



UNIVERSIDAD MICHOCANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO,
FACULTAD DE QUIMICA.

APLICACIÓN DEL MODELO DE MC ALLISTER PARA SISTEMAS
BINARIOS DE 1-ALCOHOLES.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
LICENCIATURA EN INGENIERIA QUIMICA

PRESENTA.
CARLOS JOSUE BURGOS MANJARREZ.

ASESOR.
DRA. MARIANA RAMOS ESTRADA.

DICIEMBRE 2010, MORELIA, MICH.



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

PROGRAMA ACREDITADO

No. Oficio 210/2010/2011

L.F.M. ROBERTO PEREZ CHAVEZ
JEFE DE LA SECCIÓN DE CERTIFICACIÓN
Y TITULACIÓN DE LA U.M.S.N.H.
P R E S E N T E.

Por medio del presente, me estoy permitiendo transcribir a esa Sección de Certificación a su digno cargo la comunicación enviada a esta Dirección por la mesa de jurado de examen Recepcional de esta fecha y que a la letra dice:

Atendiendo a las indicaciones se hizo la revisión de manuscrito de Tesis presentado por el pasante de Ingeniero Químico: C. CARLOS JOSUÉ BURGOS MANJARREZ

Creemos que es de acordarse dicho manuscrito con las modificaciones sugeridas verbalmente al interesado. ENTERADOS

M.C. GALLARDO REYES MARÍA DEL ROSARIO
DR. LARA RUIZ JAVIER
DRA. RAMÍREZ ESTRADA MARIANA
DR. SALCEDO ESTRADA LUIS IGNACIO

PRESIDENTE 87004054
VOCA 02000245
VOCA 04002199
SUPLENTE 90001567

Comunico a usted lo anterior para los fines legales a que haya lugar.

ATENTAMENTE
Morelia, Mich. 24 de diciembre de 2010.


M.C. RODOLFO RUIZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR DE LA FACULTAD
DE INGENIERÍA QUÍMICA

U.M.S.N.H.



FACULTAD DE INGENIERÍA
QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

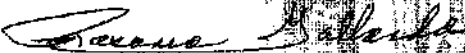
PROGRAMA ACREDITADO

Morelia, Mich. 01 de Diciembre de 2010.

M.C. RODOLFO RUIZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR DE LA FACULTAD DE
INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E.

Atendiendo a sus indicaciones se hizo la revisión del manuscrito de Tesis presentada por el P.I.Q.
CARLOS JOSUÉ BURGOS MANJARREZ

Creemos que es de aceptarse dicho manuscrito con las modificaciones sugeridas verbalmente al interesado.



M.C. GALLARDO REYES MARIA DEL ROSARIO



DR. LARA ROMERO JAVIER



DRA. RAMOS ESTRADA MARIANA

U.S.M.C.M.

SECRETARÍA
DE INGENIERÍA
QUÍMICA

APLICACIÓN DEL MODELO DE MC ALLISTER PARA SISTEMAS BINARIOS DE 1-ALCOHOLES

Por: Carlos Josué Burgos Manjarrez

Diciembre 2010

RESUMEN

Los alcoholes son ampliamente usados en la industria. Algunos de ellos son usados como solventes para grasas, aceites, resinas, pinturas, lacas y nitrocelulosas, y algunos otros se utilizan en la manufactura de perfumes y fluidos para frenos. Aunque desafortunadamente la disponibilidad de viscosidades experimentales para alcoholes puros y sus mezclas son muy escasas en la literatura.

La viscosidad de mezclas líquidas es necesaria en muchos cálculos de ingeniería, así como en la determinación de los flujos dentro de las tuberías y en operaciones de transferencia de masa y calor. Por lo tanto, el conocimiento de la dependencia de la viscosidad con la composición de mezclas líquidas es un parámetro importante desde el punto de vista teórico, para comprender de manera más clara el comportamiento de estos sistemas.

El modelo de McAllister es considerado como la mejor técnica de correlación para datos composición-viscosidad de mezclas binarias y ternarias, pero requiere de la disponibilidad de datos experimentales para la determinación de sus parámetros.

En este trabajo se propuso una técnica novedosa para predecir los parámetros del modelo de McAllister para sistemas de 1-alcoholes a partir del método de contribución de grupos. El concepto de contribución de grupos ha sido empleado para predecir las viscosidades de mezclas líquidas.

La idea básica de este modelo es que la solución puede ser considerada como una mezcla de grupos individuales de las moléculas en la solución. Por consiguiente, las propiedades de la solución son la suma de las interacciones de estos grupos.

La nueva ecuación nos permite predecir viscosidades cinemáticas de mezclas binarias de 1-alcoholes, haciendo uso de las viscosidades cinemáticas de compuesto puro a la temperatura deseada, el número de carbonos promedio en la mezcla y los pesos moleculares de las sustancias involucradas. La técnica fue aplicada a 13 mezclas binarias de 1-alcoholes las cuales incluyen desde 1-propanol hasta 1-undecanol a diferentes temperaturas y a presión atmosférica. El modelo propuesto presenta una desviación promedio absoluta de menos del 1 % respecto a datos experimentales publicados en la literatura.

Tesis dirigida por: Dra. Mariana Ramos Estrada

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a todas las personas que han estado a mi lado en mi vida ofreciéndome su amor, apoyo, consejos y sobre todo la confianza en las decisiones que he tomado.

Gracias mamas Consuelo, Ángela y Teresa por brindarme todo el apoyo a lo largo de mi carrera profesional y por enseñarme a ser un mejor ser humano de lo que pude haber sido, también ustedes hermanos Mayra y Alejandro que de alguna forma también estuvieron para mí cuando los necesite.

Gracia a todos los demás miembros de mi familia como tíos, tías y primos en general por estar siempre conmigo en los buenos y malos momentos.

Gracias amigos por su amistad, motivación y animo en Toluca: Rodolfo, Rubén, Raúl, Fernando, Paco, José Manuel, Abel, Alejandra, Polo, Wuero, Sandra y todos los compañeros de la Facultad de Química.

En Morelia: Pavel, Moisés, Gerardo, Erick, Darío, Alline, Carolina, Víctor, Alan, Erendira y compañeros de la generación 2002-2007.

A Jorge, amigos y compañeros que ya no están con nosotros y se encuentran en un lugar mejor nunca los olvido.

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar a mi directora de tesis y amiga Doctora Mariana Ramos Estrada por brindarle su tiempo y dedicación a este proyecto de tesis así como para guiarme y orientarme hasta el día de hoy, y sin duda alguna fue muy interesante y gratificante trabajar con ella durante todo este tiempo de investigación.

Mis sinodales M. C. María del Rosario Gallardo Reyes y Dr. Javier Lara Romero; que aportaron sus críticas constructivas a este proyecto de tesis.

Al Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología del Estado de Michoacán por el apoyo brindado a este proyecto con la beca recibida.

A todos los maestros de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo que durante mi formación compartieron sus conocimientos, experiencia y profesionalismo durante mi estancia en la facultad.

INDICE.

RESUMEN.

DEDICATORIA. I

AGRADECIMIENTOS. II

INDICE III

NOMENCLATURA V

RELACION DE TABLAS Y FIGURAS VII

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN. 1

1.1. Objetivos. 2

1.1.1 Objetivo General. 2

1.1.2 Objetivos Específicos. 3

1.2. Hipótesis. 3

1.3. Justificación. 4

CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO. 5

2.1. Marco teórico. 8

2.2. Viscosidad de Líquidos. 9

2.2.1. Viscosímetro de Ostwald. 9

2.2.2. Efectos de la temperatura.	9
2.3. Antecedentes.	10
2.3.1. Teoría de la Fricción.	11
2.3.2. Modelos de estados correspondientes.	12
CAPITULO 3: METODOLOGÍA.	15
3.1. Calculo de la v_{ij} a una temperatura de referencia haciendo uso del concepto de contribución de grupos.	19
3.2. Calculo de la v_{ji} a partir del parámetro v_{ij} y de la viscosidad de componentes puros a la temperatura de referencia 298.15K.	21
3.3. Corrección de temperaturas.	22
3.4. Validación del modelo propuesto.	22
CAPITULO 4: RESULTADOS.	23
Resultados.	23
CAPITULO 5: CONCLUSIONES.	33
5.1. Conclusiones.	33
5.2. Recomendaciones.	34
BIBLIOGRAFÍA.	35

NOMENCLATURA.

Lista de variables:

F	Viscosidad Absoluta.
S	Superficie de la placa.
V/D	Gradiente de velocidad.
η	Coefficiente de viscosidad de líquidos.
V	Volumen del líquido.
t	Tiempo.
r	Radio.
L	Longitud.
P	Presión.
A y B	Constantes del líquido.
T	Temperatura.
Z	Factor de compresibilidad.
R ₁ y R ₂	Fluidos de referencia.
ω	Factor acéntrico.
ξ	Ajuste definido.

ψ_{ij}	Parámetro de interacción de orden uno.
T_C	Temperatura critica.
V_C	Volumen critico.
x_1, x_2	Fracción molar de los componentes puros de las mezclas.
M_1, M_2	Pesos moleculares de los componentes puros.
S_i^m	Numero de grupos del tipo m del componente.
G_m	Parámetro de corrección.
R_{ij}	Término de corrección.
v_{ij}	Parámetro de ajuste.
V_i, V_j	Viscosidad de componentes puros.
N	Factor de corrección.
v_{ij}^o	Viscosidad cinemática de la mezcla a temperatura de referencia
v_i^o, v_j^o	Viscosidad cinemática de los componentes puros a temperatura de referencia

RELACIÓN DE TABLAS Y FIGURAS.

