



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL Y
PREDICCIÓN DE PROPIEDADES
TERMODINÁMICAS DE 1-ALCOHOLES”**

POR

I.Q. JOSÉ JULIÁN CANO GÓMEZ

**TESIS PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA COMO REQUISITO
PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:**

DOCTOR EN CIENCIAS

CELAYA, GUANAJUATO, ABRIL 2013.

DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA
Oficio No. 081/2013

Asunto: Aprobación de Impresión
Tesis de DOCTORADO

DRA. GLORIA MARÍA MARTÍNEZ GONZÁLEZ
JEFA DE DEPARTAMENTO DE ING. QUÍMICA
PRESENTE

De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Proyecto de DOCTORADO, titulado:

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL Y PREDICCIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE 1-ALCOHOLES

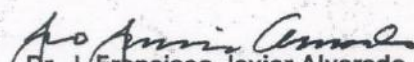
El (la) **C. JOSÉ JULIAN CANO GÓMEZ**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

Lo anterior, para los efectos consiguientes.

Atentamente
"La Técnica por un México Mejor"


Dr. Gustavo A. Iglesias Silva
Presidente


Dr. Alejandro Estrada Baltazar
Secretario


Dr. J. Francisco Javier Alvarado
Vocal


Dra. Florianne Castillo Borja
Vocal suplente

c.c.p. expediente
/crt*

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
DIRECCIÓN GENERAL DE
INSTITUTOS TECNOLÓGICOS
DEPTO. DE ING. QUÍMICA
TECNOLÓGICO DE CELAYA.



DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL Y PREDICCIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE 1-ALCOHOLES

Por: José Julián Cano Gómez

RESUMEN

En este trabajo se realizaron mediciones experimentales de la densidad y viscosidad de 1-alcoholes y sus mezclas a presión atmosférica desde 293.15 a 328.15 K. Los nuevos datos experimentales de los componentes puros se compararon con datos previamente publicados en la literatura mostrando una desviación porcentual promedio absoluta de 0.07 % para la densidad y 2 % para la viscosidad. También, se determinó experimentalmente el equilibrio vapor-líquido de mezclas binarias de 1-propanol + decano y 1-butanol + decano a presión constante, mediante el ebulómetro marca i-Fischer, modelo VLE 602.

Se desarrolló una ecuación para predecir densidades a presión atmosférica de metanol hasta 1-docosanol basándose en el modelo de Eykman y el principio de congruencia de Brønsted-Koefoed. La nueva ecuación tiene una desviación porcentual promedio de 0.06% con respecto a los datos reportados en la literatura. La correlación anterior se utilizó el modelo de Tait para obtener un modelo predictivo de las densidades de líquido comprimido. La nueva correlación tiene una desviación porcentual promedio de 0.11 % con respecto a datos experimentales reportados en literatura desde metanol a 1-decanol en el rango de temperaturas de 173.15 K a 373.15 K y hasta presiones de 279.15 MPa.

Con la ecuación anterior se desarrolló una ecuación para predecir viscosidades de metanol a 1-dodecanol a presión atmosférica y altas presiones. La nueva ecuación tienen una desviación porcentual promedio de 1.4% respecto a datos experimentales atmosféricos. El modelo tiene una desviación porcentual promedio de 3.4 % con respecto a los datos experimentales reportados en literatura desde metanol a 1-hexadecanol en el rango de temperaturas de 293.15 K a 423.15 K y hasta presiones de 358.58 MPa.

Por último, se realizó la predicción de la densidad y equilibrio vapor-líquido usando simulación molecular para el caso de la densidad se obtuvo una desviación porcentual promedio de 0.52%, y para el equilibrio vapor-líquido se presentó un desfase en el diagrama de equilibrio de fases respecto a datos experimentales.

Dirigida por: Dr. Gustavo A. Iglesias Silva

DEDICATORIA

A mis padres

Julián Cano López y Olívía Gómez Escoto

A mi familia

Cristina Luna Císneros y mi hija Danna Sofía Cano Luna

AGRADECIMIENTOS

A mi esposa Cristina Luna Cisneros por todo su amor, motivación y sobre todo paciencia, eres lo más importante para mi te amo.

A mis padres Julián Cano López y Olivia Gómez Escoto por su apoyo, paciencia y amor que me brindaron durante todo este tiempo, los quiero mucho.

A mi hija Danna Sofía Cano Luna que fue mi impulso para poder terminar el presente proyecto, te amo hija.

Al Doctor Gustavo Arturo Iglesias Silva por permitirme trabajar con él y dirigir la presente tesis, por todas sus enseñanzas, tiempo y motivación.

Al Dr. Alejandro Estrada, Dr. Javier Alvarado y la Dra. Florianne Castillo por sus comentarios en la presente tesis.

A CONACyT por el apoyo recibido.

CONTENIDO

	Página
RESUMEN	i
DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
CONTENIDO	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	xi
CAPÍTULO 1.	
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivos.	5
1.2 Propiedades físicas y químicas de los 1-alcoholes.	6
1.3 Organización de la Tesis.	7
CAPÍTULO 2.	
DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA DENSIDAD, VISCOSIDAD Y EQUILIBRIO VAPOR-LIQUIDO DE MEZCLAS BINARIAS.	8
2.1 Equipo experimental y metodología para la determinación de la densidad y viscosidad.	8
2.1.1 Densímetro de tubo vibrante modelo DMA 5000.	8
2.1.2 Principio del densímetro de tubo vibrante (DMA 5000)	10
2.1.3 Calibración y ajuste del densímetro de tubo vibrante DMA 5000.	12
2.1.4 Metodología para la medición de la densidad.	13
2.1.5 Viscosímetro de balón rodante.	14
2.1.6 Principio de operación del micro viscosímetro de balón rodante (AMVn).	15

2.1.7	Calibración del micro viscosímetro de balón rodante (AMVn).	18
2.1.8	Metodología para la medición de la viscosidad.	20
2.2	Datos experimentales de la densidad y viscosidad de mezcla binarias.	21
2.2.1	Densidad y Viscosidad de mezclas binarias de etanol + 1-alcoholes (C ₃ -C ₇).	21
2.2.2	Volúmenes de exceso.	34
2.2.3	Desviación de la viscosidad.	37
2.3	Capacidad predictiva de los modelos generalizados de Mc Allister y GSCP.	39
2.3.1	Modelo Mc Allister generalizado de tres cuerpos.	39
2.3.2	Modelo de principio de estados correspondiente (GSCP).	40
2.4	Equipo equilibrio vapor-liquido (Fischer LabodestVLE 602).	43
2.4.1	Método de flujo.	43
2.4.2	Método de destilación.	44
2.4.3	Método estático.	44
2.4.4	Método de circulación o dinámico.	45
2.5	Equipo para la medición del equilibrio vapor-líquido en sistemas binarios.	48
2.5.1	Sistema de enfriamiento.	52
2.6	Metodología para la medición de datos experimentales del equilibrio vapor-líquido.	53
2.7	Resultados obtenidos del equilibrio vapor-líquido.	55
2.8	Consistencia termodinámica de los resultados experimentales de EVL.	61

CAPÍTULO 3.

DESARROLLO DE CORRELACIONES GENERALIZADAS PARA LA PREDICCIÓN DE LA DENSIDAD Y VISCOSIDAD DE MEZCLAS BINARIAS DE 1-ALCOHOLES A PRESIÓN ATMOSFÉRICA Y ALTAS PRESIONES.

3.1	Antecedentes.	66
3.1.1	Correlación para la predicción de la densidad de líquido.	66
3.1.2	Correlación para la predicción de la densidad de líquido comprimido.	70
3.1.3	Correlación para la predicción de la viscosidad de líquido	71

3.1.4 Correlación para la predicción de la viscosidad de líquido comprimido.	74
3.2 Desarrollo del modelo para densidades líquidas a presión atmosférica.	75
3.2.1 Mezclas.	84
3.2.2 Extrapolación.	84
3.3 Desarrollo del modelo para densidades líquidas comprimidas.	86
3.4 Desarrollo del modelo para viscosidades líquidas a presión atmosférica.	92
3.4.1 Mezclas.	97
3.5 Desarrollo del modelo para viscosidades líquidas a altas presiones.	103

CAPÍTULO 4.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 110

5.1 Conclusiones.	110
5.2 Recomendaciones.	112

APÉNDICE A Simulación molecular.	113
---	-----

APÉNDICE B Resultados y discusión.	129
---	-----

BIBLIOGRAFÍA. 151

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1. Diagrama esquemático de un densímetro de tubo vibrante.	9
Figura 2.2. Esquema de un capilar de un micro viscosímetro de balón rodante.	16
Figura 2.3. Calibración típica para un micro viscosímetro de balón rodante dentro de un régimen laminar a diferentes temperaturas, para un capilar de 1.6 mm y 40 ° de inclinación.	19
Figura 2.4. Densidades experimentales a diferentes composiciones del sistema binario etanol + 1-propanol a diferentes temperaturas.	26
Figura 2.5. Viscosidades experimentales a diferentes composiciones del sistema binario etanol + 1-propanol a diferentes temperaturas.	27
Figura 2.6. Densidades experimentales a diferentes composiciones del sistema binario etanol + 1-heptanol a diferentes temperaturas.	27
Figura 2.7. Viscosidades experimentales a diferentes composiciones del sistema binario etanol + 1-heptanol a diferentes temperaturas.	28
Figura 2.8. Esquema del principio de operación del método de circulación o dinámico.	45
Figura 2.9. Esquema de circulación en la fase vapor y en la fase líquida de Gillespie (1946).	46
Figura 2.10. Equipo experimental para la determinación del equilibrio vapor líquido.	48
Figura 2.11. Esquema del equipo de circulación en la fase vapor y en la fase líquida de Fischer VLE 602.	49
Figura 2.12. Control de temperatura y potencia del calentador de inmersión.	50
Figura 2.13. Manta calefactora en la bomba Cottrell y resistencia en el tubo de condensados.	51

Figura 2.14. Diagrama $T-x_1-y_1$ para 1-propanol (1) + decano (2) a 0.1MPa (●) punto de burbuja y (o) punto de rocío experimentales.	56
Figura 2.15. Diagrama y_1-x_1 para 1-propanol (1) + decano (2) a 0.1MPa (●) datos experimentales; (----) $y_1=x_1$.	56
Figura 2.16. Diagrama $T-x_1-y_1$ para 1-butanol (1) + decano (2) a 0.1MPa (●) punto de burbuja y (o) punto de rocío experimentales.	57
Figura 2.17. Diagrama y_1-x_1 para 1-butanol (1) + decano (2) a 0.1MPa (●) datos experimentales; (----) $y_1=x_1$.	57
Figura 2.18. Densidades experimentales a diferentes composiciones del sistema binario 1-propanol + decano a 293.15 K. (●) (Bravo).	60
Figura 2.19. Densidades experimentales a diferentes composiciones del sistema binario 1-butanol + decano a 293.15 K. (●) (Bravo).	60
Figura 2.20. Comportamiento de la Ecuación 2.30.	62
Figura 3.1. Comportamiento de la densidad de 1-alcoholes respecto al número de átomos de carbono.	75
Figura 3.2. Comportamiento lineal del índice de refracción respecto a la temperatura.	77
Figura 3.3. Comportamiento de la constante K , en función del número de carbonos de los 1-alcoholes.	79
Figura 3.4. Comparación de la Ecuación 3.34 con datos de la literatura para 1-alcoholes.	81
Figura 3.5. Comparación de la Ecuación 3.35 con datos de la literatura para 1-alcoholes.	81
Figura 3.6. Comparación de la Ecuación 3.36 y 3.34 con datos de la literatura para 1-alcoholes.	83
Figura 3.7. Comparación de la Ecuación 3.36 y 3.35 con datos de la literatura para 1-alcoholes.	83
Figura 3.8. Desviación porcentual de las densidades experimentales de las mezclas medidas en el presente trabajo con respecto a la Ecuación 3.36.	85
Figura 3.9. Desviación de la densidad en funciones del número de carbonos desde 1-undecanol a 1-docosanol a diferentes temperaturas.	85

Figura 3.10. Comparación de la Ecuación 3.38 con datos de la literatura para 1-alcoholes a diferentes presiones.	88
Figura 3.11. Comparación de la Ecuación 3.38 con datos de la literatura para 1-alcoholes a diferentes temperaturas.	89
Figura 3.12. Comparación de la Ecuación 3.11 con datos de la literatura para 1-alcoholes a diferentes presiones.	90
Figura 3.13. Comparación de la Ecuación 3.11 con datos de la literatura para 1-alcoholes a diferentes temperaturas.	90
Figura 3.14. Comportamiento de la viscosidad de 1-alcoholes en función del índice de refracción.	93
Figura 3.15. Parámetro H de la Ecuación 3.44.	94
Figura 3.16. Comparación de la Ecuación 3.43 con datos de la literatura para 1-alcoholes.	95
Figura 3.17. Comportamiento de $\log(\mu/\mu_0)$ contra $\log(\rho/\rho_0)$, para 1-alcoholes desde metanol a 1-propanol .	104
Figura 3.18. Comparación de la Ecuación 3.50 con datos de la literatura, para 1-alcoholes puros a diferentes presiones.	107
Figura 3.19. Comparación de la Ecuación 3.50 con datos de la literatura, para 1-alcoholes puros a diferentes temperaturas.	107
Figura 3.20. Comparación de la Ecuación 3.19 con datos de la literatura, para 1-alcoholes puros a diferentes presiones.	108
Figura 3.21. Comparación de la Ecuación 3.19 con datos de la literatura, para 1-alcoholes puros a diferentes temperaturas.	109
Figura A.1. Pasos Monte Carlo para el ensamble de Gibbs: desplazamiento de partículas, cambio de volumen e intercambio de partículas.	121
Figura A.2. Dificultad para insertar una molécula en otra región de simulación.	122
Figura B.3. Configuración inicial para la mezcla etanol + decano a 360.26 K y presión atmosférica.	131
Figura B.4. Configuración final en la fase líquida para la mezcla etanol + decano a 360.26 K y presión atmosférica.	131
Figura B.5. Configuración final en la fase vapor para la mezcla etanol + decano	

a 360.26 K y presión atmosférica.	132
Figura B.6. Comportamiento de la fracción molar del etanol en la fase vapor (superior) y en la fase líquida (inferior) de la mezcla etanol + n-decano a 360.26 K.	133
Figura B.7. Comportamiento de las densidades en la fase líquida y vapor para la mezcla etanol + n- decano a 360.26 K.	133
Figura B.8. Diagrama de fase (T-x-y) para la mezcla binaria etanol + n-decano a presión atmosférica.	134
Figura B.9. Comportamiento de la fracción molar del etanol en la fase vapor (superior) y en la fase líquida (inferior) de la mezcla 1-propanol + decano a 410.15 K.	136
Figura B.10. Comportamiento de las densidades en la fase líquida y vapor para la mezcla 1-propanol + decano a 410.15 K.	137
Figura B.11. Diagrama de fase (T-x-y) para la mezcla binaria 1-propanol + n-decano a presión atmosférica.	138
Figura B.12. Comportamiento de la fracción molar del 1-butanol en la fase vapor (superior) y en la fase líquida (inferior) de la mezcla 1-butanol + decano a 410.15 K.	140
Figura B.13. Comportamiento de las densidades en la fase líquida y vapor para la mezcla 1-butanol + n-decano a 410.15 K.	141
Figura B.14. Diagrama de fase (T-x-y) para la mezcla binaria 1-butanol + n-decano a presión atmosférica.	142
Figura B.15. Comportamiento de la desviación porcentual de la densidad predicha para el sistema etanol + 1-propanol de 293.15 a 323.15 K.	149
Figura B.16. Comportamiento de la desviación porcentual de la densidad predicha para el sistema etanol + 1-butanol de 293.15 a 323.15 K.	149
Figura B.17. Comportamiento de la desviación porcentual de la densidad predicha para el sistema etanol + 1-pentanol de 293.15 a 328.15 K.	150

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 2.1. Datos técnicos del densímetro modelo DMA 5000.	10
Tabla 2.2. Datos técnicos del microviscosímetro modelo AMVn.	15
Tabla 2.3. Capilares recomendados por el rango de viscosidad que manejan.	17
Tabla 2.4. Sustancias puras empleadas en este trabajo.	21
Tabla 2.5. Reporte de las densidades experimentales de 1-alcoholes puros medidas y comparación con densidades reportadas en literatura.	22
Tabla 2.6. Reporte de las viscosidades experimentales de 1-alcoholes puros medidas y comparación con densidades reportadas en literatura.	24
Tabla 2.7. Densidades, volúmenes de exceso, viscosidad y desviación de la viscosidad experimental de etanol (1) + 1-propanol (2).	29
Tabla 2.8. Densidades, volúmenes de exceso, viscosidad y desviación de la viscosidad experimental de etanol (1) + 1-butanol (2).	30
Tabla 2.9. Densidades, volúmenes de exceso, viscosidad y desviación de la viscosidad experimental de etanol (1) + 1-pentanol (2).	31
Tabla 2.10. Densidades, volúmenes de exceso, viscosidad y desviación de la viscosidad experimental de etanol (1) + 1-hexanol (2).	32
Tabla 2.11. Densidades, volúmenes de exceso, viscosidad y desviación de la viscosidad experimental de etanol (1) + 1-heptanol (2).	33
Tabla 2.12. Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister para volúmenes de exceso y desviación de la viscosidad para las mezclas medidas y la desviación estándar.	35
Tabla 2.13. Comparación entre modelos para la predicción de la viscosidad de mezcla binarias.	42
Tabla 2.14. Datos técnicos del ebullómetro Fischer VLE 602 y del baño recirculador	52
Tabla 2.15. Sustancias puras empleadas en este trabajo.	55

Tabla 2.16. Datos experimentales del equilibrio vapor-líquido isóbaro para el sistema binario 1-propanol (1) + decano (2) a la presión de 0.1 MPa.	58
Tabla 2.17. Datos experimentales del equilibrio vapor-liquido isóbaro para el sistema binario 1-butanol (1) + decano (2) a la presión de 0.1MPa.	59
Tabla 2.18. Resultados de consistencia termodinámica aplicada a EVL de sistemas binarios de 1-propanol(1) + n-decano(2) y 1-butanol(1) + n-decano(2) a presión atmosférica.	65
Tabla 3.1. Parámetros de la Ecuación 3.33 para todos los modelos propuestos.	79
Tabla 3.2. Parámetros de las ecuaciones 3.34 y 3.35 del índice de refracción.	80
Tabla 3.3. Parámetros de la Ecuación 3.33 para el parámetro K .	82
Tabla 3.4. Datos experimentales de densidades de 1-alcoholes desde metanol a 1-decanol a altas presiones.	87
Tabla 3.5. Error asintótico de cada uno de los parámetros que conforman las funciones ρ , μ , y η de la Ecuación 3.39.	88
Tabla 3.6. Predicción de densidades de 1-alcoholes de metanol a 1-decanol a altas presiones usando la ecuación de Assael <i>et al.</i> , (1994) y la desarrollada en este trabajo.	91
Tabla 3.7. Error asintótico de cada uno de los parámetros que conforman las funciones o , p y q de la Ecuación 3.34.	94
Tabla 3.8. Capacidad predictiva de diferentes modelos para la predicción de la viscosidad de 1-alcoholes.	96
Tabla 3.9. Capacidad predictiva de diferentes modelos para la predicción de la viscosidad de mezclas binarias entre etanol + 1-alcoholes (C_3 - C_7) medidos experimentalmente en este trabajo.	99
Tabla 3.10. Capacidad predictiva de diferentes modelos para la predicción de la viscosidad de mezclas binarias entre 1-alcoholes.	101
Tabla 3.11. Datos experimentales para viscosidades a alta presión desde metanol a 1-hexadecanol.	105
Tabla 3.12. Error asintótico de los parámetros de la Ecuación 3.52 para la función $A(n)$.	105

Tabla 3.13. Comparación del modelo para la predicción de la viscosidad a altas presiones desarrollado en este proyecto contra el modelo de esfera dura (Sun y Teja 2009).	106
Tabla A.1. Parámetros de interacción para el modelo de NERD.	127
Tabla A.2. Número de moléculas iniciales y densidades obtenidas en las simulaciones de la mezcla etanol (1) + decano (2) a diferentes temperaturas.	129
Tabla B.3. Número de moléculas iniciales y densidades obtenidas en las simulaciones de la mezcla 1-propanol (1) + decano (2).	135
Tabla B.4. Número de moléculas iniciales y densidades obtenidas en las simulaciones de la mezcla 1-butanol (1) + decano (2).	139
Tabla B.5. Comparación de las densidades experimentales con las predichas por simulación molecular para el sistema etanol (1) + 1-propanol (2) a diferentes temperaturas.	144
Tabla B.6. Comparación de las densidades experimentales con las predichas por simulación molecular para el sistema etanol (1) + 1-butanol (2) a diferentes temperaturas.	145
Tabla B.7. Comparación de las densidades experimentales con las predichas por simulación molecular para el sistema etanol (1) + 1-pentanol (2) a diferentes temperaturas.	146

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.0. Introducción.

El conocimiento de propiedades termodinámicas tanto de sustancias puras como de mezclas, son de suma importancia en diversas áreas de las ciencias y en el sector industrial. La necesidad de una base de datos de propiedades tales como la densidad, viscosidad y el equilibrio vapor-líquido (EVL) entre otros con un alto grado de exactitud, son esenciales para poder desarrollar modelos predictivos así como para diferentes aplicaciones de Ingeniería Química como son determinación de flujo en tuberías, operaciones de transferencia de calor y masa, diseño de columnas de destilación, diseño de equipos de combustión, etc.

Las mezclas de 1-acoholes + 1-alcoholes y 1-alcoholes + n-alcanos son ampliamente utilizadas en la industria dentro de los procesos químicos, actualmente su uso está dirigido a la adición de mezclas de alcoholes a mantecas, aceites, resinas, pinturas, nitrocelulosa y otras. También son utilizadas en la manufactura de perfumes, fluidos para frenos (Zhengjun et al., 1998) y en el diseño de sistemas criogénicos (Kumagai et al., 1998). Las mezclas de etanol con 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol o 1-heptanol pueden ser utilizadas como oxigenantes en combustibles.

En décadas pasadas, muchas investigaciones se enfocaron en realizar y utilizar mezclas binarias de diesel y etanol como combustible en motores de combustión interna. Esto fue debido a que los motores con diesel provocan emisiones de humo. Debido a esto, al incremento en el precio del aceite pesado, a las reglas de emisión de gases contaminantes y a la previsible reducción futura de reservas petroleras, nos obliga a indagar en encontrar nuevas tecnologías para reducir la contaminación.

El mayor problema asociado con el uso de alcoholes en la ingeniería es la limitada miscibilidad a bajas temperaturas y las pequeñas variaciones requeridas en los sistemas de entrega de combustible, esto restringe el uso de etanol en diesel. Una solución a este problema es la adición de un nuevo compuesto oxigenado.

Etanol es soluble en diesel únicamente en cantidades entre el 0-20%. Una solución a este problema la presentan Sathiyagnanam et al. (2010), quienes encontraron que el 1-hexanol cumple con todas las características y es miscible al 100% en etanol y de 0-15% en diesel. La importancia de formar una mezcla entre el etanol + 1-hexanol e inyectarla en el cilindro con el diesel, es que la parte hidrofóbica de la estructura del 1-hexanol forma una afinidad muy fuerte con el diesel mientras que el único oxígeno en el 1-hexanol forma fuertes puentes de hidrógeno con el etanol. Esta tecnología reduce hasta en una 40% la contaminación.

Aquí radica la importancia de tener datos exactos así como modelos con los que se obtenga una buena predicción de las propiedades con el fin de contribuir al desarrollo de nuevas tecnologías.

Se han realizado diversos trabajos acerca de la medición de propiedades físicas de sistemas binarios integrados por 1-alcoholes + 1-alcoholes y 1-alcoholes + n-alcanos, con el fin de entender el comportamiento de estos sistemas y así obtener modelos que predigan correctamente este tipo de datos.

Diversos autores (Hussein et al., 2009, Saleh et al., 2004, Kumagainad et al., 1998, Shan et al., 1998, Paez et al., 1989, Rauf et al., 1983, Dizechi et al., 1982) han trabajado en la medición de propiedades como la densidad y viscosidad de mezclas de 1-alcoholes + 1-alcoholes, en diferentes intervalos de temperatura. A la fecha existen diferentes trabajos (Góral et al., 2003) referentes a la medición de equilibrio vapor – líquido para mezclas binarias de 1-alcoholes + n-alcanos a condiciones isobáricas e isotérmicas.

La obtención de datos experimentales, como la densidad, son importantes para el diseño de equipos y procesos industriales. También los volúmenes de exceso son de gran importancia para comprender la naturaleza de las interacciones intermoleculares y entender como las moléculas interaccionan entre sí en una mezcla. Las mediciones experimentales de la densidad para sistemas polares son indispensables para el desarrollo de nuevos modelos o validar los existentes.

Los modelos que se encuentran en la literatura para la predicción de la densidad de mezclas entre 1-alcoholes son muy limitados, solo existen correlaciones generalizadas para la predicción de la densidad a altas presiones (Assael et al. 1994) y los modelos para la predicción de la densidad a presión atmosférica no son generalizados y se requiere de nuevos parámetros para cada cadena de alcohol (Saleh et al., 2004, Nasrifar et al., 2000, Assael et al., 1994).

La predicción de la viscosidad en la fase líquida a presión atmosférica y altas presiones para mezclas entre 1-alcoholes no es muy fácil de determinar, por lo que la mayoría de los modelos existentes en la literatura (Sun et al., 2009, Xuan et al., 2006, Shan et al., 2000, Teja et al., 1981) son limitados en su aplicación. Para el cálculo de la viscosidad de mezclas no se cuenta con correlaciones generalizadas para diferentes cadenas de alcoholes y temperaturas que funcionen adecuadamente.

La medición experimental del equilibrio vapor-líquido, consiste en hallar una separación y purificación eficiente y económica de componentes que forman parte de diversos materiales. Estos materiales pueden ser derivados del petróleo, así como también productos sintéticos. Otra razón es puramente científica, con la finalidad de estudiar la influencia de las diferentes fuerzas intermoleculares, que gobiernan el comportamiento del fluido, así como la generación de un modelo adecuado que represente a las mezclas en estudio. También como una contribución a la base de datos de propiedades termodinámicas de mezclas de 1-alcoholes e hidrocarburos a diferentes condiciones de operación.

Las investigaciones sobre la predicción de densidades y equilibrio vapor-líquido, en los últimos años, se ha enfocado principalmente en el uso de la simulación molecular debido al alto costo de equipos experimentales. Esta se ha usado para predecir la densidad y EVL de sustancias puras, como son, alcoholes, hidrocarburos y ésteres a diferentes composiciones y temperaturas así como para mezclas de hidrocarburos y alcoholes (Rajesh et al., 2004). En este tipo de mezclas se presenta cierto interés debido a que la interacción intermolecular entre este tipo de moléculas provoca la formación de azeótropos a ciertas condiciones de operación y es de gran importancia identificar dichas condiciones, para lograr una separación eficiente de los componentes que forman dicho sistema.

Las mezclas que se estudiaron son las formadas por etanol como primer componente y como segundo componente los alcoholes del 1-propanol al 1-heptanol para el caso de la densidad y viscosidad. En el caso del equilibrio vapor-líquido el primer componente son los alcoholes 1-propanol y 1-butanol, y como segundo componente n-decano.

Las mezclas se prepararon gravimétricamente en el intervalo de composiciones de 0 a 1 con incrementos de 0.1 en fracciones molares.

Para las mediciones de la densidad y la viscosidad se utilizó un densímetro DMA 5000 de tubo vibrante Anton Paar y un microviscosímetro AMVn de balón rodante respectivamente. Las mediciones se realizaron en todo el intervalo de composiciones de las mezclas así como de temperaturas. Para la obtención de datos experimentales de equilibrio vapor-líquido isobáricos de mezclas binarias se utiliza un equipo VLE 602 i-Fischer Labodest. El funcionamiento y principios de operación de los equipos se detallan en el Capítulo 2.

Una vez obtenidos todos los datos de la densidad y viscosidad para las mezclas, se correlacionarán con modelos existentes. Se utiliza el modelo de Redlich-Kister (1948), para ambos casos. También se probará la capacidad predictiva de los modelos de Nhaesi et al. (2000) y el principio de estados correspondientes de Teja et al. (1981).

En el presente trabajo se desarrollaron modelos generalizados para la predicción de la densidad y viscosidad a presión atmosférica usando el modelo de Eykman como base, para las cadenas de 1-alcoholes de metanol a 1-docosanol para el caso de la densidad y para la viscosidad de metanol a 1-dodecanol, en un amplio intervalo de temperaturas.

También se desarrollaron ecuaciones generalizadas para predecir densidades y viscosidades a altas presiones, para metanol a 1-decanol para la densidad y metanol a 1-hexadecanol para el caso de la viscosidad, en un amplio intervalo de temperaturas.

Ya obtenidos los modelos generalizados para la predicción de la densidad y viscosidad tanto a presión atmosférica como a altas presiones, se realizó una comparación predictiva con modelos existentes en la literatura (Sun et al., 2009, Assael et al., 1994, Teja et al., 1981). El uso de estos modelos se detalla en el Capítulo 3.

Por último, se realizó la predicción de la densidad para los sistemas etanol + 1-alcoholes (C_3 - C_5) en un amplio intervalo de temperaturas y del equilibrio vapor-líquido para las mezclas 1-propanol, 1-butanol + n-decano a presión atmosférica utilizando simulación molecular con la ayuda del software *Accelrys*[®]. Los detalles de la simulación se presentan en el Anexo A.

1.1. Objetivos.

Este trabajo tiene como principal objetivo la medición experimental y modelación de la densidad, viscosidad y equilibrio vapor-líquido para las mezclas de etanol + 1-alcoholes (C_3 - C_7) y 1-alcoholes (C_3 , C_4) + n-decano.

Los objetivos particulares son:

- Determinación experimental de la densidad y viscosidad de 1-alcoholes puros y mezclas binarias entre etanol + 1-alcoholes (C_3 - C_7) de 293.15 a 328.15 K a presión atmosférica.
- Determinación de datos experimentales de equilibrio vapor-líquido a presión atmosférica para los sistemas binarios de 1-propanol y 1-butanol con n-decano.
- Desarrollo de una correlación generalizada empírica para densidades a presión atmosférica de 1-alcoholes puros utilizando la ecuación de Eykman y basados en el principio de congruencia de Brønsted-Koefoed, y su aplicación a las mezclas de estos usando una regla de mezclado adecuada.
- Desarrollo de una correlación generalizada empírica para densidades a altas presiones de 1-alcoholes puros utilizando la correlación a presión atmosférica desarrollada en el objetivo anterior y el modelo de la ecuación de Tait.

- Desarrollo de una correlación generalizada empírica para viscosidades a presión atmosférica de 1-alcoholes puros utilizando la ecuación de Eykman, y basados en el principio de congruencia de Brønsted-Koefoed y su aplicación a las mezclas de estos usando una regla de mezclado desarrollada en este proyecto.
- Desarrollo de una correlación generalizada para viscosidades de 1-alcoholes puros como función del número de carbonos, la presión y la temperatura utilizando como referencia las correlaciones para la densidad y viscosidad a presión atmosférica y densidad a altas presiones desarrolladas en este proyecto.

1.2. Propiedades físicas y químicas de los 1-alcoholes.

Los 1-alcoholes son compuestos lineales que presentan en la cadena carbonada un grupo –OH. Las propiedades físicas de un alcohol se basan principalmente en su estructura. El alcohol está conformado por un grupo hidrofóbico (sin afinidad al agua) del tipo de un alcano, y un grupo hidroxilo que es hidrófilo (con afinidad al agua). De estos dos grupos el –OH da a los alcoholes sus propiedades físicas características y el alquilo es el que las modifica, en función del tamaño y su forma.

El grupo –OH es muy polar y, lo que es más importante, es capaz de establecer puentes de hidrógeno con sus moléculas compañeras o con otras moléculas distintas. La formación de puentes de hidrógeno permite la asociación entre las moléculas aumentando la solubilidad en las mezclas. A partir del carbono cuatro la solubilidad con el agua comienza a disminuir considerablemente y a partir del 1-hexanol son solubles únicamente en solventes orgánicos. Por lo cual, debido a la formación de puentes de hidrógeno las mezclas entre 1-alcoholes son completamente miscibles.

Los puntos de ebullición y fusión de los alcoholes también son influenciados por la formación de puentes de hidrógeno y por la polaridad de la molécula. El grupo OH presente en el alcohol es responsable que su punto de ebullición sea más alto que el alcano con el mismo número de carbonos.

Las propiedades químicas de los alcoholes se basan en que pueden comportarse como ácidos o bases, esto debido al efecto inductivo. Gracias a este efecto se establece un momento dipolo.

1.3. Organización de la Tesis.

En el Capítulo 2 se presenta el funcionamiento, el principio de operación, el método de calibración y la técnica de medición utilizada para la determinación de datos experimentales de densidades, viscosidades y equilibrio vapor-líquido de mezclas de etanol + 1-alcoholes y 1-alcoholes + n-decano. Así como el reporte de los datos experimentales obtenidos para dichas propiedades.

El Capítulo 3 describe el desarrollo de las correlaciones generalizadas para la densidad y la viscosidad a presión atmosférica y a altas presiones, la comparación de estas con datos de la bibliografía y con los datos medidos en este trabajo, su capacidad de predicción respecto a otros modelos reportados en la literatura, y su aplicación a mezclas.

Por último, el Capítulo 4 presenta las conclusiones y recomendaciones del presente proyecto.

CAPÍTULO 2: DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA DENSIDAD, VISCOSIDAD Y EQUILIBRIO VAPOR-LÍQUIDO DE MEZCLAS BINARIAS.

En esta sección se presentan las características y principio de operación de los equipos de medición para la determinación experimental de densidad, viscosidad y equilibrio vapor-líquido de mezclas binarias. Así como la metodología utilizada para realizar las mediciones para cada una de las propiedades.

2.1. Equipo experimental y metodología para la determinación de la densidad y viscosidad.

2.1.1. Densímetro de tubo vibrante (DMA 5000).

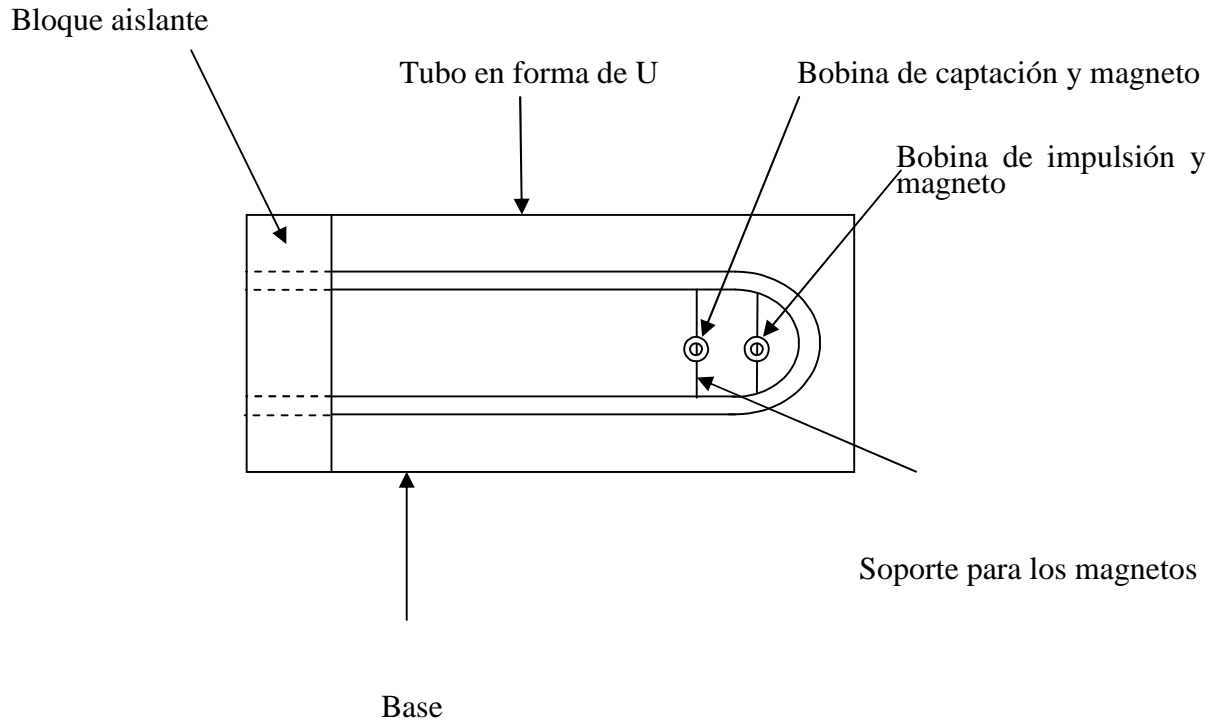
Entre los métodos experimentales utilizados para las mediciones de densidad, la densimetría de tubo vibrante es la que ofrece el mejor balance entre rapidez y exactitud (Bouchot 2001).

