Pentanol from 278,15 K to 318,15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 2002, 47, 144-148.
- [31] A.J. Queimada, S.E. Quiñones-Cisneros, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, E.H. Stenby, Viscosity and liquid density of asymmetric hydrocarbon mixtures. *International Journal of Thermophysics*, Vol. 24, No. 5, 2003.
- [32] A.J. Queimada, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, E.H. Stenby, Viscosity and Liquid Density of Asymmetric *n*-alkane Mixtures: Measurement and Modeling. *International Journal of Thermophysics*, Vol. 26, No. 1, January 2005.
- [33] N.N. Wankhede, M.K. Lande, B.R. Arbad, Excess Molar Volumes and Viscosity Deviations of Binary Mixtures of 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-trioxane + Ethanol, 1-Propanol, and 1-Butanol at (298,15, 303,15, and 308,15) K. *J. Chem. Eng. Data* 2005, 50, 969-972.
- [34] F.J.P. Caetano, J. Fareleira, C. Oliveira, W.A. Wakeham, Viscosity of diisodecylphthalate: A potential standard of moderate viscosity. *Int. J. Thermophys.* 2004; 25(5): 1311-1322.
- [35] X. Paredes, Comportamiento viscoso de lubricantes a altas presiones [Tesis Doctoral]. Santiago de Compostela, España: Universidade de Santiago de Compostela; 2012.
- [36] J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014.

- [37] C.A.N. Castro, Absolute measurements of viscosity and thermal-conductivity of fluids. *JSME Int. J. Ser. II* 1988; 31(3): 387-401.
- [38] W.A. Wakeham, A. Nagashima, J.V. Sengers, *Measurement of the Transport Properties of Fluids*. Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1991; Vol. III.
- [39] D.E. Diller, P.S. VanDerGulik, *Vibrating Viscometers*. In: *Measurement of the Transport Properties of Fluids*; Wakeham W.A., Nagashima A., Sengers J.V., Eds.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1991; Vol. III: 77-94.
- [40] M.J. Assael, C.P. Oliveira, M. Papadaki, W.A. Wakeham, Vibrating-wire viscometers for liquids at high pressures. *Int. J. Thermophys.* 1992; 13(4): 593-615.
- [41] T. Retsina, S.M. Richardson, W.A. Wakeham, The theory of a vibrating-rod viscometer. *Applied Scientific Research* 1987; 43(4): 325-346.
- [42] T. Retsina, S.M. Richardson, W.A. Wakeham, The theory of a vibrating-rod densimeter. *Applied Scientific Research* 1986; 43: 127-158.
- [43] A.A.H. Pádua, J. Fareleira, J.C.G. Calado, W.A. Wakeham, Validation of an accurate vibrating-wire densimeter: Density and viscosity of liquids over wide ranges of temperature and pressure. *Int. J. Thermophys.* 1996; 17(4): 781-802.
- [44] I. Etchart, J. Jundt, C. Harrison, A.R.H. Goodwin, K. Hsu, Operation of a vibrating wire viscometer with a wire radius of 0.207 mm in a fluid with nominal viscosity, at $T = 289.1$ K, of 1.581 Pa·s at temperatures between (289.1 and 420.7) K and a pressure of 0.1 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 2007; 52(4): 1494-1496.
- [45] A.A.H. Pádua, J. Fareleira, J.C.G. Calado, W.A. Wakeham, Electromechanical model for vibrating-wire instruments. *Rev. Sci. Instrum.* 1998; 69(6): 2392-2399.
- [46] F.J.P. Caetano, J.L.C. da Mata, J. Fareleira, C. Oliveira, W.A. Wakeham, Viscosity measurements of liquid toluene at low temperatures using a dual vibrating-wire technique. *Int. J. Thermophys.* 2004; 25(1): 1-11.
- [47] F.J.P. Caetano, J. Fareleira, C. Oliveira, W.A. Wakeham, Validation of a vibrating wire viscometer: Measurements in the range of 0.5 to 135 mPa·s. *J. Chem. Eng. Data* 2005; 50(1): 201-205.
- [48] E.N. Andrade, Theory of viscosity of liquids. *Phil. Mag.* 1934; 17:497-511.
- [49] D.W. Marquardt, An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 1963; 11(2): 431-441.
- [50] M.J.P. Comuñas, A. Baylaucq, C. Boned, J. Fernández, High-pressure measurements of the viscosity and density of two polyethers and two dialkyl carbonates at high pressures. *Int. J. Thermophys.* 2001; 22: 749-768.

- [51] X. Paredes, O. Fandiño, A. Pensado, M.J.P. Comuñas, J. Fernández, Experimental density and viscosity measurements of di(2ethylhexyl)sebacate at high pressure. *J. Chem. Thermodynamics* 2012; 38-43.
- [52] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed. New York: McGraw-Hill; 2001.
- [53] J. Millat, J.H. Dymond, C.A. Castro, *Transport Properties of Fluids*, IUPAC, Cambridge, UK: Cambridge University Press; 1996.
- [54] W.D. Monnery, W.Y. Svrcek, A.K. Mehrotra, Viscosity: A critical review of practical predictive and correlative methods. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 1995; 73(1): 3-40.
- [55] A. Mariano, A. Camacho, M. Postigo, A. Valen, H. Artigas, F.M. Royo, J.S. Urieta, Viscosities and excess energy of activation for viscous flow for binary mixtures of tetrahydrofuran with 1-butanol, 2-butanol and 1-chlorobutane at 283.15, 298.15 and 313.15 K. *Braz. J. Chem. Eng.* 2000; 17(4-7): 1-11.
- [56] D. Caudwell, *Viscosity of Dense Fluid Mixture* [Ph.D. Thesis]. London, United Kingdom: University of London, 2004.
- [57] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: Ed. J. Wiley; 1964.
- [58] M.J.P. Comuñas, *Densidades y Viscosidades a Alta Presión de Nuevos Lubricantes Sintéticos y de las Mezclas Lubricante+HFC-134a. Medidas y Modelización* [Tesis Doctoral]. Santiago de Compostela, España: Universidad de Santiago de Compostela; 2002.
- [59] J.H. Dymond, M.J. Assael, Transport Hard-Spheres Scheme. In: Millat J., Dymond J.H., Nieto de Castro C.A., editors. *Transport Properties of Fluids, Their Correlation, Prediction and Estimation*. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 1996. p.226-249.
- [60] B.J. Alder, T.E. Wainwright, Velocity autocorrelations for hard spheres. *Phys. Rev. Lett.* 1967; 18(23): 988-990.
- [61] B.J. Alder, D.M. Gass, T.E. Wainwright, Studies in molecular dynamics. VIII. The transport coefficients for a hard-sphere fluid. *J. Chem. Phys.* 1970; 53: 3813.
- [62] J.H. Dymond, Corrected Enskog theory and the transport coefficients of liquids. *J. Chem. Phys.* 1974; 60:969.
- [63] D. Chandler, Rough hard sphere theory of the self-diffusion constant for molecular liquids. *J. Chem. Phys.* 1975; 62(4): 1358-1363.

- [64] M.J. Assael, J.H. Dymond, M. Papadaki, P.M. Patterson, Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. II. Simple molecular fluids. *Fluid Phase Equilibria* 1992; 75: 245-255.
- [65] M.J. Assael, J.H. Dymond, M. Papadaki, P.M. Patterson, Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. III. *n*-Alkanes mixtures. *Int. J. Thermophys.* 1992; 13(4): 269-281.
- [66] M.J. Assael, J.H. Dymond, M. Papadaki, P.M. Patterson, Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. V. Aromatics hydrocarbons. *Int. J. Thermophys.* 1992; 13(5): 895-905.
- [67] M.J. Assael, J.H. Dymond, S.K. Polimatidou, Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. VI. Alcohols. *Int. J. Thermophys.* 1994; 15(2): 189-201.
- [68] M.J. Assael, J.H. Dymond, S.K. Polimatidou, Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. VII. Refrigerants. *Int. J. Thermophys.* 1995; 16: 761-772.
- [69] F. Ciotta, G. Maitland, M. Smietana, J.P.M. Trusler, V. Vesovic, Viscosity and density of carbon dioxide + 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane (squalane). *J. Chem. Eng. Data* 2009; 54: 2436-2443.
- [70] C.M.B.P. Oliveira, W.A. Wakeham, The viscosity of five liquids hydrocarbons at pressures up to 250 MPa. *Int. J. Thermophys.* 1992; 13: 773-790
- [71] S.E. Quiñones-Cisneros, C.K. Zéberg-Mikkelsen, E.H. Stenby, The friction theory (*f*-theory) for viscosity modeling. *Fluid Phase Equilibria* 2000; 169: 249-276.
- [72] S.E. Quiñones-Cisneros, C.K. Zéberg-Mikkelsen, E.H. Stenby, One parameter friction theory models. *Fluid Phase Equilibria* 2001; 178: 1-16.
- [73] A. Allal, C. Boned, A. Baylaucq, Free-volume model for fluids in the dense and gaseous states. *Phys. Rev. E* 64 2001 011203.
- [74] A. Allal, M. Moha-Ouchanc, C. Boned, A new free volume model for dynamic viscosity and density of dense fluids versus pressure and temperature. *Phys. Chem. Liquids* 2001; 39: 1-30.
- [75] A. Allal, C. Boned, P. Daugé, A new free volume model for dynamic viscosity and density of dense fluids versus pressure and temperature. Extension to a predictive model for not very associate mixtures. *Phys. Chem. Liquids* 2001; 39: 607-624.
- [76] R. Macías-Salinas, F. García-Sánchez, G. Eliosa-Jiménez, An equation-of-state-based viscosity model for non-ideal liquid mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 2003; 210: 319-334.
- [77] P.K. Katti, M.M. Chaudhri, Viscosities of binary mixtures of benzyl acetate with dioxane, aniline, and m-cresol. *J. Chem. Eng. Data.* 1964; 9: 442-443.
- [78] L. Grunberg, A.H. Nissan, Mixture law for viscosity. *Nature* 1949; 164: 799-800.