LISTA DE TABLAS

3.1	Parámetro del modelo de McAllister.	16
3.2	Calculo en Excel de V_{12} por método de contribución de grupos.	20
4.1	Parámetro del modelo de McAllister obtenidas por medio de contribución de grupos.	23
4.2	Desviación porcentual promedio absoluta por mezclas binarias de 1- alcoholes respecto a los datos experimentales reportados en la literatura.	29

LISTA DE FIGURAS

2.1	Facilidad con que un fluido fluye a través de un orificio de diámetro pequeño.	6
2.2	Ejemplificación de las fuerzas que intervienen en la viscosidad de un fluido.	7
2.3	Viscosímetro de Ostwald.	9
3.1	Variación de V_{12} con el numero de carbonos promedio para mezclas de 1- alcoholes.	19

3.2	Variación del término de corrección R_{ij} con el numero de carbonos promedio de mezclas binarias de 1- alcoholes.	21
4.1	Comparación con datos experimentales y con la ecuación de McAllister para la mezcla de 1-propanol/ 1-pentanol a diferentes temperaturas y presión atmosférica.	26
4.2	Comparación con datos experimentales y con la ecuación de McAllister para la mezcla de 1-butanol/ 1-nonanol a diferentes temperaturas y presión atmosférica.	27
4.3	Comparación con datos experimentales y con la ecuación de McAllister para la mezcla de 1- butanol / 1-decanol a diferentes temperaturas y presión atmosférica.	28
4.4	Distribución de los errores porcentuales obtenidos con el método propuesto.	31
4.5	Análisis del error porcentual respecto a la temperatura.	32

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

En el desarrollo de su trabajo, el Ingeniero Químico se enfrentara a la necesidad de conocer las propiedades físicas y químicas, de las sustancias que intervienen en los distintos procesos con los que se trabaja cotidianamente, y una de ellas es la viscosidad de diferentes tipos de sustancias y mezclas de ellas.

La viscosidad se define como la resistencia de un líquido a fluir; esta resistencia es provocada por las fuerzas de atracción entre las moléculas del líquido. Los fluidos con alta viscosidad ofrecen cierta resistencia a fluir, mientras que los poco viscosos lo hacen con facilidad. Esta propiedad también se ve afectada por las condiciones ambientales, especialmente por la temperatura y la presión, y en algunos casos la presencia de aditivos modificadores de la misma, que varían la composición y estructura de la sustancia.

De todas las propiedades globales de un fluido, la viscosidad es una propiedad importante y necesaria en Ingeniería Química para el diseño de procesos y equipos de transferencia de masa, flujo de fluidos, transferencia de calor, etc., además es un de las propiedades más dependientes de la estructura de las moléculas y de su movimiento mismo. La viscosidad de mezclas líquidas provee información para ayudar a comprender y entender la conducta fundamental de las estas, lo que nos permite desarrollar nuevas teorías que describan adecuadamente la estructura y las fuerzas intermoleculares de los líquidos y gases, y producir modelos que predigan el comportamiento de la viscosidad de los componentes puros y sus mezclas, a diferentes presiones y temperaturas.

A pesar de que existen diferentes modelos para determinar la viscosidad, muchos 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 rango de aplicación de los modelos y obtener generalizaciones capaces de predecir viscosidades de diferentes sustancias.

El modelo de McAllister es considerado una de las mejores técnicas para la predicción de las viscosidades ya que para su aplicación únicamente requiere datos de viscosidades de los componentes puros, algunas viscosidades de mezcla y los parámetros moleculares que constituyen a la mezcla líquida en cuestión a diferentes temperaturas.

En este proyecto se propone una técnica novedosa para la predicción de los parámetros de McAllister para mezclas de 1-alcoholes a partir del método de contribución de grupos. La principal ventaja de esta técnica, es que a partir de las viscosidades de compuestos puros y de los parámetros moleculares de la mezcla, podremos predecir las viscosidades de mezclas binarias en todo el rango de composición de una manera sencilla y dentro del error experimental.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GENERAL:

Desarrollar una correlación generalizada que prediga el comportamiento de mezclas binarias de 1-alcoholes, a partir de las viscosidades de compuesto puro de las sustancias involucradas en la mezcla, haciendo uso del modelo de McAllister de tres cuerpos y de la teoría de contribución de grupos.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Hacer una búsqueda bibliográfica de datos experimentales que reporten viscosidades para sistemas 1-alcohol/1-alcohol.
- Aplicar el método de mínimos cuadrados al modelo de McAllister de tres cuerpos para obtener los parámetros de interacción en las mezclas seleccionadas.
- Elaborar gráficos de los parámetros de interacción versus número de carbonos promedio, temperatura, peso molecular, factor acéntrico u alguna otra propiedad que pudiera ayudarnos a encontrar una relación entre dichos parámetros.
- Generalizar los parámetros de McAllister en función de las variables seleccionadas.
- Calcular el error de dicha predicción con respecto de los datos experimentales.
- Comparar la capacidad predictiva del método con otros modelos reportados en la literatura.

1.2 HIPÓTESIS

El concepto de contribución de grupos ha sido estudiado por muchos investigadores y se ha empleado en la predicción de viscosidades de mezclas líquidas. La idea básica del modelo, es que una solución puede considerarse como una mezcla de grupos individuales, y por consecuencia las propiedades de la solución se supone son debido a la interacción de estos grupos.

1.3 JUSTIFICACIÓN

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 los materiales están en forma de fluidos y deben almacenarse, manejarse, bombearse y procesarse, por lo que resulta necesario conocer los principios que gobiernan al flujo de fluidos y también los equipos utilizados. Un problema importante es la falta de datos experimentales para 1-alcoholes, esto debido a la dificultad para realizar mediciones de propiedades tales como punto de ebullición, volatilidad, viscosidad, etc., así como de costos elevados. Es 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 poco desarrollados, y las desviaciones de diversas ecuaciones a partir de valores experimentales pueden llegar a ser tan altas como del 50 %.

CAPITULO 2

2.1 MARCO TEÓRICO

Los gases y los líquidos tienen una propiedad conocida como la viscosidad, la cual se puede definir como la resistencia a fluir ofrecida por un líquido, resultante de los efectos combinados de la cohesión y la adherencia. Esta propiedad se produce por el efecto de corte o deslizamiento resultante del movimiento de una capa de fluido con respecto a otro y es completamente distinta de la atracción molecular. Se puede considerar como causada por la fricción interna de las moléculas y se presenta tanto en gases ideales, como en líquidos y gases reales.

La fuerza con la que una capa de fluido en movimiento arrastra consigo a las capas adyacentes de fluido determina su viscosidad, que se mide con un recipiente (Figura 2.1) que tiene un orificio de tamaño conocido en el fondo. Después de que se establece el flujo, se mide el tiempo requerido para coleccionar 60 ml del fluido. El tiempo resultante se reporta como la viscosidad del fluido en Segundos Universales Saybolt (SSU o. en ocasiones, SUS). Puesto que la medición no está basada en la definición fundamental de viscosidad, los resultados son solamente relativos. Sin embargo, sirven para comparar las viscosidades de diferentes fluidos.

Existen diversas unidades para definir la viscosidad, siendo las más utilizadas las descritas a continuación:

Viscosidad absoluta:

Representa la viscosidad dinámica del líquido y es medida por el tiempo en que tarda en fluir a través de un tubo capilar a una determinada temperatura. Sus unidades son el poise o centipoise ($\text{gr/seg} \cdot \text{cm}$), siendo muy utilizada para fines prácticos.

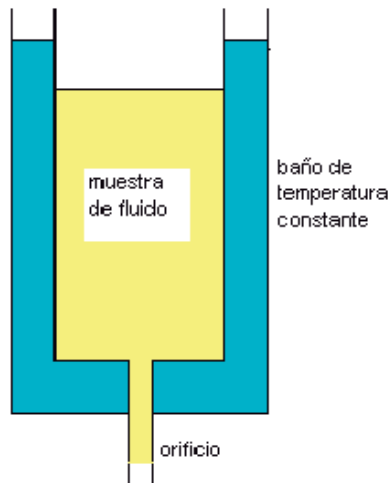


Figura 2.1.- La facilidad con que un fluido fluye a través de un orificio de diámetro pequeño es una indicación de su viscosidad.

Viscosidad cinemática:

En el interior de un fluido, dentro de un recipiente, la presión hidrostática (la presión debida al peso del fluido) está en función de la densidad. Por otra parte, el tiempo que tarda en fluir el volumen de un fluido es proporcional a su viscosidad dinámica. Por lo tanto, la viscosidad cinemática representa la característica propia del líquido desechando las fuerzas que genera su movimiento, obteniéndose a través del cociente entre la viscosidad absoluta y la densidad del producto en cuestión. Su unidad es el stoke o centistoke (cm^2/seg).

$$\text{Viscosidad Cinemática} = \frac{\text{Viscosidad Absoluta}}{\text{Densidad}}$$

La gravedad específica puede aplicarse en la expresión anterior en lugar de la densidad. Por lo dicho anteriormente, la viscosidad cinemática puede definirse como el tiempo requerido por un volumen dado de fluido en fluir a través de un tubo capilar por acción de la gravedad. Para el mejor entendimiento del concepto de viscosidad; se presenta la Figura 2.2:

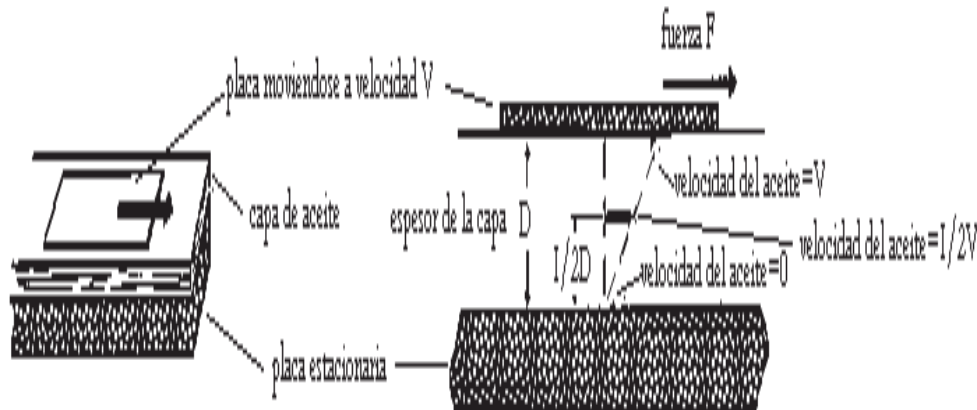


Figura. 2.2 Ejemplificación de las fuerzas que intervienen en la viscosidad de un fluido.