En el densímetro de tubo vibrante, la frecuencia de resonancia del tubo lleno del fluido de interés, es la propiedad medible y la densidad del fluido se calcula a partir de esta frecuencia, a la temperatura y presión de muestreo, utilizando una ecuación de calibración y las densidades conocidas de dos fluidos de referencia (Guzman 2007). En la Figura 2.1 se presenta un esquema de un densímetro de tubo vibrante (Holcomb et al., 1998).

En esta investigación se utilizó un densímetro de tubo vibrante modelo DMA 5000 de Anton Paar. El cual nos ofrece una gran exactitud y precisión en las mediciones con diferentes tipos de fluidos. Una de sus ventajas es que alcanza el equilibrio térmico rápidamente debido a que la cantidad de muestra que se le suministra es pequeña alrededor de 3 ml.

Para el control y la medición de temperatura, el aparato cuenta con dos termómetros de resistencia de platino Pt-100. En la Tabla 2.1 se presentan los datos técnicos del equipo.

Vista superior



Vista lateral

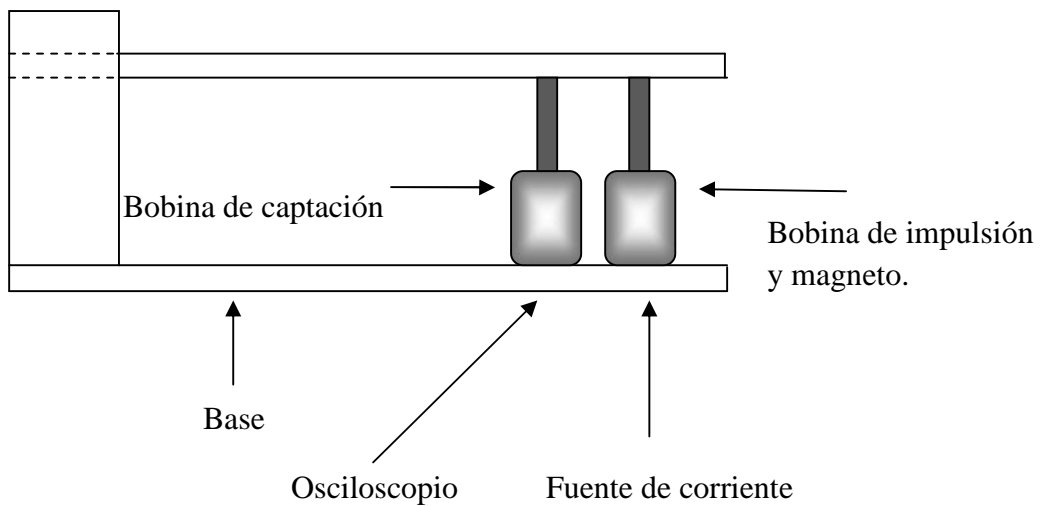


Figura 2.1. Diagrama esquemático de un densímetro de tubo vibrante.

Tabla 2.1. Datos técnicos del densímetro modelo DMA 5000.

Fabricante	Antón Paar
Intervalo de medición en densidad	Hasta 3 g/cm ³
Repetibilidad en densidad	$\pm 1 \times 10^{-6}$ g/cm ³
Intervalo de temperatura	273.15 a 363.15 K
Repetibilidad en temperatura	± 0.001 K
Intervalo de presión.	Hasta 10 bar

2.1.2. Principio del densímetro de tubo vibrante (DMA 5000)

La medición del densímetro DMA 5000 está basada en el cambio de la frecuencia natural del oscilador cuando está lleno con un líquido o un gas. El oscilador es un tubo de vidrio en forma de “U”, el cual es excitado por una fuerza electromagnética de una manera armónica. La dirección de la oscilación es perpendicular al plano del tubo de vidrio.

La frecuencia del oscilador es únicamente influenciada por el volumen del líquido o gas que se encuentra dentro del tubo vibrante, por lo que es esencial el asegurarse que el tubo este completamente lleno de muestra. Los extremos del tubo están anclados a un bloque que lo aísla de vibraciones externas. En la sección libre del tubo están montados dos magnetos cubiertos por dos bobinas que se localizan en la base del densímetro. La fuente de corriente se conecta a la bobina de entrada y el contador de frecuencia es conectado a la bobina de salida. Un método de operación del densímetro consiste en activar la bobina de entrada con la fuente de energía, con lo que se aplica una fuerza en el magneto haciendo que el tubo vibre y un circuito de retroalimentación optimiza el tiempo entre cada impulso.

El tubo vibra transversalmente y el segundo magneto se mueve entrando y saliendo de la bobina de salida. Este movimiento induce una corriente que es una frecuencia igual a la vibración del tubo. El osciloscopio recibe esta señal y mide la frecuencia de resonancia del tubo (Guzmán 2007).

La manera de relacionar la frecuencia de resonancia del tubo con la densidad del fluido es mediante la ecuación propuesta por Holcomb et al. (1998), quienes relacionaron el período de oscilación armónica del tubo vibrante τ (inverso de la frecuencia de resonancia) bajo el efecto de una excitación mecánica. Esto se establece comparando el comportamiento de un resorte con el tubo vibrante de masa m , volumen interno v , y lleno con un fluido de densidad ρ ; el cual se encuentra suspendido de un resorte con una constante de elasticidad c .

$$\tau^2(P,T) = 4 \cdot \pi \left(\frac{m}{c} + \rho(P,T) \frac{v(P,T)}{c} \right) \quad (2.1)$$

donde los parámetros mecánicos A y B están definidos por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{1}{A} = 4 \cdot \pi^2 \cdot \frac{v}{c} \quad (2.2)$$

$$B = 4 \cdot \pi^2 \cdot \frac{m}{c} \quad (2.3)$$

para la determinación de estos parámetros, se utilizan dos fluidos de referencia de densidad conocida. Para la calibración se necesitan dos fluidos agua ultra pura y aire. Se miden los períodos de oscilación de las dos sustancias de referencia y la del fluido de interés a las mismas condiciones de temperatura T y presión P , es decir,

$$\tau_{agua}^2 = \frac{1}{A} \rho_{agua} + B \quad (2.4)$$

$$\tau_{aire}^2 = \frac{1}{A} \rho_{aire} + B \quad (2.5)$$

$$\tau_{fluido}^2 = \frac{1}{A} \rho_{fluido} + B \quad (2.6)$$

de las ecuaciones anteriores se obtiene,

$$A = \frac{\rho_{agua} - \rho_{aire}}{\tau_{agua}^2 - \tau_{aire}^2} \quad (2.7)$$

por lo tanto:

$$\rho_{\text{fluido}}(P,T) = \rho_{\text{agua}}(P,T) + A(P,T) \left(\tau_{\text{fluido}}^2(P,T) - \tau_{\text{agua}}^2(P,T) \right) \quad (2.8)$$

El densímetro DMA 5000, cuenta con un software interno que calcula directamente la densidad del fluido. Los resultados que proporciona en cada punto son densidad y temperatura con las precisiones indicadas en la Tabla 2.1.

2.1.3. Calibración y ajuste del densímetro de tubo vibrante DMA 5000

Antes de cada serie de mediciones se debe verificar la validez del ajuste del DMA 5000 utilizando agua bidestilada libre de aire. Si las mediciones realizadas muestran una desviación menor a $1 \cdot 10^{-5}$ Kg/m³. Las mediciones pueden realizarse después de secar la celda. En caso de que las densidades de los estándares excedan las especificaciones del DMA 5000 se realiza un ajuste.

Para realizar el ajuste se utiliza aire y agua bidestilada, los valores de la densidad están guardados en la memoria del DMA 5000, para todo el intervalo de temperatura, lo que permite comparar y corregir las constantes del equipo. El ajuste normal se realiza a 20°C, pero si las mediciones a diferentes temperaturas muestran desviaciones, el ajuste se hace en todo el rango de temperatura.

El ajuste en todo el rango se hace después del ajuste normal, y éste implica mediciones de aire y agua bidestilada a 40°C y 60°C. El ajuste es guardado en la memoria del DMA 5000 y se procede con las mediciones.

Si el valor de las densidades no mejora con el ajuste se realiza una calibración. Las calibraciones a diferencia del ajuste son procedimientos de chequeo con estándares certificados, el valor mostrado por el DMA 5000 se compara con el del certificado de calibración del estándar medido para comprobar y documentar la exactitud del método. Las calibraciones se deben realizar usando estándares iguales al de nuestras muestras y se recomiendan de una a dos calibraciones por año.

2.1.4. Metodología para la medición de la densidad

La preparación de las mezclas binarias se efectuó de la siguiente manera: se fijó un número de moles totales y la composición de uno de los componentes y con el peso molecular de cada especie se calculan el número de gramos necesarios de cada sustancia para obtener la composición específica de la mezcla.

Se utilizó una balanza analítica modelo Ohaus Voyager AS120S, con una precisión de ± 0.1 mg para preparar las mezclas gravimétricamente.

Las mediciones de la densidad se efectuaron en el DMA 5000 con el siguiente procedimiento:

1. La celda del densímetro se somete a limpieza con agua grado HPLC y posteriormente con acetona grado HPLC a una temperatura de 313.15 K.
2. Después de suministrar los líquidos de limpieza a la celda, esta se seca con aire seco proveniente de accionar la bomba del mismo equipo.
3. Para la medición de las muestras cada una se introduce a la celda con una jeringa de 3 ml, evitando introducir burbujas de aire.
4. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, el densímetro proporciona el valor de la densidad y continúa el proceso térmico hacia la nueva temperatura de medición y así sucesivamente hasta alcanzar la condición final programada.

El procedimiento anterior se realiza para cada una de las mezclas de etanol + 1-alcoholes (C_3-C_7) a 0.1 MPa y de 293.15 a 328.15 K.

2.1.5. Viscosímetro de balón rodante

El viscosímetro de balón rodante se ha utilizado por muchos años para medir viscosidades de líquidos puros y mezclas en amplios intervalos de temperaturas. Este micro viscosímetro presenta diversas ventajas que se describen a continuación.

- El principio de medición del micro viscosímetro de balón rodante es sencillo de analizar. Además de adaptarse fácilmente para realizar mediciones de viscosidad en amplios intervalos de temperatura.
- La medición puede ser tomada varias veces a las mismas condiciones de operación con la muestra original.
- Es posible tener una observación del descenso del balón si el tubo es de vidrio y el fluido transparente. En estos casos se puede observar si el movimiento del balón sufre alguna alteración debido a impurezas presentes en la muestra.
- El sistema posee una gran flexibilidad para medir amplios intervalos de viscosidades. Lo anterior se logra cambiando una o más de las variables involucradas en el principio de operación de este equipo (diámetro del tubo, diámetro del balón, ángulo de inclinación, densidad del balón ó distancia que recorre el balón).
- La cantidad de muestra que se emplea para realizar las mediciones es relativamente pequeña (según sea el tamaño del capilar que emplee). (Guzmán 2007).

En este trabajo se utiliza un micro viscosímetro de balón rodante modelo AMVn de Anton Paar. Este viscosímetro ofrece mediciones de gran exactitud y precisión. Utiliza una pequeña cantidad de muestra (0.15 a 2.5 ml) en el capilar (dependiendo del tamaño de este), lo que permite alcanzar el equilibrio térmico rápidamente. Para la medición y control de temperatura, el aparato cuenta con un termómetro de resistencia de platino Pt-100. Los datos técnicos del equipo se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Datos técnicos del micro viscosímetro modelo AMVn.

Fabricante	Antón Paar
Rango de medición en viscosidad	0.3 a 2500 mPa·s
Repetibilidad en viscosidad	<0.1%
Exactitud en viscosidad	<0.5%
Rango de temperatura	273.15 a 373.15 K
Precisión en temperatura	±0.01 K
Exactitud en temperatura	<0.05 K
Rango de tiempo de medición	0 a 250 seg
Precisión en tiempo de medición	0.001 seg
Exactitud en tiempo de medición	<0.002 seg

2.1.6. Principio de operación del micro viscosímetro de balón rodante (AMVn)

El principio de operación del micro viscosímetro de balón rodante se basa en medir el tiempo que toma un balón de metal de densidad conocida en descender y recorrer una distancia determinada, dentro de un tubo completamente lleno de fluido. Al conocer estas variables se puede inferir que la viscosidad es directamente proporcional al tiempo de descenso.

El balón desciende debido a la diferencia de densidades entre el balón y el fluido, por lo que la densidad del balón siempre debe ser mayor que la del fluido. Si existe un incremento en la densidad del fluido se reducirá la velocidad de caída del balón y esto indicaría un valor de viscosidad mayor. En la Figura 2.2 se muestra las variables que gobiernan el principio de medición del micro viscosímetro de balón rodante.

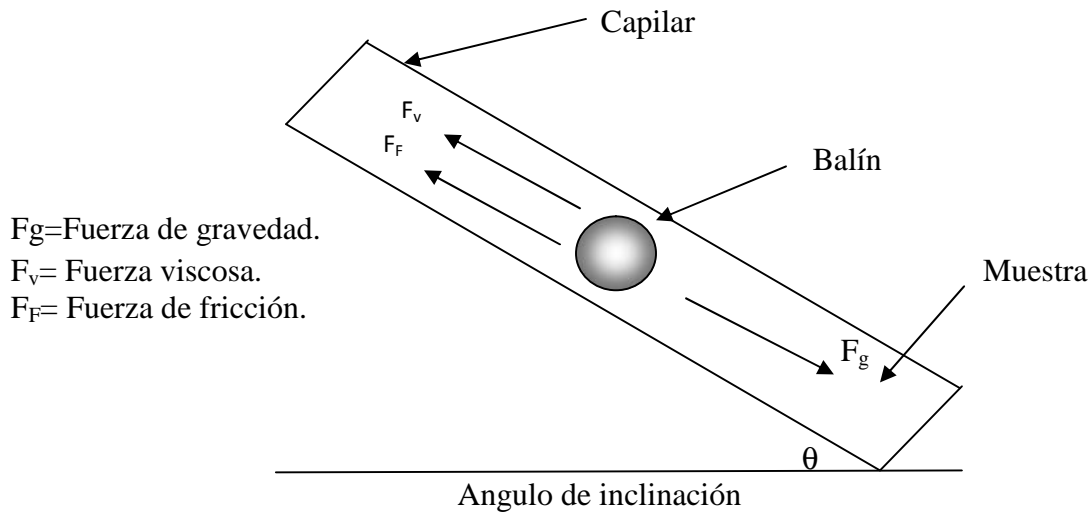


Figura 2.2. Esquema de un capilar de un micro viscosímetro de balín rodante.

El micro viscosímetro AMVn está basado en el principio de la ley de Stokes. La expresión matemática que se emplea en este equipo para expresar la relación que existe entre el tiempo y la viscosidad es la siguiente,

$$\mu = Kt(\rho_b - \rho_f) \quad (2.9)$$

donde μ es la viscosidad dinámica (mPa·s), ρ_f es la densidad del fluido, ρ_b es la densidad del balín, t es el tiempo de caída o de rodamiento del balín. $K=f(\theta, d)$ es el parámetro desconocido, el cual, se determina por medio de datos experimentales, d es el diámetro del balín y θ es el ángulo de inclinación.

La celda para el capilar, que es donde se realiza la medición, permite ajustar el ángulo de caída del balín. En este bloque se tiene que colocar el capilar una vez que contiene la muestra.

Cuando el capilar se coloca dentro de la celda se introduce en el software del equipo las siguientes condiciones a las cuales se realizarán las mediciones.

- El método para estabilizar la temperatura, que pueden ser sesenta segundos en la posición inicial o con giros a 70° de inclinación. En el caso de los giros estos cesan hasta minimizar la desviación del valor de la viscosidad, dicho valor debe ser menor a 0.1%, y los giros van 4 a 20.
- El ángulo al cual se realizan las mediciones. Además se introducen los valores de las constantes de los capilares para cada ángulo en el cual se vaya a medir la muestra.
- Los valores de la densidad de la muestra que se va analizar a las diferentes temperaturas a las cuales se realizaron las mediciones.

El micro viscosímetro AMVn cuenta con 4 diferentes capilares para los diferentes intervalos de viscosidad. En la Tabla 2.3 se explican las características de cada uno de ellos.

Tabla 2.3. Capilares recomendados por el rango de viscosidad que manejan.

Diámetro del capilar	Volumen aproximado	Diámetro del balín	Intervalo de viscosidad recomendado
mm	µl	mm	mPa·s
1.6	400	1.5	0.3 a 10
1.8	510	1.5	2.5 a 70
3.0	1500	2.5	20 a 230
6.0	2500	3.0	80 a 2500

2.1.7. Calibración del micro viscosímetro de balón rodante (AMVn)

El procedimiento que se utilizó para calibrar el micro viscosímetro AMVn en este trabajo es el siguiente:

Para calibrar el AMVn se midió de manera repetida el tiempo del balón a presión atmosférica y en un rango de temperatura de 293.15 a 373.15 K utilizando dos aceites de baja viscosidad, S3 y N14, (certificados por CANNON Instrument Co) así como 1-decano y 1-nonanol para el capilar de 1.6 mm. Ya que las viscosidades de las mezclas de alcoholes caen dentro del intervalo que maneja este capilar. Esta suposición se hace tomando como base las viscosidades de los alcoholes puros.

Con el promedio de estos tiempos de rodamiento se construye la gráfica de μ vs $t(\rho_b - \rho_f)$ para cada ángulo de inclinación.

Las gráficas de calibración se construyen a partir de datos de viscosidad y densidad conocida y como se puede observar en la Figura 2.3, la línea no pasa por el origen, contrario a la ecuación 2.9. Por lo tanto se encontró que la viscosidad puede ser representada de la siguiente manera,

$$\mu = k_1 + k_2 t(\rho_b - \rho_f) \quad (2.10)$$

donde k_1 y k_2 son constantes de calibración.

Otro aspecto importante es que la pendiente de la línea de calibración aumenta si el ángulo de inclinación del micro viscosímetro de balón rodante aumenta. El micro viscosímetro posee una gran flexibilidad para medir diferentes intervalos de viscosidad, modificando simplemente el ángulo de inclinación, el diámetro del capilar que contiene al fluido o el diámetro del balón.

Se seleccionó el ángulo de 40° para realizar la calibración, ya que fue el mejor ángulo que presentó la menor desviación estándar con respecto a los datos experimentales, después de una búsqueda exhaustiva que realizó Guzmán (2007).

Las constantes de calibración se presentan en la siguiente ecuación para el capilar de 1.6 mm y un ángulo de 40°.

$$\mu = -0.0206 + 0.0063 \cdot t \cdot (\rho_b - \rho_f) \quad (2.11)$$

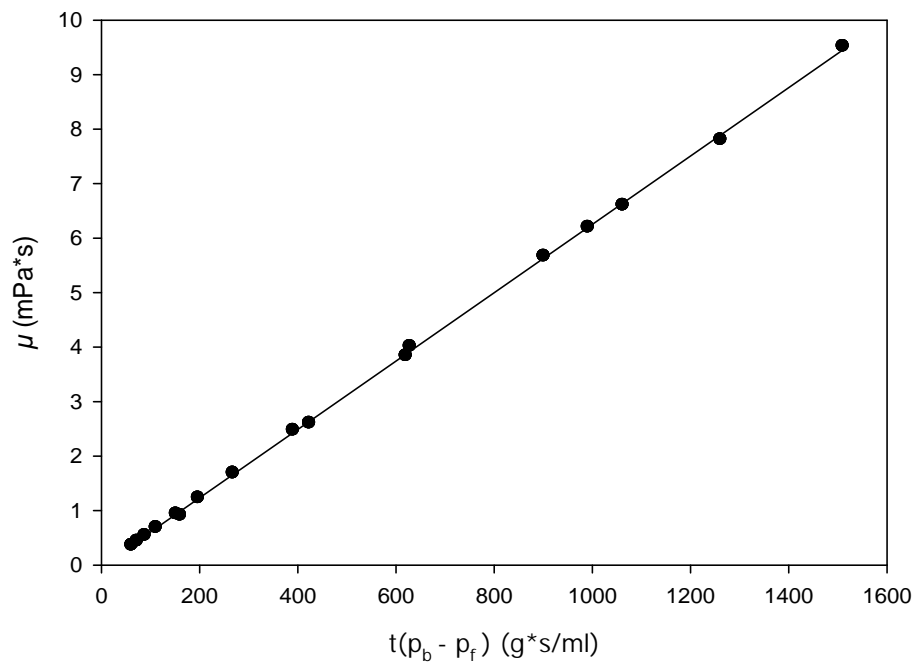


Figura 2.3. Calibración típica para un micro viscosímetro de balón rodante dentro de un régimen laminar a diferentes temperaturas, para un capilar de 1.6 mm y 40° de inclinación.

2.1.8. Metodología para la medición de la viscosidad

Una vez que se han preparado las mezclas, se realizan las mediciones en el micro viscosímetro y se procede de la siguiente manera:

1. El capilar (1.6 mm) se limpia con metanol y acetona, usando una jeringa para cada sustancia.
2. Después de la limpieza se seca con aire caliente para eliminar cualquier residuo.
3. El balín se coloca en el capilar con la ayuda de un pequeño embudo.
4. Se coloca el adaptador para poder succionar con una jeringa la muestra líquida.
5. Se colocan las tapaderas de la parte inferior y superior en ese orden, cuidando que no queden burbujas dentro del capilar ni se rompa el capilar.
6. El capilar se introduce en el bloque correspondiente en el AMVn y verificar el perfecto acoplamiento entre el capilar y la celda, ya que se puede producir un rompimiento del capilar durante la medición.
7. Una vez que se alcanza el equilibrio térmico, el AMVn comienza con las lecturas de los valores experimentales de la viscosidad y el de los tiempos de caída.

El procedimiento anterior se realiza para cada una de las mezclas de etanol + 1-alcoholes (C₃-C₇) a 0.1 MPa y de 293.15 a 328.15 K.

2.2. Datos experimentales de la densidad y viscosidad de mezclas binarias.

En esta sección se reportan los datos de densidad y viscosidad de los sistemas binarios de etanol + 1-alcoholes (C_3-C_7), determinados experimentalmente a diferentes condiciones de temperatura y composición. Así como los resultados del equilibrio vapor líquido de los sistemas binarios de 1-propanol + n-decano y 1-butanol + n-decano a presión atmosférica.

2.2.1. Densidad y viscosidad de mezclas binarias de etanol + 1-alcoholes (C_3-C_7)

A continuación se reporta la densidad y viscosidad experimental de los sistemas binarios de etanol + 1-alcoholes (C_3-C_7) así como volúmenes de exceso y desviación de la viscosidad en un rango de temperatura de 293.15 a 328.15 K, con incrementos de 5 K y en un intervalo de composición de 0 a 1, con incrementos de 0.1.

Las sustancias que se utilizaron se reportan en la Tabla 2.4 junto con el proveedor y su porcentaje de pureza.

Tabla 2.4. Sustancias puras empleadas en este trabajo.

Sustancia	Marca	Pureza	Lote
Etanol	J.T. Baker	99.80%	L29495
1-Propanol	Sigma-Aldrich	99.70%	01252TD
1-Butanol	Sigma-Aldrich	99.90%	13441EB
1-Pentanol	A.C.S. Reagent	99+%	02154TJ
1-Hexanol	Sigma-Aldrich	99%	04022MC
1-Heptanol	Fluka Chemical	99%	435377/1

Antes de comenzar con las mediciones de la densidad y viscosidad de las mezclas binarias entre alcoholes se midió la densidad y viscosidad de los alcoholes puros, para observar posibles desviaciones en la calibración del equipo. Se obtuvo una desviación promedio absoluta de 0.07% y 2% para la densidad y viscosidad respectivamente. Los datos se presentan en las Tablas 2.5 y 2.6.

Tabla 2.5. Reporte de las densidades experimentales de 1-alcoholes puros medidas y comparación con densidades reportadas en la literatura.

	T	<i>exp</i>	<i>lit</i>	
	K	g·cm⁻³	g·cm⁻³	Referencias
Etanol	293.15	0.79013	0.78920	Kumagai, A. et. al. (1998)
	298.15	0.78586	0.78520	Orge, B. et. al. (1997)
	303.15	0.78156	0.78070	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	308.15	0.77723	0.77690	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	313.15	0.77286	0.77210	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	318.15	0.76844	0.76840	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	323.15	0.76397	0.76390	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	328.15	0.75944	0.75990	Rauf, M.A. et. al. (1983)
1-Propanol	293.15	0.80358	0.80350	Costello, J. M. et. al. (1958)
	298.15	0.79959	0.79950	Kretschmer, C.B. et. Al. (1951)
	303.15	0.79558	0.79600	Zhuravlev, et. al. (1985)
	308.15	0.79153	0.79147	Kretschmer, C.B. et. al. (1951)
	313.15	0.78744	0.78750	Costello, J. M. et. al. (1958)
	318.15	0.78330	0.78312	Kretschmer, C.B. et. al. (1951)
	323.15	0.77911	0.77850	Zhuravlev, et. Al. (1985)
	328.15	0.77486	0.77464	Kretschmer, C.B. et. Al. (1951)
1-Butanol	293.15	0.80902	0.80985	Smyth, C.P. et. al. (1929)
	298.15	0.80524	0.80778	Khimenko, M.T. et. al (1992)
	303.15	0.80142	0.80217	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	308.15	0.79757	0.79837	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	313.15	0.79368	0.79437	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	318.15	0.78975	0.79087	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	323.15	0.78578	0.78657	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	328.15	0.78175	0.78299	Ling, T.D. et. al. (1998)

Continuación

	T	<i>exp</i>	<i>lit</i>	Referencias
	K	g·cm⁻³	g·cm⁻³	
1-Pentanol	293.15	0.81416	0.81330	Costello, J. M. et. al. (1958)
	298.15	0.81052	0.81014	Khimenko, M.T. et. al (1992)
	303.15	0.80684	0.80624	Khimenko, M.T. et. al (1992)
	308.15	0.80314	0.80232	Khimenko, M.T. et. al (1992)
	313.15	0.79942	0.79810	Costello, J. M. et. al. (1958)
	318.15	0.79564	0.79450	Khimenko, M.T. et. al (1992)
	323.15	0.79184	0.79105	Khimenko, M.T. et. al (1992)
	328.15	0.78798	0.78892	Garg, S.K. et. al. (1993)
1-Hexanol	293.15	0.81888	0.81880	Vijande, J. et. al. (2006)
	298.15	0.81532	0.81520	Vijande, J. et. al. (2006)
	303.15	0.81174	0.81160	Vijande, J. et. al. (2006)
	308.15	0.80813	0.80800	Vijande, J. et. al. (2006)
	313.15	0.80450	0.80430	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	318.15	0.80083	0.80050	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	323.15	0.79712	0.79760	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	328.15	0.79337	0.79340	Matsuo, S. et. al. (1989)
1-Heptanol	293.15	0.82229	0.82190	Rauf, M.A. et. al. (1983)
	298.15	0.81880	0.81900	Rauf, M.A. et. al. (1983)
	303.15	0.81530	0.81470	Fukuchi, K et. al. (1983)
	308.15	0.81177	0.81120	Rauf, M.A. et. al. (1983)
	313.15	0.80822	0.80680	Fukuchi, K et. al. (1983)
	318.15	0.80463	0.80410	Rauf, M.A. et. al. (1983)
	323.15	0.80101	0.79870	Fukuchi, K et. al. (1983)
	328.15	0.79735	0.79768	Garg, S.K. et. al. (1993)

Tabla 2.6. Reporte de las viscosidades experimentales de 1-alcoholes puros medidas y comparación con densidades reportadas en la literatura.

	T	μ_{exp}	μ_{lit}	Referencias
	K	mPa·s	mPa·s	
Etanol	293.15	1.151	1.184	Kumagai, A. et. al. (1998)
	298.15	1.069	1.105	Orge, B. et. al. (1997)
	303.15	0.973	0.993	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	308.15	0.888	0.882	Rauf, M.A. et. al. (1983)
	313.15	0.813	0.819	Kumagai, A. et. al. (1998)
	318.15	0.755	0.758	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	323.15	0.684	0.699	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	328.15	0.630	0.630	Rauf, M.A. et. al. (1983)
1-Propanol	293.15	2.195	2.187	Paez, S. et. al. (1989)
	298.15	1.902	1.945	Paez, S. et. al. (1989)
	303.15	1.694	1.705	Paez, S. et. al. (1989)
	308.15	1.511	1.545	Assael, M. J. et. al. (1994)
	313.15	1.352	1.324	Garcia, B. et. al. (1991)
	318.15	1.214	1.241	Assael, M. J. et. al. (1994)
	323.15	1.093	1.051	Garcia, B. et. al. (1991)
	328.15	0.986	1.011	Ling, T. D. et. al. (1958)
1-Butanol	293.15	3.066	2.940	Ratkovics, F. et. al. (1977)
	298.15	2.534	2.524	Rauf, M.A. et. al. (1983)
	303.15	2.234	2.238	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	308.15	1.978	1.978	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	313.15	1.756	1.765	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	318.15	1.564	1.576	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	323.15	1.397	1.407	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	328.15	1.252	1.246	Rauf, M.A. et. al. (1983)
1-Pentanol	293.15	3.939	4.061	Pai, Y.H. et. al. (1998)
	298.15	3.412	3.395	Garcia, B. et. al. (1991)
	303.15	2.971	2.940	Garcia, B. et. al. (1991)
	308.15	2.599	2.630	Riggio, R. et. al. (1986)
	313.15	2.283	2.300	Riggio, R. et. al. (1986)
	318.15	2.014		
	323.15	1.784	1.703	Garcia, B. et. al. (1991)
	328.15	1.586		

Continuación

	T	μ_{exp}	μ_{lit}	Referencias
	K	mPa·s	mPa·s	
1-Hexanol	293.15	5.348	5.069	Moore, J. W. et. al. (1974)
	298.15	4.555	4.477	Satry, N. V. et. al. (1998)
	303.15	3.903	3.769	Satry, N. V. et. al. (1998)
	308.15	3.361	3.413	Satry, N. V. et. al. (1996)
	313.15	2.912	2.946	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	318.15	2.538	2.577	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	323.15	2.228	2.264	Saleh, M.A. et. al. (2004)
	328.15	1.970	2.007	Sastry, N. V. et. al. (1998)
1-Heptanol	293.15	7.153	6.999	Moore, J. W. et. al. (1974)
	298.15	6.067	5.898	Moore, J. W. et. al. (1974)
	303.15	5.178	5.005	Moore, J. W. et. al. (1974)
	308.15	4.438	4.263	Rauf, M.A. et. al. (1983)
	313.15	3.828	3.676	Moore, J. W. et. al. (1974)
	318.15	3.325	3.156	Rauf, M.A. et. al. (1983)
	323.15	2.890		
	328.15	2.535	2.364	Rauf, M.A. et. al. (1983)

Posteriormente se continuó con las mediciones de las densidades y viscosidades de las mezclas de 1-alcoholes de etanol +1-alcoholes (C_3 - C_7). En las Figuras 2.4 a 2.7 se presentan estas mediciones para los sistemas etanol + 1-propanol y etanol + 1-heptanol. En las Tablas 2.7 a 2.11 se presentan los valores de la densidad, viscosidad, volúmenes de exceso y desviación de la viscosidad para las mezclas binarias de etanol + 1-alcoholes (C_3 - C_7), de 293.15 a 328.15 K. Este tipo de mezclas no fueron comparadas con datos experimentales ya que no existen en la literatura a ninguna condición.

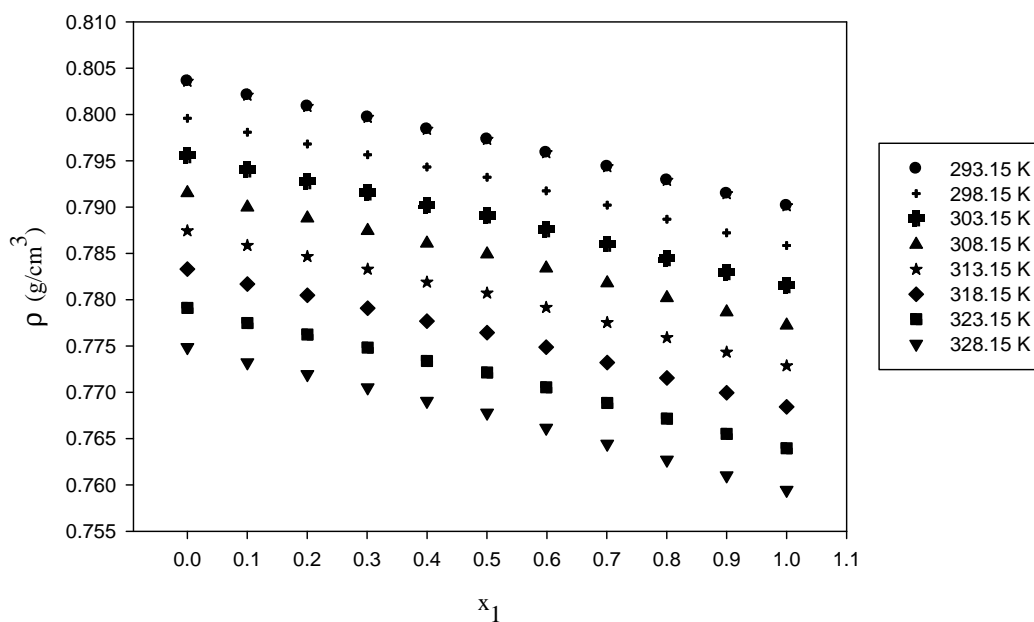


Figura 2.4. Densidades experimentales a diferentes composiciones del sistema binario etanol + 1-propanol a diferentes temperaturas.

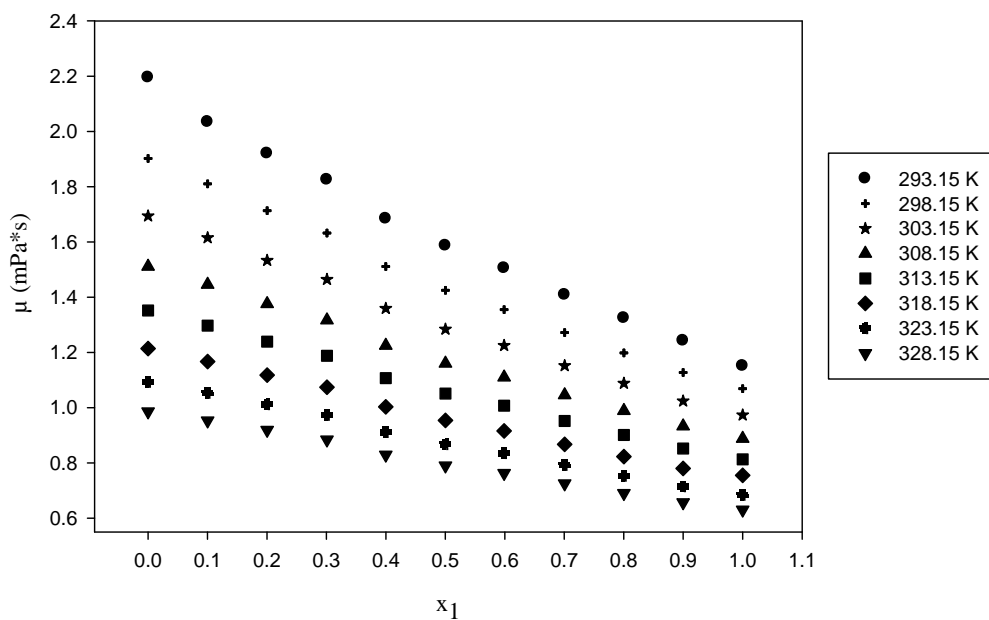


Figura 2.5. Viscosidades experimentales a diferentes composiciones del sistema binario etanol + 1-propanol a diferentes temperaturas.