- [79] A.S. Pensado, A.A.H. Pádua, M.J.P. Comuñas, J. Fernández, High-pressure viscosity and density of carbon dioxide + pentaerythritol ester mixtures: measurements and modeling. *American Institute of Chemical Engineers* 2008; 54(6): 1625-1636.
- [80] M.I. Aralaguppi, T.M. Aminabhavi, R.H. Balundgi., S.S. Joshi, Thermodynamic interactions in mixtures of bromoform with hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* 1991; 95(13): 5299-5308.
- [81] S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes, the Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion, and Electrochemical Phenomena*. New York: McGraw-Hill; 1941.
- [82] S.S. Joshi, T.M. Aminabhavi, S.S. Shukla, Densities and shear viscosities of anisole with nitrobenzene, chlorobenzene, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, and cyclohexane from 25 to 40 °C. *J. Chem. Eng. Data* 1990; 35(3): 247-253.
- [83] A.A.H. Pádua, J. Fareleira, J.C.G. Calado, Density and viscosity measurements of 2,2,4-trimethylpentane (isooctane) from 198 K to 348 K and up to 100 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 1996; 41: 1488-1494.
- [84] M.J. Assael, A.E. Kalyva, K.E. Kakasimos, K.D. Antoniadis, Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. VIII. Mixtures of alkyl benzenes with other hydrocarbons. *International Journal of Thermophysics* 2009; 30: 1733–1747.
- [85] J. Nath, Speeds of sound in and isentropic compressibilities of (*n*-butanol + *n*-pentane, or *n*-hexane, or *n*-heptane, or 2,2,4-trimethylpentane) at $t = 288.15$ K, (*n*-hexanol + *n*-pentane or *n*-hexane) at $T = 298.15$ K, and (*n*-hexanol + *n*-heptane or *n*-octane) at $T = 298.15$ K and $T = 303.15$ K. *J. Chem. Thermodynamics* 2002; 34: 1857-1872.
- [86] B. González, J. Domínguez, J. Tojo, Dynamic viscosities of 2-butanol with alkanes (C_8 , C_{10} , and C_{12}) at several temperatures. *J. Chem. Thermodynamics* 2004; 36: 267-275.

Anexos

Anexo I. Preparación de las muestras

Los fluidos (compuestos puros y mezclas) se mantienen en ausencia de luz y sin contacto con el aire. Los compuestos puros y las mezclas binarias (a diferentes fracciones molares), previa medición, son desgasificados en un baño de ultrasonidos marca Branson, modelo DTH-3210, con una frecuencia de 47 kHz y una potencia de 335 W.

Las mezclas se preparan mediante pesada en viales de vidrio, se cierran herméticamente para evitar la evaporación y se desgasifican antes de ser transferidas al circuito de presión e iniciar la medición de la viscosidad. Para determinar la masa equivalente al volumen deseado, se emplea una balanza Sartorius modelo 224-S, con resolución de 10^{-4} g, con una incertidumbre de $\pm 0,0001$ g; la incertidumbre estimada en la composición de la mezcla en fracción molar es de $\pm 0,00004$. El volumen aproximado del circuito de presión es de 45 cm^3 , y considerando el poco volumen de muestra usado en el proceso de limpieza y vacío antes de introducir la muestra para medición, se preparan volúmenes de mezclas de alrededor 50 cm^3 .

Alcanzado el vacío típico, e inmediatamente después de la desgasificación de la muestra y haberla pasado al embudo de decantación Pyrex, se llena el circuito de presión. Aislada la línea de vacío, se abre la válvula del circuito de presión para que ingrese el volumen de muestra que el sistema admita por succión. El volumen de muestra admitido depende de la posición del pistón en el volumen variable o generador de presión.

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

Para evaluar experimentalmente cualquier propiedad termofísica y obtener resultados fiables, los productos deben ser de gran pureza. En la Tabla A.1 la procedencia y pureza de los productos puros empleados en la preparación de mezclas de biocombustibles, suministrada por el proveedor del producto en sus certificados de análisis cromatográfico; y, en la Tabla A.2 los datos de sus masas moleculares, temperaturas de fusión y ebullición a presión atmosférica y densidades a temperatura y presión atmosférica obtenidos de la literatura (IUPAC) o proveedor.

Tabla A.1. Características de los productos utilizados en la preparación de mezclas.

Sustancia	Marca Comercial	Pureza (GC %)	Contenido agua (%)
2,2,4 Trimetilpentano	Sigma Aldrich 32291 puriss p.a.	mín 99.5	máx 0.01
1,2,4 Trimetilbenceno	Aldrich Chemistry T73601, 98%	99.7	< 0.020
Ciclohexano	Sigma Aldrich 28932 puriss p.a.	≥ 99.5	≤ 0.02
1-Hexeno	Aldrich Chemistry 32032-3, 97%	99.2	< 0.020
1-Butanol	Sigma Aldrich 33065 puriss p.a.	≥ 99.5	máx 0.1
2-Butanol	Sigma Aldrich 19440 puriss p.a.	≥ 99.5	≤ 0.1

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla A.2. Propiedades de los compuestos puros utilizados en la preparación de mezclas.

Sustancia	Masa Molecular (g·mol ⁻¹)	Punto de fusión (K)	Punto de ebullición (K)	Densidad (kg·m ⁻³) @ T (K)
2,2,4 Trimetilpentano	114.23	165.85	372.39-373.15	692-693 @ 293.15
1,2,4 Trimetilbenceno	120.19	229.35	442.5	876 @ 293.15
Ciclohexano	84.16	279.87	353.85	779 @ 293.15
1-Hexeno	84.16	133.34	336.63	673 @ 293.15
1-Butanol	74.12	184.53	389.15-391.15	809.8 @ 293.15
2-Butanol	74.12	159.15	371.65	806.3 @ 293.15

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Anexo II. Datos experimentales de viscosidades de compuestos puros y mezclas binarias

Compuestos Puros

Tabla B.1. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del 1-Hexeno.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.2926	0.2376	0.2011	
1	0.2979	0.2408	0.2034	0.1728
5	0.3092	0.2513	0.2140	0.1821
10	0.3272	0.2669	0.2257	0.1935
20	0.3538	0.2968	0.2504	0.2159
30	0.3811	0.3243	0.2747	0.2378
40	0.4109	0.3471	0.2987	0.2592
50	0.4449	0.3707	0.3231	0.2802
60	0.4762	0.3938	0.3491	0.3009
70	0.5065	0.4201	0.3699	0.3211

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.2. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del Ciclohexano.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.0055	0.7172	0.5341	0.4233
1	1.0210	0.7224	0.5393	0.4273
5	1.0590	0.7783	0.5876	0.4541
10	1.1238	0.8339	0.6264	0.4848
20	1.2775	0.9576	0.7112	0.5582
30		1.0551	0.7992	0.6317
40		1.1648	0.8843	0.7098

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.3. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del 2,2,4 Trimetilpentano.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	348.15 K	353.15 K
0.1	0.5064	0.4746	0.4035	0.3645	0.3265	0.2829	0.2738
1	0.5100	0.4819	0.4114	0.3694	0.3296	0.2863	0.2748
5	0.5399	0.5090	0.4353	0.3915	0.3515	0.3060	0.2923
10	0.5733	0.5388	0.4633	0.4157	0.3754	0.3274	0.3175
20	0.6366	0.6027	0.5177	0.4640	0.4216	0.3692	0.3570
30	0.7059	0.6672	0.5775	0.5146	0.4705	0.4131	0.3966
40	0.7817	0.7394	0.6351	0.5714	0.5232	0.4565	0.4379
50	0.8608	0.8154	0.6902	0.6255	0.5790	0.5022	0.4853
60	0.9567	0.8956	0.7509	0.6832	0.6246	0.5476	0.5294
70	1.0416	0.9815	0.8173	0.7420	0.6779	0.6049	0.5738
80	1.1268	1.0698	0.8861	0.7969	0.7280	0.6507	0.6288
100	1.3157	1.2345	1.0450	0.9249	0.8361	0.7538	0.7176
120	1.5180	1.4345	1.1953	1.0679	0.9606	0.8640	0.8245
140	1.7391	1.6480	1.3627	1.2102	1.0951	0.9770	0.9332