La Figura 2.2 representa dos placas, una fija y otra móvil, separadas una distancia D . La placa móvil se mueve con velocidad constante V . El aceite adherido a la placa se mueve a la misma velocidad que ella. Entre ambas placas vemos que las capas de aceite situadas entre las dos placas se mueven a velocidad inversamente proporcional a su separación de la placa móvil. Para vencer la fricción entre placas será necesario aplicar una fuerza F . Dado que la fricción entre capas está relacionada con la viscosidad, Newton demostró que la fuerza F es una medida de la fricción interna del fluido, siendo proporcional a la superficie de la placa móvil S y al gradiente de velocidad V/D :

$$F = \frac{\eta S v}{D} \quad (2.1)$$

donde F es el coeficiente de viscosidad absoluta y $\frac{v}{D}$ es el gradiente de velocidad o grado de desplazamiento. Por tanto la viscosidad absoluta queda definida como:

$$\eta_{absoluta} = \frac{\frac{F}{S}}{\frac{V}{D}} = \frac{\text{tension} \cdot \text{de} \cdot \text{corte}}{\Delta_{velocidd}} \quad (2.2)$$

Podemos ver así que la viscosidad de un fluido se puede determinar conociendo la fuerza necesaria para vencer la resistencia del fluido en una capa de dimensiones conocidas.

2.2 VISCOSIDAD DE LOS LIQUIDOS

Los líquidos presentan mucha mayor tendencia a fluir que los gases y en consecuencia, tienen coeficientes de viscosidad mucho más altos. Los coeficientes de viscosidad de los gases aumentan con la temperatura, en tanto que los de la mayoría de líquidos, disminuyen. Asimismo se ha visto que los coeficientes de viscosidad de gases a presiones moderadas son esencialmente independientes de la presión, pero en el caso de los líquidos el aumento en la presión produce un incremento de viscosidad. Estas diferencias en el comportamiento de gases y líquidos se deben a que en los líquidos el factor dominante para determinar la viscosidad es la interacción molecular y no la transferencia de impulso.

La mayoría de los métodos empleados para la medición de la viscosidad de los líquidos se basa en las ecuaciones de Poiseuille o de Stokes. La ecuación de Poiseuille para el coeficiente de viscosidad de líquidos es:

$$\eta = \frac{\pi P r^4 t}{8 L V} \quad (2.3)$$

donde, V es el volumen del líquido de viscosidad η que fluye en el tiempo t a través de un tubo capilar de radio r y la longitud L , bajo una presión de P en dinas por centímetro cuadrado. Se mide el tiempo de flujo de los líquidos, y puesto que las presiones son proporcionales a las densidades de los líquidos, se puede escribir como:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (2.4)$$

Las cantidades t_1 y t_2 se miden más adecuadamente con un viscosímetro de Ostwald.

2.2.1 Viscosímetro Ostwald.

Una cantidad definida de líquido se introduce en el viscosímetro sumergido en un termostato y luego se hace pasar por succión al bulbo B hasta que el nivel del líquido este sobre una marca **a**. Se deja escurrir el líquido el tiempo necesario para que su nivel descienda hasta una marca **b** y se mide con un cronometro. El viscosímetro se limpia, luego se añade el líquido de referencia y se repite la operación. Con este procedimiento se obtienen t_1 y t_2 y la viscosidad del líquido se calcula con la ecuación anterior.

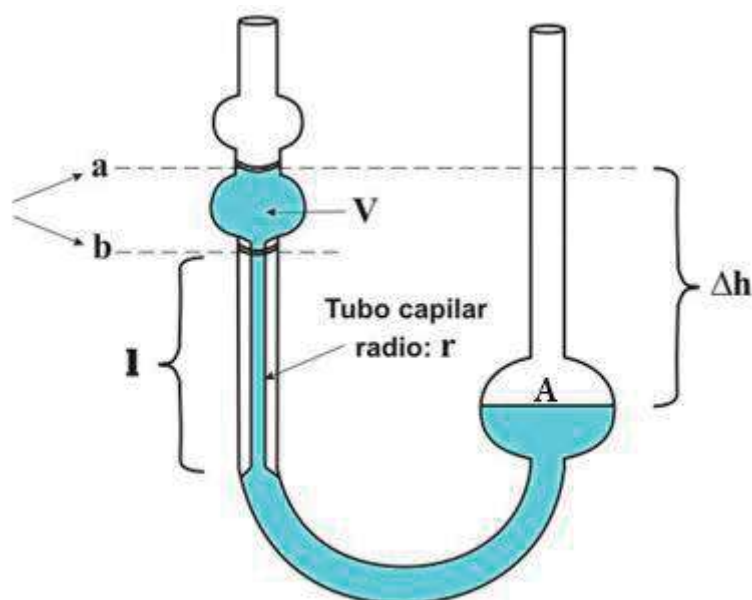


Figura 2.3 - El viscosímetro de Ostwald

2.2.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

En termodinámica la temperatura y la cantidad de movimiento de las moléculas se consideran equivalentes. Cuando aumenta la temperatura de cualquier sustancia (especialmente en líquidos y gases) sus moléculas adquieren mayor movilidad y su cohesión disminuye, al igual que disminuye la acción de las fuerzas intermoleculares.

Por ello, la viscosidad varía con la temperatura, aumentando cuando baja la temperatura y disminuyendo cuando se incrementa.

La viscosidad de un fluido disminuye con la reducción de densidad que tiene lugar al aumentar la temperatura. En un fluido menos denso hay menos moléculas por unidad de volumen que puedan transferir impulso desde la capa en movimiento hasta la capa estacionaria. Esto, a su vez, afecta a la velocidad de las distintas capas. El momento se transfiere con más dificultad entre las capas, y la viscosidad disminuye. En algunos líquidos, el aumento de la velocidad molecular compensa la reducción de la densidad. Los aceites de silicona, por ejemplo, cambian muy poco su tendencia a fluir cuando cambia la temperatura, por lo que son muy útiles como lubricantes cuando una máquina está sometida a grandes cambios de temperatura.

El efecto de la temperatura sobre la viscosidad de un líquido es notablemente diferente del efecto sobre un gas; mientras en este último caso el coeficiente aumenta con la temperatura, las viscosidades de los líquidos disminuyen invariablemente de manera marcada al elevarse la temperatura. Se han propuesto numerosas ecuaciones que relacionan viscosidad y temperatura como por ejemplo:

$$\eta = A e^{\frac{B}{RT}} \quad (2.5)$$

donde A y B son constantes para el líquido dado; se deduce que la gráfica de $\log(\eta)$ versus $1/T$ sea una línea recta. Se pensó en otro tiempo que la variación de la fluidez con la temperatura resultaría más fundamental que la del coeficiente de viscosidad; pero el uso de una expresión exponencial hace que la opción carezca de importancia.

2.3 ANTECEDENTES

El mecanismo de la viscosidad en gases se ha estudiado ampliamente mediante la teoría molecular de los gases y la mecánica estadística; sin embargo la teoría molecular de los líquidos se ha desarrollado muy poco.

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 mezclas utilizan parámetros de ajuste, reglas de mezclas y viscosidades de compuestos puros.

Dentro de las teorías más conocidas para la viscosidad se encuentran la ecuación de Tait, ecuación de SAFT, teoría de la fricción, modelo de estados correspondientes, entre otros. A pesar de que existen diferentes modelos para determinar la viscosidad, muchos 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 rango de aplicación de los modelos y obtener generalizaciones capaces de predecir viscosidades de diferentes sustancias.

2.3.1 TEORÍA DE LA FRICCIÓN

Una teoría ampliamente utilizada para predecir viscosidades es la teoría de la fricción, esta estima la viscosidad desde un punto de vista mecánico, considerando dos contribuciones: una de gas diluido y la segunda de fricción entre capas, η_o y η_f respectivamente:

$$\eta = \eta_o + \eta_f \quad (2.6)$$

donde η , representa la viscosidad en mPa.s. La viscosidad de gas diluido es calculada como una función de la temperatura, T [K], utilizando el volumen critico, v_c [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$], temperatura critica, T_c [K], masa molar, MW [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] y el factor acéntrico, ω .

Quiñones-Cisneros, *et. al.* (2002) basados en la teoría de la fricción proponen un modelo aplicable a la predicción de viscosidades de fricción de gases diluidos y muchos fluidos polares y no polares en diversos rangos de temperatura.

$$\eta_f = \kappa_r p_r + \kappa_{rr} p_r^2 + \kappa_a p_a \quad (2.7)$$

Este modelo en conjunto con una ecuación de estado simple como Van der Waals, puede predecir una viscosidad correcta para n-alcanos, con la limitante de diversos parámetros para cada compuesto, y reportando una desviación de 1.5 % al ser comparado con el modelo de Benedict-Webb-Rubin.

Zeberg-Mikkelsen, *et. al.* (2002) realizaron un trabajo en el cual mediante una extensión de la teoría de la fricción proponen un modelo con parámetros modificados para la determinación de la viscosidad de los siguientes alcoholes: metanol, etanol, *n*-propanol, 2-propanol, *n*-butanol, 2-butanol, 2-metil-2-propanol, 1,2-etanodiol y 1,2-propanodiol a altas presiones y en algunos casos en un rango amplio de temperaturas. Los resultados de este modelo presentan una incertidumbre de alrededor de $\pm 2\%$, lo cual puede ser considerado satisfactorio y apropiado para muchas aplicaciones industriales. No obstante el hecho de que los alcoholes son fluidos asociados, este modelo para determinación de viscosidades se llevo a cabo en conjunto con las siguientes ecuaciones de estado: Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson.

2.3.2 MODELOS DE ESTADOS CORRESPONDIENTES.

El modelo de estados correspondientes puede ser utilizado para predecir el equilibrio y propiedades de transporte a diferentes condiciones de temperatura y presión. No obstante su simplicidad matemática, los estados correspondientes se esconden detrás de una fuerte base teórica y es capaz de producir muchas predicciones correctas basadas solo en pequeña información experimental.

El teorema de los estados correspondientes es sencillamente una relación entre las propiedades a las que se encuentra la sustancia (T , P , etc) y sus propiedades críticas (T_c , P_c , V_c , Z_c) estas relaciones se conocen como propiedades reducidas (por ejemplo la temperatura reducida será $Tr=T/T_c$, presión reducida $Pr=P/P_c$).

Los estados correspondientes se utilizan para conocer parámetros no medibles, por ejemplo el factor de compresibilidad (Z) el cual se estima mediante gráficas que se encuentran en función de las propiedades reducidas de la sustancia.