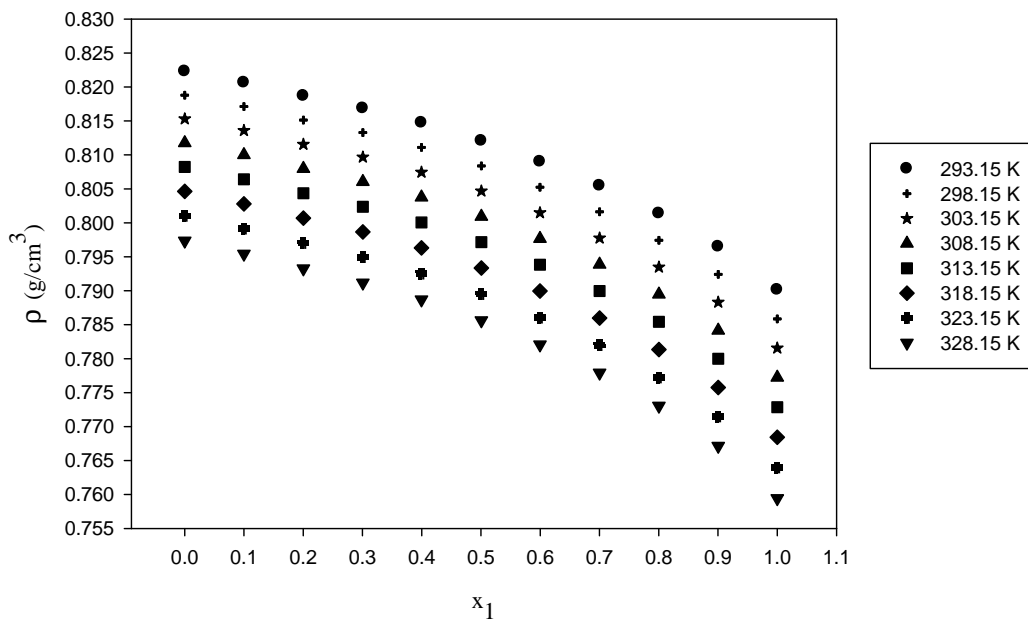


Figura 2.6. Densidades experimentales a diferentes composiciones del sistema binario etanol + 1-heptanol a diferentes temperaturas.

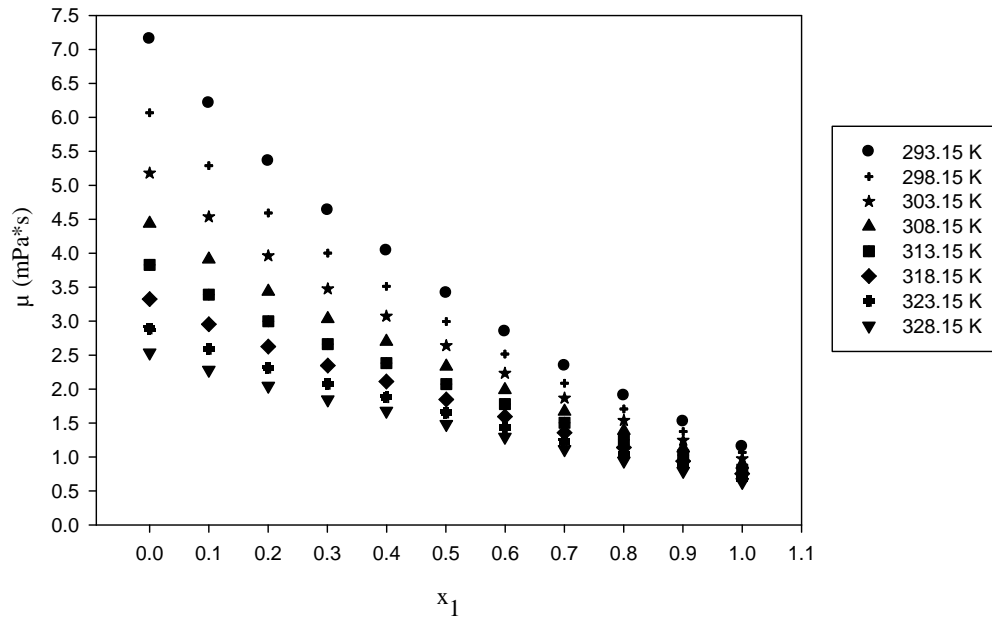


Figura 2.7. Viscosidades experimentales a diferentes composiciones del sistema binario etanol + 1-heptanol a diferentes temperaturas.

Tabla 2.7. Densidades, volúmenes de exceso, viscosidad y desviación de la viscosidad experimental de etanol (1) + 1-propanol (2).

x_1	$T = 293.15 \text{ K}$				$T = 298.15 \text{ K}$				$T = 303.15 \text{ K}$				$T = 308.15 \text{ K}$				
	ρ	V^E	μ	μ	ρ	V^E	μ	μ	ρ	V^E	μ	μ	ρ	V^E	μ	μ	
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	
0.0000	0.80358	0.0000	2.195	0.0000	0.79959	0.0000	1.902	0.0000	0.79558	0.0000	1.694	0.0000	0.79153	0.0000	1.511	0.0000	
0.1002	0.80208	0.0392	2.034	-0.0564	0.79808	0.0384	1.810	-0.0085	0.79405	0.0384	1.615	-0.0068	0.78998	0.0389	1.446	-0.0026	
0.2003	0.80086	0.0368	1.920	-0.0659	0.79682	0.0476	1.713	-0.0222	0.79277	0.0361	1.533	-0.0166	0.78647	0.0365	1.376	-0.0102	
0.3008	0.79968	0.0461	1.825	-0.0560	0.79565	0.0447	1.632	-0.0194	0.79157	0.0446	1.464	-0.0131	0.78745	0.0446	1.317	-0.0066	
0.3999	0.79840	0.0495	1.684	-0.0935	0.79433	0.0488	1.511	-0.0579	0.79022	0.0487	1.359	-0.0467	0.78608	0.0486	1.225	-0.0369	
0.5002	0.79731	0.0313	1.586	-0.0868	0.79322	0.0302	1.425	-0.0603	0.78908	0.0299	1.284	-0.0494	0.78492	0.0298	1.160	-0.0394	
0.5988	0.79587	0.0373	1.505	-0.0649	0.79175	0.0358	1.355	-0.0482	0.78759	0.0355	1.225	-0.0373	0.7834	0.0353	1.110	-0.0279	
0.7006	0.79436	0.0424	1.408	-0.0556	0.79021	0.0414	1.272	-0.0464	0.78602	0.0413	1.152	-0.0369	0.7818	0.0412	1.046	-0.0285	
0.8003	0.79288	0.0401	1.324	-0.0355	0.78869	0.0393	1.198	-0.0374	0.78447	0.0394	1.088	-0.0290	0.78021	0.0393	0.989	-0.0234	
0.9000	0.79144	0.0274	1.242	-0.0134	0.78722	0.0269	1.127	-0.0253	0.78296	0.0271	1.024	-0.0211	0.77867	0.0269	0.933	-0.0173	
1.0000	0.79013	0.0000	1.151	0.0000	0.78586	0.0000	1.069	0.0000	0.78156	0.0000	0.973	0.0000	0.77723	0.0000	0.888	0.0000	
	$T = 313.15 \text{ K}$				$T = 318.15 \text{ K}$				$T = 323.15 \text{ K}$				$T = 328.15 \text{ K}$				
0.0000	0.78744	0.0000	1.352	0.0000	0.78330	0.0000	1.214	0.0000	0.77911	0.0000	1.093	0.0000	0.77486	0.0000	0.986	0.0000	
0.1002	0.78586	0.0392	1.297	-0.0010	0.78170	0.0397	1.167	-0.0010	0.77749	0.0403	1.053	0.0010	0.77322	0.0400	0.953	0.0027	
0.2003	0.78366	0.0367	1.239	-0.0050	0.77544	0.0371	1.118	-0.0041	0.77622	0.0376	1.012	0.0009	0.74248	0.0374	0.919	0.0043	
0.3008	0.78329	0.0447	1.188	-0.0019	0.77909	0.0449	1.074	-0.0019	0.77483	0.0450	0.973	0.0030	0.77052	0.0444	0.884	0.0051	
0.3999	0.7819	0.0484	1.107	-0.0295	0.77768	0.0484	1.003	-0.0274	0.77339	0.0484	0.911	-0.0184	0.76906	0.0474	0.829	-0.0146	
0.5002	0.78071	0.0296	1.051	-0.0314	0.77645	0.0294	0.954	-0.0304	0.77214	0.0296	0.867	-0.0214	0.76778	0.0286	0.790	-0.0179	
0.5988	0.77916	0.0350	1.007	-0.0222	0.77488	0.0349	0.916	-0.0232	0.77054	0.0350	0.835	-0.0131	0.76615	0.0340	0.763	-0.0098	
0.7006	0.77753	0.0411	0.952	-0.0224	0.77322	0.0411	0.867	-0.0254	0.76885	0.0408	0.792	-0.0145	0.76443	0.0403	0.725	-0.0116	
0.8003	0.77591	0.0392	0.901	-0.0196	0.77156	0.0393	0.823	-0.0237	0.76716	0.0396	0.753	-0.0127	0.76271	0.0389	0.690	-0.0111	
0.9000	0.77433	0.0270	0.852	-0.0149	0.76995	0.0272	0.780	-0.0209	0.76552	0.0277	0.715	-0.0099	0.76102	0.0274	0.657	-0.0086	
1.0000	0.77286	0.0000	0.813	0.0000	0.76844	0.0000	0.755	0.0000	0.76397	0.0000	0.684	0.0000	0.75944	0.0000	0.630	0.0000	

Tabla 2.8. Densidades, volúmenes de exceso, viscosidad y desviación de la viscosidad experimental de etanol (1) + 1-butanol (2).

x_1	$T = 293.15 \text{ K}$				$T = 298.15 \text{ K}$				$T = 303.15 \text{ K}$				$T = 308.15 \text{ K}$			
	ρ	V^E	μ	μ	ρ	V^E	μ	μ	ρ	V^E	μ	μ	ρ	V^E	μ	μ
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$
0.0000	0.80902	0.0000	3.066	0.0000	0.80524	0.0000	2.5340	0.0000	0.80142	0.0000	2.234	0.0000	0.79757	0.0000	1.978	0.0000
0.1003	0.80780	-0.0026	2.693	-0.1809	0.80398	-0.0022	2.3760	-0.0111	0.80013	-0.0024	2.103	-0.0045	0.79625	-0.0028	1.868	-0.0007
0.2004	0.80638	0.0054	2.494	-0.1882	0.80253	0.0050	2.2140	-0.0264	0.79865	0.0046	1.967	-0.0143	0.79474	0.0038	1.754	-0.0056
0.2995	0.80485	0.0124	2.242	-0.2505	0.80097	0.0115	1.9930	-0.1022	0.79706	0.0104	1.777	-0.0793	0.79312	0.0093	1.591	-0.0605
0.4001	0.80363	-0.0233	2.048	-0.2518	0.79971	-0.0244	1.8260	-0.1219	0.79575	-0.0252	1.633	-0.0965	0.79176	-0.0261	1.465	-0.0769
0.5009	0.80161	0.0059	1.897	-0.2098	0.79765	0.0041	1.7050	-0.0952	0.79366	0.0031	1.533	-0.0694	0.78963	0.0017	1.381	-0.0510
0.6023	0.79954	0.0228	1.725	-0.1876	0.79554	0.0211	1.5500	-0.1016	0.7915	0.0200	1.397	-0.0775	0.78742	0.0189	1.262	-0.0595
0.7012	0.79738	0.0296	1.574	-0.1492	0.79333	0.0284	1.4140	-0.0927	0.78923	0.0275	1.279	-0.0708	0.7851	0.0266	1.159	-0.0547
0.8005	0.79511	0.0282	1.445	-0.0880	0.79098	0.0285	1.3020	-0.0593	0.78682	0.0278	1.184	-0.0406	0.78264	0.0271	1.076	-0.0295
0.8995	0.79258	0.0278	1.301	-0.0425	0.78839	0.0271	1.1800	-0.0362	0.78417	0.0267	1.072	-0.0277	0.77992	0.0264	0.977	-0.0205
1.0000	0.79013	0.0000	1.151	0.0000	0.78586	0.0000	1.0690	0.0000	0.78156	0.0000	0.973	0.0000	0.77723	0.0000	0.888	0.0000
	$T = 313.15 \text{ K}$				$T = 318.15 \text{ K}$				$T = 323.15 \text{ K}$				$T = 328.15 \text{ K}$			
0.0000	0.79368	0.0000	1.756	0.0000	0.78975	0.0000	1.5640	0.0000	0.78578	0.0000	1.397	0.0000	0.78175	0.0000	1.252	0.0000
0.1003	0.79233	-0.0033	1.664	0.0026	0.78837	-0.0038	1.4870	0.0041	0.78436	-0.0034	1.333	0.0075	0.78031	-0.0038	1.199	0.0094
0.2004	0.79079	0.0030	1.569	0.0020	0.78680	0.0021	1.4070	0.0051	0.78276	0.0019	1.265	0.0109	0.77867	0.0007	1.141	0.0136
0.2995	0.78913	0.0081	1.427	-0.0466	0.78511	0.0068	1.2830	-0.0387	0.78103	0.0063	1.158	-0.0255	0.77691	0.0046	1.047	-0.0187
0.4001	0.78774	-0.0274	1.318	-0.0607	0.78367	-0.0286	1.1890	-0.0513	0.77954	-0.0288	1.074	-0.0377	0.77538	-0.0307	0.974	-0.0291
0.5009	0.78557	0.0002	1.246	-0.0377	0.78146	-0.0011	1.1270	-0.0318	0.77729	-0.0017	1.024	-0.0159	0.77309	-0.0040	0.930	-0.0104
0.6023	0.78331	0.0174	1.142	-0.0460	0.77915	0.0161	1.0370	-0.0397	0.77495	0.0152	0.943	-0.0246	0.77069	0.0134	0.860	-0.0174
0.7012	0.78094	0.0253	1.052	-0.0428	0.77673	0.0246	0.9570	-0.0397	0.77247	0.0234	0.874	-0.0230	0.76815	0.0219	0.798	-0.0179
0.8005	0.77841	0.0261	0.980	-0.0211	0.77414	0.0255	0.8950	-0.0214	0.76982	0.0247	0.817	-0.0092	0.76544	0.0235	0.749	-0.0051
0.8995	0.77563	0.0260	0.892	-0.0158	0.77128	0.0258	0.8150	-0.0213	0.76689	0.0260	0.748	-0.0077	0.76245	0.0250	0.686	-0.0065
1.0000	0.77286	0.0000	0.813	0.0000	0.76844	0.0000	0.7550	0.0000	0.76397	0.0000	0.684	0.0000	0.75944	0.0000	0.630	0.0000

Tabla 2.10. Densidades, volúmenes de exceso, viscosidad y desviación de la viscosidad experimental de etanol (1) + 1-hexanol (2).

x_1	$T = 293.15 \text{ K}$				$T = 298.15 \text{ K}$				$T = 303.15 \text{ K}$				$T = 308.15 \text{ K}$			
	ρ	V^E	μ	μ	ρ	V^E	μ	μ	ρ	V^E	μ	μ	ρ	V^E	μ	μ
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$
0.0000	0.81888	0.0000	5.348	0.0000	0.81532	0.0000	4.555	0.0000	0.81174	0.0000	3.903	0.0000	0.80813	0.0000	3.361	0.0000
0.1001	0.81665	0.1167	4.665	-0.2640	0.81308	0.1143	4.018	-0.1890	0.80948	0.1136	3.481	-0.1290	0.80585	0.1122	3.031	-0.0830
0.2003	0.81509	0.1063	4.152	-0.3560	0.81148	0.1038	3.598	-0.2600	0.80784	0.1022	3.138	-0.1790	0.80418	0.1001	2.748	-0.1190
0.3004	0.81331	0.0994	3.658	-0.4310	0.80966	0.0958	3.192	-0.3170	0.80598	0.0938	2.799	-0.2250	0.80228	0.0910	2.466	-0.1540
0.4006	0.81155	0.0605	3.189	-0.4800	0.80785	0.0573	2.799	-0.3620	0.80411	0.0550	2.467	-0.2640	0.80035	0.0522	2.185	-0.1870
0.4998	0.80873	0.1119	2.761	-0.4890	0.80498	0.1081	2.441	-0.3710	0.80120	0.1051	2.167	-0.2710	0.7974	0.1017	1.930	-0.1950
0.6009	0.80601	0.1076	2.409	-0.4210	0.80219	0.1039	2.143	-0.3200	0.79835	0.1011	1.913	-0.2330	0.79447	0.0976	1.714	-0.1640
0.7001	0.80285	0.1003	2.026	-0.3850	0.79894	0.0985	1.813	-0.3020	0.79502	0.0959	1.627	-0.2250	0.79106	0.0931	1.465	-0.1650
0.7995	0.79917	0.0875	1.710	-0.2810	0.79517	0.0862	1.539	-0.2270	0.79115	0.0841	1.389	-0.1700	0.78709	0.0819	1.257	-0.1260
0.9001	0.79487	0.0638	1.430	-0.1410	0.79076	0.0618	1.294	-0.1240	0.78662	0.0607	1.173	-0.0930	0.78245	0.0594	1.067	-0.0690
1.0000	0.79013	0.0000	1.151	0.0000	0.78586	0.0000	1.069	0.0000	0.78156	0.0000	0.973	0.0000	0.77723	0.0000	0.888	0.0000
	$T = 313.15 \text{ K}$				$T = 318.15 \text{ K}$				$T = 323.15 \text{ K}$				$T = 328.15 \text{ K}$			
0.0000	0.80450	0.0000	2.912	0.0000	0.80083	0.0000	2.538	0.0000	0.79712	0.0000	2.228	0.0000	0.79337	0.0000	1.970	0.0000
0.1001	0.80219	0.1115	2.653	-0.0490	0.79849	0.1108	2.331	-0.0280	0.79475	0.1102	2.058	-0.0160	0.79097	0.1090	1.824	-0.0120
0.2003	0.80048	0.0988	2.418	-0.0750	0.79674	0.0974	2.137	-0.0440	0.79296	0.0961	1.896	-0.0240	0.78915	0.0940	1.688	-0.0140
0.3004	0.79853	0.0890	2.180	-0.1030	0.79475	0.0869	1.935	-0.0680	0.79093	0.0850	1.725	-0.0410	0.78707	0.0821	1.542	-0.0260
0.4006	0.79656	0.0502	1.942	-0.1310	0.79272	0.0480	1.732	-0.0930	0.78885	0.0457	1.550	-0.0610	0.78493	0.0431	1.391	-0.0430
0.4998	0.79355	0.0986	1.725	-0.1380	0.78967	0.0955	1.547	-0.1000	0.78574	0.0928	1.390	-0.0660	0.78177	0.0890	1.254	-0.0460
0.6009	0.79056	0.0946	1.540	-0.1140	0.78661	0.0916	1.387	-0.0820	0.78261	0.0887	1.253	-0.0490	0.77857	0.0849	1.134	-0.0320
0.7001	0.78707	0.0904	1.323	-0.1200	0.78303	0.0878	1.197	-0.0930	0.77895	0.0855	1.086	-0.0610	0.77482	0.0820	0.988	-0.0440
0.7995	0.78300	0.0797	1.140	-0.0930	0.77887	0.0777	1.036	-0.0760	0.77468	0.0759	0.944	-0.0490	0.77044	0.0733	0.862	-0.0350
0.9001	0.77823	0.0581	0.972	-0.0510	0.77397	0.0572	0.888	-0.0460	0.76966	0.0562	0.812	-0.0270	0.76530	0.0544	0.745	-0.0190
1.0000	0.77286	0.0000	0.813	0.0000	0.76844	0.0000	0.755	0.0000	0.76397	0.0000	0.684	0.0000	0.75944	0.0000	0.630	0.0000

2.2.2. Volúmenes de exceso

El volumen de exceso es de gran importancia ya que nos ayuda a entender el comportamiento de las interacciones intermoleculares e intramoleculares entre las moléculas que conforman el sistema. El volumen de exceso es calculado a partir de datos experimentales con la siguiente expresión:

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \left[\frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \right] \quad (2.12)$$

donde x_1 y x_2 , son las composiciones molares de las especies 1 y 2, ρ , es la densidad de la mezcla, ρ_1 y ρ_2 , son las densidades y M_1 y M_2 , son los pesos moleculares de los componentes de la mezcla.

Cuando el volumen de exceso es bastante pequeño es difícil obtener una funcionalidad correcta, ya que el error experimental de las densidades puede ser mayor que el propio volumen de exceso.

Sin embargo, ajustando la ecuación de Redlich-Kister (1948) a los datos experimentales nos permite obtener una idea del comportamiento del volumen de exceso,

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^k a_i (x_1 - x_2)^i \quad (2.13)$$

donde x_1 y x_2 , son las composiciones de los componentes, k , es el número de coeficientes de ajuste y a_i , es el coeficiente. Los coeficientes se determinan para cada sistema y a cada temperatura, junto con su desviación estándar:

$$\sigma(V^E) = \left[\frac{\sum (V_{exp}^E - V_{cal}^E)^2}{n-m} \right] \quad (2.14)$$

donde n es el número de parámetros y m es el número de datos. Los valores de los parámetros se presentan en la Tabla 2.12.

Tabla 2.12. Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister para volúmenes de exceso y desviación de la viscosidad para las mezclas medidas y la desviación estándar.

<i>T/K</i>	$V^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$			/mPa·s				
	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	<i>a</i> ₃	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	<i>a</i> ₃		
etanol (1) + 1-propanol (2)								
293.15	0.1532	0.0299	0.3049	0.00008	-0.3162	-0.1529	-0.0122	0.00036
298.15	0.1476	0.0531	0.3472	0.00004	-0.2140	0.0922	0.1011	0.00018
303.15	0.1476	0.0296	0.3058	0.00008	-0.1709	0.0796	0.0876	0.00014
308.15	0.1468	0.0319	0.3098	0.00008	-0.1331	0.0786	0.0860	0.00012
313.15	0.1459	0.0333	0.3140	0.00008	-0.1046	0.0756	0.0816	0.00010
318.15	0.1452	0.0347	0.3215	0.00008	-0.0998	0.1080	0.0306	0.00010
323.15	0.1450	0.0361	0.3282	0.00008	-0.0650	0.0711	0.0781	0.00007
328.15	0.1411	0.0366	0.3314	0.00008	-0.0503	0.0694	0.0746	0.00006
etanol (1) + 1-butanol (2)								
293.15	0.0176	-0.1692	0.2518	0.00030	-0.8829	-0.6446	-0.3004	0.00100
298.15	0.0110	-0.1676	0.2637	0.00029	-0.4641	0.0728	0.3555	0.00062
303.15	0.0068	-0.1670	0.2656	0.00029	-0.3580	0.0599	0.3317	0.00053
308.15	0.0019	-0.1675	0.2664	0.00028	-0.2785	0.0602	0.3015	0.00042
313.15	-0.0041	-0.1669	0.2673	0.00028	-0.2151	0.0574	0.2751	0.00036
318.15	-0.0092	-0.1687	0.2693	0.00028	-0.1822	0.0897	0.1994	0.00032
323.15	-0.0124	-0.1655	0.2733	0.00027	-0.1216	0.0499	0.2200	0.00025
328.15	-0.0205	-0.1648	0.2747	0.00027	-0.0915	0.0500	0.2116	0.00021
etanol (1) + 1-pentanol (2)								
293.15	0.1287	-0.1829	0.1976	0.00024	-1.0314	-0.0684	0.0655	0.00017
298.15	0.1203	-0.1861	0.1864	0.00023	-0.8154	0.0409	-0.0443	0.00014
303.15	0.1082	-0.1928	0.1782	0.00024	-0.6136	0.0626	-0.0344	0.00011
308.15	0.1003	-0.1902	0.1810	0.00023	-0.4574	0.0744	-0.0290	0.00010
313.15	0.0922	-0.1878	0.1869	0.00023	-0.3385	0.0789	-0.0260	0.00008
318.15	0.0823	-0.1899	0.1879	0.00024	-0.2643	0.1107	-0.0758	0.00007
323.15	0.0758	-0.1859	0.2005	0.00023	-0.1743	0.0755	-0.0317	0.00006
328.15	0.0641	-0.1817	0.2011	0.00023	-0.1184	0.0737	-0.0276	0.00005

Continuación

<i>T/K</i>	$V^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$			$/\text{mPa}\cdot\text{s}$				
	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	<i>a</i> ₃	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	<i>a</i> ₃	<i>a</i> ₃	<i>a</i> ₃
etanol (1) + 1-hexanol (2)								
293.15	0.3541	0.0689	0.8312	0.00124	-1.8863	-0.4787	-0.4101	0.00103
298.15	0.3405	0.0631	0.8264	0.00121	-1.4266	-0.2322	-0.3559	0.00053
303.15	0.3294	0.0664	0.8264	0.00120	-1.0412	-0.1021	-0.2081	0.00032
308.15	0.3162	0.0670	0.8247	0.00118	-0.7434	-0.0097	-0.1025	0.00021
313.15	0.3050	0.0719	0.8258	0.00117	-0.5239	0.0511	-0.0201	0.00015
318.15	0.2935	0.0756	0.8287	0.00115	-0.3763	0.1231	-0.0233	0.00014
323.15	0.2826	0.0785	0.8329	0.00114	-0.2437	0.0928	0.0288	0.00011
328.15	0.2686	0.0825	0.8289	0.00112	-0.1652	0.0747	0.0092	0.00009
etanol (1) + 1-heptanol (2)								
293.15	0.4168	-0.0500	0.2037	0.00038	-2.9843	-0.6759	-0.6196	0.00126
298.15	0.3999	-0.0399	0.2027	0.00038	-2.3159	-0.5115	-0.7061	0.00080
303.15	0.3864	-0.0302	0.2134	0.00038	-1.7705	-0.4412	-0.6453	0.00060
308.15	0.3711	-0.0219	0.2210	0.00038	-1.3333	-0.3552	-0.5701	0.00046
313.15	0.3579	-0.0115	0.2292	0.00038	-1.0034	-0.2931	-0.5091	0.00035
318.15	0.3437	-0.0023	0.2408	0.00037	-0.7795	-0.2313	-0.5218	0.00023
323.15	0.3306	0.0073	0.2551	0.00037	-0.5540	-0.2126	-0.3349	0.00029
328.15	0.3129	0.0167	0.2568	0.00036	-0.4098	-0.1901	-0.3046	0.00022

En la Tablas 2.7 a 2.11 se puede observar que los valores del V^E son positivos para los cinco sistemas de etanol + 1-alcoholes (C₃-C₇). Esto quiere decir que predominan las fuerzas intermoleculares debido a la formación de puentes de hidrógeno y asociaciones que se forman entre las mismas moléculas de etanol y con las otras moléculas que conforman la mezcla binaria (1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol y 1-heptanol). Así mismo, el V^E tiende a disminuir conforme aumenta la temperatura, debido a que mayor temperatura la energía del sistema aumenta provocando la ruptura de los puentes de hidrógeno entre las moléculas.

2.2.3. Desviación de la viscosidad

En este trabajo, se determinaron las desviaciones de la utilizando

$$\Delta\mu = \mu - (\mu_1x_1 + \mu_2x_2) \quad (2.15)$$

donde μ es la viscosidad dinámica de la mezcla, μ_1 y μ_2 son las viscosidades dinámicas de los componentes puros y x_1 y x_2 son las composiciones de la mezcla. La desviación de la viscosidad calculada se representa con la ecuación de Redlich-Kister (1948).

$$\Delta\mu = x_1x_2 \sum_{i=0}^l a_i(1 - 2x_1)^i \quad (2.16)$$

donde $\Delta\mu$, es la desviación de la viscosidad, x_1 , es la composición del etanol en la mezcla, a_i , son los parámetros de la ecuación y l , es el número de parámetros.

Los parámetros se determinan encontrando el mínimo de la función de mínimos cuadrados, para cada sistema, y a cada temperatura. Se determinó la desviación estándar usando

$$\sigma(\mu) = \left[\frac{\sum (\Delta\mu_{exp} - \Delta\mu_{ca\bar{i}})^2}{n - m} \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

donde n es el número de parámetros y m es el número de datos. Los valores de los parámetros se presentan en la Tabla 2.12. La desviación de la viscosidad es muy pequeña para el sistema de etanol + 1-propanol, esto indica que la mezcla es prácticamente ideal y tiene sentido ya que ambas moléculas son muy parecidas en su estructura y en sus propiedades físico químicas.

En el caso de los sistemas de etanol + 1-alcoholes (C₄-C₇) la desviación de la viscosidad es más grande ya que las moléculas que conforman la mezcla son diferentes desde el punto de vista del tamaño de la cadena. La μ tiende a disminuir conforme aumenta la temperatura, esto se debe a que a mayor temperatura la energía del sistema es mayor provocando la ruptura de los puentes de hidrógeno entre las moléculas.

2.3. Capacidad predictiva de los modelos generalizados de McAllister y GSCP.

En esta sección se realizó una comparación de los valores determinados experimentalmente de la viscosidad de los sistemas binarios de etanol +1-alcoholes (C₃-C₇), con la capacidad de predicción de dos modelos generalizados McAllister de tres cuerpos (Nhaesi et al., 2000) y principio de estados correspondientes (GSCP) sugerido por Teja et al. (1981).

2.3.1. Modelo McAllister generalizado de tres cuerpos.

Nhaesi et al. (2000) proponen la siguiente ecuación para calcular la viscosidad cinemática para cualquier sistema líquido multicomponente

$$\ln(\nu_m) = \sum_{i=1}^n x_i^3 \ln(\nu_i M_i) + 3 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i^2 x_j \ln(\nu_{ij} M_{ij}) + 6 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n x_i^2 x_j x_k \ln(\nu_{ijk} M_{ijk}) - \ln(M_{avg}) \quad (2.18)$$

Para 1-alcanos, los parámetros de interacción binaria en la ecuación anterior son calculados de la siguiente manera:

$$\frac{\nu_{ij}}{(\nu_i^2 \nu_j)^{1/3}} = 1 + 0.044 \frac{(N_j - N_i)^2}{(N_i^2 N_j)^{1/3}} \quad (2.19)$$

El modelo generalizado para n-alcanos es usado para la predicción de mezclas multicomponentes de 1-alcoholes según Shang (2000).

2.3.2. Modelo de principio de estados correspondientes (GSCP)

Teja et al. (1981) desarrollaron este modelo para la predicción de la viscosidad dinámica, el modelo requiere del valor de propiedades críticas de los componentes puros. El modelo es dado por la siguiente ecuación:

$$\ln(\mu\xi) = \ln(\mu\xi)^{r1} + \frac{\omega - \omega^{r2}}{\omega^{r2} - \omega^{r1}} [\ln(\mu\xi)^{r2} - \ln(\mu\xi)^{r1}] \quad (2.20)$$

donde ω es el factor acéntrico, $\mu(mPa\cdot s)$ es la viscosidad absoluta, $r1$ y $r2$ son los estados de referencia de dos fluidos (para mezclas binarias se utilizan los componentes puros) y ξ es una constante que se obtiene a partir de propiedades críticas del fluido dado por:

$$\xi = P_c^{-2/3} T_c^{1/6} M^{-1/2} \quad (2.21)$$

donde P_c (bar), T_c (K), M (g/mol) son la presión crítica, temperatura crítica y la masa molecular del fluido, respectivamente. Para aplicar la Ecuación 2.20 (GCSP) a mezclas binarias se utilizan las siguientes reglas de mezclado:

$$\omega = \sum_{i=1}^n x_i \omega_i \quad (2.22)$$

$$V_{cm} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j V_{cij} \quad (2.23)$$

$$T_{cm} V_{cm}^{0.25} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j T_{cij} V_{cij}^{0.25} \quad (2.24)$$

$$P_{cm} = \frac{Z_{cm} R T_{cm}}{V_{cm}} \quad (2.25)$$

La comparación de la viscosidad calculada con estos dos modelos para las mezclas binarias aparecen en la Tabla 2.13, el modelo generalizado de McAllister predice la viscosidad con una desviación absoluta porcentual de 1.03% mientras que el modelo de GSCP tiene una desviación de 4.43%.

Hussein (2009) usa el modelo de GSCP para calcular la viscosidad de mezclas binarias de 1-alcoholes y obtiene una desviación absoluta porcentual de 16.63 % únicamente para sistemas que no contienen etanol.

Tabla 2.13. Comparación entre modelos para la predicción de la viscosidad de mezcla binarias.

Sistema	T/K	AAD/ %		Sistema	T/K	AAD/ %	
		McAllister	GCSP			McAllister	GCSP
etanol (1) + 1-propanol (2)				etanol (1)+1-butanol (2)			
	293.15	0.78	0.69		293.15	2.98	1.56
	298.15	0.77	0.49		298.15	0.94	1.94
	303.15	0.71	0.51		303.15	0.86	2.14
	308.15	0.72	0.60		308.15	0.85	2.24
	313.15	0.69	0.66		313.15	0.85	2.33
	318.15	1.23	0.70		318.15	1.12	1.87
	323.15	0.94	0.75		323.15	0.84	2.50
	328.15	1.14	0.79		328.15	0.85	2.57
etanol (1) + 1-pentanol (2)				etanol (1)+ 1-hexanol (2)			
	293.15	0.45	4.33		293.15	1.36	6.35
	298.15	1.03	3.68		298.15	1.30	5.86
	303.15	0.81	3.86		303.15	0.97	6.18
	308.15	0.64	4.01		308.15	0.73	6.50
	313.15	0.51	4.11		313.15	0.55	6.75
	318.15	1.10	3.67		318.15	0.65	6.44
	323.15	0.37	4.27		323.15	0.46	7.03
	328.15	0.34	4.35		328.15	0.49	7.02
etanol (1)+1-heptanol (2)							
	293.15	1.67	9.60				
	298.15	1.50	8.77				
	303.15	1.09	8.73				
	308.15	1.68	8.75				
	313.15	1.72	8.74				
	318.15	1.96	8.17				
	323.15	1.88	8.85				
	328.15	1.81	8.80				

2.4. Equipo para equilibrio vapor-líquido (i-Fischer Labodest VLE 602).

Las mediciones del equilibrio vapor líquido son realizadas en un destilador marca Fischer modelo VLE 602. Las condiciones de operación que puede manejar esta clase de equipo es presión atmosférica, vacío y condiciones de presión de hasta 4 bar.

Diferentes métodos para determinar experimentalmente el equilibrio vapor líquido han sido descritos en la literatura por Hala et al. (1967), Abbott, (1986), Malanoski, (1992), Raal, (1998) y Wier, (2005). Dentro de estos están el método de flujo, destilación, circulación o dinámico y estático. La elección de cual método se debe utilizar depende de varios factores: si el equilibrio vapor líquido es a condiciones isotérmicas o isobáricas, el rango de temperatura y presión de operación así como la naturaleza misma del sistema a determinar.

Los tres primeros métodos mencionados anteriormente son para la determinación de datos isobáricos, mientras que el método estático es para datos isotérmicos. A continuación se describen los métodos mencionados.

2.4.2. Método de flujo

Para la determinación de datos experimentales de vapor líquido de mezclas heterogéneas y con un grado de miscibilidad limitado se han desarrollado métodos llamados métodos de flujo, a partir de los destiladores de recirculación. En el método de flujo una corriente estacionaria de líquido en ebullición y otra de vapor sobrecalentado de composición conocida y constante, se introducen en una celda de equilibrio donde se procede a su separación y análisis. Un ejemplo de este tipo de instrumentos es el descrito por Vilim et al. (1953).

2.4.3. Método de destilación

Este principio de operación consiste en hacer destilar una pequeña parte de líquido del matraz destilador que contiene una cantidad grande de mezcla líquida de composición conocida, de forma que la composición de la mezcla líquida permanezca prácticamente constante. El análisis del destilado dará la composición del vapor en equilibrio con la mezcla líquida inicialmente introducida en el matraz destilador. La desventaja de este método es que el error es demasiado grande. Por lo que es el método más viejo y menos usado en la actualidad.