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.4. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del 1,2,4 Trimetilbenceno.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.8929	0.6989	0.5596	0.4527
1	0.9065	0.7096	0.5646	0.4566
5	0.9417	0.7359	0.5885	0.4711
10	0.9769	0.7606	0.6066	0.4886
20	1.0610	0.8203	0.6476	0.5283
30	1.1479	0.8894	0.6942	0.5626
40	1.2332	0.9528	0.7426	0.5993
50	1.3362	1.0264	0.7922	0.6375
60	1.4349	1.0996	0.8456	0.6768
70	1.5664	1.1708	0.9004	0.7177
80	1.6926	1.2493	0.9675	0.7606
100	1.9518	1.4146	1.0938	0.8518
120	2.2875	1.5986	1.2212	0.9515
140	2.6681	1.8238	1.3427	1.0646

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.5. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del 1-Butanol.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	348.15 K	353.15 K
0.1	2.9686	2.6013	1.7968	1.4288	1.1564	0.8579	0.7903
1	3.0011	2.6221	1.8132	1.4401	1.1722	0.8647	0.7943
5	3.1084	2.7151	1.8899	1.4910	1.2273	0.8956	0.8284
10	3.2435	2.8337	1.9672	1.5559	1.2905	0.9349	0.8637
20	3.4787	3.0785	2.1399	1.6899	1.3888	1.0161	0.9473
30	3.7881	3.3335	2.3189	1.8294	1.5041	1.1007	1.0405
40	4.0777	3.5987	2.4799	1.9745	1.6240	1.1887	1.1017
50	4.4007	3.8741	2.6295	2.1251	1.7414	1.2801	1.2100
60	4.7398	4.1596	2.8520	2.2813	1.8671	1.3749	1.2952
70	5.0764	4.4554	3.0886	2.4431	2.0137	1.4730	1.3838
80	5.4377	4.7613	3.2466	2.6104	2.1367	1.5746	1.4734
100	6.1645	5.4037	3.6858	2.9616	2.3839	1.7879	1.6762
120	6.9795	6.0869	4.1920	3.3351	2.6327	2.0149	1.8566
140	7.8435	6.8109	4.6383	3.6822	2.8831	2.2554	2.0372

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.6. Datos experimentales: viscosidad dinámica, η (mPa·s), del 2-Butanol.

P (MPa)	293.15 K	298.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	3.7673	3.1017	1.8391	1.0067	0.6198
1	3.8127	3.1230	1.8616	1.0229	0.6273
5	3.9784	3.2800	1.9473	1.0776	0.6577
10	4.2349	3.4623	2.0407	1.1332	0.6999
20	4.6964	3.8727	2.2624	1.2538	0.7717
30	5.1590	4.2525	2.5028	1.3718	0.8354
40	5.6926	4.6968	2.7339	1.4910	0.9088
50	6.2739	5.1418	2.9896	1.6242	0.9898
60	6.8312	5.5527	3.2370	1.7594	1.0703
70	7.3767	6.0442	3.5578	1.9051	1.1512
80	8.0561	6.5440	3.8413	2.0814	1.2422
100	9.5979	7.6464	4.4560	2.4273	1.4436
120	11.3141	9.0527	5.1795	2.7156	1.6442
140	13.3798	10.4292	5.9325	3.0991	1.8452

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Mezclas Binarias

Tabla B.7. Datos experimentales: η (mPa·s) de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol; x=0,3.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.4354	0.3422	0.2605	0.2166
1	0.4415	0.3449	0.2618	0.2190
5	0.4630	0.3581	0.2763	0.2293
10	0.4855	0.3775	0.2937	0.2441
20	0.5288	0.4165	0.3280	0.2679
30	0.5728	0.4547	0.3577	0.2912
40	0.6301	0.4943	0.3905	0.3172
50	0.6784	0.5335	0.4221	0.3440
60	0.7332	0.5772	0.4497	0.3693
70	0.7916	0.6095	0.4818	0.3960

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.8. Datos experimentales: η (mPa·s) de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol; x=0,5.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.6841	0.4947	0.3610	0.2796
1	0.6908	0.5054	0.3643	0.2821
5	0.7210	0.5256	0.3883	0.2930
10	0.7594	0.5579	0.4082	0.3186
20	0.8387	0.6097	0.4558	0.3442
30	0.9212	0.6686	0.4983	0.3789
40	1.0067	0.7233	0.5411	0.4144
50	1.0953	0.7992	0.5810	0.4480
60	1.1868	0.8445	0.6246	0.4819
70	1.2814	0.8887	0.6704	0.5130

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.9. Valores experimentales: η (mPa·s) de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol; x=0,8.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.5660	1.0044	0.6824	0.4902
1	1.5881	1.0158	0.6909	0.4945
5	1.6546	1.0626	0.7253	0.5126
10	1.7438	1.1189	0.7578	0.5352
20	1.8878	1.2091	0.8251	0.5794
30	2.0560	1.3184	0.8945	0.6269
40	2.2107	1.4230	0.9643	0.6759
50	2.3859	1.5387	1.0380	0.7255
60	2.5763	1.6518	1.1132	0.7761
70	2.7591	1.7472	1.1950	0.8289

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.10. Datos experimentales: η (mPa·s) de mezcla (1-x) Ciclohexano+ (x) 1-Butanol; x=0,3.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.1394	0.7889	0.5728	0.4378
1	1.1552	0.7992	0.5817	0.4451
5	1.2165	0.8415	0.6183	0.4758
10	1.2969	0.9030	0.6611	0.5033
20	1.4382	1.0083	0.7450	0.5728
30		1.1048	0.8235	0.6423
40		1.2193	0.9058	0.7087
50		1.3324	0.9957	0.7747
60		1.4420	1.0843	0.8402
70			1.1843	0.9061
80			1.2874	0.9703
100			1.4775	1.1180

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.11. Datos experimentales: η (mPa·s) de mezcla (1-x) Ciclohexano+ (x) 1-Butanol; x=0,5.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.4567	0.9664	0.6622	0.4941
1	1.4686	0.9882	0.6691	0.4985
5	1.5354	1.0382	0.7096	0.5340
10	1.6190	1.1040	0.7562	0.5601
20	1.8381	1.2125	0.8518	0.6292
30		1.3500	0.9362	0.6971
40		1.4690	1.0234	0.7668
50		1.6098	1.1163	0.8335
60		1.7576	1.2095	0.9025
70			1.3093	0.9834
80			1.4088	1.0508
100			1.6143	1.1906

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.12. Datos experimentales: η (mPa·s) de mezcla (1-x) Ciclohexano+ (x) 1-Butanol; x=0,8.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	2.2866	1.4052	0.9017	0.6277
1	2.3032	1.4230	0.9131	0.6310
5	2.3903	1.4771	0.9658	0.6609
10	2.5091	1.5499	1.0210	0.6899
20	2.7624	1.7258	1.1247	0.7581
30		1.8765	1.2262	0.8224
40		2.0352	1.3300	0.8956
50		2.1944	1.4404	0.9685
60		2.3629	1.5381	1.0429
70			1.6446	1.1134
80			1.7572	1.1927
100			1.9940	1.3567

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.13. Datos experimentales: η (mPa·s) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol; x=0,3.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.6510	0.4938	0.3855	0.3085
1	0.6579	0.4951	0.3922	0.3131
5	0.6912	0.5303	0.4188	0.3362
10	0.7318	0.5681	0.4439	0.3574
20	0.8168	0.6344	0.4973	0.3982
30	0.9098	0.7073	0.5520	0.4475
40	1.0037	0.7728	0.6073	0.4910
50	1.1077	0.8419	0.6677	0.5403
60	1.2148	0.9375	0.7297	0.5920
70	1.3241	1.0048	0.7944	0.6322
80	1.4330	1.0809	0.8570	0.6788
100	1.6792	1.2353	0.9892	0.7915
120	1.9417	1.4135	1.1334	0.8951
140	2.2110	1.5872	1.2794	1.0073

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.14. Datos experimentales: η (mPa·s) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol; x=0,5.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.8986	0.6427	0.4739	0.3658
1	0.9064	0.6458	0.4756	0.3715
5	0.9556	0.6742	0.5003	0.3955
10	0.9979	0.7086	0.5334	0.4195
20	1.1399	0.8024	0.5894	0.4654
30	1.2741	0.8924	0.6494	0.5151
40	1.4151	0.9864	0.7134	0.5714
50	1.5621	1.0844	0.7814	0.6195
60	1.7386	1.1864	0.8534	0.6790
70	1.8946	1.2924	0.9294	0.7319
80	2.0546	1.4024	1.0094	0.7953
100	2.3866	1.6344	1.1814	0.9151
120	2.7346	1.8824	1.3694	1.0260
140	3.0986	2.1464	1.5734	1.1396