Método de Teja y Rice (1981, 1981^a)

Está basado en el principio de estados correspondientes y factores de compresibilidad de mezclas (Teja, 1980; Teja y Sandler, 1980), Teja y Rice proponen una forma análoga para el cálculo de la viscosidad de mezclas líquidas,

$$\ln(\eta_m \varepsilon_m) = \ln(\eta \varepsilon)^{(R1)} + \left[\ln(\eta \varepsilon)^{(R2)} - \ln(\eta \varepsilon)^{(R1)} \right] \frac{\omega_m - \omega^{(R1)}}{\omega^{(R2)} - \omega^{(R1)}} \quad (2.8)$$

donde los superíndices ($R1$) y ($R2$) son los dos fluidos de referencia, η es la viscosidad, ω el factor acéntrico y ε es un parámetro de ajuste definido como:

$$\varepsilon = \frac{V_c^{2/3}}{(T_c M)^{1/2}} \quad (2.9)$$

La variable de composición es introducida en cuatro lugares: dentro de las definiciones de ε_m , V_{cm} , T_{cm} y M_m . Las reglas sugeridas por los autores del método para obtener los parámetros de mezclado son:

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij} \quad (2.10)$$

$$T_{cm} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij} V_{cij}}{V_{cm}} \quad (2.11)$$

$$M_m = \sum_i x_i M_i \quad (2.12)$$

$$\omega_m = \sum_i x_i \omega_i \quad (2.13)$$

$$V_{cij} = \frac{(V_{ci}^{1/3} - V_{cj}^{1/3})^3}{8} \quad (2.14)$$

$$T_{cij} V_{cij} = \psi_{ij} (T_{ci} T_{cj} V_{ci} V_{cj})^{1/2} \quad (2.15)$$

ψ_{ij} es un parámetro de interacción de orden uno, el cual puede ser establecido a partir de datos experimentales.

Es importante hacer notar que, en el uso de la Ecuación (2.8) para una mezcla dada a una temperatura específica, los valores de viscosidad para los dos fluidos de referencia $\eta^{(R1)}$ y $\eta^{(R2)}$ no son obtenidos a la temperatura T , sino a una temperatura igual a $T[(T_c)^{(R1)}/T_{cm}]$ para (R1) y $T[(T_c)^{(R2)}/T_{cm}]$ para (R2), T_{cm} es calculado por la Ecuación (2.9).

Los fluidos de referencia (R1) y (R2) pueden ser seleccionados aleatoriamente, aunque es conveniente seleccionarlos a partir de los componentes principales de la mezcla. En efecto, para mezclas binarias con componentes 1 y 2, la Ecuación (2.8) se simplifica a

$$\ln(\eta_m \varepsilon_m) = x_1 \ln(\eta \varepsilon)_1 + x_2 \ln(\eta \varepsilon)_2 \quad (2.16)$$

pero, cabe hacer notar que η_1 es el obtenido a $T(T_{c1}/T_{cm})$ y η_2 a $T(T_{c2}/T_{cm})$.

Los errores promedio obtenidos para mezclas líquidas no polares son cercanos al 1%. Para mezclas no polar-polar y polar-polar, los errores son de alrededor del 2.5%, mientras que para sistemas conteniendo agua, el error promedio reportado es de 9%.

CAPITULO 3

METODOLOGIA

En el desarrollo de un modelo para predecir viscosidades, la selección de los datos experimentales es importante ya que los parámetros obtenidos dependen de la calidad de la base de datos que se tenga. Es importante reconocer que no todos los datos experimentales encontrados en la literatura tienen la misma calidad. Para seleccionarlos se deben considerar aspectos como: el tipo de equipo que se utiliza en la medición y la tendencia observada en las gráficas de viscosidad cinemática contra la fracción molar. Si la tendencia de los datos no es clara, se recurre a otros probados previamente para poder realizar una mejor comparación y así eliminar los datos que no hayan sido medidos adecuadamente.

Los datos experimentales se ajustaron a la ecuación de McAllister (1960) la cual ha sido ampliamente usada para correlacionar viscosidades cinemáticas. La ecuación de McAllister de tres cuerpos es,

$$\begin{aligned} \ln \nu = & x_1^3 \ln \nu_1 + 3x_1^2 x_2 \ln \nu_{12} + 3x_1 x_2^2 \ln \nu_{21} + \\ & x_2^3 \ln \nu_2 - \ln[x_1 + x_2(M_2 / M_1)] + 3x_1^2 x_2 \ln[(2 + M_2 / M_1)/3] \\ & + 3x_1 x_2^2 \ln[(1 + 2M_2 / M_1)/3] + x_2^3 \ln(M_2 / M_1) \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde M se refiere al peso molecular, ν es la viscosidad cinemática de compuesto puro, ν_{12} y ν_{21} son parámetros de ajuste calculados a partir de datos experimentales.

La Ecuación (3.1) se empleo para correlacionar datos de viscosidades de 13 mezclas binarias de 1-alcoholes a diferentes temperaturas y a presión atmosférica. Las mezclas incluyen 1- propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, 1-decanol y 1-undecanol. Los valores numéricos de los parámetros ν_{ij} y ν_{ji} con $i < j$, a 298.15 K se obtuvieron ajustando la Ecuación (3.1) a datos experimentales reportados en la literatura

por medio de un ajuste de mínimos cuadrados y haciendo uso de la herramienta Solver de Microsoft Office Excel 2007. En la Tabla 3.1 se reportan los valores de dichos parámetros.

Tabla 3.1 Parámetros del modelo de Mc Allister

MEZCLA	TEMP, K	V12	V21
1-Propanol/1-Butanol	298.15	2.714	2.934
	293.15	3.038	3.371
	313.15	1.934	2.108
	308.15	2.134	2.331
1-Propanol /1-Pentanol	298.15	3.076	3.644
	293.15	3.498	4.123
	308.15	2.401	2.876
	313.15	2.096	2.605
1-Butanol/1-Pentanol	298.15	3.557	3.929
	293.15	4.068	4.456
	308.15	2.758	3.026
	313.15	2.455	2.680
1-Butanol /1-Nonanol	298.15	6.006	8.612
	293.15	7.127	10.099
	308.15	4.526	6.248
	313.15	3.957	5.347
1-Butanol /1-Decanol	298.15	6.983	10.647
	293.15	8.062	12.533
	308.15	5.241	7.506
	313.15	4.551	6.346
1-Pentanol/1-Octanol	298.15	5.888	7.553
	293.15	6.633	8.992
	308.15	4.431	5.440
	313.15	3.871	4.710
1-Heptanol/1-Octanol	298.15	8.008	8.657
	293.15	9.445	10.230
	308.15	5.743	6.212
	313.15	4.936	5.337
1-Octanol/1-Undecanol	298.15	11.58	14.831
	293.15	13.718	17.639
	303.15	9.8491	11.809
	308.15	8.242	10.243
	313.15	7.312	8.714

Continuación Tabla 3.1

MEZCLA	TEMP, K	V12	V21
1-Octanol/1-Nonanol	298.15	10.314	10.725
	283.15	17.720	19.277
	288.15	14.792	15.614
	293.15	12.178	12.887
	303.15	8.476	8.860
	308.15	7.194	7.488
1-Octanol/1-Decanol	313.15	6.397	6.465
	298.15	10.834	12.861
	293.15	12.261	15.999
	283.15	19.469	23.143
	288.15	16.469	18.515
	303.15	9.201	10.315
1-Nonanol/1-Decanol	308.15	7.705	8.826
	313.15	6.733	7.582
	298.15	12.335	13.521
	293.15	14.867	16.243
	283.15	22.243	24.802
	288.15	18.22	19.725
1-Nonanol/1-Undecanol	303.15	10.164	11.074
	308.15	8.5555	9.3323
	313.51	7.400	8.007
	298.15	13.1085	15.174
	293.15	15.826	18.586
	303.15	10.626	12.731
1-Decanol/1-Undecanol	308.15	8.973	10.87
	313.15	7.989	8.877
	298.15	15.0659	15.8397
	293.15	18.265	19.456
	303.15	12.4968	13.0379
	308.15	10.42	11.175
	313.15	8.853	9.538

3.1 CALCULO DE v_{ij} A UNA TEMPERATURA DE REFERENCIA HACIENDO USO DEL CONCEPTO DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS.

Tomando como referencia el trabajo de Nhaesi y col. 2005, donde ellos graficaron los valores de v_{ij} contra el número de carbonos promedio de mezclas de n-alcanos, observaron que ajustaba a una línea recta, por lo tanto; pudieron suponer que existía una contribución de adición de los grupos CH_3 y CH_2 a la magnitud de v_{ij} . Para estimar los valores de v_{ij} ellos sugieren la siguiente ecuación,

$$v_{ij} = R_{ij} + \sum_m (S_i^m + S_j^m) G_m \quad (3.2)$$

donde S_i^m es el número de grupos del tipo m en el componente i ; G_m es el parámetro de contribución y R_{ij} es un término de corrección. De esta manera reportan para el grupo CH_3 una contribución de **-0.0263** y para el CH_2 una contribución de **0.0663**.

De manera similar, en este trabajo para mezclas binarias de 1-alcoholes se tomaron como valores de referencia los datos a 298.15 K, esto debido a que la mayoría de los sistemas reportados en la literatura son medidos a esta temperatura. Graficamos el parámetro v_{ij} contra el número de carbonos promedio de la mezcla binaria de 1-alcoholes y obtuvimos una relación que podemos aproximar a una ecuación polinomial de segundo orden, como se observa en la Figura 3.1.