2.4.4. Método estático

La técnica de este método consiste en preparar la muestra en un recipiente cerrado al que previamente se le ha hecho vacío y con agitación constante, el recipiente se encuentra sumergido en un baño termostático hasta que se logra alcanzar el equilibrio vapor líquido. Este método es muy utilizado para la obtención de datos experimentales de equilibrio vapor líquido isotérmicos.

Gibbs et al. (1972) desarrollaron un equipo para la medición de datos experimentales equilibrio vapor líquido, en donde la mezcla se preparaba añadiendo volúmenes conocidos de líquidos previamente desgasificados desde unos cilindros inyectoros. Utilizando este tipo de equipos se pueden obtener datos de equilibrio en todo el rango de composición a una temperatura constante en tiempos relativamente cortos.

2.4.1. Método de recirculación o dinámico

Los equipos de equilibrio vapor líquido que utilizan el principio de recirculación operan como se muestra en la Figura 2.8.

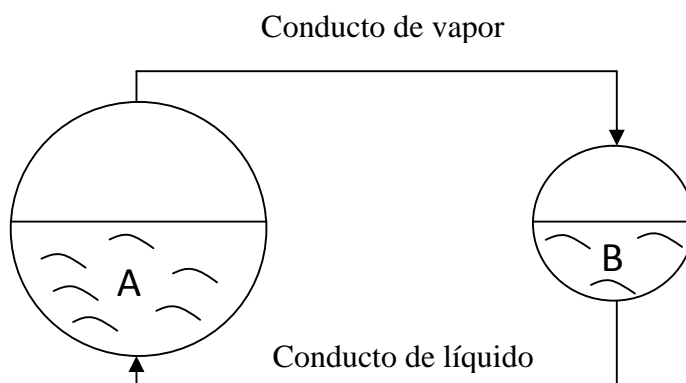


Figura 2.8. Esquema del principio de operación del método de recirculación o dinámico.

El vapor que se genera de la mezcla en el matraz destilador A, pasa a través del conducto del vapor al matraz B, una vez condensado completamente en el matraz B, este pasa por el conducto del líquido al matraz A. Este proceso continúa hasta que se alcanza el estado estacionario donde las composiciones en ambos matraces no cambian respecto al tiempo. Llegado a este punto se ha alcanzado el equilibrio y se pueden determinar las composiciones del líquido en el matraz A y la del vapor en el matraz B.

Dentro del método de recirculación o dinámico se puede clasificar en dos:

- Con circulación en la fase vapor
- Con circulación en la fase vapor y en la fase líquida.

Entre los métodos de recirculación de sólo en la fase vapor el más antiguo es el de Othmer (1940). En estos la recirculación continua no permitía alcanzar completamente el equilibrio y la medida de la temperatura no era satisfactoria (Wier, 2005).

Gillespie (1946) describe un equipo con circulación en la fase vapor y en la fase líquida, como el que se muestra en la Figura 2.9.

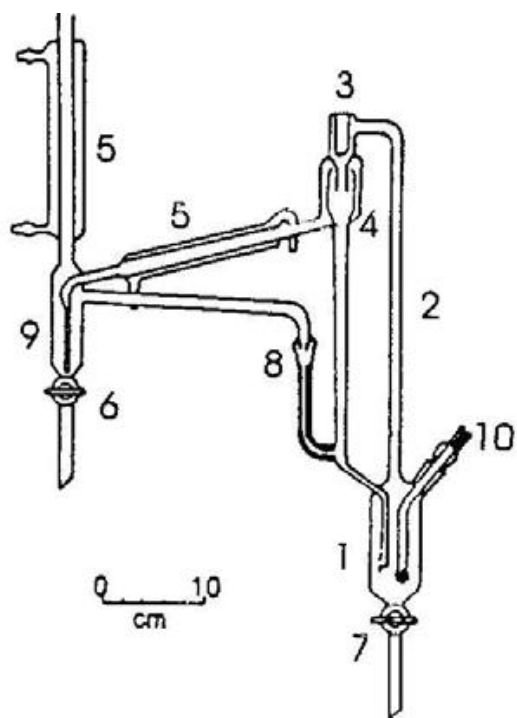


Figura 2.9. Esquema de recirculación en la fase vapor y en la fase líquida de Gillespie (1946).

Como se puede observar en la Figura 2.9 existe un matraz destilador A (1) y un matraz B (9). El matraz A (1) tiene una capacidad de 100 ml con un calentador interno (10) que permite obtener una ebullición uniforme y así formar burbujas de vapor que se mezclen completamente con el contenido del matraz destilador. El vapor formado arrastra una corriente de líquido y juntos van a la columna Cottrell (2), donde se alcanza el equilibrio entre el vapor y el líquido. La mezcla de vapor-líquido en equilibrio va hacia el separador (4) donde se separan. El líquido en equilibrio vuelve al matraz destilador A (1) y el vapor se dirige al condensador (5) donde una vez que se completa la condensación se recoge en el matraz B (9). Una vez lleno el matraz B (9), el condensado adicional se dirige al matraz destilador. La intensidad de la ebullición debe ser de tal manera que la mezcla de vapor-líquido suba a través de la columna Cottrell de manera continua y que el nivel de líquido en el tubo de comunicación con el matraz A (1) esté por debajo del contador de gotas (8). Una

velocidad demasiado alta en la destilación puede dar lugar a una separación imperfecta de las fases, mientras que una ebullición irregular y débil hace que el vapor suba sin llevar con él una corriente de líquido. Este tipo de principio es utilizado en varios equipos de equilibrio vapor-líquido, siendo el más utilizado para la obtención de datos de equilibrio isobáricos. Sin embargo, el problema principal de estos equipos es que el tiempo para alcanzar el estado estacionario puede ser hasta de varias horas para algunos diseños.

En este trabajo se determinó el equilibrio vapor líquido para dos sistemas binarios 1-propanol + n-decano y 1-butanol + n-decano a presión atmosférica y en todo el rango de composiciones. Las composiciones de la fase líquida y vapor en equilibrio se determinan con técnicas analíticas, como la densimetría.

El interés en este tipo de sistemas radica en que se pueden presentar la formación de azeótropos a determinadas composiciones, por lo cual, resulta importante el estudio de este tipo de sistemas que actualmente no han sido medidos experimentalmente a estas condiciones.

2.5. Equipo para la medición del equilibrio vapor-líquido en sistemas binarios.

Para la determinación experimental de los datos de equilibrio vapor-líquido a presión atmosférica se utilizó un destilador marca Fischer modelo VLE 602. El equipo tiene como principal componente un ebulómetro y junto con este, varios accesorios de control y regularización, como se muestra en la Figura 2.10.



Figura 2.10. Equipo experimental para la determinación del equilibrio vapor-líquido.

El principio de operación de este equipo es de circulación en la fase vapor y en la fase líquida. En la Figura 2.11 se presenta un esquema del equipo VLE 602.

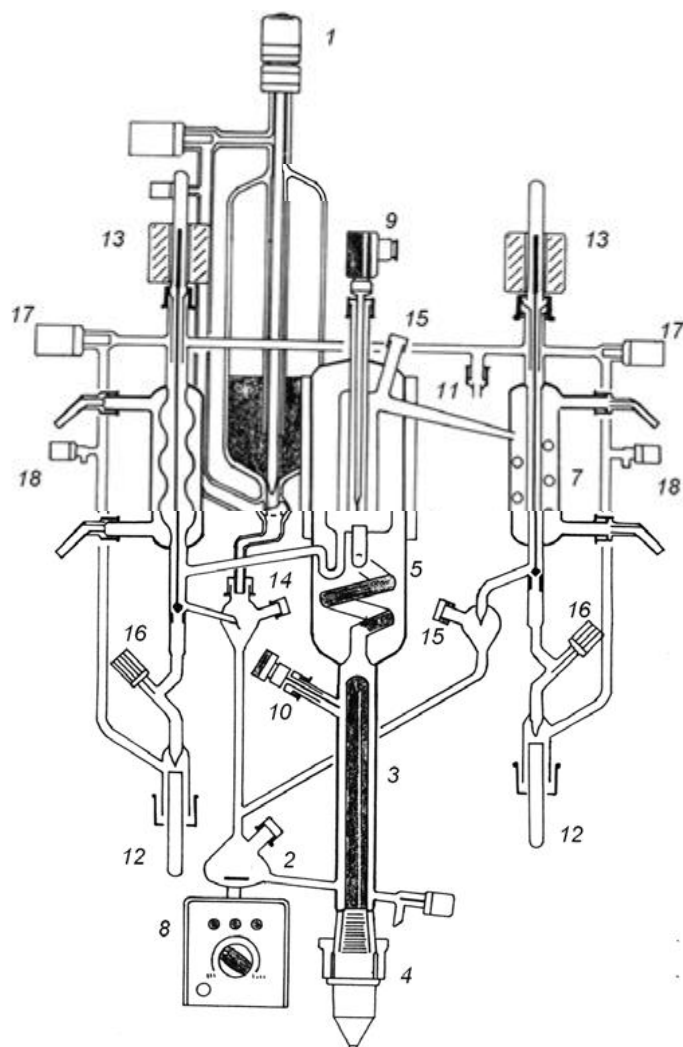


Figura 2.11. Esquema del equipo de recirculación en la fase vapor y en la fase líquida de Fischer VLE 602.

Inicialmente se introduce en el depósito de alimentación (1) la muestra líquida a analizar utilizando aproximadamente 90 ml de solución. Seguido a esto se llena el matraz mezclador (2) y el depósito de vidrio donde se encuentra el calentador de inmersión (3), el nivel del líquido debe estar de 2 a 3 cm por encima del calentador. Esta mezcla se calienta mediante una resistencia en forma de espiral que se encuentra recubierta por cuarzo sinterizado. El vapor que se genera en el depósito de vidrio arrastra líquido hacia la

columna Cottrell donde se encuentran en contacto íntimo ambas fases hasta llegar al equilibrio. Una vez en equilibrio, ambas fases se separan en una cámara deflectora (5) que impide que parte de líquido se vaya con el vapor. Una vez condensado el vapor (11, 7) se dirige hacia el matraz mezclador así como la fase líquida donde son mezcladas continuamente con un agitador magnético (8) para posteriormente pasar nuevamente al calentador de inmersión (3).

La temperatura de la fase líquida y la fase vapor se miden durante todo el experimento mediante dos termómetros Pt-100 (9,10) cuyos valores son leídos en el sistema de control Fischer, desde donde se controla la potencia de la resistencia eléctrica de inmersión. A valores muy bajos de resistencia puede provocar que el vapor que sube no lleve con él parte del líquido y un valor alto da lugar a una separación imperfecta de las fases. Por lo cual, se debe de encontrar el valor correcto para obtener una separación de fases correcta (Figura 2.12).



Figura 2.12. Control de temperatura y potencia del calentador de inmersión.

Una vez que se logró alcanzar el estado estacionario de ambas fases, que es donde la temperatura del vapor permanece constante, se pueden tomar las muestras de la fase vapor y la fase líquida en los viales de recolección de 3 ml (12) accionando las válvulas magnéticas (13), o bien tomarse directamente de las corrientes de recirculación mediante una jeringa a través de las entradas (14) y (15), respectivamente. Una vez tomadas las muestras se determinan las composiciones de ambas fases mediante densimetría. El equipo

utilizado para la determinación de la densidad de ambas fases fue un densímetro de tubo vibrante DMA 5000, el cual, requiere de 3 ml de muestra. En este punto se debe poner especial atención para no perturbar en gran medida el equilibrio del sistema.

Cuando se requiere trabajar con fluidos con altos puntos de ebullición, es necesario evitar las pérdidas de calor por convección, por lo cual, el equipo cuenta con una manta calefactora que minimiza las pérdidas de calor y además evita tensiones en el vidrio. En la Figura 2.13 se puede observar que la columna Cottrell dispone con dicha manta con sonda de temperatura y control eléctrico. Cuando se requiere trabajar con fluidos de alto punto de ebullición, el equipo cuenta con una resistencia que rodea el tubo de condensados con sonda de temperatura y control electrónico.



Figura 2.13. Manta calefactora en la columna Cottrell y resistencia en el tubo de condensados.

2.5.1. Sistema de enfriamiento

El condensado de vapor se realiza por medio de un intercambiador de calor (11), donde el agua de enfriamiento es suministrado por un recirculador modelo Polyscience 9102, la temperatura de enfriamiento se mantuvo a 15 °C asegurando un condensado completo a estas condiciones.

Los datos técnicos del equipo VLE 602 y del sistema de enfriamiento se presentan en la Tabla 2.14.

Tabla 2.14. Datos técnicos del ebullómetro Fischer VLE 602 y del baño recirculador.

Ebullómetro Fischer VLE 602	<ul style="list-style-type: none">· Volumen de muestra: 80 ml.· Rango de operación: 0 a 250°C, 0-3 bar abs.· Resolución temperaturas: 0.01 K.· Precisión temperaturas: ± 0.06 K.· Resolución presión: 0.01 kPa.· Precisión presión: ± 0.05 kPa.· Rango de operación: -20 a 200°C.
Baño recirculador Polyscience 9102	<ul style="list-style-type: none">· Capacidad del reservorio: 6 lt.· Estabilidad temperatura: ± 0.01°C.

2.6. Metodología para la medición de datos experimentales de equilibrio vapor-líquido.

La obtención de datos experimentales de equilibrio vapor líquido isobáricos de mezclas binarias se realizó en un destilador marca Fischer modelo VLE 602 utilizando el siguiente procedimiento.

- 1) Se llena el depósito de alimentación con aproximadamente 95 ml con uno de los componentes puros que conforman la mezcla. Abriendo la válvula de comunicación del depósito de alimentación con el matraz de mezclado y seguido a este el ebullómetro, se llena el sistema hasta que el nivel del líquido este de 2 a 3 cm encima de calentador de inmersión.
- 2) Verificar que las válvulas de cierre se encuentren abiertas ya que los datos de equilibrio vapor líquido se realizan a presión atmosférica.
- 3) Se enciende el recirculador para permitir el paso del agua de enfriamiento hacia el equipo VLE 602 manteniendo la temperatura del agua a 15°C ya que asegura el condensado de vapor.
- 4) Se enciende el agitador magnético con una velocidad que garantice un mezclado perfecto. La velocidad es función del grado de miscibilidad y viscosidad de los componentes que conforman la mezcla.
- 5) Se enciende el calentador de inmersión ajustando la potencia en el controlador del VLE 602.
- 6) Encender la manta de la columna Cottrell y la resistencia que rodea al tubo de condensados para evitar pérdidas de calor hacia el ambiente.
- 7) Una vez que se alcanza el estado estacionario, el flujo de retorno de la parte líquida al matraz mezclador debe ser un flujo pulsante y continuo, esto solo sucede si se ha ajustado apropiadamente el valor de la potencia y el nivel del líquido ha sido el correcto. En la otra parte del equipo, el condensado del vapor debe de ser de 1 a 2 gotas por segundo cuando el valor de la potencia ha sido ajustado correctamente.

- 8) El tiempo para alcanzar la fase de equilibrio puede tardar hasta horas. Si la temperatura de la fase vapor permanece constante por un periodo de tiempo de 15 a 30 minutos ($\pm 0.05^{\circ}\text{C}$), se registran los valores de la temperatura de saturación y la temperatura de ebullición y se pueden tomar las primeras muestras para el análisis y determinación de las composiciones.
- 9) Para la toma de muestras se colocan los viales limpios y secos en los puntos de recolección. El muestreo puede ser de dos maneras: la primera es tomar las muestras de la fase vapor y líquida mediante una jeringa y la segunda es utilizando las válvulas magnéticas abriéndoles y cerrándolas con un lapso de 1 segundo mediante el controlador de Fischer hasta obtener la cantidad de 3 ml tanto para la fase líquida como para la fase vapor. Ya que esta cantidad es la requiere el densímetro DMA 5000. Durante la toma de muestra se requiere estar monitoreando la temperatura del vapor, de tal manera, que no se vea alterado el equilibrio.
- 10) Una vez terminado la toma de muestras se ajusta el controlador de potencia a cero.
- 11) Para continuar con otro punto se necesita drenar de 2 a 3 cm el calentador de inmersión y llenarlo nuevamente con el otro componente puro que conforma la mezcla. Al alcanzar la concentración del 50 % es necesario eliminar totalmente el contenido del equipo mediante la válvula de vaciado, limpiar y volver a llenar, comenzando con el segundo componente puro para completar la otra parte de la curva de equilibrio.

La metodología mencionada anteriormente fue utilizada para la determinación de datos experimentales de equilibrio vapor líquido de dos sistemas binarios de 1-propanol + n-decano y 1-butanol + n-decano a presión atmosférica.

2.7. Resultados obtenidos del equilibrio vapor-líquido.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del equilibrio vapor líquido de mezclas binarias de 1-propanol + n-decano y 1-butanol + n-decano a presión atmosférica. Así como la curva de calibración de las densidades en función de la composición de los dos sistemas, con el fin de determinar la composición de las fases en equilibrio.

Las sustancias que se utilizaron se reportan en la Tabla 2.15 junto con el proveedor y su porcentaje de pureza.

Tabla 2.15. Sustancias puras empleadas en este trabajo

Sustancia	Marca	Pureza	Lote
n-decano	Sigma-Aldrich	99.90%	03734ED
1-Propanol	Sigma-Aldrich	99.70%	01252TD
1-Butanol	Sigma-Aldrich	99.90%	13441EB

En las Figuras 2.14 y 2.16 se presenta el diagrama de equilibrio vapor líquido de los sistemas binarios de 1-propanol + n-decano y 1-butanol + n-decano respectivamente.

Para el sistema 1-propanol + n-decano (Figura 2.14) se puede apreciar que a temperaturas cercanas a la de saturación del 1-propanol tiende a la formación de un azeótropo con una composición de $x_1 = y_1 = 0.99$, este fenómeno ocurre a una temperatura de 364.75 K, la cual, es muy cercana a la temperatura de saturación del 1-propanol que es de 364.50 K.

Para el caso del sistema binario 1- butanol + n-decano dicho fenómeno se presenta a una temperatura de 384.5 K, con una composición $x_1 = y_1 = 0.99$, donde la temperatura de saturación del 1-butanol es de 384.45 K. (Figura 2.16)

En las Figuras 2.15 y 2.17 se puede apreciar mejor dicho fenómeno, para el sistema 1-propanol + n-decano (Figura 2.15) el punto en el que la curva interseca la línea diagonal corresponde a una composición de 0.99. Para el sistema 1-butanol + n-decano aunque en la Figura 2.16 muestre la formación de un posible azeótropo a una composición

de 0.9, esto no ocurre si no hasta una temperatura de 384.5 K con $x_1 = y_1 = 0.99$, donde dicho punto interseca la línea diagonal (Figura 2.17).

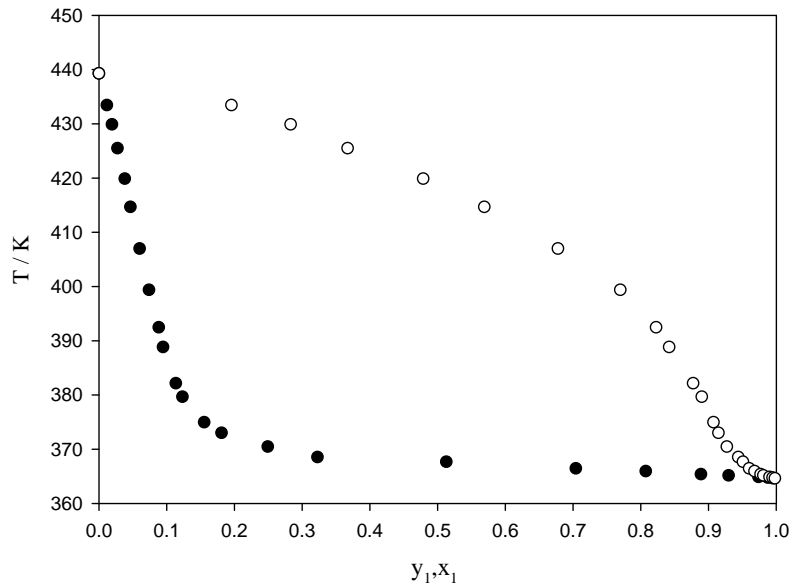


Figura 2.14. Diagrama $T-x_1-y_1$ para 1-propanol (1) + n-decano (2) a 0.1MPa (●) punto de burbuja y (○) punto de rocío experimentales.

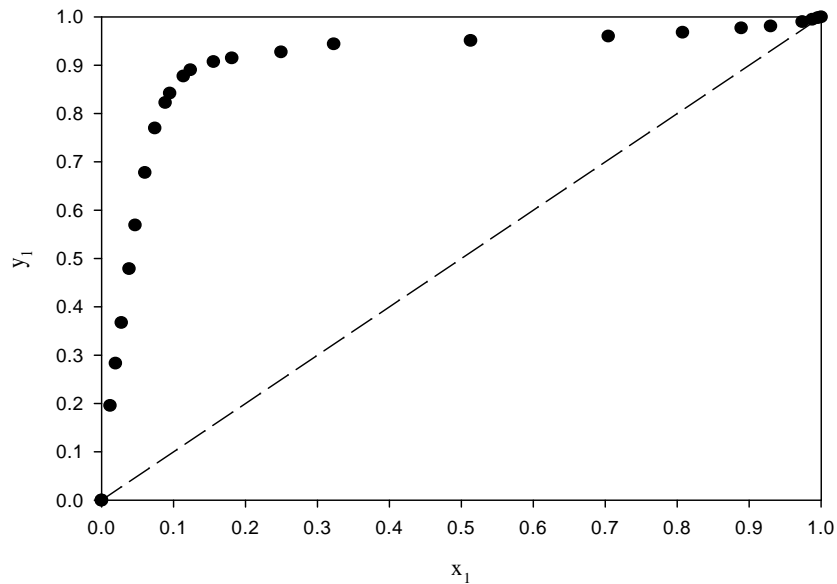


Figura 2.15. Diagrama y_1-x_1 para 1-propanol (1) + n-decano (2) a 0.1MPa (●) datos experimentales; (----) $y_1=x_1$.

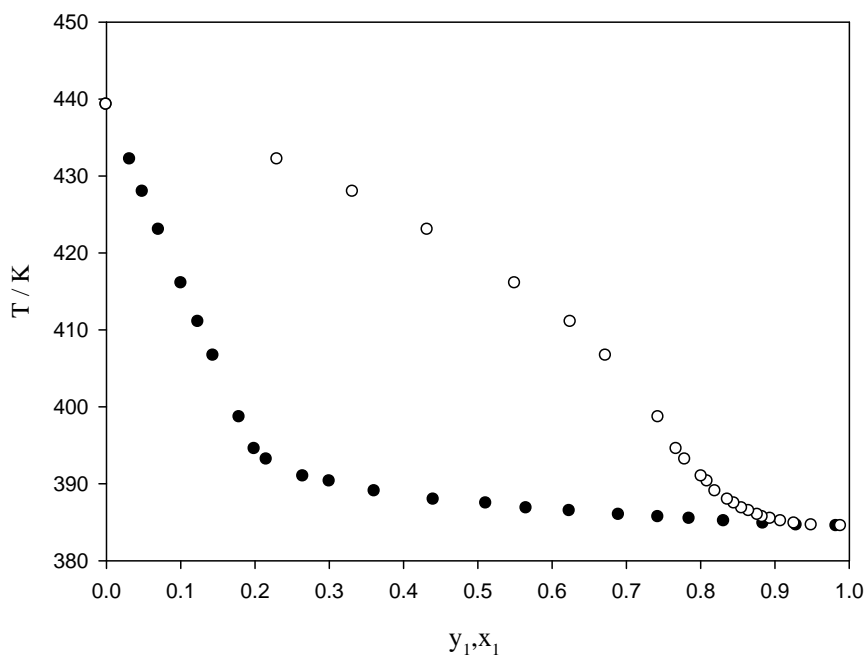


Figura 2.16. Diagrama $T-x_1-y_1$ para 1-butanol (1) + n-decano (2) a 0.1MPa (●) punto de burbuja y (○) punto de rocío experimentales.

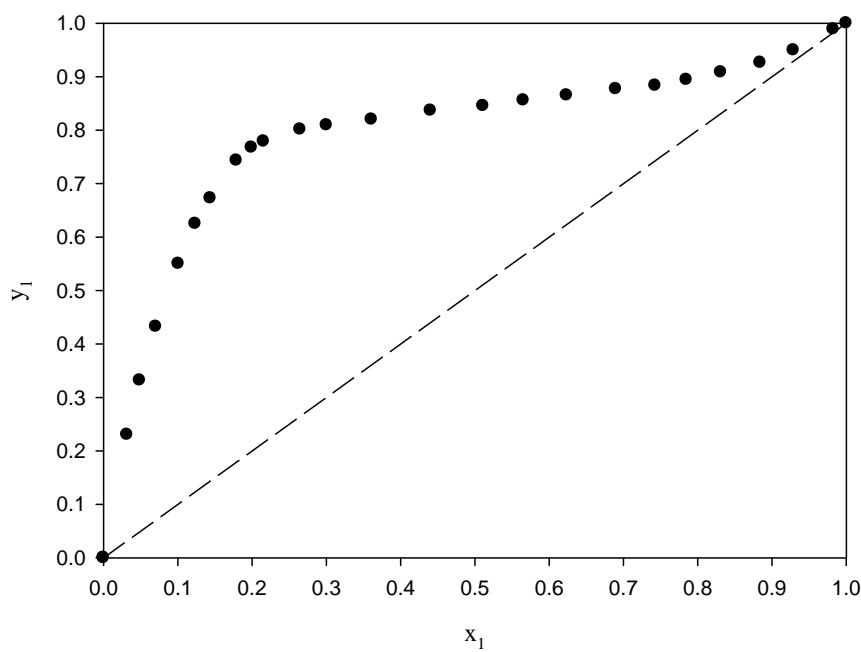


Figura 2.17. Diagrama y_1-x_1 para 1-butanol (1) + n-decano (2) a 0.1MPa (●) datos experimentales; (----) $y_1=x_1$.

En las Tablas 2.16 y 2.17 se presenta los datos experimentales del equilibrio vapor líquido para el sistema 1-propanol + n-decano y 1-butanol + n-decano respectivamente.

Tabla 2.16. Datos experimentales del equilibrio vapor líquido isobárico para el sistema binario 1-propanol (1) + n-decano (2) a la presión de 0.1MPa.

T/K	P = 0.1MPa			
	x ₁	y ₁	x ₂	y ₂
439.26	0.0000	0.0000	1.0000	1.0000
433.42	0.0118	0.1958	0.9882	0.8042
429.88	0.0194	0.2833	0.9806	0.7167
425.48	0.0276	0.3673	0.9724	0.6327
419.85	0.0382	0.4789	0.9618	0.5211
414.65	0.0466	0.5690	0.9534	0.4310
406.95	0.0603	0.6779	0.9397	0.3221
399.35	0.0740	0.7698	0.9260	0.2302
392.45	0.0885	0.8227	0.9115	0.1773
388.82	0.0947	0.8420	0.9053	0.1580
382.15	0.1137	0.8774	0.8863	0.1226
379.65	0.1235	0.8902	0.8765	0.1098
374.94	0.1556	0.9074	0.8444	0.0926
372.99	0.1811	0.9148	0.8189	0.0852
370.45	0.2495	0.9272	0.7505	0.0728
368.51	0.3227	0.9441	0.6773	0.0559
367.65	0.5130	0.9510	0.4870	0.0490
366.45	0.7043	0.9600	0.2957	0.0400
365.93	0.8075	0.9680	0.1925	0.0320
365.38	0.8889	0.9770	0.1111	0.0230
365.15	0.9298	0.9811	0.0702	0.0189
364.87	0.9739	0.9901	0.0261	0.0099
364.75	0.9878	0.9947	0.0122	0.0053
364.60	0.9954	0.9982	0.0046	0.0018
364.50	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000

Tabla 2.17. Datos experimentales del equilibrio vapor líquido isobárico para el sistema binario 1-butanol (1) + n-decano (2) a la presión de 0.1MPa.

T/K	P = 0.1MPa			
	x ₁	y ₁	x ₂	y ₂
439.26	0.0000	0.0000	1.0000	1.0000
432.15	0.0318	0.2301	0.9682	0.7699
427.95	0.0489	0.3317	0.9511	0.6683
423.00	0.0706	0.4324	0.9294	0.5676
416.05	0.1009	0.5500	0.8991	0.4500
411.02	0.1237	0.6248	0.8763	0.3752
406.65	0.1439	0.6723	0.8561	0.3277
398.65	0.1791	0.7431	0.8209	0.2569
394.51	0.1995	0.7674	0.8005	0.2326
393.15	0.2157	0.7789	0.7843	0.2211
390.95	0.2649	0.8012	0.7351	0.1988
390.31	0.3004	0.8092	0.6996	0.1908
389.02	0.3609	0.8197	0.6391	0.1803
387.93	0.4404	0.8365	0.5596	0.1635
387.43	0.5112	0.8452	0.4888	0.1548
386.81	0.5655	0.8556	0.4345	0.1444
386.45	0.6236	0.8649	0.3764	0.1351
385.95	0.6899	0.8767	0.3101	0.1233
385.67	0.7428	0.8833	0.2572	0.1167
385.44	0.7848	0.8941	0.2152	0.1059
385.12	0.8312	0.9081	0.1688	0.0919
384.83	0.8843	0.9262	0.1157	0.0738
384.60	0.9290	0.9494	0.0710	0.0506
384.50	0.9826	0.9886	0.0174	0.0114
384.45	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000

En las Figuras 2.18 y 2.19 se presenta la densidad en función de la composición a una temperatura de 293.15 K, para el sistema 1-propanol + n-decano y 1-butanol + n-decano respectivamente. Usadas para la determinación de la composición de la fase líquida y vapor en el equilibrio.

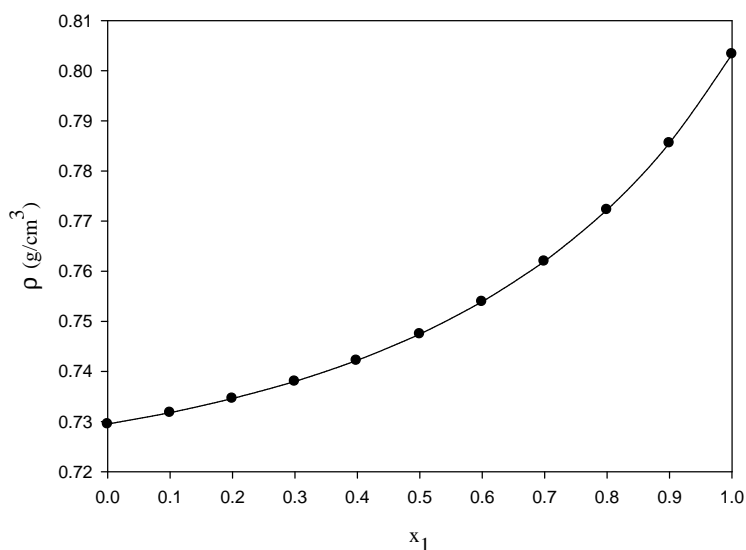


Figura 2.18. Densidades experimentales a diferentes composiciones del sistema binario 1-propanol + n-decano a 293.15 K. (●) (Sánchez, 2012).

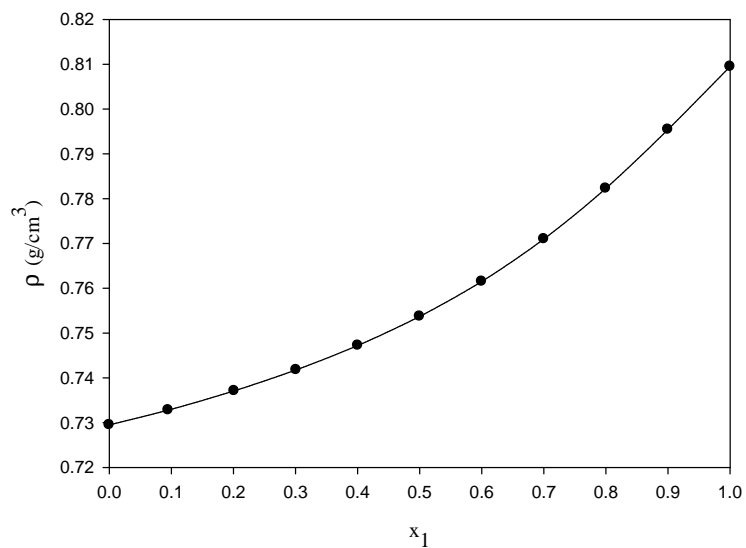


Figura 2.19. Densidades experimentales a diferentes composiciones del sistema binario 1-butanol + n-decano a 293.15 K. (●) (Sánchez, 2012).

2.8. Consistencia termodinámica de los resultados experimentales de EVL.

La termodinámica no solo proporciona los criterios que rigen el equilibrio y el cálculo de las variables involucradas, sino que también permite el análisis de los datos con el propósito de valorar su calidad. Las mediciones experimentales están sujetas a errores, detectados normalmente en el comportamiento no uniforme de ciertas magnitudes como $(y_1-x_1), T$, , o las calculadas indirectamente, como G^E , H^E entre otras, en función de la composición de algunos de los componentes puros. Sin embargo, es esencial realizar un análisis riguroso, con las relaciones termodinámicas para demostrar la existencia o no de errores sistemáticos debidos a un incorrecto funcionamiento de los equipos o análisis de las muestras.

Dicho análisis termodinámico es conocido como el Test de Consistencia Termodinámica y se basa en la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} dT - \frac{\Delta V}{RT} dP + \sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2.26)$$

donde para temperatura y presión constante la ecuación anterior se escribe como:

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2.27)$$

para un sistema binario

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (2.28)$$

La integración de la Ecuación 2.28 conduce a la expresión:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (2.29)$$

Esta ecuación fue descrita por primera vez por Redlich-Kister, (1948) el cual asume que los efectos de volumen y calor de mezclado pueden ser despreciados.

Este no es el caso para datos no isotérmicos e isobáricos donde:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = \int_{T_2^0}^{T_1^0} \frac{\Delta H}{RT^2} dT = I \quad (2.30)$$

Si, a partir de datos experimentales, se construye una gráfica de los valores de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ respecto a x_1 , se tiene que cumplir que el área de la curva sobre la línea de cero A menos el área bajo la línea B (Figura 2.20.), debe ser igual al valor del segundo término I (Ecuación 2.30). El cual, para el caso isotérmico este segundo término es despreciable, pero en el caso de datos isobáricos el valor de ΔH no puede ser despreciado y este requiere de datos de entalpías en la condiciones marcadas por el *EVL* isobárico a las presiones de trabajo pero, sobre todo, a la temperatura de ebullición o cercanas a ella; que en la mayoría de los casos es difícil encontrar datos de entalpía a las condiciones marcadas.

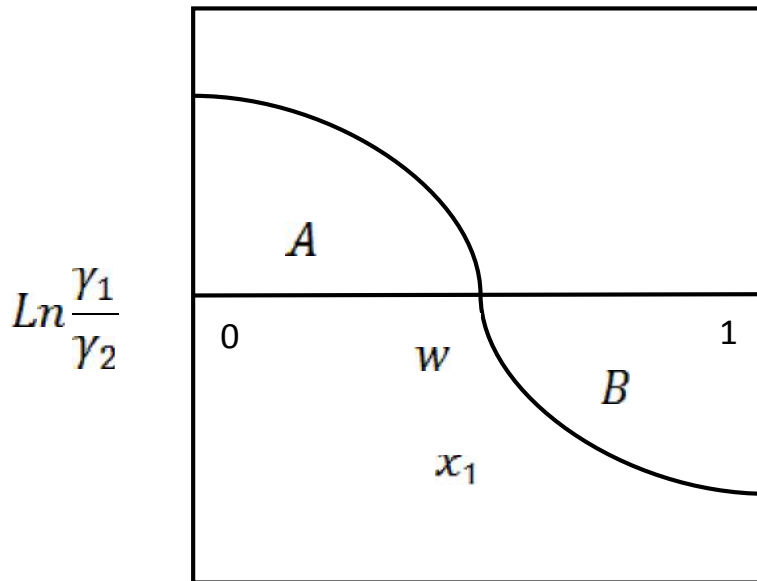


Figura 2.20. Comportamiento de la ecuación 2.30.