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.15. Datos experimentales: η (mPa·s) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol; x=0,8.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.7768	1.1512	0.7766	0.5523
1	1.8049	1.1611	0.7891	0.5621
5	1.8374	1.2164	0.8182	0.5811
10	1.9489	1.2788	0.8680	0.6183
20	2.1606	1.4021	0.9602	0.6708
30	2.3535	1.5404	1.0400	0.7334
40	2.5778	1.6740	1.1321	0.7930
50	2.8262	1.8245	1.2315	0.8609
60	3.0379	1.9723	1.3283	0.9278
70	3.3084	2.1136	1.4194	0.9984
80	3.5368	2.2830	1.5314	1.0690
100	4.0663	2.6193	1.7347	1.2026
120	4.6535	2.9540	1.9733	1.3654
140	5.3221	3.3279	2.2125	1.5259

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.16. Datos experimentales: η (mPa·s) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x=0,3.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.6047	0.4647	0.3574	0.2785
1	0.6090	0.4677	0.3614	0.2825
5	0.6391	0.4936	0.3814	0.2981
10	0.6863	0.5264	0.4083	0.3222
20	0.7692	0.5924	0.4584	0.3642
30	0.8642	0.6612	0.5124	0.4069
40	0.9608	0.7328	0.5669	0.4472
50	1.0646	0.8134	0.6217	0.4904
60	1.1733	0.8859	0.6795	0.5400
70	1.2820	0.9597	0.7435	0.5886
80	1.3950	1.0395	0.8018	0.6326
100	1.6604	1.2233	0.9315	0.7318
120	1.9255	1.4145	1.0571	0.8276
140	2.2397	1.5977	1.1959	0.9377

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.17. Datos experimentales: η (mPa·s) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x=0,5.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.7922	0.5643	0.4132	0.3272
1	0.7970	0.5722	0.4166	0.3330
5	0.8463	0.6074	0.4455	0.3490
10	0.8968	0.6501	0.4682	0.3730
20	1.0004	0.7349	0.5293	0.4151
30	1.1313	0.8188	0.6041	0.4619
40	1.2466	0.9032	0.6689	0.5088
50	1.3853	0.9870	0.7304	0.5576
60	1.5412	1.0816	0.7967	0.6147
70	1.7003	1.1792	0.8604	0.6678
80	1.8529	1.2722	0.9339	0.7221
100	2.1693	1.5092	1.0887	0.8402
120	2.5162	1.7402	1.2357	0.9461
140	2.9130	1.9726	1.4084	1.0695

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.18. Datos experimentales: η (mPa·s) de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol; x=0,8.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.6731	0.9784	0.6203	0.4165
1	1.7069	0.9858	0.6310	0.4213
5	1.7935	1.0427	0.6669	0.4405
10	1.9134	1.1100	0.7064	0.4671
20	2.1396	1.2529	0.7854	0.5216
30	2.3946	1.4003	0.8701	0.5729
40	2.6831	1.5595	0.9706	0.6309
50	2.9933	1.7070	1.0700	0.6907
60	3.2757	1.8686	1.1718	0.7546
70	3.6451	2.0486	1.2708	0.8214
80	3.9393	2.2302	1.3873	0.8973
100	4.7016	2.6208	1.6133	1.0463
120	5.4449	3.0515	1.8311	1.2057
140	6.3230	3.5518	2.0826	1.3667

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.19. Datos experimentales: η (mPa·s) mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol; x=0,3.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.0044	0.7478	0.5848	0.4547
1	1.0191	0.7546	0.5927	0.4576
5	1.0660	0.7792	0.6096	0.4793
10	1.1039	0.8286	0.6356	0.4978
20	1.1968	0.8853	0.6805	0.5414
30	1.2916	0.9596	0.7326	0.5770
40	1.3912	1.0253	0.7951	0.6166
50	1.5157	1.1054	0.8476	0.6590
60	1.6503	1.1811	0.9060	0.7031
70	1.8042	1.2706	0.9707	0.7463
80	1.9383	1.3566	1.0297	0.7895
100	2.2361	1.5314	1.1766	0.8968
120	2.5783	1.7529	1.3082	0.9970
140	2.9557	1.9686	1.4472	1.1166

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.20. Datos experimentales: η (mPa·s) mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol; x=0,5.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.2272	0.8685	0.6443	0.4950
1	1.2281	0.8775	0.6496	0.4993
5	1.2903	0.9012	0.6816	0.5174
10	1.3481	0.9526	0.7029	0.5381
20	1.4616	1.0290	0.7530	0.5739
30	1.5884	1.1160	0.8089	0.6155
40	1.7301	1.2010	0.8688	0.6521
50	1.8695	1.2930	0.9271	0.6945
60	2.0307	1.4022	0.9904	0.7392
70	2.1965	1.4925	1.0594	0.7855
80	2.4009	1.6115	1.1310	0.8338
100	2.7733	1.8208	1.2953	0.9482
120	3.2609	2.0651	1.4528	1.0623
140	3.7185	2.3673	1.6150	1.1936

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.21. Datos experimentales: η (mPa·s) mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol; x=0,8.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.9586	1.2541	0.8537	0.6105
1	1.9768	1.2707	0.8605	0.6180
5	2.0572	1.3318	0.8976	0.6396
10	2.1770	1.3849	0.9400	0.6670
20	2.3813	1.5057	1.0264	0.7229
30	2.5630	1.6447	1.1069	0.7805
40	2.7573	1.7593	1.1968	0.8397
50	2.9951	1.9206	1.2820	0.9004
60	3.2411	2.0462	1.3791	0.9627
70	3.4810	2.1871	1.4665	1.0264
80	3.7543	2.3425	1.5774	1.0916
100	4.2890	2.6496	1.7711	1.2263
120	4.8493	2.9949	1.9450	1.3666
140	5.4698	3.3359	2.1353	1.5122

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.22. Datos experimentales: η (mPa·s) mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol; x=0,3.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	0.9506	0.7080	0.5390	0.4300
1	0.9531	0.7098	0.5411	0.4360
5	0.9988	0.7427	0.5710	0.4507
10	1.0508	0.7727	0.5928	0.4678
20	1.1371	0.8356	0.6340	0.4988
30	1.2385	0.9034	0.6817	0.5358
40	1.3337	0.9814	0.7313	0.5700
50	1.4518	1.0552	0.7840	0.6050
60	1.5704	1.1316	0.8388	0.6450
70	1.7019	1.2245	0.8962	0.6863
80	1.8507	1.3031	0.9559	0.7294
100	2.1515	1.4908	1.0885	0.8210
120	2.4698	1.6671	1.2384	0.9204
140	2.8377	1.9037	1.3855	1.0382

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.23. Datos experimentales: η (mPa·s) mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol; x=0,5.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.1083	0.7802	0.5777	0.4439
1	1.1168	0.7964	0.5881	0.4481
5	1.1729	0.8335	0.6122	0.4670
10	1.2352	0.8676	0.6383	0.4891
20	1.3291	0.9318	0.6899	0.5215
30	1.4624	1.0310	0.7390	0.5615
40	1.5914	1.1078	0.7961	0.5952
50	1.7390	1.2042	0.8558	0.6372
60	1.9063	1.3004	0.9176	0.6813
70	2.0606	1.3944	0.9822	0.7260
80	2.2572	1.5020	1.0463	0.7743
100	2.6197	1.7164	1.1958	0.8710
120	3.0326	1.9364	1.3660	0.9782
140	3.4926	2.1924	1.5275	1.0926

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Tabla B.24. Datos experimentales: η (mPa·s) mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol; x=0,8.