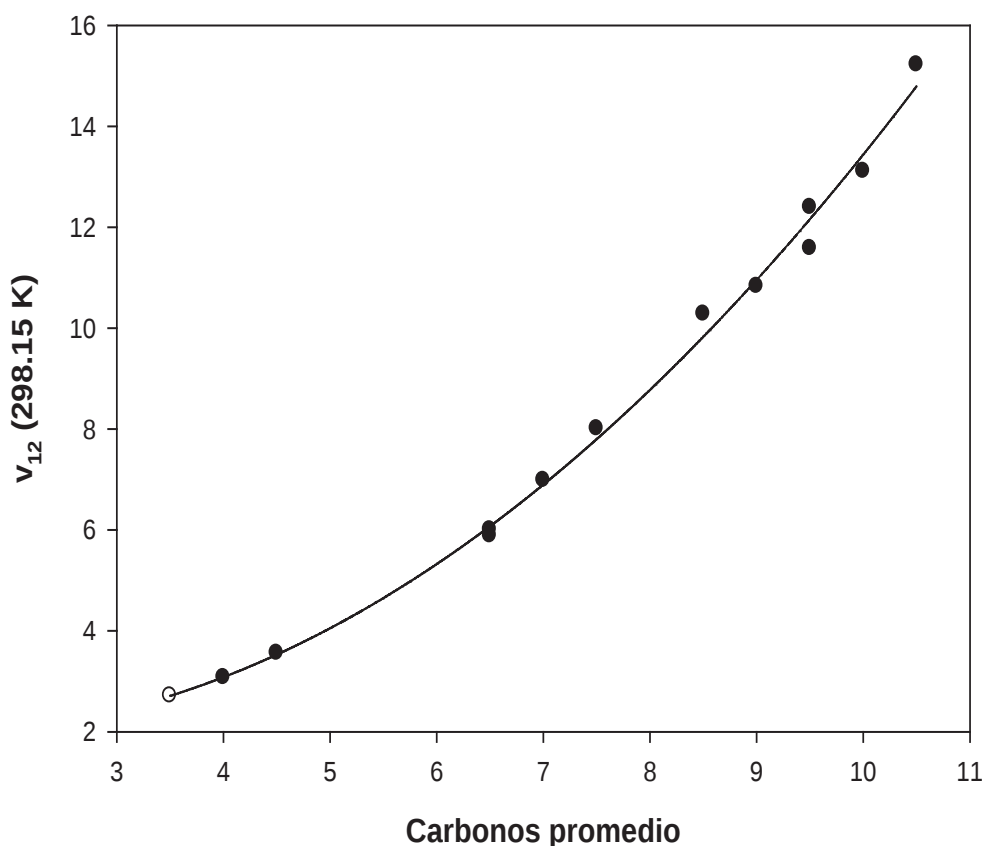


Figura 3.1. Variación de v_{12} con el número de carbonos promedio para mezclas de 1-alcoholes

Haciendo uso de la Ecuación (3.2), y de las contribuciones reportadas por Nhaesi y col. 2005 para los grupos CH_3 y CH_2 , obtuvimos por medio de un ajuste de mínimos cuadrados la contribución del grupo OH y el término de corrección R_{ij} para el caso de mezclas de 1-alcoholes. Esto se hizo por medio de la herramienta Solver de Microsoft Office Excel 2007, en la Tabla 3.2 se muestra un extracto de cómo se realizó el cálculo.

Tabla 3.2 Calculo en Excell de v_{12} por el método de contribución de grupos.

CONTRIBUCION DE GPOS.							
AJUSTE A 298.15							
MEZCLA	V12	C _{prom}	CH3	CH2	OH	V12CALC	DIF
1c3-1c4	2.714	3.5	2	5	2	2.71900781	2.5078E-05
1c3-1c5	3.076	4	2	6	2	3.07244587	1.2632E-05
1c4-1c5	3.557	4.5	2	7	2	3.50847795	0.00235439
1c4-1c9	6.006	6.5	2	11	2	6.07854642	0.00526298
1c4-1c10	6.986	7	2	12	2	6.92754857	0.00341657
1c5-1c8	5.888	6.5	2	11	2	6.07854642	0.03630794
1c7-1c8	8.008	7.5	2	13	2	7.85914475	0.02215789
1c8-1c9	10.28	8.5	2	15	2	9.97011914	0.09602615
1c8-1c10	10.83	9	2	16	2	11.1494974	0.10207856
1c9-1c10	12.393	9.5	2	17	2	12.4114696	0.00034113
1c10-1c11	15.22	10.5	2	19	2	15.1831961	0.00135453
							0.26933784
					R	2.61255476	A
						-0.66463411	B
						0.16518803	C
					OH	0.06510953	
					MET	-0.0263	
					ET	0.0663	

La contribución del grupo OH resulto ser de una magnitud de **0.0651**. Y el término de corrección puede ser obtenido de la siguiente correlación,

$$R_{ij} = 2.61255 - 0.66463C_{prom} + 0.16518C_{prom}^2 \quad (3.3)$$

donde el término C_{prom} se refiere al número de carbonos promedio en la mezcla. La Figura 3.2 muestra la gráfica del término de corrección versus el número de carbonos promedio en la mezcla correspondiente, donde se puede observar que ajusta a una parábola de segundo grado.

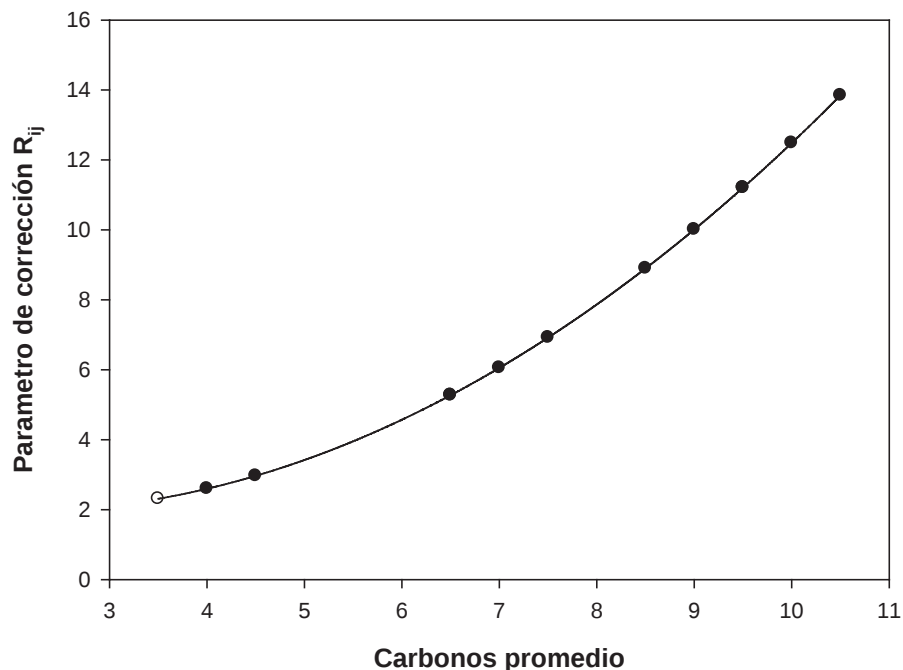


Figura 3.2 Variación del termino de corrección R_{ij} con el numero de carbonos promedio de mezclas binarias de 1-alcoholes

3.2 CALCULO DE v_{ji} A PARTIR DEL PARÁMETRO v_{ij} Y DE LAS VISCOSIDADES DE COMPUESTO PURO A LA TEMPERATURA DE REFERENCIA DE 298.15 K.

Podemos calcular el parámetro v_{ij} del modelo de McAllister a partir de la Ecuación (3.1) y haciendo uso del método de contribución de grupos. Para el parámetro v_{ji} se propuso una ecuación del siguiente tipo,

$$v_{ji} = v_{ij} \left(\frac{v_j}{v_i} \right)^N \quad (3.4)$$

donde v_i es la viscosidad cinemática del compuesto puro a la temperatura de 298.15 K y N es un factor de corrección. La Ecuación (3.4) fue ajustada por medio de mínimos cuadrados para obtener el valor del exponente, el cual resulto ser $N=0.29$ para sistemas de 1-alcoholes.

3.3 CORRECCIÓN POR TEMPERATURA.

Los parámetros del modelo de McAllister dependen fuertemente de la temperatura, por lo que debido a que los obtenidos en este trabajo fueron calculados a 298.15 K, debe hacerse el ajuste necesario para poder obtenerlos a temperaturas diferentes. Estos pueden ser corregidos por medio de la siguiente ecuación,

$$v_{ij} = v_{ij}^0 \left(\frac{v_i^2 v_j}{v_i^{02} v_j^0} \right)^{1/3} \quad (3.5)$$

donde el superíndice 0 se refiere a la temperatura de referencia de 298.15 K para este caso.

3.4 VALIDACIÓN DEL MODELO PROPUESTO

Para probar la capacidad predictiva del modelo desarrollado y evaluar su efectividad, se tomaron las viscosidades cinemáticas experimentales de 13 mezclas binarias de 1-alcoholes que incluyen desde 1-propanol hasta 1- undecanol, reportadas en la literatura a temperaturas desde 283.15 K hasta 313.15 K a presión atmosférica.

Se calculo el porcentaje de la desviación promedio absoluta la cual está definida por la siguiente ecuación,

$$PDA = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Y_i^{exp} - Y_i^{calc}|}{Y_i^{exp}} * 100 \quad (3.6)$$

donde Y es el valor de la viscosidad cinemática y N es el numero de datos experimentales.

CAPITULO 4

RESULTADOS

En este trabajo se propuso una técnica novedosa para predecir los parámetros del modelo de McAllister para sistemas de 1-alcoholes, a partir del método de contribución de grupos. La nueva ecuación nos permite predecir viscosidades cinemáticas de mezclas binarias de 1-alcoholes, haciendo uso de las viscosidades cinemáticas de compuesto puro a la temperatura deseada, el número de carbonos promedio en la mezcla y los pesos moleculares de las sustancias involucradas. La técnica fue aplicada a 13 mezclas binarias de 1-alcoholes a diferentes temperaturas y a presión atmosférica, los resultados se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Parámetros del modelo de McAllister obtenidos por medio de contribución de grupos.