Una primera aproximación de Herington, (1951) asume que el calor de mezclado es función únicamente de x_1 e independiente de la temperatura sobre todo el rango de los datos isobáricos. Bajo esta limitación la ecuación anterior 2.30 puede ser integrada

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = \frac{\Delta H_a |T_1^0 - T_2^0|}{RT_1^0 T_2^0} \quad (2.31)$$

donde ΔH_a representa el promedio del calor de mezclado en el rango de concentración total y T_1^0 y T_2^0 , son las temperaturas de ebullición de componentes puros 1 y 2 a la presión de operación. Herington reemplazo ΔH_a por ΔH_m , el valor máximo del calor de mezclado en el rango de concentración, y el producto $T_1^0 T_2^0$ por T_i^2 es el menor punto de ebullición expresado en Kelvin. Si un azeótropo se encuentra presente la diferencia $|T_1^0 - T_2^0|$ es reemplazada por la máxima diferencia entre los puntos de ebullición.

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 < \frac{\Delta H_m |T_1^0 - T_2^0|}{RT_i^2} \quad (2.32)$$

Ahora se consideró que el área total $E = A + B$ de la gráfica representada en la Figura 2.20 para la relación:

$$\Delta G^E = RT[x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2] \quad (2.33)$$

se obtiene

$$\frac{d(\Delta G^E/RT)}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (2.34)$$

Acorde con la ecuación anterior 2.34 el valor extremo de ΔG^E (ΔG_m^E) ocurre cuando $\gamma_1 = \gamma_2$ y $x_1 = w$. Integrando la Ecuación 2.34 $x_1 = 0$ a $x_1 = w$, se obtiene

$$A = \frac{\Delta G_m^E}{RT_w} \quad (2.35)$$

Para datos consistentes $A = B$ así el área total de la curva representada en la Figura 2.20 es $|2\Delta G_m^E/RT_w|$.

Remplazando las expresiones para I y Σ en la ecuación 2.32 se obtiene

$$\frac{100|I|}{\Sigma} < 50 \left| \frac{\Delta H_m}{\Delta G_m^E} \right| \left| \frac{T_1^0 - T_2^0}{T_i} \right| \quad (2.36)$$

Herington derivó un valor máximo probable para la relación $\Delta H_a/\Delta G_m^E$ examinando varios sistemas binarios entre componentes polares y no-polares y encontró un valor máximo de 3.0 para la función $\Delta H_a/\Delta G_m^E$ que raramente era excedido. Insertando este valor en la Ecuación 2.36 se obtiene

$$D = \frac{100|I|}{\Sigma} < 150 \left| \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{min}} \right| = J \quad (2.37)$$

donde T_{max} es la mayor temperatura de ebullición presente y T_{min} la mínima, considerando las temperaturas de los componentes puros y de los posibles azeótropos. De acuerdo con el criterio de Herington, para que exista consistencia termodinámica de los datos de *EVL* se tiene que cumplir $|D - J| < 10$ y para datos inconsistentes que $|D - J| > 10$.

Existen otros métodos para demostrar la consistencia o inconsistencia termodinámica de los datos experimentales, tales métodos son el de áreas de Broughton-Brearley, donde construye una gráfica de $T \ln(\gamma_1/\gamma_2)$ respecto a x_1 , y se tiene que cumplir que la diferencia absoluta del área de la curva sobre y debajo de la línea del eje x_1 sea mínima con el fin de garantizar consistencia termodinámica. El otro método es *Black test* (Van Winkle, 1967), el cual, el criterio de consistencia es obtener una línea recta al graficar $(\log(\gamma_1))^{0.5}$ contra $(\log(\gamma_2))^{0.5}$.

En este proyecto se realizó el análisis de consistencia termodinámica de los datos experimentales de los sistemas binarios 1-propanol y 1-butanol con n-decano, usando los cuatro métodos mencionados anteriormente; Redlich-Kister, Brought-Brearily, Black y Herington. Los resultados se presentan en la Tabla 2.18.

Tabla 2.18. Resultados de consistencia termodinámica aplicada a EVL de sistemas binarios de 1-propanol (1) + n-decano (2) y 1-butanol (1) + n-decano (2) a presión atmosférica.

Sistemas	Redlich-Kister	Brought-Brearily	Black	Herington
	(área)	(área) $ A - B $	R^2	$ D - J $
1-propanol (1) + decano	0.33	130.5	0.9009	9.8
1-butano (1) + decano	0.12	44.2	0.7963	1.1

La consistencia termodinámica de los datos de EVL de los dos sistemas binarios presentados en la Tabla 2.18 en términos de los métodos de áreas propuestos, muestran consistencia termodinámica para ambas mezclas.

Analizando los resultados obtenidos por el método de Herington, ya que fue desarrollado para sistemas isobáricos se observa que para las dos mezclas binarias 1-propanol (1) + n-decano y 1-butanol (1) + n-decano, se cumple con el criterio de consistencia termodinámica.

CAPÍTULO 3: DESARROLLO DE CORRELACIONES GENERALIZADAS PARA LA PREDICCIÓN DE LA DENSIDAD Y VISCOSIDAD DE MEZCLAS BINARIAS DE 1-ALCOHOLES A PRESIÓN ATMOSFERICA Y ALTAS PRESIONES.

3.1. Antecedentes

El desarrollo de correlaciones para la predicción de propiedades termodinámicas como la densidad y la viscosidad son esenciales para el diseño de equipos unitarios, determinar el flujo en tuberías, transferencia de calor y masa. Por mucho tiempo se han enfocado los investigadores en desarrollar modelos para diferentes tipos de familias homólogas.

En este proyecto se desarrollaron modelos para la predicción de la densidad de líquido de componentes puros y mezclas binarias de 1-alcoholes, densidad de líquido comprimido, viscosidad a presión atmosférica y viscosidad a altas presiones.

3.1.1. Correlaciones para la predicción de la densidad de líquido

La predicción de densidades de líquidos y su correlación como funciones empíricas y semi-empíricas, han cobrado bastante interés en el área de termodinámica.

Dicho interés radica en el hecho de que los modelos que se encuentran en la literatura para la predicción de la densidad de mezclas entre 1-alcoholes son muy limitados, solo existe correlaciones generalizadas para la predicción de la densidad a altas presiones

En este proyecto se desarrolló una correlación generalizada para la predicción de la densidad de componentes puros y mezclas binarias de 1-alcoholes desde C₁-C₂₂, en un rango de temperatura de 173 K a 373 K.

Saleh et al. (2004) propusieron que el volumen molar de 1-alcoholes desde etanol a 1-dodecanol de 303.15 a 323.15 K, está dado por:

$$V_m = a + bn \quad (3.1)$$

donde a , es la suma de los volúmenes molares V_{CH_3} y V_{OH} , b es el volumen molar de CH_2 y n es el número de CH_2 presentes en la cadena, así que la Ecuación 3.1 se puede escribir como

$$V_m = V_{CH_3} + nV_{CH_2} + V_{OH} \quad (3.2)$$

donde asumieron que V_{CH_3} y V_{OH} , son prácticamente constantes para todos los 1-alcoholes a una temperatura en particular.

El promedio de V_{CH_2} , puede ser obtenido de la pendiente de la variación lineal de V_m en función de n . Para encontrar el valor de V_{CH_3} fueron calculados los volúmenes molares para diferentes n-alcanos (1-hexano-1-undecano). El volumen molar de estos hidrocarburos muestran una excelente relación lineal con n , siguiendo la Ecuación 3.1, la intersección ahora es igual a $2V_{CH_3}$, de donde V_{CH_3} es calculado.

Usando los valores de V_{CH_3} , V_{CH_2} y V_m (m^3/mol), para todos los 1-alcoholes excepto metanol, el valor promedio de V_{OH} puede ser calculado. Para la temperatura de 303.15 K fueron encontrados que los volúmenes molares son los siguientes expresados en la Ecuación 3.2.

$$V_m = 33.82 + n \cdot 16.65 + 8.644 \quad (3.3)$$

La desventaja de esta ecuación es que se necesitan diferentes valores de V_{CH_3} , V_{CH_2} , V_{OH} para cada temperatura, y además solo funciona a partir de etanol, por lo cual, representa una limitación en su uso.

Assael et al. (1994) correlacionaron la densidad líquida en función de la temperatura reducida desde metanol a 1-decanol a presión atmosférica y está dada por:

$$\rho_0 = \rho_c \left\{ 1 + \sum_{i=0}^6 a_i (1 - T_r)^{i/3} \right\} \quad (3.4)$$

donde ρ_c y T_r , son la densidad y temperatura residual respectivamente del líquido, a_i son constantes para cada alcohol. La desventaja de esta ecuación es que no es generalizada en función del número de carbonos.

Nasrifar et al. (2000) generalizaron una ecuación para calcular la densidad de componentes puros y mezclas en estado líquido.

La correlación para líquido saturado se expresa por:

$$\rho_r = \frac{\rho_s}{\rho_c} = \rho_0 \left[1 + \delta (f(T_r) - 1)^{1/3} \right] \quad (3.5)$$

donde ρ_c es la densidad crítica y ρ_s es la densidad del líquido saturado a la temperatura de interés y ρ_0 tiene una funcionalidad dada por:

$$\rho_0 = 1 + d_1 \left(1 - \frac{T_r}{f(T_r)} \right)^{1/3} + d_2 \left(1 - \frac{T_r}{f(T_r)} \right)^{2/3} + d_3 \left(1 - \frac{T_r}{f(T_r)} \right)^{2/3} + d_4 \left(1 - \frac{T_r}{f(T_r)} \right)^{4/3} \quad (3.6)$$

donde d_1 , d_2 , d_3 y d_4 son constantes universales y provienen de Nasrifar et. al. (1998), el parámetro δ es característico para cada componente y $f(T_r)$ está dado por:

$$f(T_r) = \left[1 + C_1 (1 - T_r^{0.5}) + C_2 (1 - T_r^{0.5})^2 + C_3 (1 - T_r^{0.5})^3 \right]^2, \quad T_r < 1 \quad (3.7)$$

Las constantes C_1 , C_2 y C_3 , son parámetros dependientes de la presión de vapor para cada componente y están reportados en Nasrifar (2000).

El propósito de Nasrifar et al. (2000) era obtener un ecuación generalizada para la predicción de la densidad líquida. Por lo cual, correlacionaron la densidad utilizando la

Ecuación 3.5 y 3.6, considerando $\delta = 0$, lo que reduce la Ecuación 3.5 en la Ecuación 3.6, con un error aproximado del 2%, respecto a datos experimentales.

Consecuentemente es razonable expresar la Ecuación 3.6 y generalizarla. Ellos utilizaron el factor acéntrico y llegaron a la siguiente ecuación:

$$\omega_{PSRK} = \log(f(0.7)^2 - 1) + 10^{-2}(f(0.7) - 1) + 10^{-2}(f(0.7) - 1)^2 + (f(0.7) - 1)^3 + 0.4 \quad (3.8)$$

Se utilizaron 80 componentes, no-polar, polar y fluidos asociativos para la correlación, el factor acéntrico fue calculado usando la dependencia de la temperatura en función de una ecuación de estado (PSRK EOS) y es nombrado ω_{PSRK} . Por lo cual, el primer parámetro correlacionado fue reproducido para todos los componentes. La correlación generalizada está dada por:

$$\rho_r = \frac{\rho_s}{\rho_c} = 1 + (1.3116 + (-0.6263)\omega_{PSRK}^2)\left(1 - \frac{T_r}{f(T_r)}\right)^{1/3} + (0.7681 + 3.8417\omega_{PSRK} + 0.07\vartheta^{0.6})\left(1 - \frac{T_r}{f(T_r)}\right)^{2/3} + (-0.7884 + (-9.0258)\omega_{PSRK})\left(1 - \frac{T_r}{f(T_r)}\right) + (1.1188 + 5.9026\omega_{PSRK})\left(1 - \frac{T_r}{f(T_r)}\right)^{4/3} \quad (3.9)$$

con

$$\vartheta = \frac{\rho_c \mu_+^2}{T_c} \quad (3.10)$$

donde μ_+ es el momento dipolo (*debye*), T_c es la temperatura crítica (*K*) y ρ_c es la densidad crítica (*kg/m³*). El parámetro $\vartheta = 0$, para componentes no-polares. El valor de μ_+ , esta reportado para varios componentes (Reid et.al., 1977 y Mc Clellan, 1963).

Utilizando la Ecuación 3.9 se tienen un error absoluto porcentual en la densidad 1.55%, 1.86%, 3.20% y 2.90% para metanol, 1-propanol, 2-propanol y 1-butanol respectivamente, el cual es un error muy grande hablando de densidades.

3.1.2. Correlación para la predicción de la densidad de líquido comprimido

Regularmente la predicción de la densidad a altas presiones se realiza con la ecuación de Tait:

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = C \cdot \log \left(\frac{B + P}{B + P_0} \right) \quad (3.11)$$

donde B y C son constantes dependientes de la temperatura y ρ_0 y P_0 son la densidad y presión de referencia. Generalmente el estado de referencia son a condiciones atmosféricas pero se puede usar cualquier punto de referencia.

Varios investigadores han examinado la dependencia del parámetro C respecto a la temperatura. Se ha encontrado que este parámetro es independiente de la temperatura o una función muy débil de esta. Assael et al. (1994) demostraron que para 1-alcoholes líquidos, C puede ser tomado constante e igual a 0.2.

El parámetro B definitivamente varía con la temperatura, y ha sido representado con diferentes ecuaciones que normalmente incluyen la temperatura crítica T_c . Assael et al. (1994) desarrollaron una ecuación generalizada para el parámetro B y encontraron una expresión cuadrática simple de este parámetro en función de la temperatura reducida aplicable para 1-alcoholes hasta 1-decanol con excepción de metanol. Su ecuación generalizada fue:

$$B = 520.23 - 1240 \cdot T_r + 827 \cdot \frac{T_r^2}{T} - F \quad (3.12)$$

donde

$$\text{para metanol} \quad F = 11.8 \quad (3.13)$$

$$\text{para etanol a 1-decanol} \quad F = 0.015 \cdot C_n(1 + 11.5 \cdot C_n) \quad (3.14)$$

donde T_r y C_n son la temperatura reducida y el número de átomos de carbono en la molécula respectivamente.

La Ecuación 3.12 es válida para 1-alcoholes desde metanol hasta 1-decanol y hasta presiones de 100 MPa en algunos casos. La desviación global promedio reportada por los autores entre las mediciones experimentales y la correlación es de $\pm 0.05\%$.

3.1.3. Correlaciones para la predicción de viscosidad de líquido

La viscosidad es una propiedad muy importante, para la determinación de caídas de presión en tuberías requerido para determinar la potencia de las bombas, para el diseño de equipos de transferencia de calor y separación. Sin embargo no es posible encontrar todos los datos experimentales para las viscosidades de interés en la literatura. Por lo cual, es de considerable importancia el desarrollar modelos predictivos para la viscosidad de líquidos sobre todo el rango de composiciones.

Teja et al. (1981) desarrollaron un modelo generalizado de principio de estados correspondientes GSCP, usado para la predicción de la viscosidad de componentes puros y mezclas binarias de líquidos, dicho modelo requiere el conocimiento de las propiedades críticas de los fluidos de interés. El modelo está dado por la siguiente ecuación:

$$\ln(\mu\varepsilon) = \ln(\mu\varepsilon)^{r_1} + \frac{\omega - \omega^{r_2}}{\omega^{r_2} - \omega^{r_1}} [\ln(\mu\varepsilon)^{r_2} - \ln(\mu\varepsilon)^{r_1}] \quad (3.15)$$

donde r_1, r_2 , son estados de referencia de fluidos.

Los estados de referencia pueden ser escogidos de tal manera que sean similares a los componentes puros, en el caso de mezclas pueden ser utilizados los componentes que conforman la mezcla, ω es el factor acéntrico, μ es la viscosidad y ε es una constante en función de las propiedades críticas dada por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = P_c^{-2/3} T_c^{1/6} M^{-1/2} \quad (3.16)$$

donde M (g/ml), P_c (bar) y T_c (K), es el peso molecular, presión y temperatura crítica respectivamente al aplicar esta ecuación a mezclas líquidas se utilizan reglas de mezclado (Wong et al., 1994).

Teja et al. (1981) ajustaron 1010 datos de viscosidades para 123 mezclas representativas con sustancias no polar + no polar, polar + polar, no polar + polar. Ellos reportaron una desviación absoluta de 0.7 % para sistemas no polar + no polar, 2.5 % para sistemas que contienen componentes polares, y cerca de 9 % para sistemas acuosos.

Nhaesi et al. (2000) generalizaron la ecuación de McAllister de tres cuerpos para la predicción de la viscosidad cinemática para n-alcenos multicomponentes:

$$\frac{\ln(v_m)}{\ln(M_{avg})} = \sum_{i=1}^n x_i^2 \ln(v_i M_i) + 3 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i^2 x_j \ln(v_{ij} M_{ij}) + 6 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n x_i^2 x_j x_k \ln(v_{ijk} M_{ijk}) - \quad (3.17)$$

Para el cálculo de los parámetros de interacción binarios, desarrollaron una ecuación:

$$\frac{v_{ij}}{(v_i^2 v_j)^{1/3}} = 1 + 0.44 \frac{(N_j - N_i)^2}{(N_i^2 N_j)^{1/3}} \quad (3.18)$$

donde N_i , N_j , es el número de carbonos de cada componente de la mezcla.

Según Shan (2000) esta versión generalizada puede ser utilizada para la predicción de mezclas multicomponentes entre 1-alcoholes. Presentando buena predicción respecto a datos experimentales, solo se requiere la viscosidad cinemática de los puros a diferentes temperaturas.

Sun et al. (2009) modificaron el método de esfera dura propuesto primeramente por Chandler (1975) y extendido por Assael et al. (1994) quienes expresaron la viscosidad reducida en términos del volumen molar reducido

$$\log\left(\frac{\eta^*}{R_\eta}\right) = 1.0945 - 9.26324 \cdot V_r^{-1} + 71.0385 \cdot V_r^{-2} - 301.9012 \cdot V_r^{-3} + 797.69 \cdot V_r^{-4} - 1221.977 \cdot V_r^{-5} + 987.5574 \cdot V_r^{-5} + 987.5574 \cdot V_r^{-6} - 319.4636 \cdot V_r^{-7} \quad (3.19)$$

donde R_η es un parámetro y la viscosidad reducida está dada por:

$$\eta^* = 6.035 \cdot 10^8 (MRT)^{-0.5} \eta V^{2/3} \quad (3.20)$$

$$V_r = \frac{V}{V_0} \quad (3.21)$$

donde M (Kg/mol) es el peso molecular, R ($\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) es la constante de los gases, T (K) es la temperatura, V (m^3/mol) es el volumen molar a las condiciones de operación y V_0 (m^3/mol) es un volumen característico de cada sustancia.

Sun et al. (2009) correlacionaron 251 datos experimentales de 1-alcoholes desde etanol a 1-decanol en un rango de temperatura de 273 a 348 K y encontraron la siguiente funcionalidad para R_η y V_0 .

$$R_\eta = 3.1 - 0.01 \cdot \{(T/K) - 273.15\} \quad (3.22)$$

y

$$10^3 V_0 = -1.157927(1 - 1.00825^{C_n}) + (2.86074 + 1.2238 \cdot C_n)/(T/K) \quad (3.23)$$

Ellos obtuvieron una desviación promedio absoluta de 3.02 % respecto a datos experimentales.

3.1.4. Correlación para la predicción de viscosidad de líquido comprimido

Es de fundamental importancia contar con datos exactos de viscosidad de 1-alcoholes en todo el rango de temperatura y presión, para el desarrollo y optimización de procesos industriales, como es el caso de los sistemas criogénicos.

La predicción de viscosidades a presiones altas para familias homólogas se ha centrado en el interés de tratar de desarrollar una ecuación generalizada utilizando el principio de congruencia de Bronted-Koefoed, GSCP (Teja et al., 1981) y el método de cuerpos convexos (Iglesias-Silva y Kohler, 1990).

Xuan et al. (2006) modificaron la ecuación de Tait para la predicción de viscosidades a altas presiones de 0.1 a 100 MPa

$$\ln\left(\frac{\mu}{\mu_{ref}}\right) = \alpha \cdot \left\{ \frac{P}{P_{ref}} \left[1 - 0.5 \cdot \ln\left(1 + \frac{P - P_{ref}}{\beta}\right) \right] - 1 \right\} \quad (3.24)$$

donde μ_{ref} , P_{ref} , son la viscosidad y presión de referencia. Generalmente el estado de referencia son a condiciones atmosféricas pero se puede usar cualquier punto de referencia. El modelo con dos parámetros α y β fue aplicado en el cálculo de la viscosidad para 1-alcanos, aromáticos y 1-alcoholes, obteniendo buenos resultados comparados con datos experimentales de 0.56 %, 0.31 % y 0.66 %, respectivamente.

La desventaja de este modelo, es que no es generalizado y se requiere el valor de los parámetros α y β para cada fluido a cada temperatura.

Recientemente Sun et al. (2009) modificaron el método de esfera dura propuesto por Chandler (1975) y extendido por Assael et al. (1994) donde se expresa la viscosidad reducida η^* en función del volumen molar reducido. Estas ecuaciones son las mismas que se utilizan para la predicción de la viscosidad a presión atmosférica, solo se necesita tener el volumen molar a la presión que se requiere la viscosidad.

3.2. Desarrollo del modelo para densidades líquidas a presión atmosférica.

Regularmente para correlacionar una propiedad como la densidad, se pensaría en tratar de ponerla como una función del número de carbonos (Bronsted-Koefoed). Esto es graficar la densidad respecto al número de átomos de carbono de los 1-alcoholes y posteriormente dichos parámetros correlacionarlos en función de la temperatura y así obtener un modelo generalizado.

El problema radica específicamente para densidades de 1-alcoholes, ya que el metanol tiene una densidad mayor que la del etanol (Figura 3.1), por lo cual, dificulta desarrollar un modelo generalizado siguiendo la metodología mencionada anteriormente.

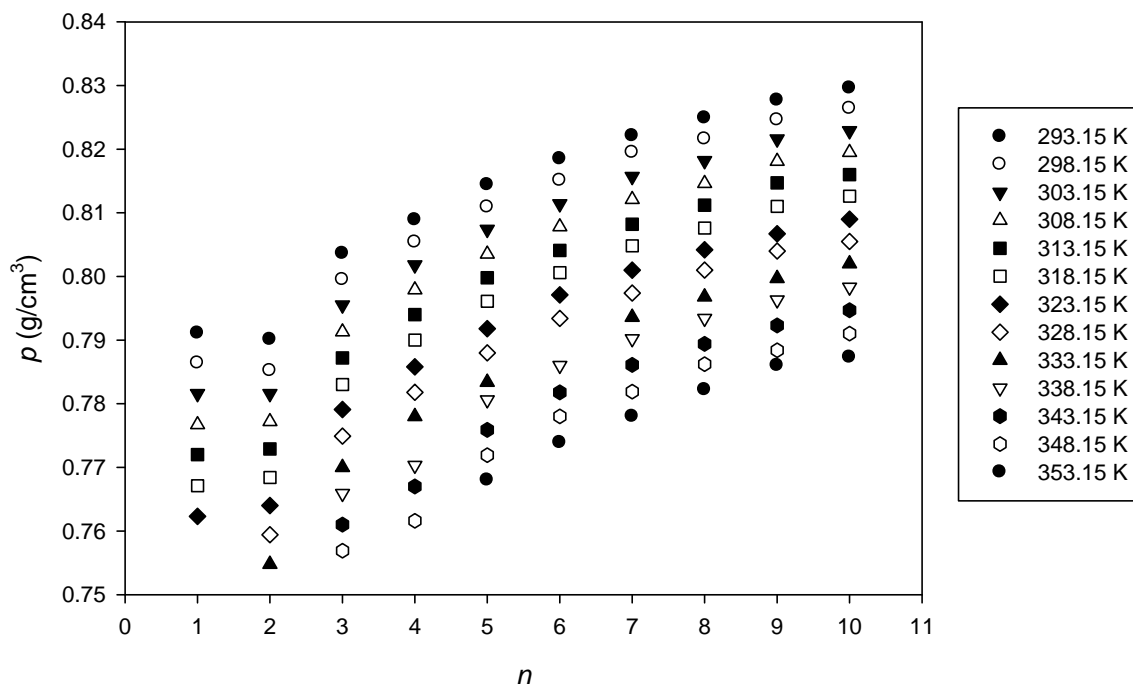


Figura 3.1. Comportamiento de la densidad de 1-alcoholes respecto al número de átomos carbono.

En este trabajo, se buscó una alternativa a este problema y se encontró varias ecuaciones que relacionan la densidad con el índice de refracción de los líquidos de la siguiente manera:

Eykman

$$\rho_t = \frac{n_D^2 - 1}{(n_D + 0.4)} \cdot \frac{1}{K} \quad (3.25)$$

Lorentz-Lorentz

$$\rho_t = \frac{n_D^2 - 1}{(n_D^2 + 0.4)} \cdot \frac{1}{K} \quad (3.26)$$

Pale-Gladstone

$$\rho_t = (n_D - 1) \cdot \frac{1}{K} \quad (3.27)$$

Aragon-Biot

$$\rho_t = n_D \cdot \frac{1}{K} \quad (3.28)$$

Oster

$$\rho_t = \frac{(n_D^2 - 1) \cdot (2 \cdot n_D^2 + 1)}{n_D^2} \cdot \frac{1}{K} \quad (3.29)$$

Newton

$$\rho_t = (n_D^2 - 1) \cdot \frac{1}{K} \quad (3.30)$$

donde n_D , ρ_t y K , son el índice de refracción, la densidad del líquido y una constante de ajuste respectivamente.

El índice de refracción tiene un comportamiento lineal (Figura 3.2) respecto a la temperatura dado por

$$n_D = x + y \cdot T \quad (3.31)$$

donde a x , y y T son parámetros y temperatura respectivamente. Un análisis detallado de los datos experimentales del índice de refracción (Ortega, 1982) presentados en la Figura 3.2. muestran un valor relativamente constante de $y = -4 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para todos los 1-alcoholes.

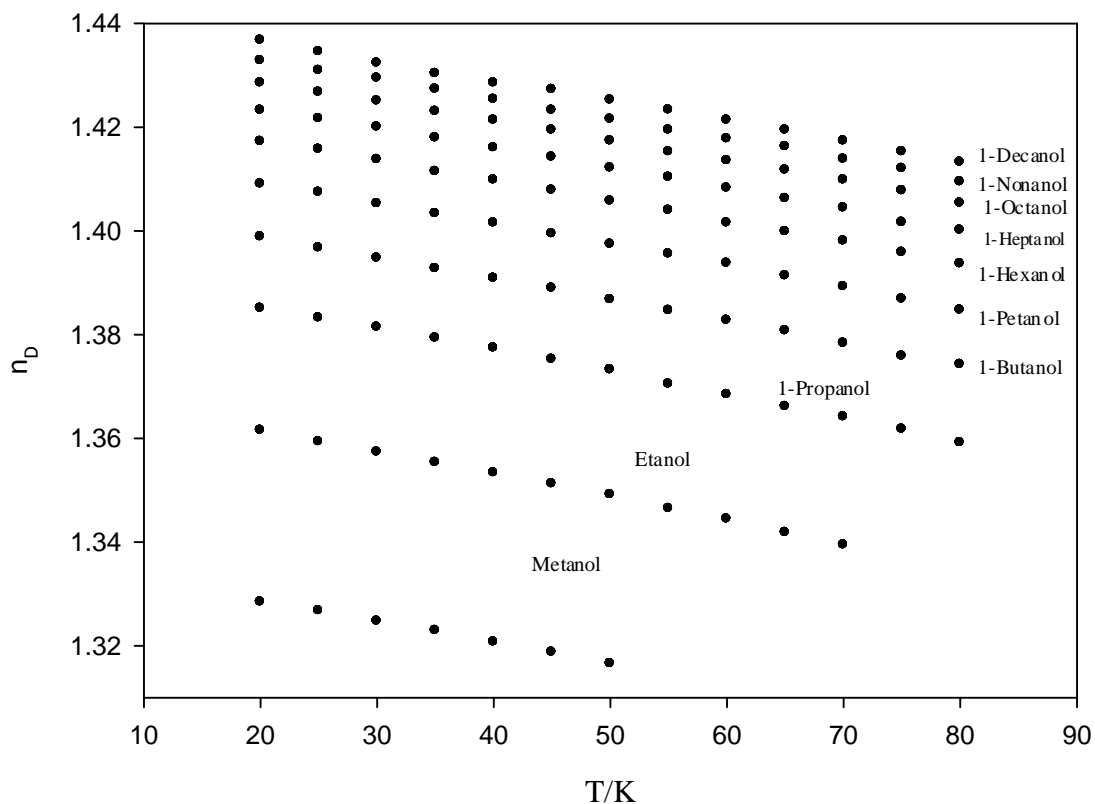


Figura 3.2. Comportamiento lineal del índice de refracción respecto a la temperatura.

Una vez encontrada la funcionalidad se seleccionó una base de 117 datos (Ortega, 1982) experimentales del índice de refracción a diferentes temperaturas para diferentes

alcoholes desde metanol a 1-decanol, para ajustar la Ecuación 3.31 pero con una forma funcional respecto al número de átomos de carbono. Una vez obtenida la forma se reajustaron todos los parámetros simultáneamente y se encontró la siguiente expresión

$$n_D = 1.8792 - 0.5491 \cdot n^{-0.1165} - 0.0014 \cdot n + \frac{0.0132}{n^{1.5442}} + -4 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (3.32)$$

La desviación porcentual promedio absoluta que se obtuvo en la predicción del índice de refracción respecto a experimentales fue de 0.27 %.

Una vez obtenida la correlación generalizada del índice de refracción. Se seleccionó una base de 117 datos (Ortega, 1982 y Guzmán, 2008) experimentales de la densidad de 1-alcoholes desde metanol a 1-decanol a diferentes temperaturas y se encontró una funcionalidad de K (Figura 3.3) independiente de la temperatura pero dependiente del número de átomos carbono dada por:

$$K = a - b \cdot \exp(-c \cdot n^d) \quad (3.33)$$

donde n , es el número de átomos carbono. El valor de los parámetros para cada ecuación se presenta en la Tabla 3.1.

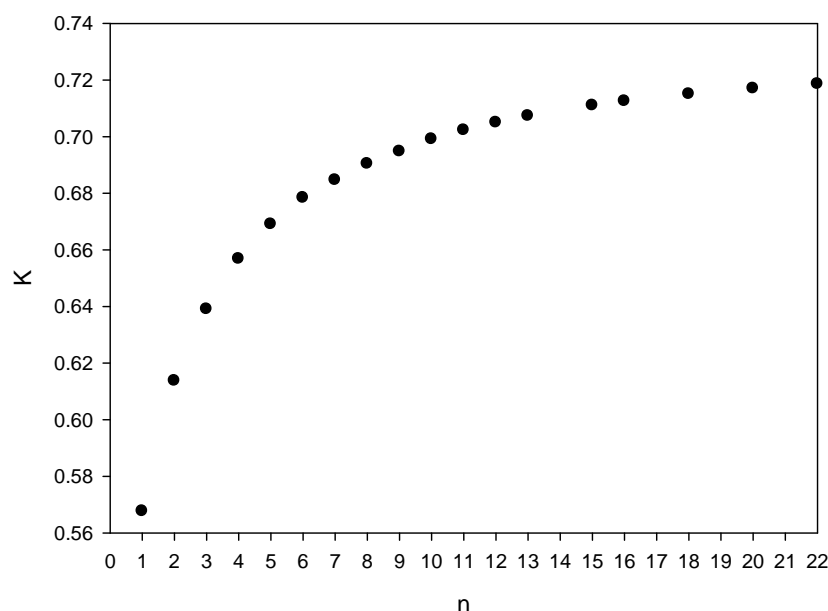


Figura 3.3. Comportamiento de la constante K , en función del número de carbonos de los 1-alcoholes.

Una vez encontrada la forma funcional de K se realizó un ajuste global de todos los parámetros para cada ecuación. Las desviación promedio absoluta que se obtiene es de 0.08% usando la ecuación de Eykman, 0.13 % usando la ecuación de Lorentz-Lorentz, 0.11% usando la ecuación de Pale-Gladstone, 1.04% usando la ecuación de Aragon-Biot, 0.18 % usando la ecuación de Oster y 0.33 % usando la ecuación de Newton.

Tabla 3.1. Parámetros de la Ecuación 3.33 para todos los modelos propuestos.

Parámetros	a	b	c	d
Eykman	0.7368	0.8253	1.5360	0.3023
Lorentz-Lorentz	0.3370	1.4854	2.9231	0.1648
Pale-Gladstone	0.5663	1.0185	1.9070	0.2284
Aragon-Biot	1.7623	0.7076	2.4714	2.0387
Oster	3.2924	2.0075	0.9057	0.4929
Newton	1.4720	4.6288	2.2096	0.1560

Ya que se cuenta con los valores de las desviaciones porcentuales promedio para cada ecuación, se puede apreciar que la ecuación de Eykman presenta una mejor capacidad de predicción. Por lo cual, se decidió trabajar sobre esta ecuación para mejorar su capacidad predictiva.

Primeramente en la Ecuación 3.31 se consideró que la pendiente permanecía relativamente constante con $y = -4 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Sin embargo, se decidió desarrollar una funcionalidad de y respecto al número de átomos de carbono, con el fin de mejorar la capacidad de predicción y se obtuvieron dos expresiones

$$n_D = a_1 + b_1 \cdot n^{c_1} + d_1 \cdot n + \frac{e_1}{n^{f_1}} + (g_1 + h_1 \cdot n^{0.5} + i_1 n^{0.75}) \cdot T \quad (3.34)$$

y

$$n_D = a_0 + b_0 \cdot n^{c_0} + d_0 \cdot n + \frac{e_0}{n^{f_0}} + \left(g_0 + h_0 \cdot \left[\left(\frac{i_0}{n} \right)^{j_0} - \left(\frac{i_0}{n} \right)^{k_0} \right] \right) \cdot T \quad (3.35)$$

El valor de los parámetros se presenta en la Tabla 3.2. La desviación porcentual absoluta promedio fue de 0.05 % usando la Ecuación 3.34 y 0.05 % usando la Ecuación 3.35. En las Figuras 3.4 y 3.5 se muestran los residuales para las Ecuaciones 3.34 y 3.35 respectivamente.

Tabla 3.2. Parámetros de las Ecuaciones 3.34 y 3.35 del índice de refracción.

Parámetro		Error	Parámetro		Error
a_1	1.8796	± 0.00021	a_0	1.8792	± 0.000215
b_1	-0.5503	± 0.00027	b_0	-0.549	± 0.000281
c_1	-0.1193	± 0.00022	c_0	-0.1165	± 0.000223
d_1	-0.0016	$\pm 7.3 \cdot 10^{-06}$	d_0	-0.0014	$\pm 7.3 \cdot 10^{-06}$
e_1	0.0134	± 0.00012	e_0	0.0133	± 0.00012
f_1	13.5442	± 0.0055	f_0	13.5442	± 0.0056
g_1	$-4.323 \cdot 10^{-04}$	$\pm 2.110^{-07}$	g_0	-0.0004	$\pm 4.0 \cdot 10^{-06}$
h_1	$9.54 \cdot 10^{-06}$	$\pm 3.0 \cdot 10^{-07}$	h_0	0.00014	± 0.000043
i_1	$2.20 \cdot 10^{-06}$	$\pm 1.4 \cdot 10^{-07}$	i_0	0.9725	± 0.0032
-	-	-	j_0	9	-
-	-	-	k_0	3	-

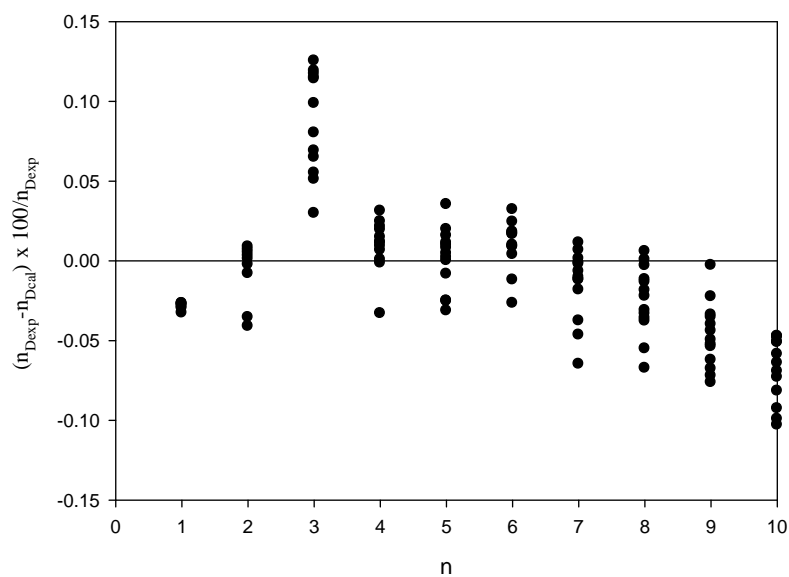


Figura 3.4. Comparación de la Ecuación 3.34 con datos de la literatura para 1-alcoholes.