P (MPa)	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.1	1.8337	1.0970	0.7185	0.4963
1	1.8627	1.1307	0.7301	0.5000
5	1.9641	1.1872	0.7583	0.5157
10	2.0992	1.2444	0.7963	0.5386
20	2.3259	1.3632	0.8656	0.5840
30	2.6114	1.5147	0.9569	0.6316
40	2.8969	1.6663	1.0394	0.6809
50	3.2290	1.8355	1.1304	0.7349
60	3.5610	2.0046	1.2189	0.7906
70	3.9173	2.1865	1.3205	0.8490
80	4.2736	2.3683	1.4237	0.9092
100	5.0903	2.7407	1.6530	1.0399
120	6.1165	3.2186	1.8984	1.1748
140	7.1427	3.6927	2.1444	1.3394

(Fuente: J. Zambrano, Desarrollo de un viscosímetro de hilo vibrante para la caracterización termofísica a alta presión de nuevos biocombustibles [Tesis Doctoral]. Valladolid, España: Universidad de Valladolid; 2014)

Anexo III. Gráfica de viscosidades de compuestos puros y mezclas binarias

Compuestos Puros

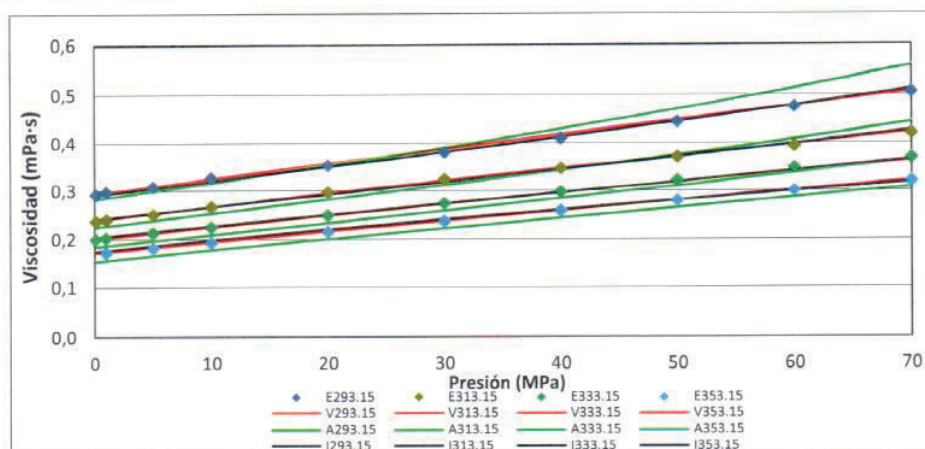


Fig. C.1. Variación de la η del 1-hexeno con la presión y la temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (A) con modelo RHS [66], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

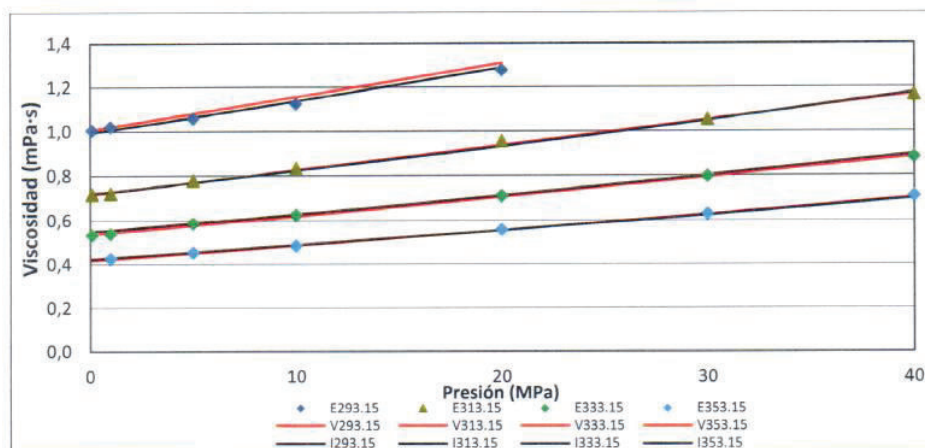


Fig. C.2. Variación de la η del ciclohexano con la presión y la temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

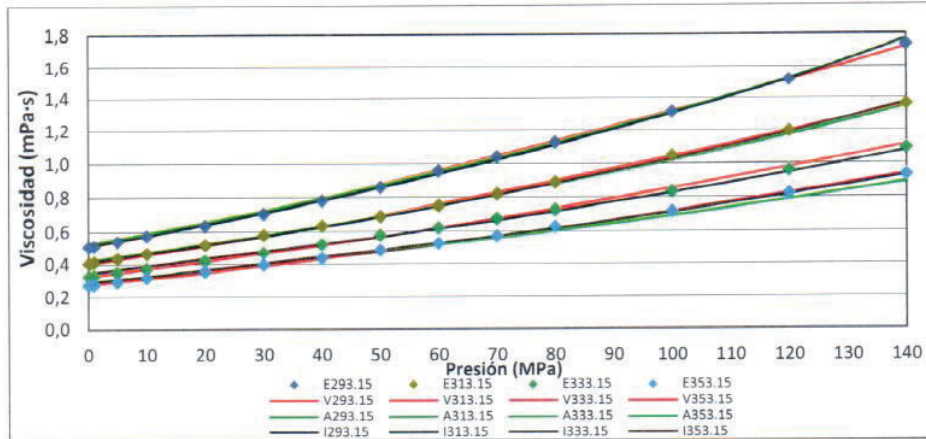


Fig. C.3. Variación de la η del iso-octano con la presión y la temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (A) con modelo RHS [66], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

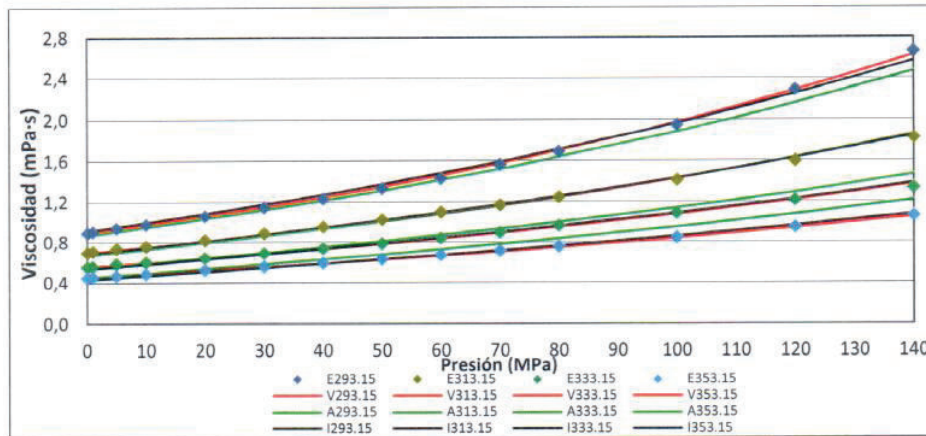


Fig. C.4. Variación de η del pseudocumeno con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (A) con modelo RHS [66], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

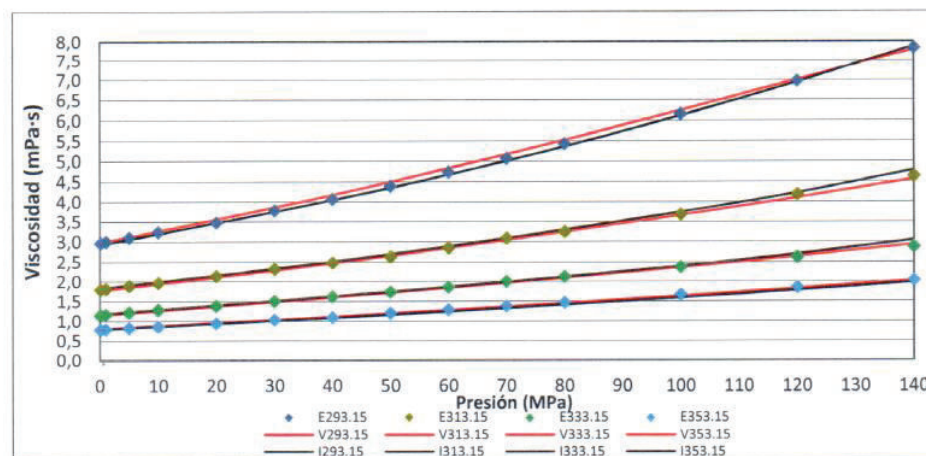


Fig. C.5. Variación de la η del 1-butanol con la presión y la temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

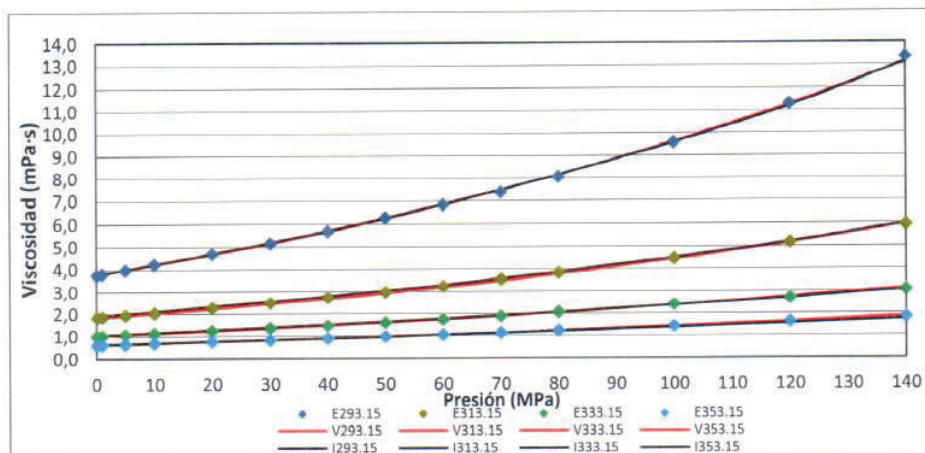


Fig. C.6. Variación de la η del 2-butanol con la presión y la temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo.
(Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