MEZCLA	TEMP	V12	V21
1-Propanol/1-Butanol	298.15	2.719	2.945
	293.15	3.062	3.33
	313.15	1.939	2.085
	308.15	2.160	2.328
1-Propanol /1-Pentanol	298.15	3.072	3.623
	293.15	3.478	4.134
	308.15	2.421	2.819
	313.15	2.166	2.508
1-Butanol/1-Pentanol	298.15	3.508	3.817
	293.15	4.003	4.375
	308.15	2.729	2.948
	313.15	2.428	2.615
1-Butanol /1-Nonanol	298.15	6.078	8.852
	293.15	7.031	10.412
	308.15	4.588	6.464
	313.15	4.029	5.597

Continuación Tabla 4.1

MEZCLA	TEMP	V12	V21
1-Butanol /1-Decanol	298.15	6.926	10.672
	293.15	8.063	12.700
	308.15	5.221	7.772
	313.15	4.568	6.681
1-Pentanol/1-Octanol	298.15	6.078	7.602
	293.15	7.100	8.979
	308.15	4.555	5.593
	313.15	3.980	4.840
1-Heptanol/1-Octanol	298.15	7.859	8.451
	293.15	9.333	10.077
	308.15	5.728	6.121
	313.15	4.931	5.253
1-Octanol/1-Undecanol	298.15	12.411	14.753
	293.15	15.015	18.132
	303.15	10.442	12.426
	308.15	8.786	10.31
	313.15	7.465	8.725
1-Octanol/1-Nonanol	298.15	9.97	10.674
	283.15	17.827	19.184
	288.15	14.499	15.674
	293.15	11.941	12.874
	303.15	8.321	8.856
	308.15	7.010	7.542
1-Octanol/1-Decanol	313.15	6.080	6.478
	298.15	11.149	12.675
	293.15	13.366	15.317
	283.15	20.111	23.156
	288.15	16.334	18.871
	303.15	9.285	10.475
	308.15	7.893	8.859
1-Nonanol/1-Decanol	313.15	6.748	7.583
	298.15	12.411	13.129
	293.15	15.012	15.967
	283.15	22.284	23.844
	288.15	18.289	19.546
	303.15	10.031	10.633
	308.15	8.491	8.971
	313.51	7.306	7.707

Continuación Tabla 4.1

MEZCLA	TEMP	V12	V21
1-Nonanol/1-Undecanol	298.15	13.756	15.272
	293.15	16.828	18.847
	303.15	11.417	12.764
	308.15	9.567	10.567
	313.15	8.181	8.975
1-Decanol/1-Undecanol	298.15	15.183	15.874
	293.15	18.575	19.401
	303.15	12.483	13.167
	308.15	10.357	10.828
	313.15	8.825	9.178

La ecuación propuesta fue comparada con datos experimentales publicados en la literatura y con la ecuación de McAllister. Las Figura 4.1, 4.2 y 4.3 muestran el comportamiento de ambas ecuaciones para los sistemas de 1-propanol/1-pentanol, 1-butanol/1-nonanol y 1-butanol/1-decanol, respectivamente a temperaturas desde 298.15 K hasta 313.15 K, como puede observarse ambas ecuaciones presentan un comportamiento adecuado respecto de los datos experimentales.

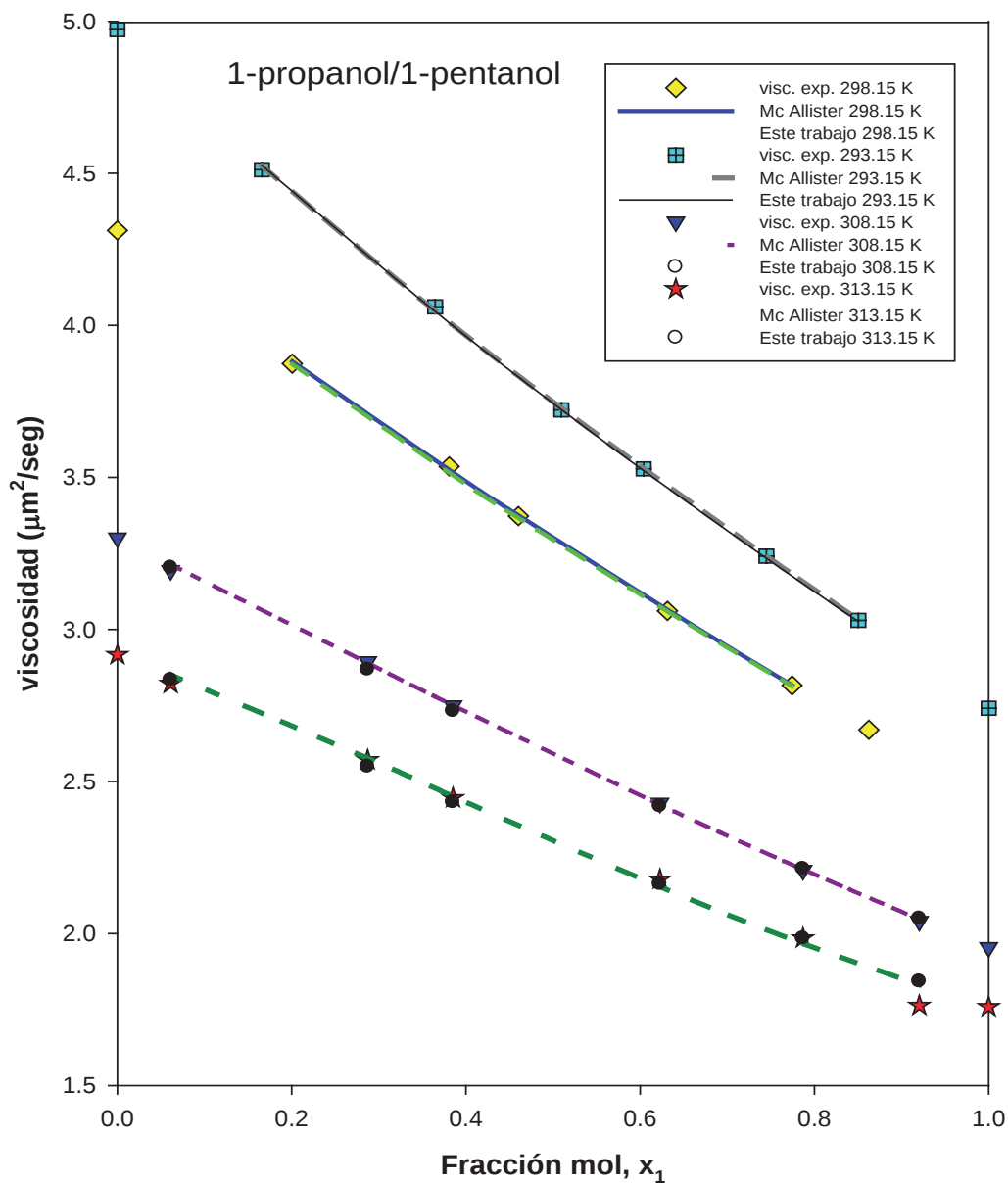


Figura 4.1 Comparación con datos experimentales y con la ecuación de Mc Allister para la mezcla de 1-propanol/1-pentanol a diferentes temperaturas y a presión atmosférica.

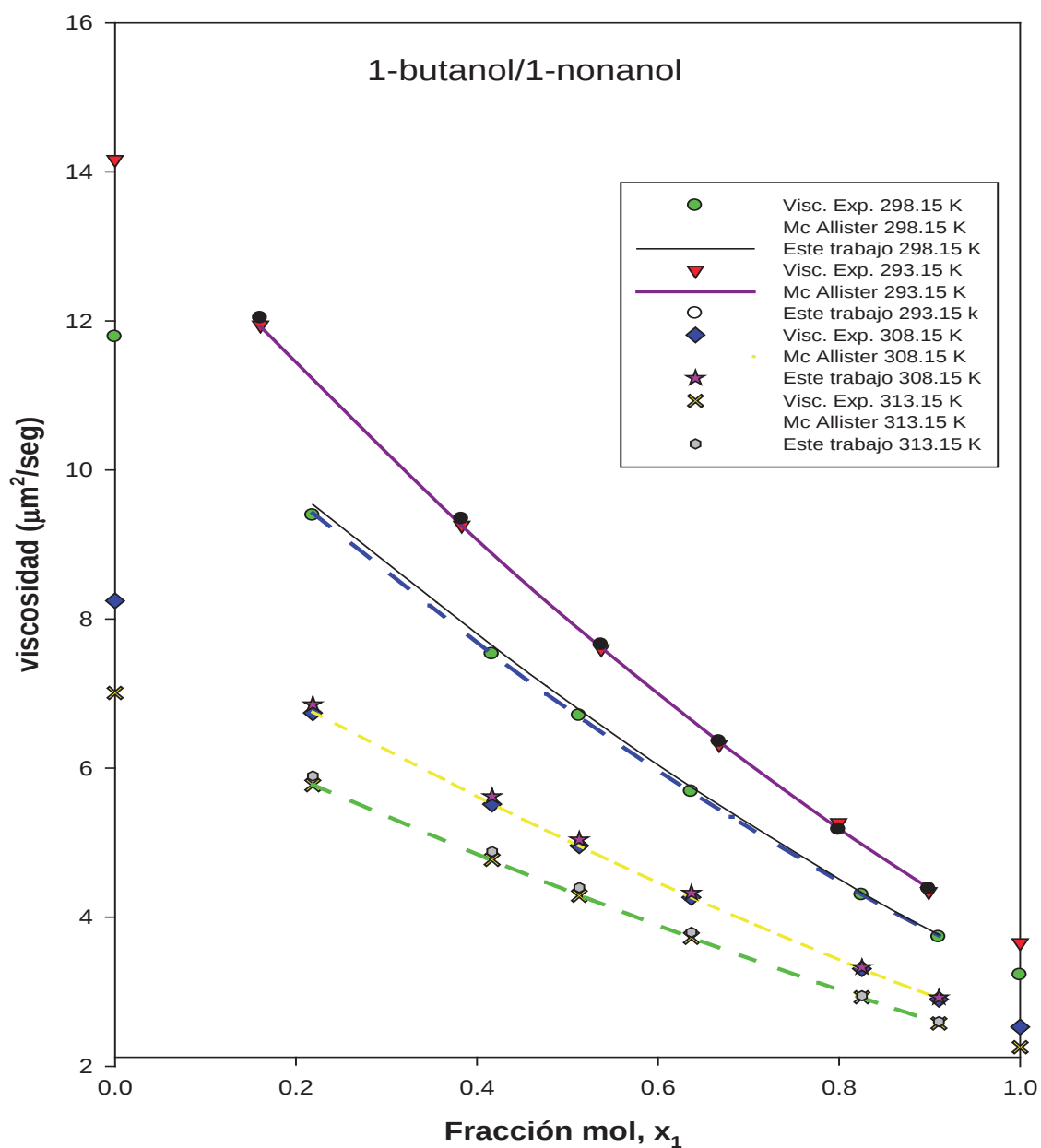


Figura 4.2 Comparación con datos experimentales y con la ecuación de Mc Allister para la mezcla de 1-butanol/1-nonanol a diferentes temperaturas y a presión atmosférica.