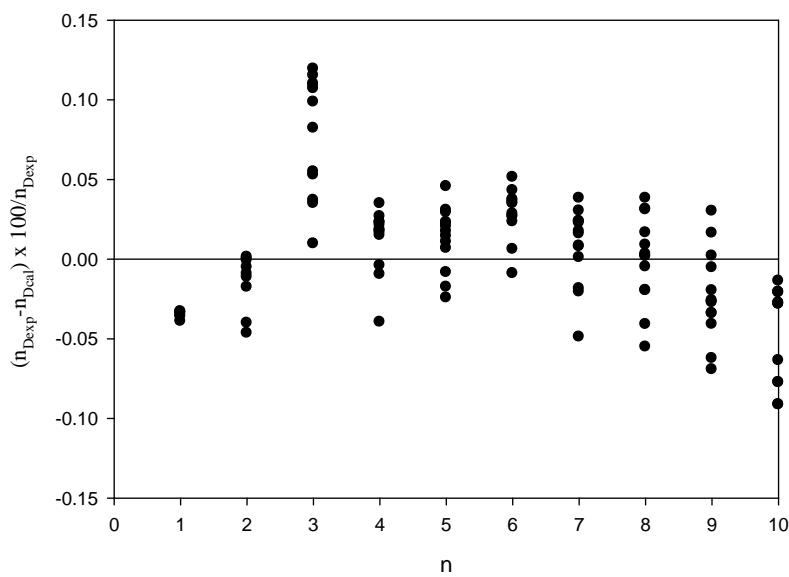


Figura 3.5. Comparación de la Ecuación 3.35 con datos de la literatura para 1-alcoholes.

Como se realizó anteriormente, ya que se cuenta con una expresión para calcular el índice de refracción, se seleccionó nuevamente la base de datos experimentales de densidades desde metanol a 1-decanol a diferentes temperaturas, y se obtuvieron los nuevos parámetros de K (Tabla 3.3).

Tabla 3.3. Parámetros de la Ecuación 3.33 para el parámetro K .

Parámetro		Error
a	0.7271	± 0.000138
b	-0.3809	± 0.0018
c	-0.8707	± 0.00161
d	0.4766	± 0.000803

Una vez encontrada la forma funcional de K , se realizó un ajuste global de todos los parámetros y se obtuvo una desviación porcentual absoluta en la densidad de 0.06 % y 0.054 % respecto a datos experimentales usando la Ecuación 3.25 con las Ecuaciones 3.34 y 3.35 respectivamente. Como se puede apreciar no existe diferencia significativa respecto a la desviación del error porcentual, la única diferencia es por la forma funcional de y . Las desviaciones con estas correlaciones se observan en las Figuras 3.6 y 3.7.

En este punto ya se cuenta con una ecuación generalizada para la predicción de densidad de 1-alcoholes desde metanol a 1-decanol y en un rango de temperatura de 173.15 K a 373.15 K.

$$\rho_t = \frac{(n_D)^2 - 1}{((n_D) + 0.4)} \cdot \frac{1}{0.7271 - 0.3809 \cdot \exp(-0.8707 \cdot n^{0.4766})} \quad (3.36)$$

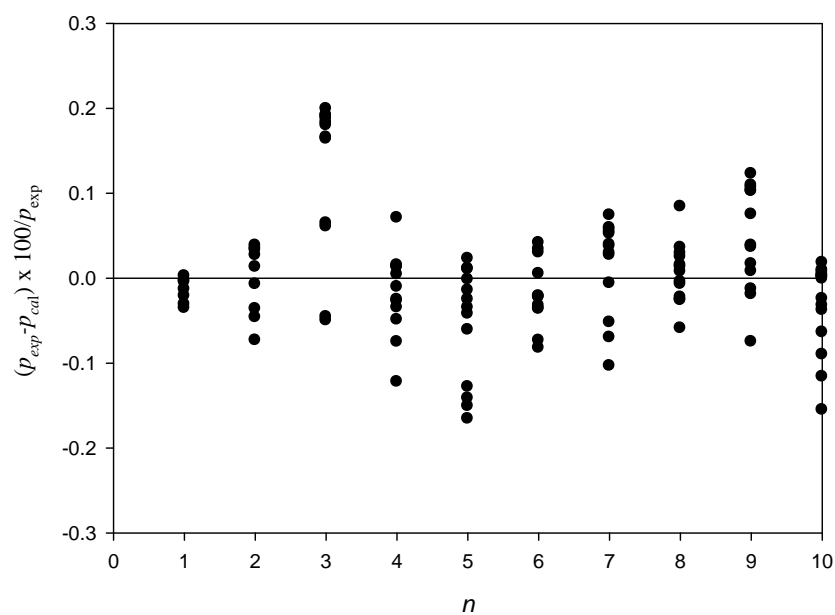


Figura 3.6. Comparación de la Ecuación 3.36 y 3.34 con datos de la literatura para 1-alcoholes.

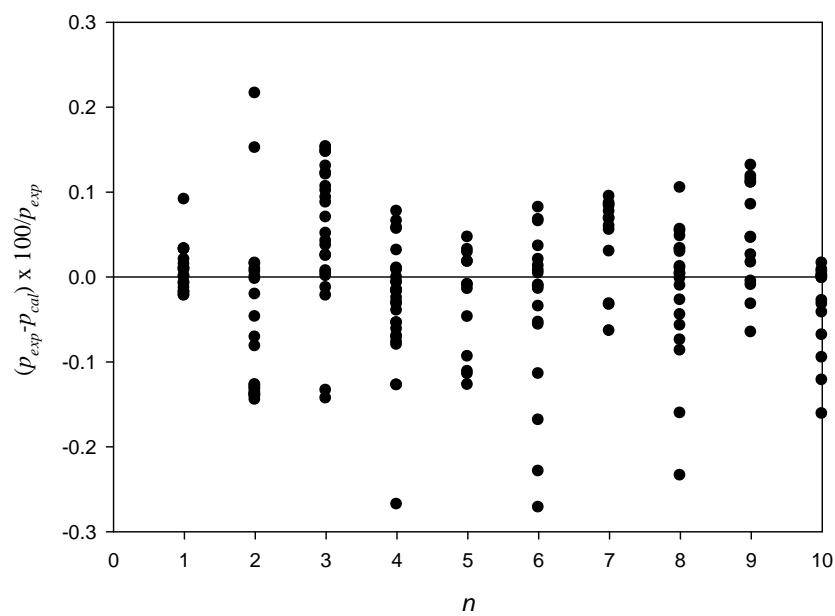


Figura 3.7. Comparación de la Ecuación 3.36 y 3.35 con datos de la literatura para 1-1-alcoholes.

Para validar las mediciones de densidad determinadas experimentalmente en este proyecto se utilizaron las Ecuaciones 3.36 y 3.35 para predecir la densidad a las condiciones de temperatura medidas en este trabajo, donde se obtuvo una desviación absoluta porcentual promedio de 0.04 %. Estas ecuaciones interpolan dentro del error experimental de la densidad.

3.2.1. Mezclas

Se probó la capacidad predictiva de la Ecuación 3.37 usando la densidad de mezclas binarias de etanol + 1-alcoholes (C_3 - C_7) de 293.15 a 328.15 K determinadas experimentalmente en este proyecto. Se usó el número de carbonos efectivos de la mezcla de acuerdo a

$$C_m = x_1 \cdot C_1 + x_2 \cdot C_2 \quad (3.37)$$

donde x_i son las composiciones de los componentes puros en la mezcla y C_i es el número de átomos de carbono en la cadena de 1-alcoholes. La desviación promedio absoluta que se obtiene es de 0.045% para estos sistemas (Figura 3.8).

3.2.2. Extrapolación

Ya que el ajuste de los datos de la Ecuación 3.25 usando como referencia la Ecuación 3.34 es prácticamente el mismo que si se usa la Ecuación 3.35, en este trabajo extrapolaciones se realizaron usando como referencia la Ecuación 3.35. La capacidad predictiva de la Ecuación 3.25 fue probada con 143 datos experimentales (TRC, 1991) para componentes puros desde 1-undecanol a 1-docosanol de 293.15 a 373.15 K. La Figura 3.9 muestra como esta ecuación es capaz de extrapolar exitosamente dentro del error experimental. La desviación promedio absoluta que se obtiene es de 0.09%.

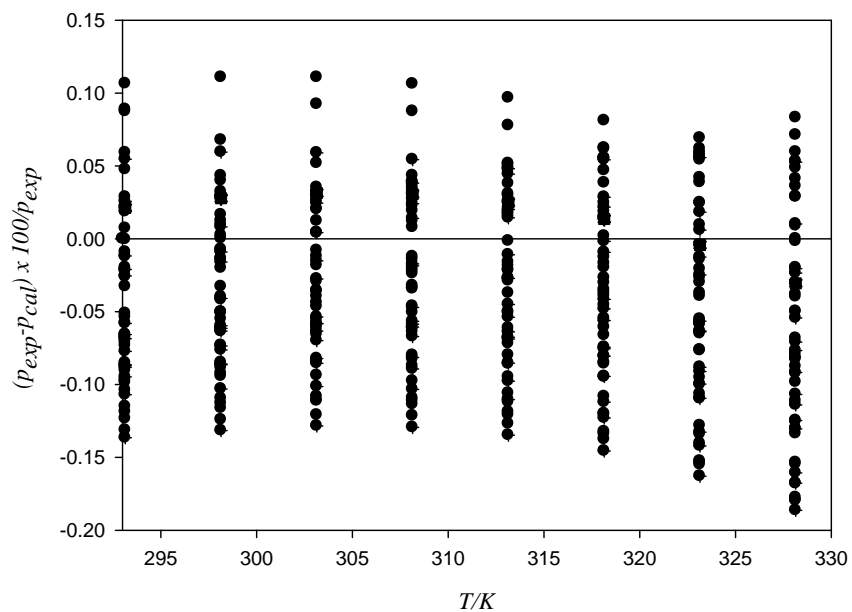


Figura 3.8. Desviación porcentual de las densidades experimentales de las mezclas medidas en el presente trabajo con respecto a la Ecuación 3.36.

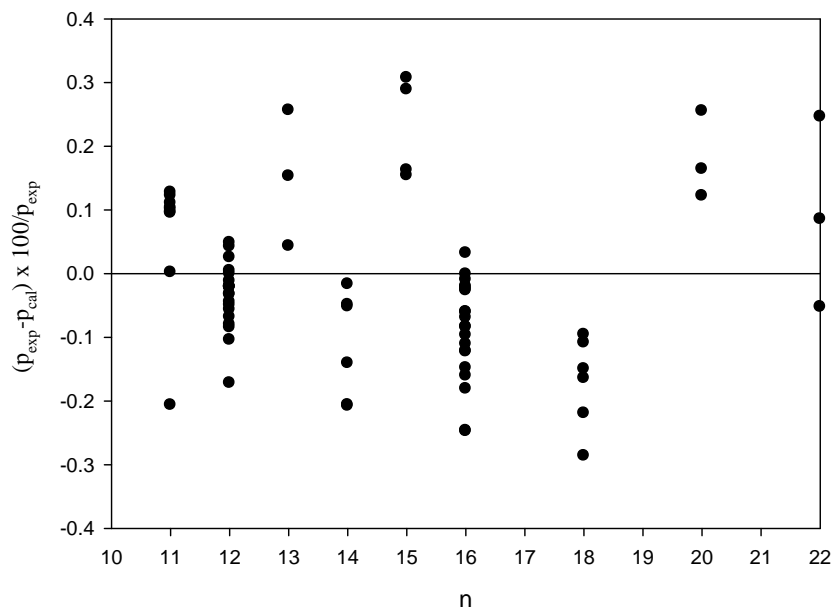


Figura 3.9. Desviación de la densidad en funciones del número de átomos carbono desde 1-undecanol a 1-docosanol a diferentes temperaturas.

3.3. Desarrollo del modelo para densidades líquidas comprimidas.

Se encontró que en la ecuación de Tait desarrollada por Assael et al. (1994) presenta desviaciones muy grandes para presiones arriba de 100 MPa. En este proyecto se modificó la ecuación de Tait (Assael et al., 1994) para predecir la densidad de 1-alcoholes a alta presión de 0.1 a 279.15MPa y temperaturas de 173.15 a 373.15 K desde metanol a 1-decanol, generalizando el parámetro B en una sola función para todos los 1-alcoholes.

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = C \cdot \log \left(\frac{B + P}{B + 0.101325} \right) \quad (3.38)$$

Se ajustaron 2260 datos experimentales que se presentan en la Tabla 3.4 para obtener la siguiente funcionalidad de B

$$B = \alpha \cdot T^2 + \beta \cdot T + \gamma \quad (3.39)$$

donde

$$\alpha = -4.455 \cdot 10^{-5} \cdot n^3 + 9.3 \cdot 10^{-4} \cdot n^2 - 0.0038 \cdot n + 0.0054 \quad (3.40)$$

$$\beta = 0.032 \cdot n^3 - 0.66 \cdot n^2 + 2.72 \cdot n - 4.47 \quad (3.41)$$

$$\gamma = -5.62 \cdot n^3 + 114.09 \cdot n^2 - 457.03 \cdot n + 960 \quad (3.42)$$

donde n es el número de átomos de carbono en la molécula.

El valor del parámetro C se encontró que es independiente del número de átomos de carbono y de la temperatura, con un valor constante de 0.33. El error asintótico de cada uno de los parámetros que conforman las funciones α , β y γ se presenta en la Tabla 3.5.

La Ecuación 3.39 es simplemente función de la temperatura y el número de átomos de carbono a diferencia de las ecuaciones de Assael et al. (1994) que son también función de la temperatura crítica. Las principales ventajas de esta ecuación, es que el parámetro B es una sola función para todos los 1-alcoholes, no incluye la temperatura

crítica y puede predecir densidades hasta presiones de 279.15 MPa a diferencia de las ecuaciones de Assael et al. (1994) que solamente predicen hasta 100 MPa.

Las Figuras 3.10 y 3.11 muestran la desviación porcentual absoluta de la densidad usando las Ecuaciones 3.38 y 3.39 como función de la presión y temperatura, respectivamente. La desviación promedio absoluta que se obtiene es de 0.11%.

Tabla 3.4. Datos experimentales de densidades de 1-alcoholes desde metanol a 1-decanol a altas presiones.

SISTEMA	RANGO DE TEMPERATURA	RANGO DE PRESIÓN MPa	AUTOR
Metanol	203.15-333.15	0.74-279.10	Sun, T.F. et al. (1988)
	283.15-348.15	2.09-206.83	Kubota,H. et al. (1980)
Etanol	193.15-333.15	19.94-279.10	Sun, T.F. et al. (1988)
	293.15-333.15	0.10-65.00	Guillaume,W. et al. (2006)
	310.00-320.15	1.00-200.0	Takiguchi, Y. et al. (1966)
1-Propanol	298.15-348.15	0.11-39.015	Abdulagator, I.M. et al.(2008)
	170.00-370.00	2.49-79.74	Zakharyaer, Z.R. et al. (1982)
1-Butanol	313.10-362.80	1.01-25.05	Zuñiga, A. et al. (2006)
	278.15-323.15	0.1-59.81	Ulbig, P. et. al. (1997)
	200.00-350.00	1.00-49.84	Golubev. V.S. et al. (1980)
	194.60-236.20	1.08-48.98	Zolin, V.S. et. al. (1979)
1-Pentanol	313.15-362.50	1.08-25.031	Zuñiga, A. et al. (2006)
	323.15-363.15	1.00-9.97	Garg, S.K. et. al. (1993)
	232.94-291.30	1.08-48.98	Zolin, V.S. et. al. (1979)
1-Hexanol	313.15-362.80	1.03-25.035	Zuñiga, A. et al. (2006)
	323.15-373.15	1.00-9.97	Garg, S.K. et. al. (1993)
	303.15-353.15	0.35-50.27	Audonnet, F. et. al. (2002)
	298.15-323.15	0.20-39.87	Matsuo, S. et. al. (1989)
1-Heptanol	313.13-362.73	1.00-22.00	Zuñiga, A. et al. (2008)
	328.15-373.15	1.00-9.97	Garg, S.K. et. al. (1993)
	273.15-374.10	1.08-48.98	Golubev. V.S. et al. (1981)
1-Octanol	313.15-362.77	2.02-21.02	Zuñiga, A. et al. (2007)
	323.15-373.15	1.00-9.97	Garg, S.K. et. al. (1993)
	293.15-373.15	0.10-78.56	Apaev, T.A. et. al (1987)
	298.15-348.15	5.13-39.90	Matsuo, S. et. al. (1989)
1-Nonanol	293.15-328.15	0.20-50.50	Golubev. V.S. et al. (1971)
	328.15-358.15	1.00-9.97	Garg, S.K. et. al. (1993)
1-Decanol	313.15-362.89	1.03-22.06	Zuñiga, A. et al. (2007)
	298.15-348.15	1.00-40.07	Matsuo, S. et. al. (1989)

Tabla 3.5. Error asintótico de cada uno de los parámetros que conforman las funciones α , β y γ de la Ecuación 3.39.

Función α		Función β		Función γ	
Parámetro	Error	Parámetro	Error	Parámetro	Error
$-4.455 \cdot 10^{-05}$	$\pm 2.54 \cdot 10^{-06}$	0.032	± 0.00246	-5.62	± 0.0914
$9.3 \cdot 10^{-04}$	± 0.000042	-0.66	± 0.0410	114.09	± 1.5237
-0.0038	± 0.000205	2.72	± 0.19187	-457.03	± 7.3871
0.0054	± 0.000274	-4.47	± 4.4775	960	± 9.8555

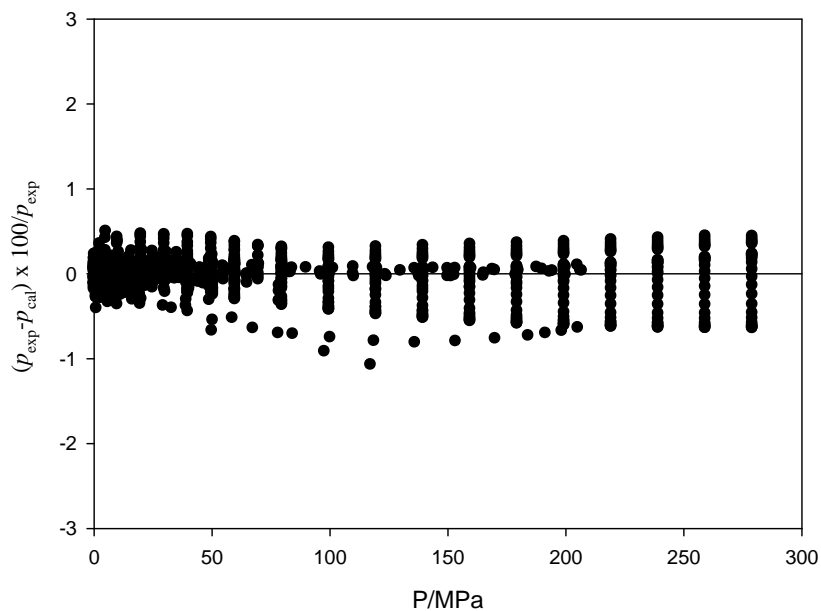


Figura 3.10. Comparación de la Ecuación 3.38 con datos de la literatura para 1-alcoholes a diferentes presiones.

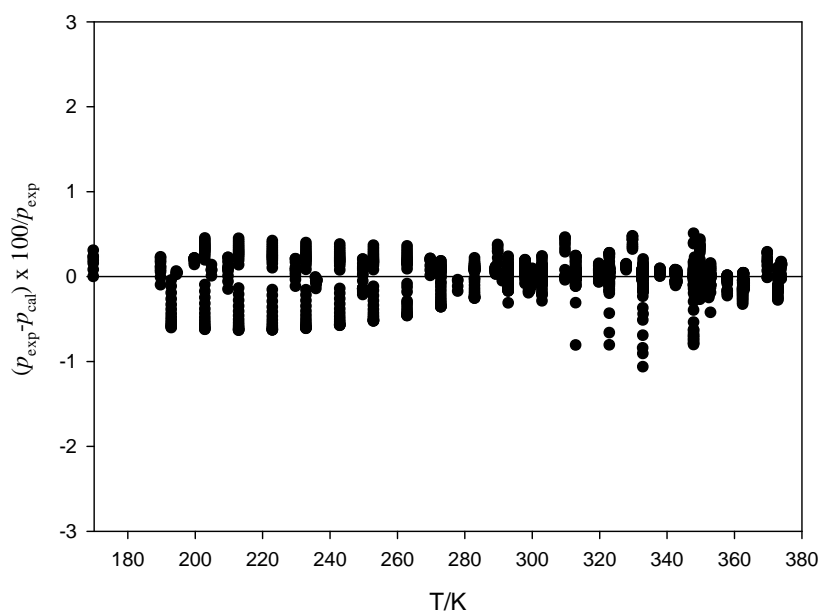


Figura 3.11. Comparación de la Ecuación 3.38 con datos de la literatura para 1-alcoholes a diferentes temperaturas.

En la Tabla 3.6 se presenta la desviación absolutas promedio, la desviación máxima y la desviación estándar para cada uno de los 1-alcoholes. Cuando se predice la densidad con la ecuación de Assael et al. (1994) se obtiene una desviación porcentual promedio de 0.215 %. Las Figuras 3.12 y 3.13 muestran el comportamiento de ésta ecuación y, como se observa a altas presiones se desvía del comportamiento real.

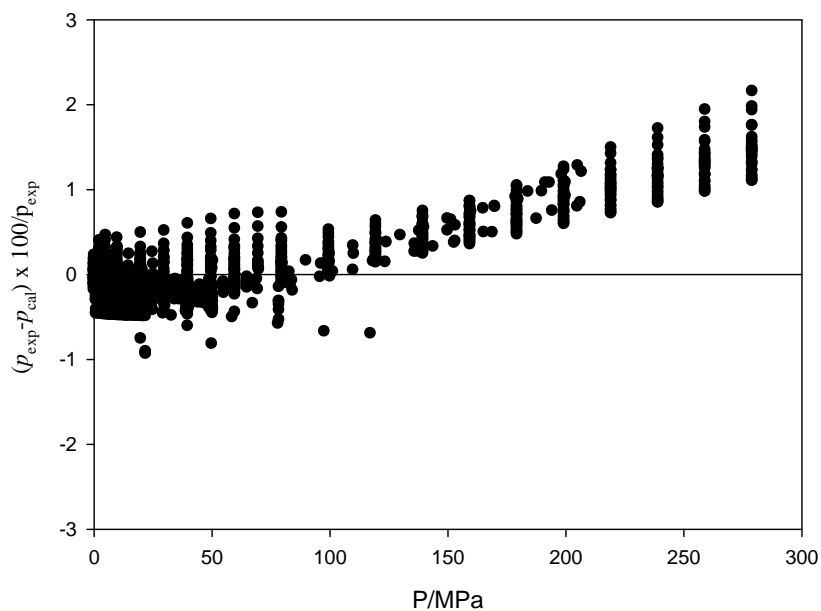


Figura 3.12. Comparación de la Ecuación 3.11 con datos de la literatura para 1-alcoholes a diferentes presiones.

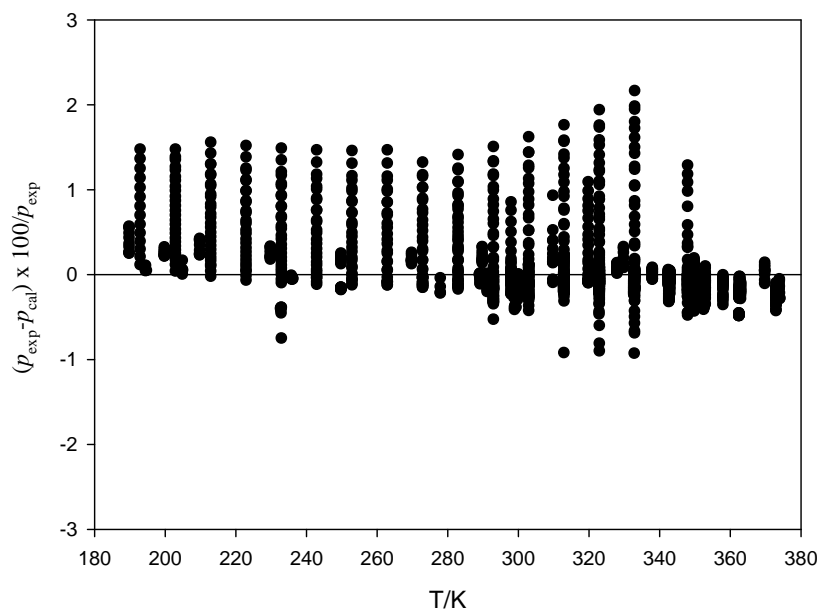


Figura 3.13. Comparación de la Ecuación 3.11 con datos de la literatura para 1-alcoholes a diferentes temperaturas.

Tabla 3.6. Predicción de densidades de 1-alcoholes de metanol a 1-decanol a altas presiones usando la ecuación de Assael et al. (1994) y la desarrollada en este trabajo.

SISTEMA	RANGO DE TEMPERATURA K	RANGO DE PRESIÓN MPa	% AAD		% AAD MAXIMO			
			ESTE TRABAJO	ASSAEL	ESTE TRABAJO	ASSAEL	ESTE TRABAJO	ASSAEL
Metanol	203.15-333.15	0.74-279.10	0.15	0.63	0.32	0.77	0.12	0.16
	283.15-348.15	2.09-206.83	0.26	0.46	0.66	0.60	0.35	0.16
Etanol	193.15-333.15	19.94-279.10	0.11	0.66	0.30	0.84	0.11	0.12
	293.15-333.15	0.10-65.00	0.03	0.14	0.04	0.16	0.01	0.02
	310.00-320.15	1.00-200.0	0.05	0.31	0.07	0.35	0.03	0.06
1-Propanol	298.15-348.15	0.11-39.015	0.16	0.11	0.16	0.11		
	170.00-370.00	2.49-79.74	0.23	0.21	0.32	0.30	0.13	0.13
1-Butanol	313.10-362.80	1.01-25.05	0.08	0.22	0.25	0.49	0.08	0.15
	278.15-323.15	0.1-59.81	0.07	0.11	0.08	0.13	0.01	0.04
	200.00-350.00	1.00-49.84	0.14	0.16	0.18	0.24	0.05	0.07
1-Pentanol	194.60-236.20	1.08-48.98	0.05	0.06	0.06	0.06	0.02	0.00
	313.15-362.50	1.08-25.031	0.09	0.26	0.27	0.50	0.10	0.14
	323.15-363.15	1.00-9.97	0.11	0.19	0.25	0.36	0.09	0.12
	232.94-291.30	1.08-48.98	0.18	0.21	0.35	0.41	0.24	0.28
1-Hexanol	313.15-362.80	1.03-25.035	0.03	0.12	0.03	0.21	0.01	0.13
	323.15-373.15	1.00-9.97	0.08	0.12	0.26	0.38	0.07	0.11
	303.15-353.15	0.35-50.27	0.17	0.19	0.22	0.25	0.07	0.09
	298.15-323.15	0.20-39.87	0.08	0.07	0.08	0.07	0.01	0.01
1-Heptanol	313.13-362.73	1.00-22.00	0.04	0.08	0.08	0.23	0.02	0.07
	328.15-373.15	1.00-9.97	0.06	0.10	0.18	0.15	0.05	0.09
	273.15-374.10	1.08-48.98	0.07	0.09	0.08	0.16	0.01	0.06
1-Octanol	313.15-362.77	2.02-21.02	0.02	0.07	0.03	0.10	0.01	0.02
	323.15-373.15	1.00-9.97	0.05	0.08	0.14	0.24	0.04	0.07
	293.15-373.15	0.10-78.56	0.12	0.18	0.14	0.28	0.05	0.07
	298.15-348.15	5.13-39.90	0.07	0.05	0.10	0.08	0.03	0.02
1-Nonanol	293.15-328.15	0.20-50.50	0.07	0.16	0.13	0.27	0.04	0.07
	328.15-358.15	1.00-9.97	0.03	0.08	0.09	0.18	0.03	0.06
1-Decanol	313.15-362.89	1.03-22.06	0.01	0.07	0.02	0.13	0.00	0.03
	298.15-348.15	1.00-40.07	0.06	0.08	0.07	0.09	0.02	0.01

$$\%AAD = ABS\left(\frac{(\rho_{exp} - \rho_{cal})}{\rho_{exp}} \cdot 100\right) \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum(\%AAD - \bar{\%AAD})^2}{N - 1}}$$

3.4. Desarrollo del modelo para viscosidades líquidas a presión atmosférica.

Como se pudo apreciar en los antecedentes no existen modelos completamente generalizados para familias homólogas (1-alcoholes) para la predicción de viscosidades.

Muchos de estos modelos requieren el valor de propiedades físico químicas de los componentes puros, como propiedades críticas, pesos moleculares, etc. y en el caso de mezclas se requiere el valor de la viscosidad de los componentes puros.

Debido a esto, surge el interés en este proyecto de desarrollar una ecuación generalizada para la predicción de la viscosidad de 1-alcoholes a diferentes temperaturas. Siguiendo una alternativa similar a la utilizada en el desarrollo de la ecuación para densidad a presión atmosférica. Se encontró que la viscosidad tiene una funcionalidad cuadrática respecto al índice de refracción (Figura 3.14), por lo cual, se utilizó la expresión del índice de refracción de la ecuación de Eykman debido que presenta dicho comportamiento. Y se obtiene la siguiente ecuación para la viscosidad

$$\mu = \frac{n_D^2 - 1}{(n_D + 0.4)} \cdot \frac{1}{H} \quad (3.43)$$

donde μ (mPa·s) es la viscosidad del líquido, n_D es el índice de refracción y H es una constante de ajuste.

En el desarrollo de la ecuación para la densidad a presión atmosférica, se encontraron dos expresiones para el índice de refracción en función del número de carbonos y la temperatura. En este caso para el desarrollo de la ecuación de la viscosidad se utiliza la Ecuación 3.35.

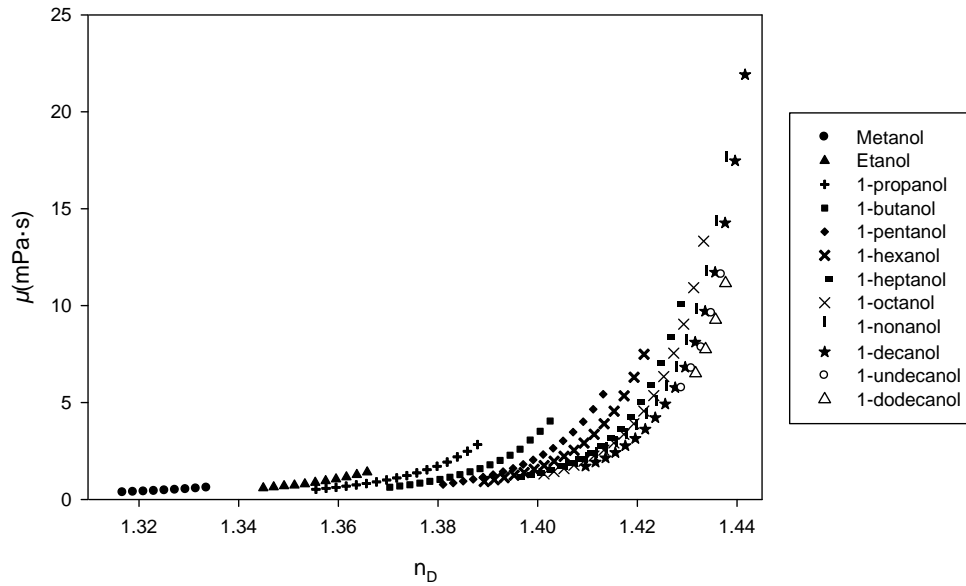


Figura 3.14. Comportamiento de la viscosidad de 1-alcoholes en función del índice de refracción.

Se seleccionó una base de 180 datos experimentales para la viscosidad desde metanol a 1-decanol (Guzman, 2007) y de 1-undecanol a 1-dodecanol (Saleh et al., 2004) a diferentes temperaturas y se encontró una funcionalidad cuadrática para H (Figura 3.15).

$$H = o \cdot T^2 + p \cdot T + q \quad (3.44)$$

donde T es la temperatura en K y o , p , q están dados por las siguientes ecuaciones

$$o = 0.00027 \cdot \left[\frac{1}{n} + \frac{1}{n^8} \right] - 0.00135 \cdot \left(\frac{1}{e^{n^{5/4}}} \right) \quad (3.45)$$

$$p = 0.01358 \cdot \left(\frac{1}{n} \right) - 0.0651 \cdot \left(\frac{1}{n} \right)^3 + 0.15464 \cdot \left(\frac{1}{e^{n^{3/2}}} \right) - 0.00052 \quad (3.46)$$

$$q = 0.63 \cdot \left(\frac{1}{n} \right) - \frac{1}{20} \quad (3.47)$$

donde n es el número de átomos de carbono en la cadena de 1-alcohol. El error asintótico de cada uno de los parámetros que conforman las funciones σ , p y q de la Ecuación 3.44 se presentan en la Tabla 3.7.

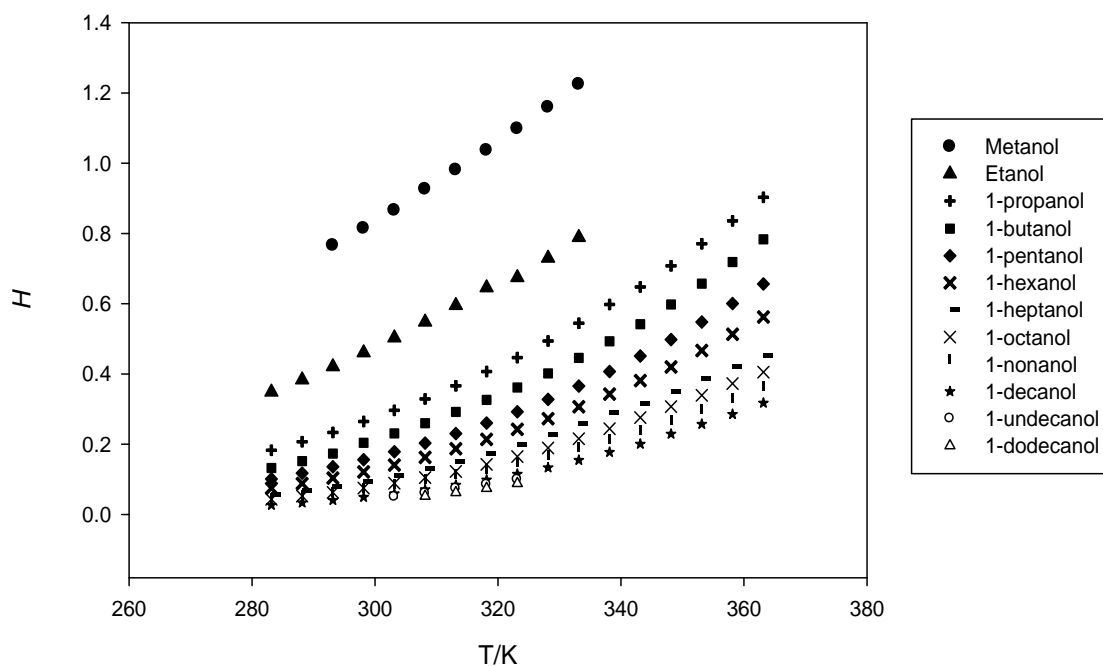


Figura 3.15. Parámetro H de la Ecuación 3.44.