Mezclas Binarias

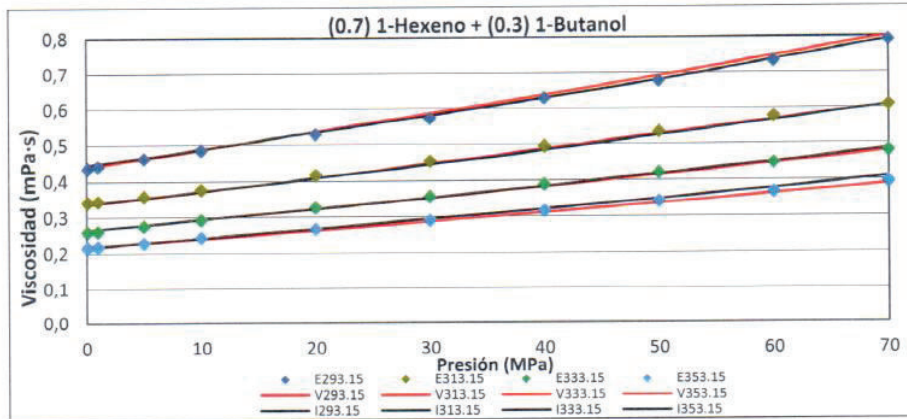


Fig. C.7. Variación de η de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol, $x=0,3$ con la presión y la temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [24], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

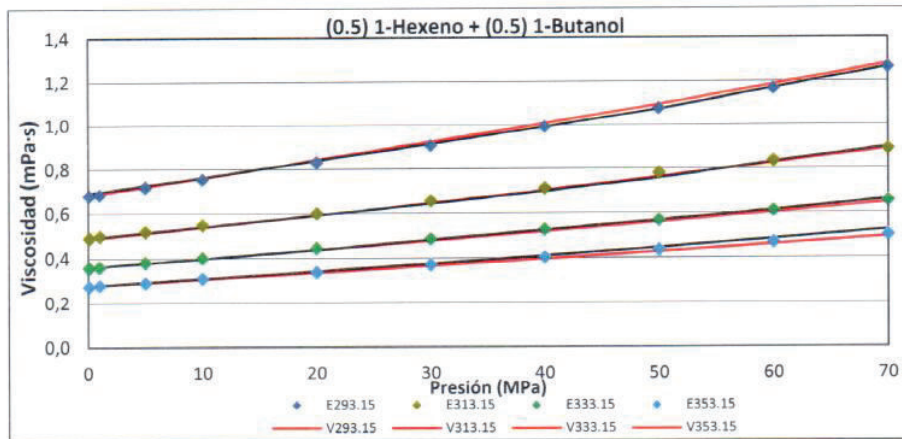


Fig. C.8. Variación de η de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol, $x=0,5$ con la presión y la temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

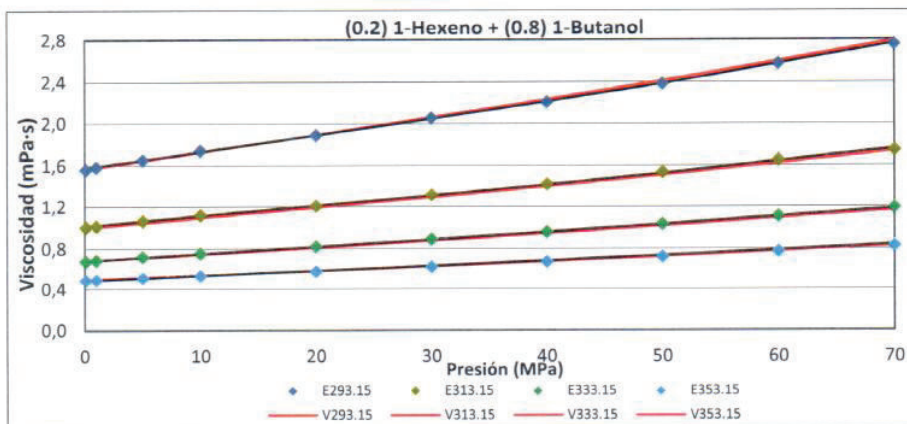


Fig. C.9. Variación de η de mezcla (1-x) 1-Hexeno + (x) 1-Butanol, $x=0,8$ con la presión y la temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

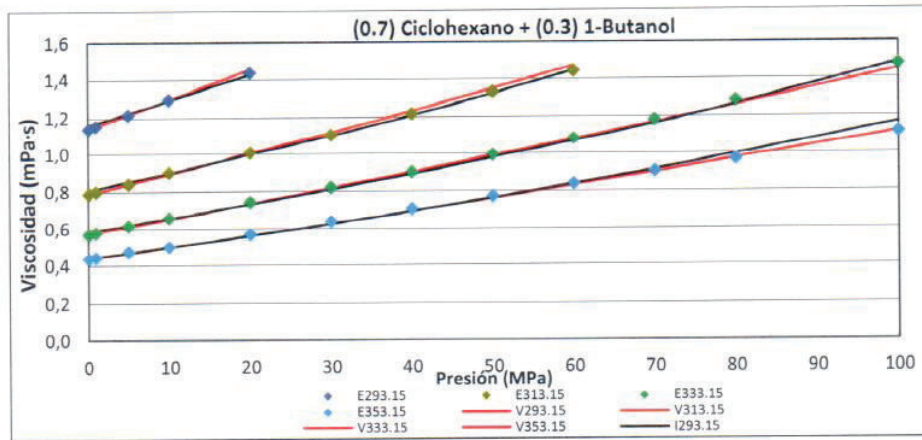


Fig. C.10. Variación de η de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol, $x=0,3$ con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

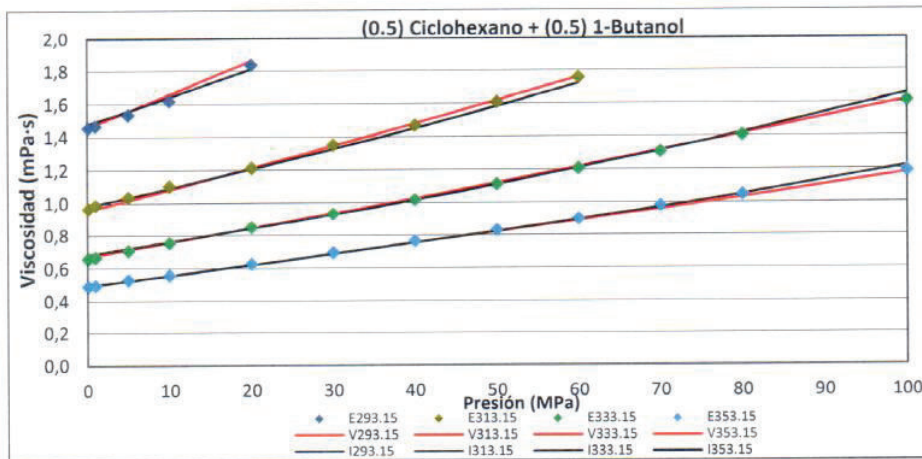


Fig. C.11. Variación de η de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol, $x=0,5$ con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

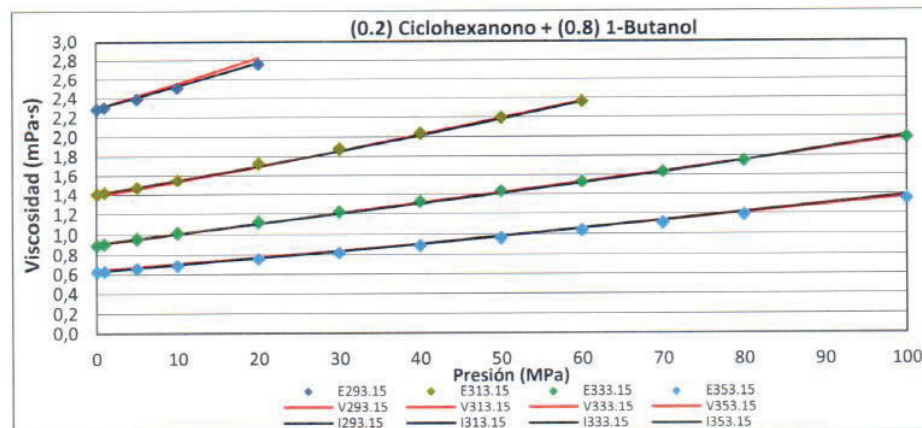


Fig. C.12. Variación de η de mezcla (1-x) Ciclohexano + (x) 1-Butanol, $x=0,8$ con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