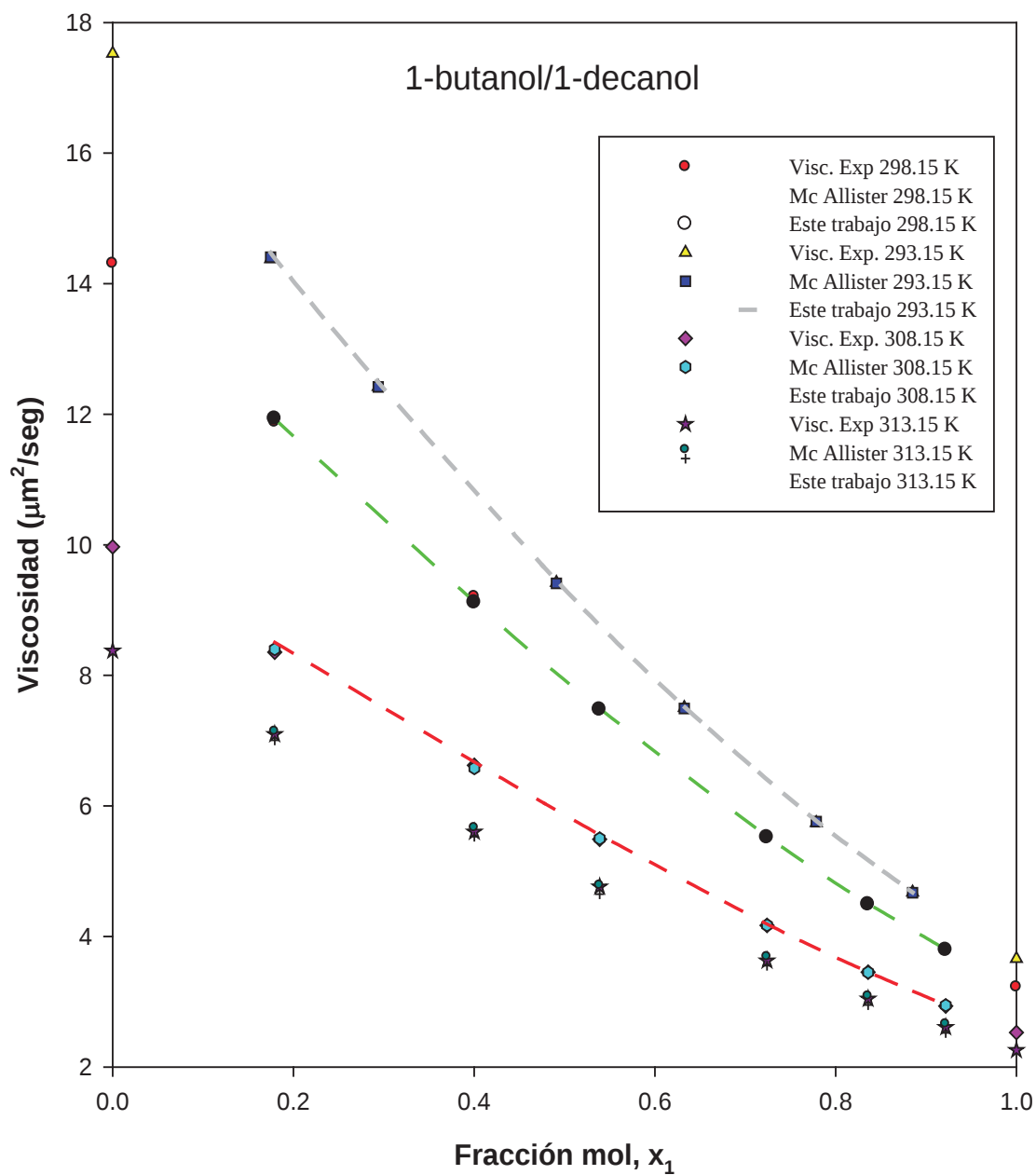


Figura 4.3 Comparación con datos experimentales y con la ecuación de McAllister para la mezcla de 1-butanol/1-decanol a diferentes temperaturas y a presión atmosférica.

La validación del modelo con los datos experimentales reportados en la literatura y con el modelo de McAllister, nos arroja una desviación porcentual promedio de 0.996 % para el modelo desarrollado y de 0.336 % para McAllister. La Tabla 4.2 presenta las desviaciones para todas las mezclas probadas en este trabajo.

Tabla 4.2 Desviación porcentual promedio absoluta para mezclas binarias de 1-alcoholes respecto de los datos experimentales reportados en la literatura.

MEZCLA	TEMP, K	Mc Allister	Cont. Gpos.
1-Propanol/1-Butanol	298.15	0.18	0.239
	293.15	0.239	0.222
	313.15	0.149	0.243
	308.15	0.275	0.383
1-Propanol /1-Pentanol	298.15	0.133	0.194
	293.15	0.134	0.207
	308.15	0.247	0.482
	313.15	1.222	1.184
1-Butanol/1-Pentanol	298.15	0.155	1.03
	293.15	0.187	0.794
	308.15	0.319	0.871
	313.15	0.289	0.841
1-Butanol /1-Nonanol	298.15	0.232	1.153
	293.15	0.611	0.945
	308.15	0.141	1.343
	313.15	0.186	1.758
1-Butanol /1-Decanol	298.15	0.396	0.435
	293.15	0.155	0.389
	308.15	0.308	0.772
	313.15	0.246	1.318
1-Pentanol/1-Octanol	298.15	0.106	1.051
	293.15	0.463	2.106
	308.15	0.195	1.559
	313.15	0.207	1.569
1-Heptanol/1-Octanol	298.15	0.112	1.231
	293.15	0.092	0.775
	308.15	0.148	0.492
	313.15	0.163	0.515
1-Octanol/1-Undecanol	298.15	0.431	1.987
	293.15	1.194	3.559
	303.15	0.224	3.060
	308.15	0.428	1.460
	313.15	0.504	0.823

Continuación Tabla 4.2

MEZCLA	TEMP, K	Mc Allister	Cont. Gpos.
1-Octanol/1-Nonanol	298.15	0.238	1.105
	283.15	0.183	0.18
	288.15	0.337	0.536
	293.15	0.307	0.648
	303.15	0.303	0.623
	308.15	0.249	0.618
	313.15	0.437	1.474
1-Octanol/1-Decanol	298.15	0.313	0.58
	293.15	1.059	1.606
	283.15	0.198	0.935
	288.15	0.506	0.537
	303.15	0.393	0.693
	308.15	0.259	0.784
	313.15	0.224	0.222
1-Nonanol/1-Decanol	298.15	0.114	0.647
	293.15	0.337	0.486
	283.15	0.243	0.968
	288.15	0.24	0.273
	303.15	0.128	1.43
	308.15	0.126	1.26
	313.51	0.248	1.37
1-Nonanol/1-Undecanol	298.15	0.794	1.558
	293.15	0.639	2.09
	303.15	0.566	2.07
	308.15	0.439	1.27
	313.15	0.664	1.01
1-Decanol/1-Undecanol	298.15	0.275	0.369
	293.15	0.956	0.868
	303.15	0.067	0.272
	308.15	0.371	1.14
	313.15	0.213	1.13
Error Promedio		0.336	0.996

La Figura 4.4 nos muestra la distribución de los errores porcentuales para cada uno de los más de 400 puntos experimentales probados en este trabajo, donde se puede observar la aleatoriedad de estos, lo que nos indica que la ecuación propuesta no presenta ninguna tendencia.

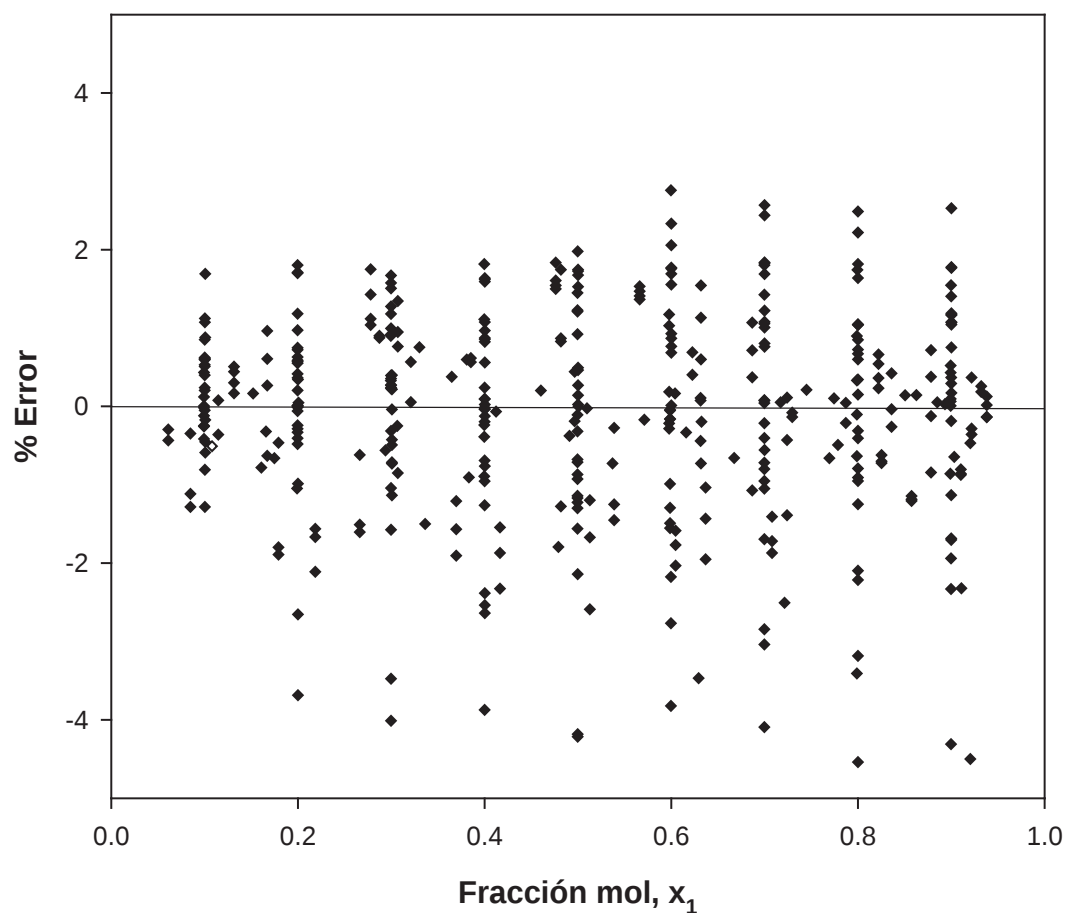


Figura 4.4 Distribución de los errores porcentuales obtenidos con el método propuesto.

La Figura 4.5 nos permite hacer el análisis del modelo propuesto con respecto a la temperatura, como se observa no existe ninguna tendencia que suponga que el modelo se desviará a temperaturas mayores.