Tabla 3.7. Error asintótico de cada uno de los parámetros que conforman las funciones σ , p y q de la Ecuación 3.34.

Función σ		Función p		Función q	
Parámetro	Error	Parámetro	Error	Parámetro	Error
0.00027	± 0.000010	0.01358	± 0.000643	0.63	± 0.00647
		-0.06510	± 0.00394		
-0.00135	± 0.000059	0.15464	± 0.01110		
		-0.00052	± 0.000141		

Una vez obtenida la funcionalidad de H se realizó un ajuste global de todos los parámetros y se obtuvo una desviación porcentual absoluta en la viscosidad de 1.4%. La Figura 3.16 muestra la desviación de la Ecuación 3.43 con respecto a las viscosidades experimentales de los componentes puros de 1-alcoholes.

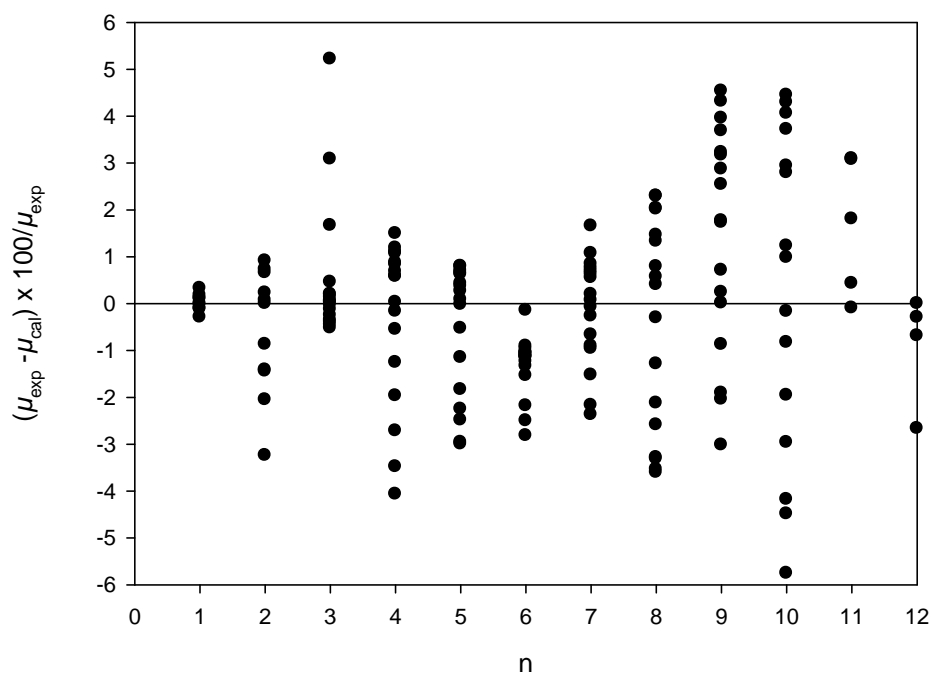


Figura 3.16. Comparación de la Ecuación 3.43 con datos de la literatura para 1-alcoholes.

En este punto ya se cuenta con una ecuación generalizada para la predicción de la viscosidad de 1-alcoholes desde metanol a 1-dodecanol y en un rango de temperatura de 283.15 a 363.15 K.

Para validar las mediciones de viscosidad determinadas experimentalmente en este proyecto se utiliza la Ecuación 3.43. La desviación porcentual promedio absoluta que se obtuvo es de 2.4 % para los componentes puros desde etanol a 1-heptanol.

En este trabajo se realizó la comparación con los modelos de esfera dura (Sun et al., 2009) y el modelo generalizado de principio de estados correspondientes GCSP (Teja et al., 1981) desde metanol a 1-docosanol a diferentes temperaturas. En la Tabla 3.8 se presenta la comparación de estos modelos.

Tabla 3.8. Capacidad predictiva de diferentes modelos para la predicción de la viscosidad de 1-alcoholes.

	T/K	% AAD			% AAD MAXIMO			GCSP	ESFERA	ESTE
		GCSP	ESFERA	ESTE	GCSP	ESFERA	ESTE			
		DURA	TRABAJO	DURA	TRABAJO	DURA	TRABAJO			
Metanol	293-333	0.06	10.15	0.14	0.06	14.60	0.33	0.00	2.34	0.11
Etanol	283-333	0.08	5.92	1.06	0.08	12.70	3.24	0.00	3.24	0.96
1-Propanol	283-363	0.02	5.40	0.78	0.02	8.84	5.22	0.00	2.81	1.38
1-Butanol	283-363	0.05	2.49	1.33	0.05	8.72	4.06	0.00	2.52	1.13
1-Pentanol	283-363	0.17	3.39	1.11	0.17	9.02	2.99	0.00	2.68	0.99
1-Hexanol	283-363	0.02	3.69	1.32	0.02	7.13	2.82	0.00	1.57	0.64
1-Heptanol	283-363	0.07	1.37	0.91	0.07	3.45	2.37	0.00	1.01	0.68
1-Octanol	283-363	0.08	1.23	1.95	0.08	2.28	3.60	0.00	0.76	1.09
1-Nonanol	283-363	0.92	5.44	2.39	0.92	6.21	4.54	0.00	0.63	1.39
1-Decanol	283-363	0.92	6.62	3.66	0.92	9.30	10.93	0.00	1.62	2.57
1-Undecanol	283-363	0.15	8.60	1.70	0.15	9.85	3.09	0.00	1.19	1.42
1-Dodecanol	283-363	0.03	4.12	0.91	0.03	5.16	2.67	0.00	0.96	1.20

$$\%AAD = ABS\left(\frac{(\mu_{exp} - \mu_{cal})}{\mu_{exp}} \cdot 100\right) \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum(\%AAD - \overline{\%AAD})^2}{N-1}}$$

Se puede observar que el modelo que presenta una mejor correlación es el GSCP, posteriormente el desarrollado en este trabajo y por último el de esfera dura, desde el punto de vista de menor desviación promedio porcentual absoluta. Sin embargo existen otros factores a considerar, el modelo de GSCP requiere del valor de propiedades críticas y de viscosidades de dos sustancias de referencia similares a los componentes de interés. En este caso se utilizó el alcohol de interés y 1-butanol, y es la razón, por la cual, se obtienen estos

resultados para componentes puros. En el modelo de esfera dura, las desventajas son que requiere de quince parámetros para la estimación de la viscosidad y además no está generalizada por completo ya que solo funciona de etanol a 1-decanol, y esto se puede ver claramente en la Tabla 3.8, para metanol, 1-undecanol y 1-dodecanol, presentan desviaciones bastante altas respecto a datos experimentales. Lo cual indica una comparación sesgada.

El modelo desarrollado en este proyecto requiere únicamente de siete parámetros para la estimación de la viscosidad de alcoholes puros y no requiere el valor de ninguna otra propiedad más que del número de átomos de carbono involucrados en la cadena de alcohol. Tomando en cuenta todos estos factores, este modelo es mejor desde el punto de vista de simplicidad así como una excelente desviación promedio porcentual absoluta de 1.44%.

3.4.1. Mezclas

Se probó la capacidad predictiva de la Ecuación 3.43 y así validar las mediciones de viscosidad de mezclas binarias de etanol + 1-alcoholes (C_3 - C_7) de 293.15 a 328.15 K, determinadas experimentalmente en este proyecto.

Se usó el número de carbonos efectivos para calcular las viscosidades de las mezclas

$$C_m = x_1 \cdot C_1 + x_2 \cdot C_2 \quad (3.37)$$

donde x_i son las composiciones de los componentes puro y C_i , es el número de átomos de carbono en la cadena de los alcoholes. Se obtuvo una desviación promedio porcentual absoluta de 6.3% para estos sistemas.

La razón, por la cual, el error es grande es porque el número de carbonos efectivos no tiene un comportamiento lineal. Por lo tanto, se desarrolló una expresión para el cálculo

del número de carbonos efectivos en mezclas de 1-alcoholes y se encontró la siguiente funcionalidad

$$C_m = 7 \cdot (C_2 - C_1)^{-0.25} \cdot e^{\left(\frac{7 \cdot C_2 + 9}{7 \cdot C_1 + 9}\right)^{0.99}} \quad (3.48)$$

donde C_1 y C_2 son el número de carbonos de los componentes involucrados en la mezcla. Desgraciadamente esta ecuación funciona solo para mezclas binarias.

La desviación promedio porcentual absoluta usando esta regla de mezclado es de 2.6 % para estos sistemas, donde se logró disminuir aproximadamente la mitad del error que se tenía inicialmente usando la Ecuación 3.37.

Se probó la capacidad predictiva del modelo desarrollado en este proyecto para la predicción de viscosidades de mezclas binarias entre 1-alcoholes, respecto a los modelos de esfera dura (Sun et al., 2009) y el modelo generalizado de principio de estados correspondientes GCSP (Teja et al., 1981). En el caso de sistemas binarios de etanol + 1-alcoholes se utilizó las Ecuaciones 3.37 y 3.48 como reglas de mezclado (Tabla 3.9), y para los otros sistemas donde no se incluye el etanol como componente de la mezcla, se utiliza la Ecuación 3.37 debido a que la Ecuación 3.48 solo funciona para sistemas de etanol + 1-alcoholes (Tabla 3.10).

Tabla 3.9. Capacidad predictiva de diferentes modelos para la predicción de la viscosidad de mezclas binarias entre etanol + 1-alcoholes (C₃-C₇) medidos experimentalmente en este trabajo.

SISTEMA	T/K	% AAD				% AAD MAXIMO							
		ESFERA	GCSP	ec. 3.48	ec. 3.37	ESFERA	GCSP	ec. 3.48	ec. 3.37	ESFERA	GCSP	ec. 3.48	ec. 3.37
				ESTE	ESTE			ESTE	ESTE			ESTE	ESTE
DURA	TRABAJO	TRABAJO	DURA	TRABAJO	TRABAJO	DURA	TRABAJO	TRABAJO	DURA	TRABAJO	TRABAJO		
C2-C3	293.15	4.02	0.69	4.41	2.59	8.06	1.17	6.16	4.61	2.57	0.42	1.54	1.49
	298.15	3.40	0.49	3.96	2.92	6.83	1.97	5.63	5.29	2.29	0.61	1.68	1.60
	303.15	3.48	0.51	3.45	3.18	7.35	2.00	5.06	5.60	2.43	0.62	1.63	1.71
	308.15	3.46	0.60	2.88	3.48	7.33	2.17	4.33	5.80	2.63	0.66	1.39	1.76
	313.15	3.36	0.66	2.24	3.52	7.00	2.26	3.54	5.90	2.42	0.69	0.86	1.70
	318.15	3.03	0.70	1.58	4.20	6.36	1.95	2.58	6.20	2.25	0.63	0.71	1.69
	323.15	2.90	0.75	0.86	4.63	5.54	2.41	1.58	6.60	1.96	0.75	0.46	1.78
	328.15	2.71	0.79	0.65	5.13	4.46	2.46	1.16	7.00	1.64	0.79	0.35	1.97
C2-C4	293.15	5.72	1.56	2.90	10.51	7.33	3.24	4.97	14.40	1.85	1.06	1.46	3.76
	298.15	3.83	1.94	2.69	10.22	5.33	3.67	4.40	14.13	1.45	1.16	1.42	3.72
	303.15	2.51	2.14	2.43	9.64	3.88	3.80	4.40	13.40	1.42	1.27	1.39	3.58
	308.15	1.95	2.24	1.96	9.02	3.02	3.97	3.90	12.70	1.04	1.31	1.28	3.41
	313.15	1.71	2.33	1.35	7.96	2.83	4.10	3.30	12.00	0.90	1.37	1.15	3.27
	318.15	1.55	1.87	1.10	7.81	2.59	3.90	2.50	11.34	0.78	1.28	0.76	3.19
	323.15	1.80	2.50	0.79	7.25	2.78	4.47	1.70	10.97	0.98	1.47	0.65	3.21
	328.15	2.11	2.57	0.85	6.80	3.87	4.51	2.45	10.80	1.20	1.50	0.69	3.39
C2-C5	293.15	7.78	4.33	2.10	11.68	9.25	6.97	3.40	15.80	0.90	2.55	0.92	3.64
	298.15	5.56	3.68	1.93	11.04	6.90	6.30	3.10	15.18	0.85	2.31	0.85	3.65
	303.15	4.09	3.86	1.47	10.12	5.03	6.56	2.70	14.44	0.70	2.42	0.88	3.67
	308.15	3.09	4.01	1.09	9.10	4.05	6.78	1.97	13.54	0.66	2.50	0.84	3.69
	313.15	2.52	4.11	1.22	7.79	3.54	6.96	2.00	12.65	0.71	2.56	0.41	3.79
	318.15	2.17	3.67	1.52	7.18	3.57	6.54	2.50	12.24	0.77	2.46	0.81	3.86
	323.15	2.34	4.27	1.97	6.32	3.78	7.20	3.42	11.95	0.89	2.67	1.16	4.04
	328.15	2.62	4.35	2.51	5.55	4.19	7.27	4.29	11.62	0.98	2.72	1.42	4.26

Continuación

SISTEMA	T/K	% AAD				% AAD MAXIMO							
		ESFERA	GCSP	ec. 3.48	ec. 3.37	ESFERA	GCSP	ec. 3.48	ec. 3.37	ESFERA	GCSP	ec. 3.48	ec. 3.37
				ESTE	ESTE			ESTE	ESTE			ESTE	ESTE
DURA	TRABAJO	TRABAJO	DURA	TRABAJO	TRABAJO	DURA	TRABAJO	TRABAJO	DURA	TRABAJO	TRABAJO		
C2-C6	293.15	7.20	6.35	3.33	9.88	8.37	11.56	6.80	15.75	1.35	4.11	2.16	4.11
	298.15	5.02	5.86	2.90	9.10	6.09	10.85	6.60	14.96	0.94	3.81	2.35	4.14
	303.15	3.55	6.18	2.50	8.05	4.19	11.22	6.20	13.97	0.59	3.93	2.26	4.17
	308.15	2.52	6.50	2.30	6.91	2.99	11.64	5.90	13.14	0.46	4.06	2.05	4.16
	313.15	1.88	6.75	2.36	5.67	2.83	11.91	5.50	12.25	0.57	4.14	1.76	4.17
	318.15	1.43	6.44	2.88	4.78	2.26	11.47	5.20	11.39	0.65	4.01	1.43	4.21
	323.15	1.50	7.03	3.36	4.00	3.31	12.30	5.00	10.54	0.96	4.27	1.23	4.13
	328.15	1.63	7.02	3.77	3.50	3.87	12.30	5.30	9.72	1.12	4.27	1.37	3.96
C2-C7	293.15	4.39	9.60	4.52	6.00	7.92	15.92	11.29	13.36	2.09	6.00	4.27	4.79
	298.15	2.54	8.77	4.17	5.37	4.29	14.91	10.90	12.83	1.21	5.61	4.07	4.70
	303.15	1.50	8.73	4.00	4.63	3.45	14.88	10.00	11.91	1.04	5.63	3.50	4.48
	308.15	1.20	8.75	3.92	4.20	3.36	14.94	9.12	10.81	1.11	5.65	2.90	3.94
	313.15	1.54	8.74	3.54	3.64	3.70	14.99	8.11	9.67	1.10	5.66	2.57	3.36
	318.15	1.75	8.17	4.03	3.91	3.98	14.23	7.23	8.47	1.06	5.40	2.05	2.81
	323.15	1.99	8.85	4.22	3.80	3.66	15.04	6.00	7.33	1.15	5.66	1.40	2.15
	328.15	2.01	8.80	4.43	4.00	3.87	15.00	6.20	7.27	1.25	5.65	1.69	1.75

$$\%AAD = ABS\left(\frac{(\mu_{exp} - \mu_{cal})}{\mu_{exp}} \cdot 100\right)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(\%AAD - \overline{\%AAD})^2}{N - 1}}$$

Tabla 3.10. Capacidad predictiva de diferentes modelos para la predicción de la viscosidad de mezclas binarias entre 1-alcoholes.

SISTEMA	T/K	%AAD				% AAD MAXIMO				AUTOR	
		ESFERA	GCSP	ESTE	ESFERA	GCSP	ESTE	ESFERA	GCSP		
											DURA
C3-C4	293.15	4.08	0.37	2.1	8.42	1.04	4.06	2.93	0.33	1.19	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	298.15	4.8	0.35	2.26	9.27	0.77	3.79	3.42	0.29	1.19	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	308.15	5.27	0.22	1.72	9.43	0.4	2.59	2.87	0.17	0.89	Zhengjun Shan. et. al. (1998)
	313.15	5.91	0.57	0.75	9.2	1.53	1.56	2.65	0.58	0.46	Zhengjun Shan. et. al. (1998)
C3-C5	293.15	11.66	1.04	1.44	17.12	1.78	2.41	4.43	0.73	0.76	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	298.15	11.97	0.97	1.14	17.25	4.57	1.8	4.87	1.51	0.6	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	308.15	11.86	0.98	0.48	17.61	2.1	1.07	5.55	0.99	0.35	Zhengjun Shan. et. al. (1998)
	313.15	11.1	1.5	1.06	16.99	1.38	1.12	5.77	3.9	1.35	Zhengjun Shan. et. al. (1998)
C4-C5	293.15	2.61	0.18	3.42	3.68	0.4	4.27	0.86	0.14	0.76	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	298.15	1.1	0.17	2.99	2.14	0.48	3.88	0.73	0.14	0.77	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	308.15	0.67	0.25	1.95	1.63	0.48	2.9	0.45	0.17	0.76	Zhengjun Shan. et. al. (1998)
	313.15	0.84	0.24	1.02	2.02	0.48	1.91	0.61	0.17	0.65	Zhengjun Shan. et. al. (1998)
C4-C9	293.15	3.68	5.53	4.33	7.46	9.67	6.56	2.36	3.91	1.6	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	298.15	3.75	4.6	4.46	7.64	12.7	6.72	2.75	5	2.14	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	308.15	4.51	5.16	4.5	6.56	9.08	6.94	1.96	3.55	2.46	Zhengjun Shan. et. al. (1998)
	313.15	4.62	4.91	4.52	6.39	8.38	6.9	1.7	3.33	2.31	Zhengjun Shan. et. al. (1998)
C4-C10	293.15	5.6	8.12	4.79	10.13	14.25	8.87	4.02	5.4	3.3	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	298.15	5.81	2.39	5.23	10.23	8.04	10.77	3.86	3.45	3.63	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	308.15	6.41	7.54	5.85	10.07	13.77	10.58	3.17	5.43	3.43	Zhengjun Shan. et. al. (1998)
	313.15	6.26	7.21	5.72	8.76	13.67	9.6	2.69	5.08	3.09	Zhengjun Shan. et. al. (1998)
C5-C8	293.15	2.38	1.3	2.01	4.17	2.9	3.35	1.4	1.06	1.27	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	298.15	1.84	5.4	2.41	3.72	10.95	3.67	1.26	3.99	1.23	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	308.15	1.79	1.51	2.43	3.95	3.1	4.04	1.33	1.21	1.28	Zhengjun Shan. et. al. (1998)
	313.15	1.91	1.53	2.47	3.69	2.88	3.75	1.17	1.25	1.27	Zhengjun Shan. et. al. (1998)
C7-C8	293.15	1.66	0.18	2.32	3.82	0.54	3.36	1.27	0.16	0.73	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	298.15	2.1	0.54	2.79	3.72	1.03	3.52	1.26	0.37	0.82	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	308.15	2.14	0.12	2.77	3.95	0.29	4.04	1.11	0.09	0.8	Zhengjun Shan. et. al. (1998)
	313.15	2.08	0.15	2.61	3.69	0.38	3.75	1.03	0.13	0.75	Zhengjun Shan. et. al. (1998)
C9-C10	293.15	8.82	0.71	1.78	10.13	1.25	3.1	1.11	0.39	1.02	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	298.15	8.41	0.89	3.52	9.41	2.04	4.65	0.94	0.73	0.83	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
C10-C11	293.15	8.74	0.42	5.62	10.13	0.92	11.07	0.8	0.3	4.02	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	298.15	8.3	0.56	2.64	9.09	0.92	5.56	0.66	0.3	1.96	Zhengjun Shan. et. al. (1999)
	308.15	7.21	0.55	2.03	8.65	0.93	4.82	0.82	0.31	1.71	Zhengjun Shan. et. al. (1998)
	313.15	6.87	4.91	2.49	7.93	11.2	4.77	0.63	4.14	1.54	Zhengjun Shan. et. al. (1998)

$$\%AAD = ABS\left(\frac{(\mu_{exp} - \mu_{cal})}{\mu_{exp}} \cdot 100\right)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(\%AAD - \bar{\%AAD})^2}{N - 1}}$$

En la Tabla 3.9 se puede observar que el modelo que tiene una mejor capacidad de predicción es el desarrollado en este trabajo con una desviación promedio porcentual absoluta de 2.6 % utilizando la Ecuación 3.48 como regla de mezclado; Sin embargo si se utiliza la Ecuación 3.37 como regla de mezclado el error aumenta considerablemente a 6.3%, lo que demuestra que para el caso de sistemas binarios donde se tenga como componente al etanol es mejor utilizar la Ecuación 3.48. El modelo de esfera dura está cerca con una % AAD de 2.98 y el modelo generalizado de principio de estados correspondientes GCSP con un % AAD de 4.43.

En la Tabla 3.10 se puede apreciar que el modelo desarrollado en este proyecto presenta una desviación promedio porcentual absoluta de 2.78 % mientras que el modelo generalizado de principio de estados correspondientes GCSP está cerca con un % AAD de 2.1 y el modelo de esfera dura con un % AAD de 5.05.

Analizando estos resultados los modelos que tiene una mejor capacidad de predicción son el desarrollado en este trabajo y el de GCSP, la ventaja del modelo desarrollado en el presente trabajo es que solo requiere del valor del número de carbonos efectivos en la mezcla, mientras el modelo de GCSP tiene la desventaja que se necesitan las propiedades críticas de los componentes puros que conforman la mezcla binaria así como reglas de mezclado.

3.5. Desarrollo del modelo para viscosidades líquidas a altas presiones.

En este proyecto se desarrolló una ecuación generalizada para la predicción de la viscosidad a altas presiones para 1-alcoholes, utilizando el principio de Bronsted-Koefoed.

Partiendo de la ecuación de Tait, para determinar la densidad en función de la presión para cualquier clase de líquidos

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 1 + C \cdot \log\left(\frac{B+P}{B+P_0}\right) \quad (3.49)$$

y que se puede utilizar esta misma ecuación para determinar la viscosidad ya que es una propiedad que es función de la presión. Se establece que la relación de la densidad y viscosidad a diferentes temperaturas y presiones, puede ser expresada por la siguiente relación (Mamedov 1981).

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{A(n)} \quad (3.50)$$

donde μ_0 , ρ_0 , μ y ρ , son la viscosidad y densidad a presión atmosférica y altas presiones respectivamente, $A(n)$ es un parámetro adimensional mayor que uno para dar razón del mayor cambio de viscosidad respecto a la densidad.

Para encontrar la funcionalidad de $A(n)$ primeramente se seleccionó una base de datos de la literatura de 464 viscosidades a altas presiones (Tabla 3.11). Para la densidad a presión atmosférica y la densidad a altas presiones, se utilizan las ecuaciones previamente desarrolladas en este proyecto. Entonces, para determinar la funcionalidad del parámetro $A(n)$, se expresa la Ecuación 3.50 con logaritmos

$$\log\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right) = A(n) \cdot \log\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) \quad (3.51)$$

y así podemos graficar el $\log(\mu/\mu_0)$ contra $\log(\rho/\rho_0)$ y determinar el parámetro $A(n)$ como la pendiente. En la Figura 3.17 se observa que para el metanol, etanol y 1-propanol el parámetro $A(n)$ es independiente de la temperatura, dicho fenómeno se presenta para todos los 1-alcoholes.

Por lo tanto, se encontró que el parámetro $A(n)$ es independiente de la temperatura y sólo es función del número de átomos de carbono n ,

$$A(n) = 10.10 + 5.28 \cdot 10^{-5} \cdot n^{3.5} + -5.095/n \quad (3.52)$$

La correlación de la viscosidad se realizó para 1-alcoholes desde metanol a 1-hexadecanol a diferentes temperaturas y presiones (véase Tabla 3.11). Se obtuvo una desviación promedio porcentual absoluta de 3.4 % respecto a datos experimentales. El error asintótico de los parámetros de la Ecuación 3.52 se presentan en la Tabla 3.12.

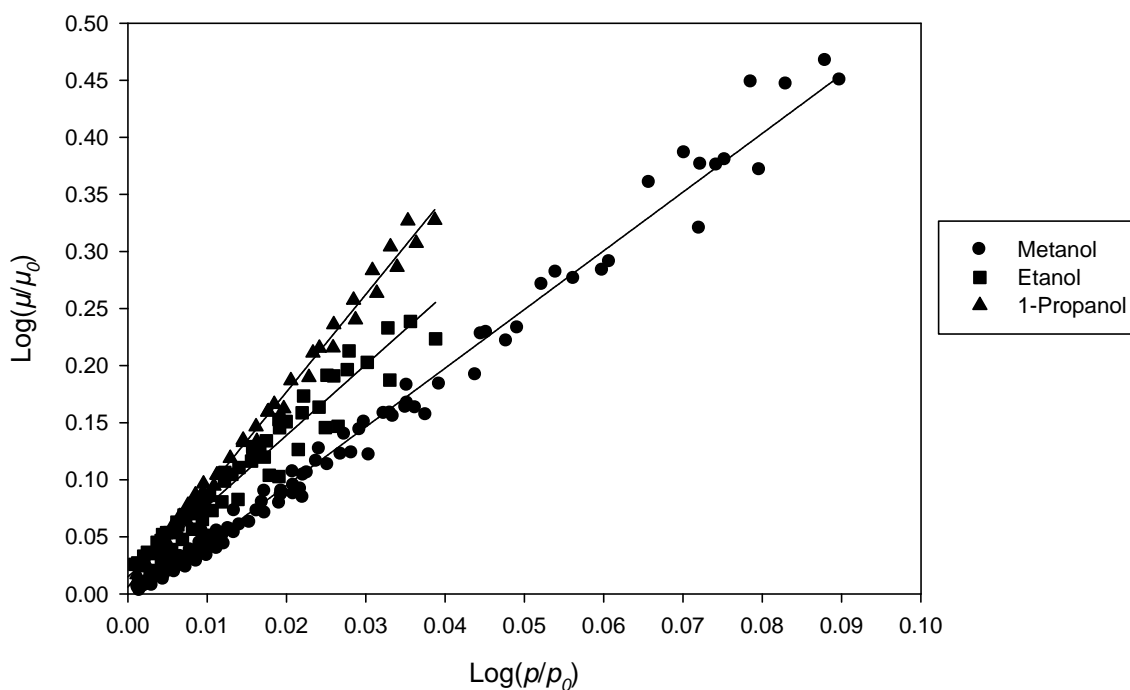


Figura 3.17. Comportamiento de $\log\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)$ contra $\log\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)$ para 1-alcoholes desde metanol a 1-propanol.

Tabla 3.11. Datos experimentales para viscosidades a alta presión desde metanol a 1-hexadecanol.

SISTEMA	RANGO DE TEMPERATURA K	RANGO DE PRESIÓN MPa	AUTOR
Metanol	293.15	0.1-100	Zeberg, C.K. et. al. (2005)
	298.15-330.15	0.1-68.8	Tanaka, Y. et. al. (1987)
	298.15	25.80-358.58	Isdale, J.D. et. al. (1985)
	298.15	0.09-24.23	Assael, M.J. et.al. (1994)
	298.15	0.1-71.75	Papaioannou, D. et. al. (1993)
	298.15	44.35-71.75	Papaioannou, D. et.al. (1995)
	303.15-323.15	0.1-30.0	Matsuo, S. et.al. (1991)
	313.15	0.1-423.53	Zeberg, C.K. et. al. (1985)
Etanol	293.15-333.15	0.1-100	Zeberg, C.K. et. al. (2005)
	298.15-323.11	0.09-22.33	Assael, M.J. et.al. (1994)
	298.15	0.1-51.81	Papaioannou, D. et. al. (1993)
	298.15	0.1-71.75	Papaioannou, D. et.al. (1994)
	298.15-323.15	0.1-78.76	Tanaka, Y. et. al. (1987)
1-Propanol	298.15-323.15	0.1-117.8	Tanaka, Y. et. al. (1987)
	298.15-323.15	2.81-24.6	Assael, M.J. et.al. (1994)
	298.15	0.1-51.81	Papaioannou, D. et. al. (1993)
	298.15	0.1-71.75	Papaioannou, D. et.al. (1994)
1-Butanol	298.15-323.15	2.81-24.6	Assael, M.J. et.al. (1994)
	298.15	0.1-51.81	Papaioannou, D. et. al. (1993)
	298.15	44.35-71.75	Papaioannou, D. et.al. (1995)
1-Hexanol	298.15-348.15	0.1-50.10	Matsuo, S. et.al. (1989)
	303.15-423.15	0.15-50.18	Audonnet, F. et. al. (2002)
1-Octanol	298.15-348.15	0.1-50.10	Matsuo, S. et.al. (1989)
1-Decanol	298.15-348.15	0.1-50.10	Matsuo, S. et.al. (1989)
1-Dodecanol	323.15-348.15	0.1-40.00	Matsuo, S. et.al. (1989)
1-Tetradecanol	323.15-348.15	0.1-40.00	Matsuo, S. et.al. (1989)
1-Hexadecanol	348.15	0.1-40.00	Matsuo, S. et.al. (1989)

Tabla 3.12. Error asintótico de los parámetros de la Ecuación 3.52 para la función $A(n)$.

Parámetro	Error
10.10	± 0.06230
$5.28 \cdot 10^{-05}$	± 0.000001
-5.095	± 0.09970

Se realizó una comparación del modelo desarrollado en este proyecto y el método modificado de esfera dura (Sun et al. 2009). En la Tabla 3.13 se presentan los resultados.

Tabla 3.13. Comparación del modelo para la predicción de la viscosidad a altas presiones desarrollado en este proyecto contra el modelo de esfera dura (Sun et al. 2009).

SISTEMA	RANGO DE TEMPERATURA K	RANGO DE PRESIÓN MPa	% AAD		% AAD MAXIMO		ESTE	ESFERA
			ESTE	ESFERA	ESTE	ESFERA		
			TRABAJO	DURA	TRABAJO	DURA		
Metanol	293.15-330.15	0.1-423.53	2.24	9.18	11.80	28.90	2.10	4.80
Etanol	293.15-333.15	0.1-100	3.39	3.02	17.50	10.60	3.30	2.14
1-Propanol	298.15-323.15	0.1-117.8	1.86	9.10	6.50	16.40	1.40	2.60
1-Butanol	298.15-323.15	0.1-71.75	2.09	1.73	5.70	4.30	1.55	1.03
1-Hexanol	298.15-423.15	0.1-50.10	3.30	4.52	7.80	11.20	2.24	2.42
1-Octanol	298.15-348.15	0.1-50.10	5.39	5.21	13.90	8.20	3.60	1.45
1-Decanol	298.15-348.15	0.1-50.10	4.87	1.35	13.10	3.70	3.00	1.06
1-Dodecanol	323.15-348.15	0.1-50.10	3.90	2.32	6.90	5.30	2.00	1.46
1-Tetradecanol	323.15-348.15	0.1-50.10	3.14	3.72	6.20	8.13	1.90	2.24
1-Hexadecanol	348.15	0.1-50.10	4.23	2.98	9.20	8.00	2.90	2.62

$$\%AAD = ABS\left(\frac{(\mu_{exp} - \mu_{cal})}{\mu_{exp}} \cdot 100\right) \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum(\%AAD - \overline{\%AAD})^2}{N - 1}}$$

En esta Tabla 3.13 se puede apreciar que nuestro modelo tiene una mejor capacidad correlativa con un desviación porcentual absoluta de 3.4 % a diferencia que el de Sun et al. (2009) con una desviación porcentual absoluta de 4.32 %. La desventaja de este modelo es que no incluye metanol en su generalización solo es a partir de etanol y es la razón por la que presenta un error mayor. A diferencia de nuestro modelo que está generalizado a partir de metanol y presenta tanto una buena desviación promedio porcentual absoluta como una desviación estándar.

Las Figuras 3.18 y 3.19 muestran la desviación porcentual de la viscosidad usando la Ecuación 3.50 desarrollada en este trabajo respecto a la presión y temperatura.

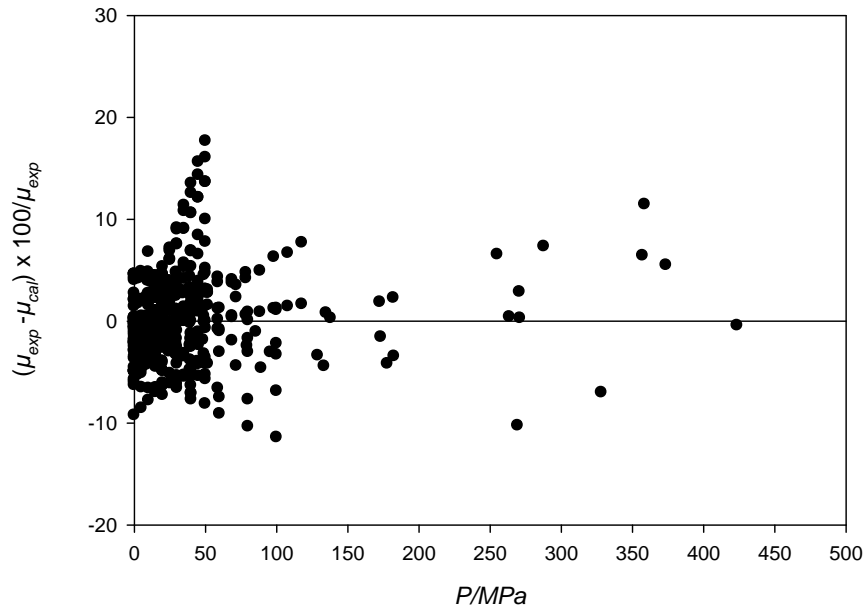


Figura 3.18. Comparación de la Ecuación 3.50 con datos de la literatura para 1-alcoholes puros a diferentes presiones.

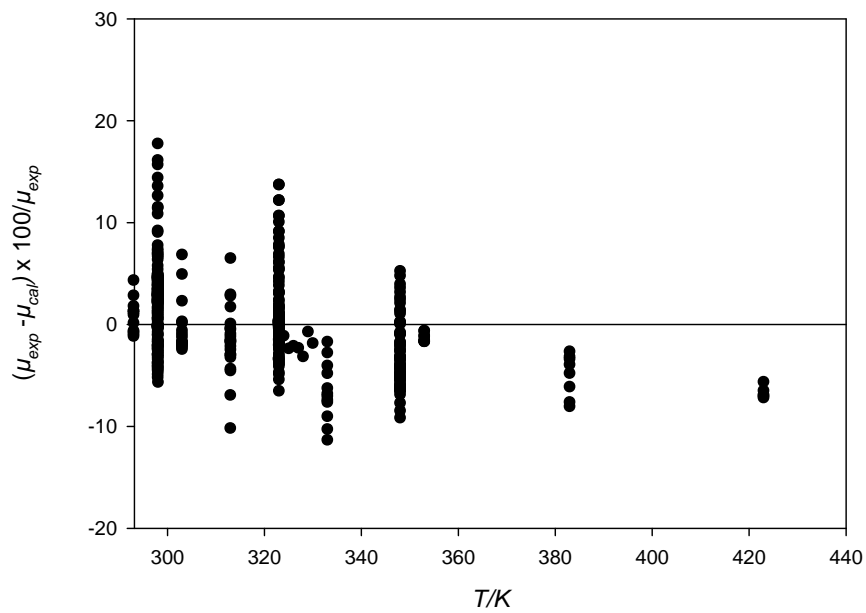


Figura 3.19. Comparación de la Ecuación 3.50 con datos de la literatura para 1-alcoholes puros a diferentes temperaturas.

La correlación de la viscosidad utilizando el modelo de Sun et al. (2009) presenta grandes desviaciones a altas presiones con una desviación porcentual promedio de 4.32 %. En las Figuras 3.20 y 3.21 se muestra el comportamiento de esta ecuación respecto a la presión y temperatura respectivamente. Se puede apreciar que a altas presiones el error se desvía considerablemente del comportamiento.