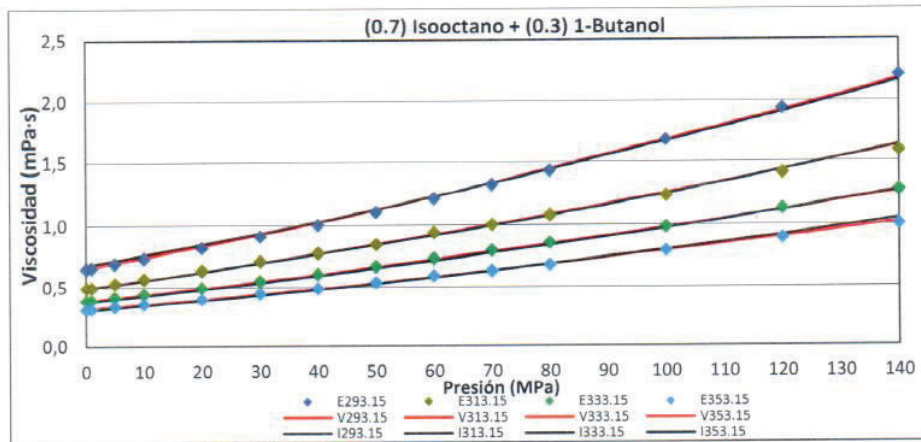


Fig. C.13. Variación de η de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol, $x=0,3$ con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

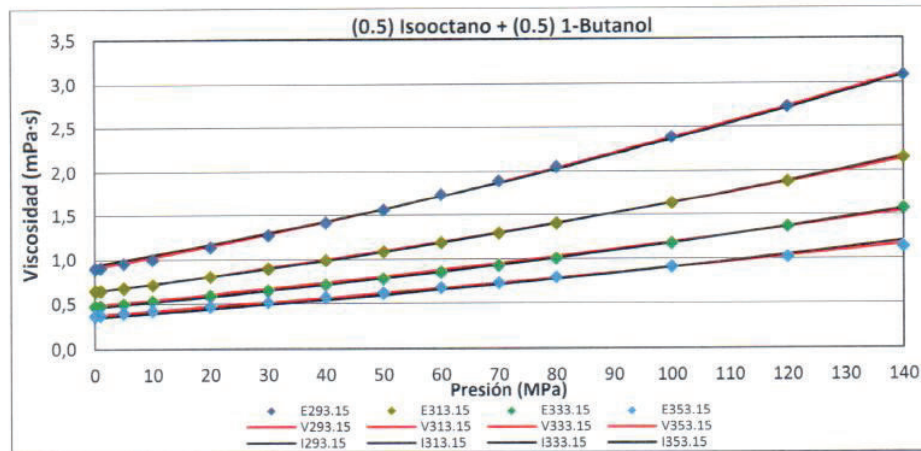


Fig. C.14. Variación de η de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol, $x=0,5$ con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

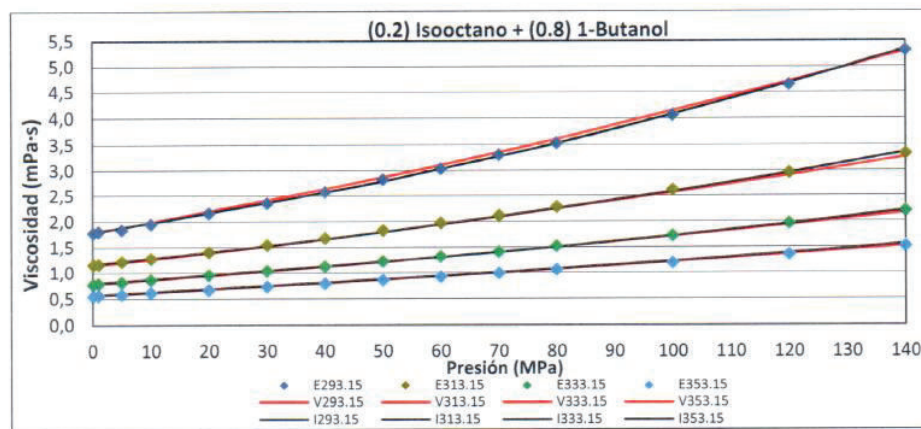


Fig. C.15. Variación de η de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 1-Butanol, $x=0,8$ con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

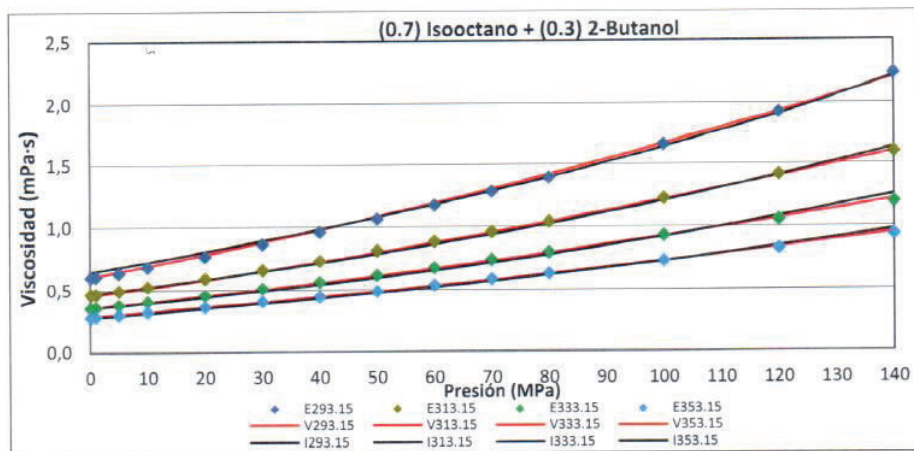


Fig. C.16. Variación de η de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol, $x=0,3$ con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

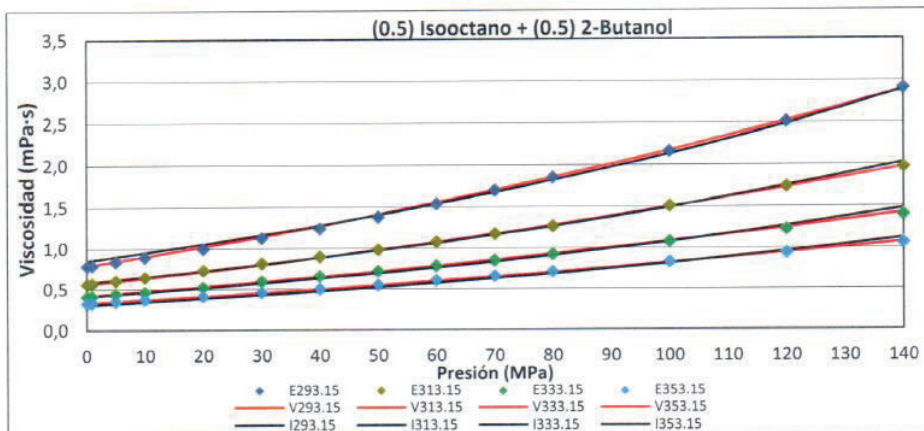


Fig. C.17. Variación de η de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol, $x=0,5$ con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

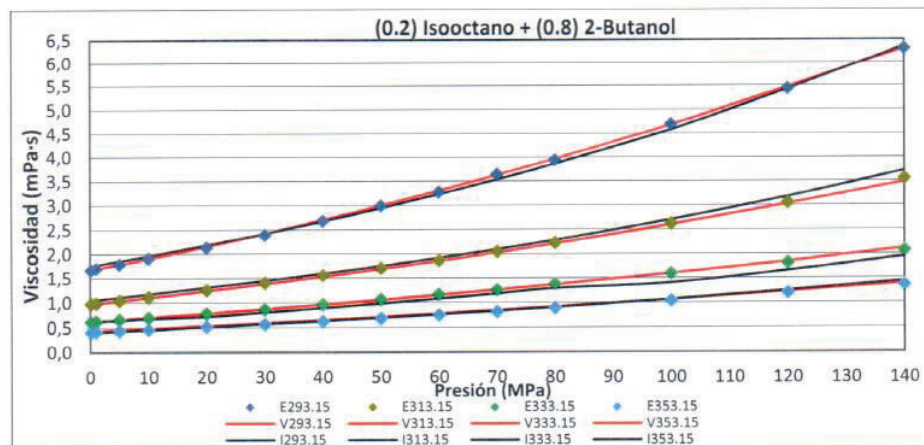


Fig. C.18. Variación de η de mezcla (1-x) iso-Octano + (x) 2-Butanol, $x=0,8$ con la presión y temperatura; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

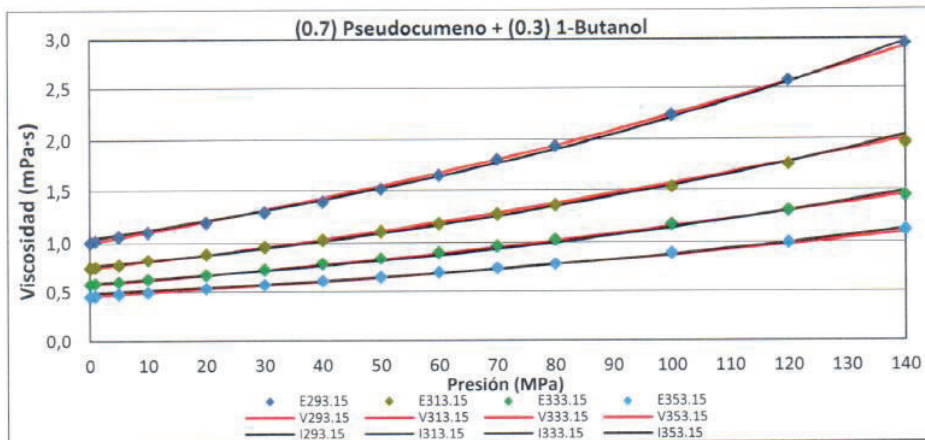


Fig. C.19. Variación de η de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol, $x=0,3$ con la presión y temp.; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