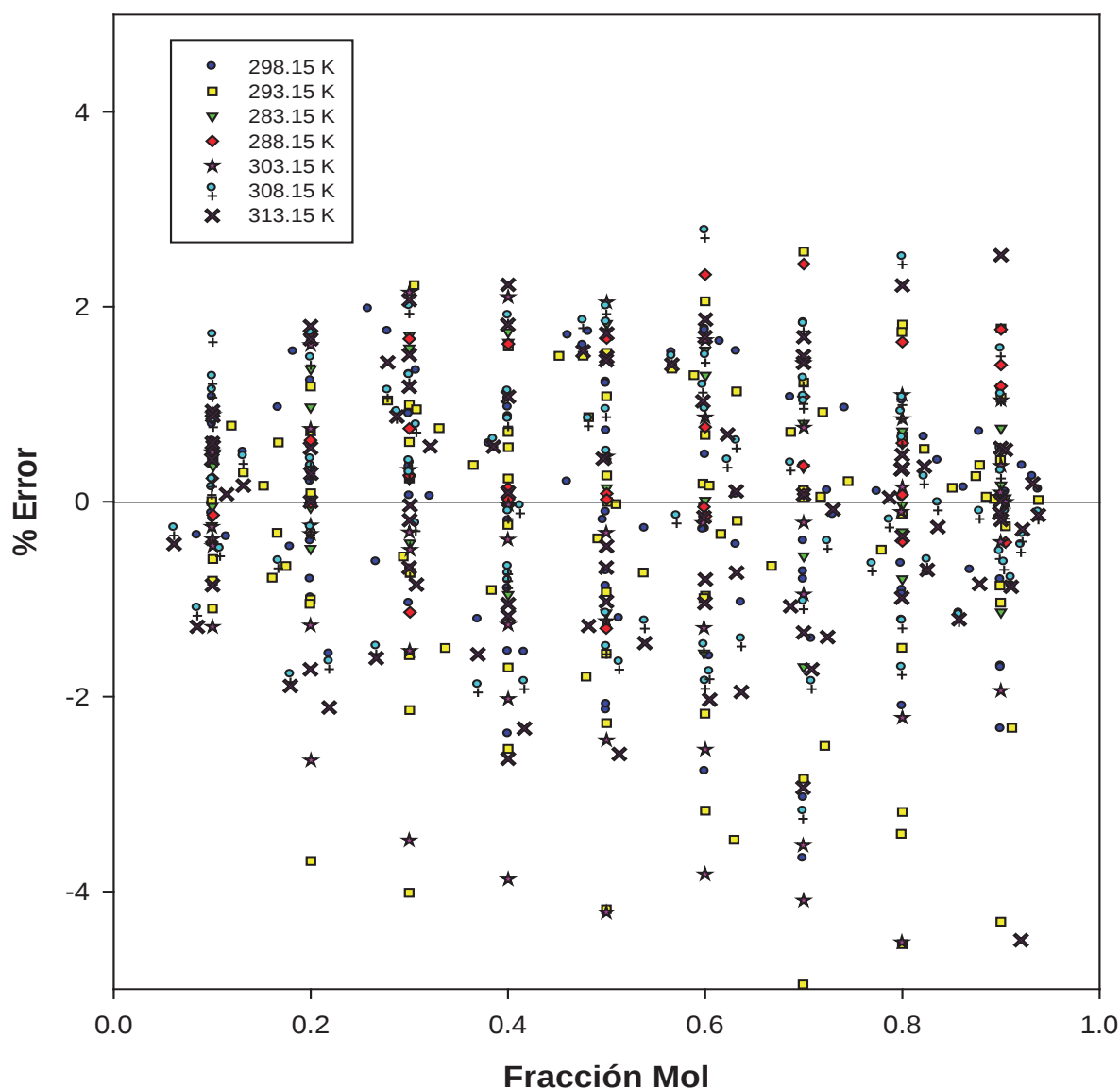


Figura 4.5 Análisis del error porcentual respecto a la temperatura.

CAPITULO 5

5.1 CONCLUSIONES

1. Se propuso una técnica novedosa para predecir los parámetros del modelo de McAllister para sistemas de 1-alcoholes a partir del método de contribución de grupos. La nueva ecuación nos permite predecir viscosidades cinemáticas de mezclas binarias de 1-alcoholes, haciendo uso de las viscosidades cinemáticas de compuesto puro a la temperatura deseada, el número de carbonos promedio en la mezcla y los pesos moleculares de las sustancias involucradas.
2. Se reporta la contribución del grupo $-OH$, así como la dependencia del factor de corrección R_{ij} con respecto del número promedio de carbonos para sistemas de 1-alcoholes a la temperatura de 298.15 K.
3. La técnica fue aplicada a 13 mezclas binarias de 1-alcoholes las cuales incluyen desde 1-propanol hasta 1-undecanol a diferentes temperaturas y a presión atmosférica. El modelo propuesto presenta una desviación promedio absoluta de menos del 1 % respecto a datos experimentales publicados en la literatura.
4. El modelo fue comparado con la ecuación de McAllister la cual presenta una desviación porcentual promedio de 0.26 % respecto de los datos experimentales y el modelo propuesto presenta una desviación de 0.86 %; sin embargo, la ecuación de McAllister es una técnica correlativa que requiere de viscosidades cinemáticas experimentales de la mezcla para su aplicación y el método propuesto es una técnica predictiva que no requiere este tipo de datos.

5. Se hizo una comparación del modelo desarrollado para sistemas binarios que incluyen sustancias de estructura molecular de tamaños diversos y no se observó que esta fuera una limitante para la aplicación de la técnica.
6. La comparación del modelo con la variable temperatura tampoco mostró tendencia alguna que pudiera sugerir que el modelo fallará a temperaturas más altas.
7. El modelo propuesto presenta una buena distribución de los errores porcentuales ya que no se observa ninguna tendencia.

5.2 RECOMENDACIONES

- Aplicar el modelo propuesto a mezclas ternarias de 1-alcoholes.
- Ampliar el intervalo de temperatura para probar la capacidad predictiva del modelo a temperaturas más altas.
- Comparar el modelo propuesto con otras ecuaciones basadas en el concepto de contribución de grupos y en otras teorías.
- Aplicar el modelo propuesto a otro tipo de familias de sustancias.

BIBLIOGRAFIA

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

Cibulka, Y., "Saturated Liquid Densities of 1-Alkanols from C1 to C10 and n-Alkanes from C5 to C6: a Critical Evaluation of Experimental Data", Fluid Phase Equil., 89, 1-18, 1993.

Ely, J.F y H.J.M Hanley, "Prediction of Transport Properties. 1. Viscosity of Fluids and Mixtures", Ind. Eng. Chem. Fundam., **20**, 323, 1981a.

Franca Faria M. A., Camila F. de Sa, Lima G. R., Filho J., Martins R. S., Cardoso M. J. E., Barcia O. E., "Measurement of density and viscosity of binary 1-alkanol systems (C8-C11) at 101 kPa and temperatures from (283.15 to 313.15) K", J. Chem. Eng. Data, 50, 1938-1943, 2005.

Grocholski, B. y R. Jeanloz, "High-Pressure and Temperature Viscosity Measurements of Methanol and 4:1 Methanol:Ethanol Solution", J. Chem. Phys., 123, 2005.

Harris, K.R., R. Malhotra y L.A. Woolf, "Temperature and Density Dependence of the Viscosity of Octane and Toluene", J. Chem. Eng. Data., **42**, 1254-1260, 1997.

Hirschfelder, J., C. Curtiss y R.B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", 1st. ed., John Wiley & Sons, Inc., USA, 1954.

McAllister R. A., "The viscosity of liquid mixtures", AIChE Journal, 6, 427-431, 1960.

Mehrotra, A.K., W.D. Monnery y W. Y. Svrcek, "A Review of Practical Calculation Methods for the Viscosity of Liquid Hydrocarbons and their Mixtures", *Fluid Phase Equil.*, **177**, 344-355, 1996.

Nhaesi A. H., Asfour A. A., "Predictive model for the viscosities of multicomponent liquid n-alkane and regular solutions", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **78**, 355-362, 2000.

Nhaesi A. H., Asfour A. A., "Prediction of the viscosity of multi-component liquid mixtures: a generalized McAllister three-body interaction model", *Chemical Engineering Science*, **55**, 2861-2873, 2000.

Nhaesi A. H., Al-Gherwi W., Asfour A. A., "Prediction of the McAllister model parameters by using the group contribution method: n-alkane liquid systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 9962-9968, 2005.

Poling B. E., Prausnitz J. M, O'Connell J. P., "The properties of gases and liquids", Fifth Edition, Mc Graw Hill, U.S.A., 2000.

Quiñones-Cisneros, S.E; Zeberg-Mikkelsen, C.K; Stenby, E.H. "Accurate density and viscosity modeling of nonpolar fluids based on the "f-theory" and a noncubic equation of state". *International Journal of Thermophysics* Vol.23, No.1. 2002.

Shan Z., Asfour A. A., "Viscosities and densities of eight binary 1-alkanol systems at 308.15 and 313.15 K", *Fluid Phase Equilibria*, **143**, 253-262, 1998.

Shan Z., Asfour A. A., "Viscosities and densities of nine binary 1-alkanol systems at 293.15 and 298.15 K", *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 118-123, 1999.

Teja, A.S., Rice, P.; "A generalized corresponding states method for the prediction of the thermal conductivity of liquids and liquid mixtures". *Chem. Eng. Sci.*, Vol.36, Issue 2, 417-422, 1981.

Teja, A.S; Rice P. “Generalized Corresponding States Method for the Viscosities of Liquid Mixtures”. Ind. Eng. Chem. Fundam., 20, 77-81, 1981a.

TRC, Databases for Chemistry and Engineering- SOURCE Database Versión 1991-2; Thermodynamics Research Center, Texas A&M University System, College Station, TX.

Wu, J., Z. Shan y A-F. A. Asfour “Viscometric Properties of Multicomponent Liquid n-Alkane Systems”, Fluid Phase Equilibria., 143, 263-274, 1998.

Zeberg-Mikkelsen, C.K.; Quiñones-Cisneros, S.E.; Stenby, E.H. “Viscosity modeling of associating fluids based on the friction theory: pure alcohols”. Fluid Phase Equilibria, 1994-197, 1191-1203, 2002.