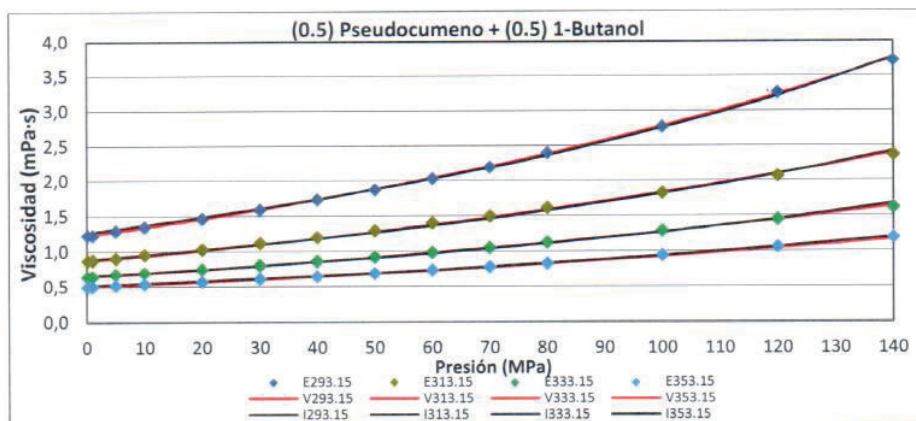


Fig. C.20. Variación de η de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol, $x=0,5$ con la presión y temp.; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

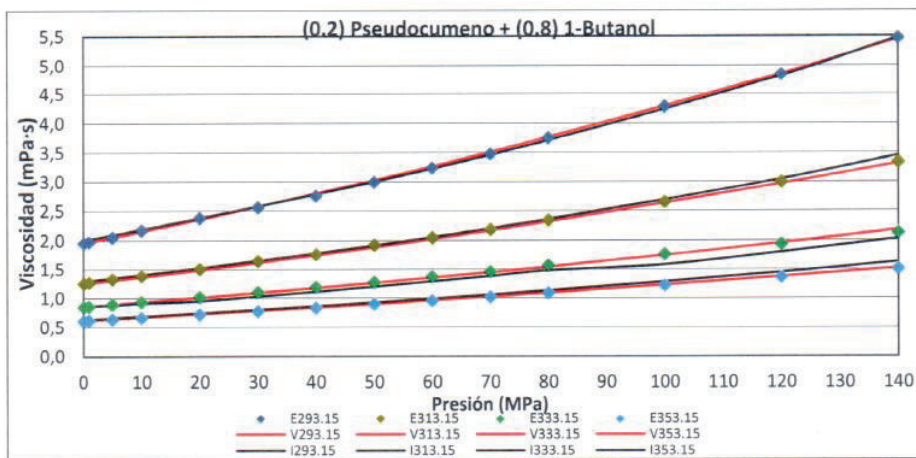


Fig. C.21. Variación de η de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 1-Butanol, $x=0,8$ con la presión y temp.; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

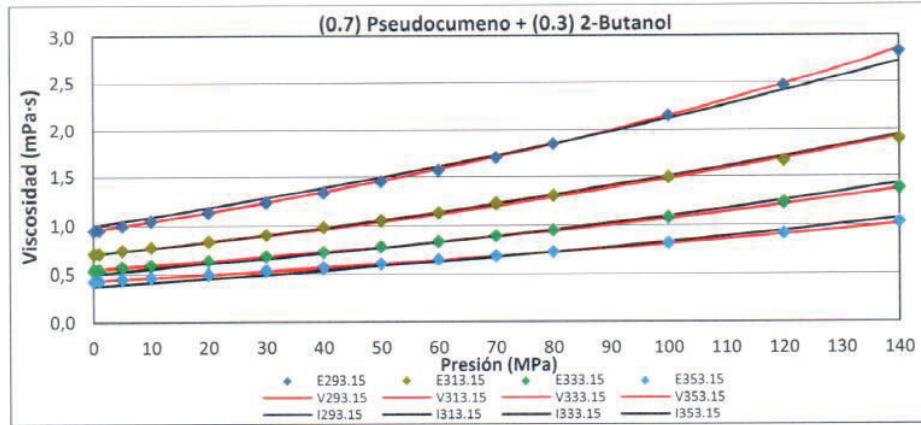


Fig. C.22. Variación de η de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol, $x=0.3$ con la presión y temp.; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) con modelo RHS según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

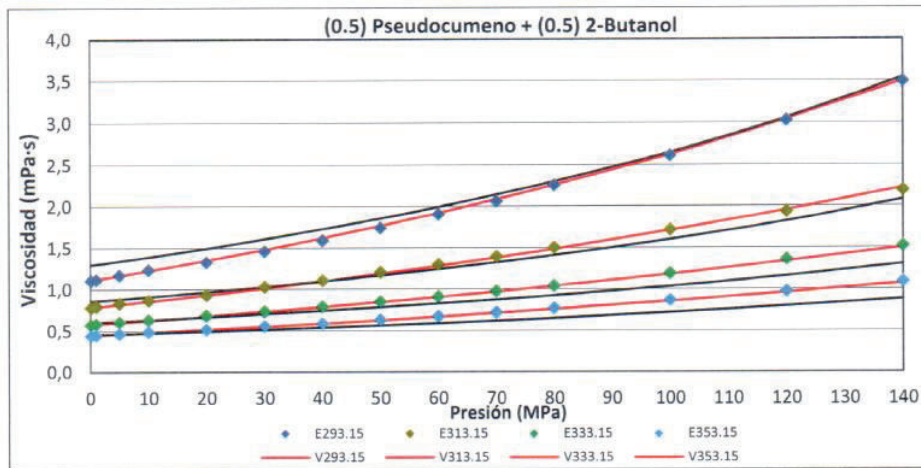


Fig. C.23. Variación de η de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol, $x=0.5$ con la presión y temp.; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)

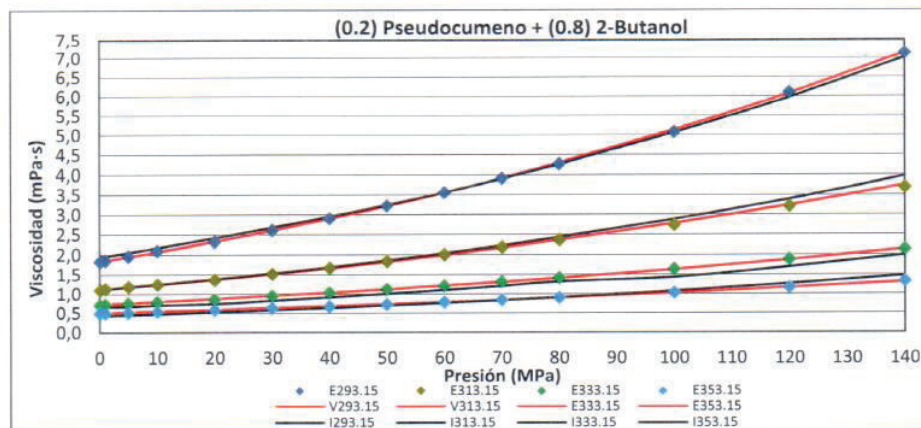


Fig. C.24. Variación de η de mezcla (1-x) Pseudocumeno + (x) 2-Butanol, $x=0.8$ con la presión y temp.; (E) datos experimentales, (V) con VFT [50], (I) según este trabajo. (Fuente: Johnny Zambrano, 2017)



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
Campus Politécnico "J. Rubén Orellana R"

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN SISTEMAS DE TRANSPORTE DE PETRÓLEOS Y DERIVADOS

ORDEN DE EMPASTADO

De acuerdo con lo estipulado en el artículo 83 de Reglamento del Sistema de Estudios de las Carreras de Formación Profesional y de Posgrados, aprobado por el Consejo Politécnico en sesión del 16 de agosto del 2011 y una vez verificado el cumplimiento del formato de presentación establecido, se autoriza la impresión y encuadernación final de la Tesis de grado presentada por el señor Ingeniero:

JOHNNY ROBINSON ZAMBRANO CARRANZA

Quito, D.M., 07 de julio de 2017

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir "Ivan Zambrano".

ING. IVÁN ZAMBRANO
DECANO (E) FACULTAD DE INGENIERIA MECÁNICA