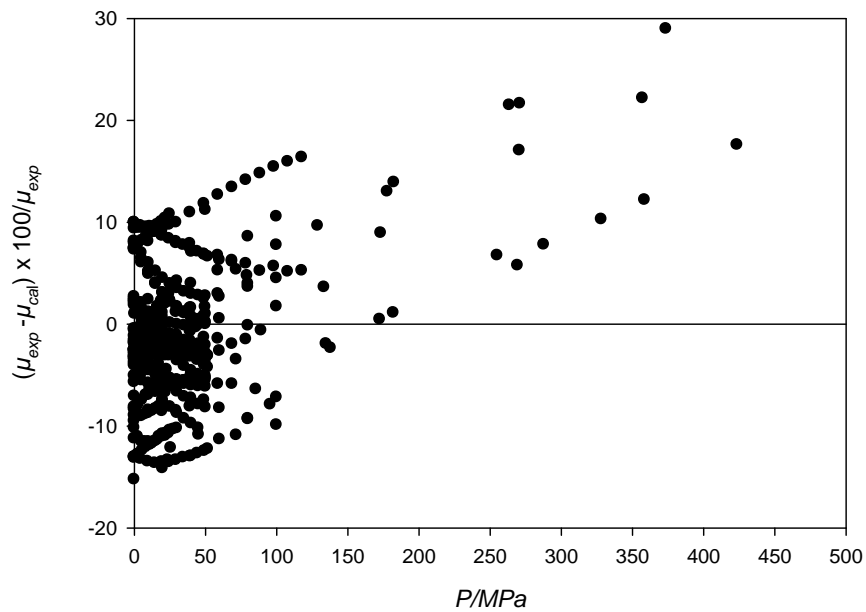


Figura 3.20. Comparación de la Ecuación 3.19 con datos de la literatura para 1-alcoholes puros a diferentes presiones.

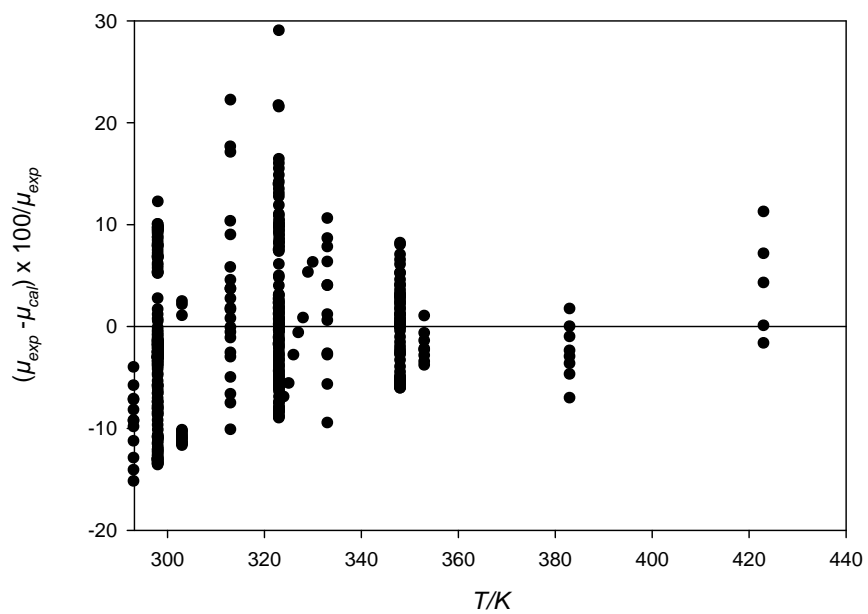


Figura 3.21. Comparación de la Ecuación 3.19 con datos de la literatura para 1-alcoholes puros a diferentes temperaturas.

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

- Se midieron experimentalmente densidades y viscosidades de mezclas binarias de etanol + 1-alcoholes (C_3 - C_7) de 293.15 K a 328.15 K en todo el intervalo de composiciones de 0 a 1.
- Se midió experimentalmente el equilibrio vapor líquido de mezclas binarias de 1-propanol + n-decano y 1-butanol a n-decano a una presión de 0.1 MPa.
- Se utilizó la ecuación de Redlich Kister para representar cualitativamente la funcionalidad del volumen de exceso. La funcionalidad correcta del volumen de exceso es difícil de obtener en este tipo de mezclas, debido a que los errores experimentales en varios casos resultaron ser más grandes que el volumen mismo.
- Se desarrolló una ecuación para representar la densidad de 1-alcoholes a presión atmosférica como función del número de carbonos y de la temperatura. La desviación porcentual promedio absoluta de la ecuación respecto a datos experimentales de la bibliografía es de ± 0.05 %.
- Se usó la ecuación de Tait como base para desarrollar una ecuación que prediga las densidades de 1-alcoholes a alta presión. Se corrigió la ecuación de Tait propuesta anteriormente por Assael et al. (1994). Esta ecuación tienen una desviación porcentual de 0.22 % respecto a datos experimentales, y además presenta grandes desviaciones a altas presiones. Las ventajas de la ecuación de Tait desarrollada en este trabajo es que B es solo función para 1-alcoholes considerados, no incluye la temperatura crítica y está generalizada desde metanol. La desviación promedio de la nueva ecuación de Tait es de 0.11 % respecto a datos experimentales que aparecen en la literatura.

- Se predijo la densidad de las mezclas de 1-alcoholes usando la ecuación desarrollada en este trabajo junto con la regla de mezclado a presión atmosférica (Ecuación 3.37). Se demostró que a pesar de ser ésta ecuación una regla sencilla, predice las densidades dentro de una desviación porcentual de 0.05 %.
- Se desarrolló una ecuación para representar la viscosidad de 1-alcoholes a presión atmosférica como función del número de carbonos y de la temperatura. La desviación porcentual promedio absoluta de la ecuación respecto a datos experimentales de la bibliografía es de 1.4 %.
- Se desarrolló una ecuación para representar la viscosidad de 1-alcoholes a altas presiones como función del número de carbonos y de la temperatura. La desviación porcentual promedio absoluta de la ecuación respecto a datos experimentales de la bibliografía es de 3.8%.
- Se predijo la viscosidad de las mezclas de 1-alcoholes usando la ecuación desarrollada en este trabajo junto con la regla de mezclado a presión atmosférica (Ecuación 3.48). Predice las viscosidades dentro de una desviación porcentual de 3.1%.
- Se predijo las densidades de mezcla binarias de etanol + 1-alcoholes (C_3 - C_5) usando simulación molecular con una desviación porcentual de 0.52% respecto a datos experimentales de la bibliografía.
- Se predijo el equilibrio vapor líquido de mezclas binarias de n-decano + 1-alcoholes (C_2 - C_4) a presión atmosférica usando simulación molecular, presentando un desfaseamiento en el diagrama de equilibrio de fases respecto a datos experimentales.

4.2. Recomendaciones

- Implementar el equipo para medir viscosidades de mezclas de 1-alcoholes a alta presión. Esta implementación nos permitiría desarrollar una ecuación para la predicción de viscosidades de mezclas a alta presión.
- Realizar mediciones de densidades de mezclas de 1-alcoholes a alta presión. Esto con el fin de desarrollar una ecuación para la predicción de densidades de mezclas a altas presiones.
- Continuar con las mediciones de equilibrio vapor líquido para sistemas de 1-alcoholes + n-decano con el fin de encontrar la formación de posibles azeótropos y contar con datos reportados y poder lograr una separación y purificación eficiente en las mezclas cuando así se requiera.

APÉNDICE A

SIMULACIÓN MOLECULAR

A.1 Antecedentes.

Antes que las computadoras aparecieran, la manera de poder predecir las propiedades del fluido de interés, era haciendo uso de la teoría que representara una descripción detallada del fluido.

van der Waals (1873) establece una descripción atómica del comportamiento de la materia, la cual no fue ampliamente aceptada. Como consecuencia van der Waals, propone una ecuación de estado cúbica, para el cálculo de propiedades e identifica dos conceptos claves: La materia está constituida por moléculas que se encuentran en constante movimiento y existen fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas que gobiernan el comportamiento del fluido. Otras teorías son las de electrolitos de Debye-Hückel y la ecuación de Boltzmann para el cálculo de propiedades de transporte de gases diluidos.

Actualmente y con el avance en las computadoras, la simulación molecular, ha cobrado bastante interés en la determinación de propiedades: termodinámicas, transporte y químicas. Como una herramienta para predecir propiedades macroscópicas a partir de información microscópica, esto con ayuda de la mecánica estadística.

Existen dos técnicas en simulación molecular, método Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular. El método MC, se usa para la predicción de propiedades estáticas que no dependen del tiempo como el caso de la densidad y el equilibrio vapor líquido. En la técnica MC, se obtienen las posiciones de las partículas de forma aleatoria y únicamente dependen de la configuración anterior. En Dinámica Molecular se utiliza para la predicción de propiedades de transporte como la viscosidad y la difusividad, esta técnica se basa en predecir el movimiento de las moléculas, a partir de la solución de las ecuaciones de Newton. Esta técnica es completamente determinística.

A.2. Método Monte Carlo.

La técnica Monte Carlo se usa para el cálculo de propiedades de equilibrio, el cual, se basa en la generación de nuevas configuraciones aleatorias en el sistema, y en función de estas configuraciones de moléculas en equilibrio se puede generar un promedio de la propiedad macroscópica. Un método que construye un muestreador aleatorio es el método propuesto por Metropolis, tal que construir una configuración molecular sea proporcional al factor de Boltzman.

Antes de que el método de simulación de ensamble de Gibbs (Panagiotopoulos, 2000) fuera desarrollado, simulaciones de fases de equilibrio entre fluidos (puros y equilibrio), era bastante difícil. Las simulaciones de equilibrio entre fases fueron posibles con la implementación del ensamble de Gibbs por Adams (1976). La desventaja de la implementación de este ensamble es que requiere demasiadas simulaciones para obtener la propiedad en un solo punto. La dificultad crece dramáticamente cuando el número de componentes en la mezcla crece substancialmente, por lo cual, se limita a simulaciones de componentes puros.

El método de ensamble de Gibbs, requiere una sola simulación para poder obtener un punto en el equilibrio para componentes puros y mezclas. Además no requiere explícitamente el valor del potencial químico ya que en las simulaciones del ensamble de Gibbs considera equilibrio químico entre las fases.

El método del ensamble de Gibbs se basa en simular propiedades que coexisten en equilibrio, siguiendo la evolución en el espacio fase de un sistema compuesto por dos regiones. Las dos regiones simuladas representan las dos fases que coexisten en equilibrio. No existe una interface física como tal entre las dos regiones y ambas tienen diferentes composiciones y densidades pero se encuentran en equilibrio termodinámico. Una condición suficiente y necesaria en el ensamble de Gibbs, es que se ambas regiones se tienen que encontrar en equilibrio mecánico, químico y térmico.

Este ensamble está diseñado para la transferencia de partículas entre las dos regiones de simulación para moléculas pequeñas y esta es una limitación cuando se tienen moléculas grandes como es el caso de los alcanos y polímeros. Esto se debe a que aumenta la probabilidad de traslapes entre las moléculas cuando se realiza la transferencia entre las dos regiones. Por lo tanto la probabilidad de aceptación de que la partícula se intercambie es muy baja.

Un método propuesto para resolver este problema es la combinación del método Configuracional Bias Monte Carlo (CBMC) con el ensamble de Gibbs, para simular moléculas más grandes. El método CBMC se basa en ir creando la molécula átomo por átomo hasta que esta ha sido insertada completamente en alguna de las regiones.

Siemann et al. (1993) usaron la combinación de la técnica del ensamble de Gibbs con la técnica CBMC, para simular equilibrio vapor líquido para n-alcanos, bajo condiciones donde no son posibles medirse experimentalmente.

Khare et al. (2004) predijeron el equilibrio vapor líquido del sistema heptano + 1-petanol a una temperatura de 368.15 K usando esta misma técnica. Obtuvieron buenos resultados respecto a datos experimentales. El único problema es que sus datos P-x-y están sobre predichos para la concentración de heptano en ambas fases.

La predicción del equilibrio vapor líquido usando simulación molecular, es una herramienta que facilita si bien no de una manera exacta en todos los casos, si ayuda para predecir el comportamiento del equilibrio de diferentes sistemas como es el caso de 1-alcoholes con n-decano. En este tipo de mezclas se tienen un particular interés ya que forman azeótropos y esto dificulta aún más la predicción de la propiedad.

A.3. Fundamento teórico.

En esta sección se presenta una revisión de todos los aspectos que se ven involucrados dentro de una simulación molecular.

Existen tres etapas fundamentales para realizar una simulación molecular usando la técnica Monte Carlo. Primero se comienza con la asignación de posiciones y orientaciones iniciales de todas las partículas involucradas. Seguido de la etapa de equilibración donde se generan diferentes configuraciones, hasta que el sistema llegue al equilibrio termodinámico, esto es, cuando las propiedades fluctúen alrededor de un valor promedio. Posteriormente, viene la etapa de producción que es cuando el sistema está en equilibrio y donde se obtienen el promedio de la propiedad de interés. Una forma de identificar que el sistema ha llegado al equilibrio es cuando la temperatura, densidad y presión fluctúan alrededor de un valor constante y cabe mencionar que la configuración inicial es independiente del valor de la propiedad. Esto es, si se llegara a probar diferentes configuraciones iniciales del sistema el valor de la propiedad no se tienen que ver afectado, esta es otra manera de comprobar si el sistema está en equilibrio.

A.4. Modelos moleculares.

Para una mejor predicción de propiedades termodinámicas como la densidad, equilibrio vapor líquido que son de particular interés para este proyecto. Es esencial contar con un potencial intermolecular entre pares de partículas, que describa adecuadamente el comportamiento de las partículas de los fluidos de interés así como considerar las fuerzas intramoleculares para las moléculas de gran tamaño. La calidad de los resultados depende en gran medida del potencial intermolecular.

Las sustancias que se estudian en este proyecto son mezclas binarias entre 1-alcoholes (C_2 - C_3 , C_2 - C_4 , C_2 - C_5) para la densidad y mezclas entre 1-alcoholes (C_2, C_3, C_4) + n-decano para el equilibrio vapor líquido.

A.5. Modelo molecular de átomos unidos para 1-alcoholes y 1-alcanos.

El potencial intermolecular debe ser capaz de predecir adecuadamente las propiedades termodinámicas de los fluidos de interés. Un modelo recientemente desarrollado fue el de NERD (Nath et al. 1998), dicho modelo se utiliza para la predicción de propiedades como la densidad, EVL, segundo coeficiente viral, entre otros, para moléculas de n-alcanos lineales, n-alcanos saturados ramificados, alquenos, alcoholes y nitrógeno (Nath et al. 2000, Rivera et al. 2000 y Nath et al. 2001). NERD es un modelo de potencial que utiliza átomo unido, esto es, CH_3 , CH_2 y CH grupos que describen una sola interacción de sitio.

Cinco diferentes tipos de potenciales de interacción son usados para describir completamente el potencial intermolecular.

Interacciones entre dos sitios separados por más de cuatro enlaces de la misma molécula así mismo interacciones entre diferentes moléculas son descritas por el potencial de *Lennard-Jones*:

$$u_{ij} = 4\xi_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{A.1})$$

donde ξ_{ij} es la profundidad del potencial, σ_{ij} es la distancia (finita) en la que el potencial entre partículas es cero y r_{ij} es la distancia entre partículas.

Interacciones entre dos sitios de enlace son descritos por:

$$u_{ij} = \frac{K_r}{2} (r - b_{eq})^2 \quad (\text{A.2})$$

donde b_{eq} es la longitud de enlace en equilibrio y K_r es un parámetro potencial (*bond stretching*).

Interacción entre dos sitios separados por un par de enlaces, el potencial de ángulo de enlace es:

$$u_{ij} = \frac{K_\theta}{2} (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (\text{A.3})$$

donde θ_{eq} es el ángulo en equilibrio y K es un parámetro potencial de ángulo.

Interacción entre dos sitios separados por tres enlaces, el potencial torsional es descrito por:

$$u_{ij} = V_0 + V_1(1 + \cos\varphi) + V_2(1 - \cos 2\varphi) + V_3(1 + \cos 3\varphi) \quad (\text{A.4})$$

donde V_0, V_1, V_2 y V_3 son parámetros potenciales de torsión.

Interacción entre dos sitios que contienen cargas explícitas son descritas por el potencial coulombico de la forma:

$$u_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi \xi_0 r} \quad (\text{A.5})$$

donde q_i y q_j son cargas parciales de los componentes i y j, y ξ_0 es la permitividad del espacio libre.

A.6. Técnicas de simulación.

A.6.1. Simulación Monte Carlo

Esta técnica consta de generar una serie de configuraciones aleatoriamente en el espacio fase del sistema en estudio, en aquellas regiones que tengan una mayor contribución en el promedio del ensamble. Las reglas de aceptación son escogidas de tal manera, que estas configuraciones ocurran con una frecuencia prescrita por la distribución de probabilidad.

Dentro de las técnicas de Monte Carlo existen varios ensambles como: ensamble canónico, ensamble isotérmico-isobárico, ensamble de Gibbs combinado CBMC. En este proyecto se trabaja únicamente con el ensamble de Gibbs-CBMC, para la predicción de las densidades y el equilibrio vapor líquido de las mezclas binarias etanol + 1-alcoholes (C₃-C₅) y 1-alcoholes (C₂-C₄) + n-decano respectivamente.

A continuación se da una explicación del ensamble de Gibbs, la tecnica CBMC y la combinación de estas dos técnicas.

A.6.2. Técnica Monte Carlo en el ensamble de Gibbs

La técnica de simulación de ensamble Gibbs, sirve para simular fases que coexisten en equilibrio siguiendo la evolución en el espacio fase de un sistema compuesto por dos regiones. Las dos regiones representan las fases que coexisten en equilibrio (vapor-líquido). Sin embargo no existe una interface física entre las dos regiones. Existen diferencias en las dos regiones en densidades y composiciones, pero una condición suficiente y necesaria es que ambas tienen que encontrarse en equilibrio térmico, mecánico y químico.

A.6.3. Equilibrio térmico

El sistema es definido de la siguiente manera: la combinación del sistema (ambas regiones) es rodeado por medio infinito a temperatura constante, el equilibrio térmico en ambas fases es mantenido. Sin embargo se tiene que estar seguro que el sistema se encuentra en equilibrio, por lo cual, apropiadas perturbaciones al sistema son realizadas.

Para mantener el equilibrio interno, fluctuaciones térmicas dentro del sistema son simuladas con desplazamientos aleatorios de las partículas dentro de cada región. En la Figura A.1 se presentan el equilibrio térmico. El cálculo de propiedades en cada una de las regiones es independiente y no se ven afectadas entre ellas (Panagiotopoulos, 1987).

A.6.4. Equilibrio mecánico

El equilibrio mecánico dentro de las dos regiones de simulación es mantenido, permitiendo cambios de volumen dentro de las dos regiones. Cuando las condiciones son NVT, el volumen en cada región fluctúa, pero el volumen total de las dos regiones de simulación permanece constante. En el equilibrio la presión de los dos sistemas es idéntica. Para simulaciones en ensamble de Gibbs a condiciones constantes NVT, la presión en equilibrio del sistema no es especificada, pero sin embargo esta fluctúa alrededor de un valor promedio. Para simulaciones en ensamble de Gibbs a condiciones constantes NPT, la presión del sistema es especificada explícitamente. En este caso el volumen de las dos regiones de simulación fluctúa de manera independiente, por lo tanto, el volumen total del sistema combinado fluctúa alrededor de un valor promedio. Para simulaciones NPT, el sistema combinado es rodeado por un medio infinito a presión constante. En la Figura A.1 se presenta el equilibrio mecánico.

A.6.5. Equilibrio químico

El equilibrio químico dentro de las dos regiones de simulación es satisfecho permitiendo la transferencia de partículas entre las dos regiones coexistentes. Como se había dicho, no existe una interface física entre las dos regiones, la transferencia de partículas es realizada seleccionando una partícula de una región aleatoriamente desaparecerla y permitiendo que vuelva aparecer en un punto aleatorio en la otra región. En la Figura A.1 se presenta el equilibrio químico.

Para el equilibrio de fases de sustancias puras se usa el ensamble de Gibbs NVT, ya que solo se requiere especificar una variable intensiva como la temperatura para especificar el sistema. Y en el caso de mezclas se utiliza un ensamble de Gibbs NPT, ya que se requiere especificar dos variables como temperatura y presión.

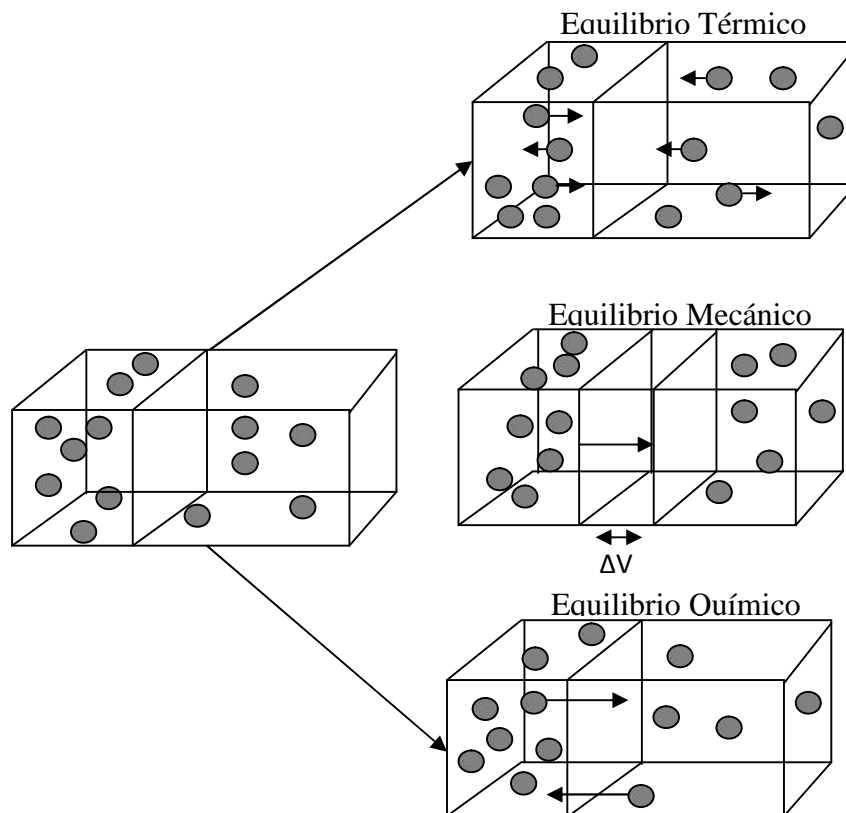


Figura A.1. Pasos Monte Carlo para el ensamble de Gibbs: desplazamiento de partículas, cambio de volumen e intercambio de partículas.

A.7. Técnica Configuracional Bias Monte Carlo (CBMC).

Los métodos convencionales Monte Carlo, como el ensamble de Gibbs están diseñados para la transferencia de partículas entre la fase líquida y la fase vapor pero están limitados a moléculas pequeñas. Por lo cual, dichos métodos no trabajan muy bien cuando se trata de moléculas grandes. Esto es especialmente cierto cuando se trata de n-alcenos de alto peso molecular y polímeros, donde aumenta considerablemente la probabilidad de rechazos debidos a traslapes entre las moléculas por movimientos y transferencias de partículas entre las regiones de simulación, este fenómeno se puede apreciar en la Figura A.2 donde la dificultad de insertar una partícula es alta.

Debido a este problema Siepmann et al. (1992) desarrollaron la técnica CBMC que consta en elegir aleatoriamente una molécula de una región de simulación e insertarla en otra región segmento a segmento hasta construir la molécula completa con determinada conformación. Esto reduce la probabilidad de rechazo debido a que se encuentran aquellas regiones de energía favorables y así evitar traslapes entre las moléculas.

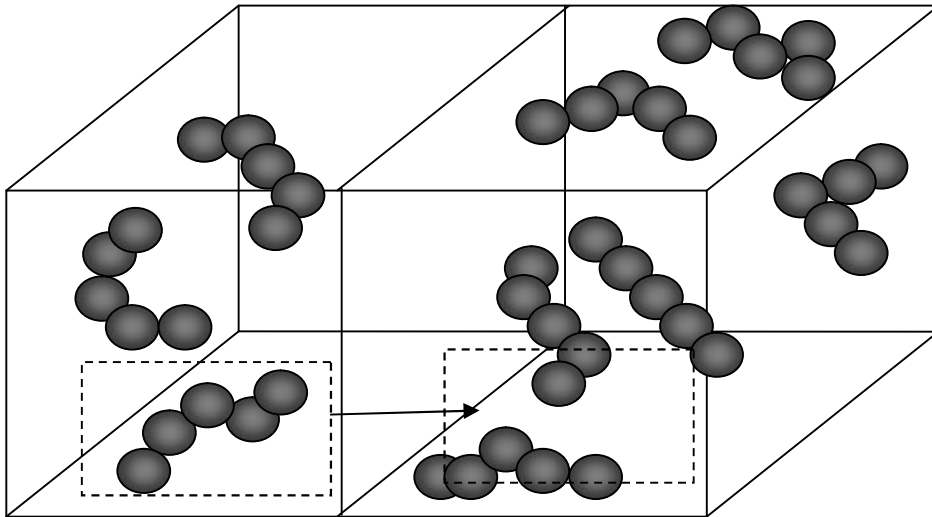


Figura A.2. Dificultad para insertar una molécula en otra región de simulación.

Una combinación del método de ensamble de Gibbs y la técnica CBMC, es la solución para poder simular el equilibrio vapor líquido de grandes cadenas de moléculas.

Algunos investigadores han usado esta técnica: para simular la adsorción de cadenas largas de n-alcanos en zeolitas (Smit y Maesen, 1995), equilibrio vapor líquido de cadenas lineales flexibles de n-alcanos (Smit et al. 1995) así como equilibrio vapor líquido para mezclas entre 1-alcoholes y n-alcanos de cadena larga (Khare et al. 2004).

Esta técnica se basa en el esquema de Rosenbluth (Rosenbluth y Rosenbluth, 1955). Este método fue diseñado para probar conformaciones de polímeros. Como se mencionó antes, la conformación de una molécula se realiza segmento por segmento y cada segmento tiene k posibles orientaciones en el espacio. Cada conformación es generada con el peso correcto de Boltzmann.

Para describir la técnica CBMC, considerar el caso de una molécula flexible con movimientos de vibración, flexión y torsión. La cadena molecular está formada de l segmentos y la energía potencial, U , de una conformación dada tiene dos contribuciones:

- 1.-La energía potencial de enlace o interna, U_i^{bond} , debida a las interacciones de enlace intramoleculares.
- 2.-La energía potencial externa, U_i^{ext} , debido a interacciones con todas las otras moléculas e interacciones intramoleculares de no-enlace.

Para iniciar con el algoritmo de CBMC, se considerara el crecimiento de la cadena segmento a segmento. Primero se asume que se tienen $i-1$, segmento y se quiere adicionar el segmento i . Primeramente se generará la conformación n , después se considera la configuración vieja o .

A.7.1. Algoritmo

1.- El primer átomo es insertado aleatoriamente en una posición y la energía externa es calculada $U_1^{ext}(n)$, junto con:

$$w_1^{ext}(n) = k \exp[-\beta U_1^{ext}(n)] \quad (A.6)$$

2.- Para la inserción del siguiente átomo i , se generan k posibles orientaciones. El conjunto de k orientaciones es denotado por $\{b\}_k = b_1, b_2, b_3, \dots, b_k$. estas orientaciones no son generadas aleatoriamente, si no se generan a partir de una probabilidad que es función de la energía intramolecular.

$$p_i^{bond}(b_n) = C \cdot \exp[-\beta U_i^{bond}(b_n)] \quad (A.7)$$

donde C es una constante. Para cada una de estas orientaciones la energía externa es calculada junto con el factor:

$$w_1^{ext}(n) = \sum_{j=1}^k \exp[-\beta U_i^{ext}(b_j)] \quad (A.8)$$

una de estas k orientaciones es seleccionada con una probabilidad:

$$p_i^{ext}(b_n) = \frac{\exp[-\beta U_i^{ext}(b_n)]}{w_1^{ext}(n)} \quad (A.9)$$

3.- El paso 2 es repetido $l-1$ veces hasta que la molécula es construida totalmente y el factor de Rosenbluth de la molécula puede ser calculado:

$$W^{ext}(n) = \prod_{i=1}^l w_i^{ext}(n) \quad (A.10)$$

Para la otra caja de simulación, se selecciona una molécula aleatoriamente y se determina el factor de Resenbluth, usando la siguiente metodología:

1.- La partícula es seleccionada aleatoriamente.

2.- La energía externa del primer átomo es calculada junto con $U_1^{ext}(o)$.

$$w_1^{ext}(o) = k \exp[-\beta U_1^{ext}(o)] \quad (A.11)$$

3.- Para el siguiente átomo, $k-1$, orientaciones son generadas con una probabilidad dada por:

$$p_i^{bond}(b_o) = C \cdot \exp[-\beta U_i^{bond}(b_o)] \quad (A.12)$$

estas orientaciones junto con la actual posición del átomo $i(b_o)$, forman en conjunto $\{b\}_k$.

Por lo cual, se determina el factor:

$$w_1^{ext}(o) = \exp[-\beta v_1^{ext}(o)] + \sum_{j=2}^k \exp[-\beta U_i^{ext}(b_j)] \quad (A.13)$$

4.- El paso 3, es repetido $l-1$, veces hasta que se forma por completo toda la cadena y el factor de Rosenbluth puede ser calculado:

$$W^{ext}(o) = \prod_{i=1}^l w_i^{ext}(o) \quad (A.14)$$

por lo tanto, la probabilidad de aceptar este movimiento esta dado por:

$$acc \left(o \rightarrow n = \min \left(1, \frac{V_1(N-n_1)}{(V-V_1)(n_1+1)} \frac{W^{ext}(n)}{W^{ext}(o)} \right) \right) \quad (A.15)$$

La combinación de la técnica del ensamble de Gibbs junto con la configuración bias Monte Carlo, son usados para determinar el equilibrio vapor líquido de cadenas largas.

A.8. Probabilidades de aceptación para la combinación del ensamble de Gibbs y la técnica CBMC.

En esta combinación se requiere el desplazamiento de las partículas dentro de la misma caja de simulación con formación completa o parcial de las moléculas y el intercambio de partículas entre las dos regiones con formación completa. Dichos movimientos se realizan de una manera aleatoria.

A.8.1. Desplazamiento de partículas

Traslación:

$$acc(o \rightarrow n) = \min(1, \exp[-\beta \Delta v]) \quad (\text{A.16})$$

donde Δv , es el cambio de energía para el movimiento intentado de la región 1 o 2.

Formación de las cadenas:

$$acc(o \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{W(n)}{W(o)}\right) \quad (\text{A.17})$$

donde o y n , se refiere a las configuraciones viejas y nuevas respectivamente.

A.8.2. Cambio de volumen

Ensamble NPT:

$$acc(o \rightarrow n) = \left\{ 1, \left(\frac{V_2^n}{V_1^o}\right)^{N_1+1} \left(\frac{V_2^n}{V_2^o}\right) \exp\{-\beta[U^n(N) - U^o(N) + P(\Delta V_1 + \Delta V_2)]\} \right\} \quad (\text{A.18})$$

A.8.3. Transferencia de moléculas

$$acc(o \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{N_2 V_2}{(N_1+1)V_1} \frac{W(n)}{W(o)}\right) \quad (\text{A.19})$$

donde o y n son las configuraciones viejas y nuevas respectivamente como consecuencia del movimiento de una molécula de la región 2 a la 1.

A.9. Parámetros de NERD.

Para realizar las simulaciones de la densidad y el equilibrio vapor líquido se utiliza el modelo de NERD explicado anteriormente, por lo cual, se presenta en la Tabla A.1 el valor de los parámetros para cada una de las interacciones.

Tabla A.1. Parámetros de interacción para el modelo de NERD.

Interacciones de enlace	$K_r, (\text{K} \cdot \text{\AA}^2)$	$r_{eq}, (\text{\AA})$
CH ₃ -CH ₂	95.84	1.540
CH ₂ -O	112.95	1.430
O-H	177.98	0.960
Interacciones de ángulo	$K_{\theta}, (\text{K} \cdot \text{rad}^2)$	r_{eq}
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	62.07	114.00
CH ₂ -CH ₂ -O	81.61	1.80
CH ₂ -O-H	37.57	107.50
Potencial de torsión		
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	$V_0 = 0.7051$	$V_1 = -0.1354$ $V_2 = 1.5718$ $V_3 = 0$
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O	$V_0 = 0.7082$	$V_1 = -0.9383$ $V_2 = 2.2254$ $V_3 = 0$
CH ₂ -CH ₂ -O	$V_0 = 0.7139$	$V_1 = 0.1173$ $V_2 = 0.4388$ $V_3 = 0$
Lennard-Jones	$\epsilon, (\text{K})$	$\sigma, (\text{\AA})$
H	0.0077464	1.10
O	0.2145168	3.34
CH ₂	0.1837297	4.41
CH ₃	0.2065717	4.39

A.10. Metodología de simulación.

Como se mencionó anteriormente el modelo de NERD utiliza átomo unido, esto es, CH₃, CH₂ and CH grupos que describen una sola interacción de sitio. Para realizar la predicción de las densidades de las mezcla binarias de etanol + 1-alcoholes (C₃-C₅) en un intervalo de temperatura de 293.15 a 328.15 K y para la predicción del equilibrio vapor líquido de las mezclas binarias de etanol, 1-propanol y 1-butanol + decano a presión atmosférica, se utilizó dicho modelo.

El potencial intermolecular está conformado por cinco potenciales de interacciones representados por el modelo de NERD descrito anteriormente. Las interacciones de no-enlace son consideradas para átomos de diferentes moléculas o para átomos separados por más de tres átomos en la misma molécula. Las interacciones de no-enlace son modeladas usando el potencial de Lennard-Jones 12-6, junto con las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot para parámetros de interacción entre pares diferentes.

B.11. Resultados y discusión.

B.11.1. Predicción del equilibrio vapor líquido para la mezcla etanol + n-decano

Se realizó la predicción del equilibrio vapor líquido a presión atmosférica en todo el rango de composición para este sistema. Donde se utilizó un ensamble de Gibbs y la técnica CBMC a condiciones NPT para cada una de las simulaciones y se usó dos millones de pasos para la etapa de equilibración del sistema y un millón de pasos en la etapa de producción.

En la Tabla B.2 se presenta el número de moléculas iniciales para cada temperatura así como las densidades de cada una de las fases obtenidas en las simulación de la mezcla.

Tabla B.2. Número de moléculas iniciales y densidades obtenidas en las simulaciones de la mezcla etanol (1) + n-decano (2) a diferentes temperaturas.

T/K	N ₁	N ₂	ρ_l (g/cm ³)	Desviación +/-	ρ_v (g/cm ³)	Desviación +/-
340.15	192	64	0.6689	0.0037	0.0062	0.0005
345.20	128	128	0.6597	0.0026	0.0050	0.0004
360.26	77	179	0.6552	0.0020	0.0022	0.0002
375.15	77	179	0.6457	0.0026	0.0023	0.0002
385.15	77	179	0.6444	0.0029	0.0023	0.0002
395.15	77	179	0.6328	0.0030	0.0025	0.0002
415.20	77	179	0.6065	0.0031	0.0027	0.0002
425.15	77	179	0.0046	0.6127	0.0164	0.0164
435.15	51	208	0.5916	0.0049	0.0031	0.0002
445.15	26	230	0.5855	0.0050	0.0038	0.0002

Se puede observar en la Tabla B.2 que el número de moléculas varía según la temperatura de equilibrio, esto es debido a que el software que se utilizó (*Accelrys*[®]) requiere que la composición inicial se encuentre entre las composiciones de equilibrio.

En la Figura B.3 se muestra la configuración inicial y en las Figuras B.4 y B.5 se presenta la configuración final en la fase líquida y vapor respectivamente a la temperatura a 360.26 K.

El comportamiento de las fracciones molares del etanol en la fase vapor y en la fase líquida a estas mismas condiciones de temperatura con respecto al número de pasos en la simulación se presentan en la Figura B.6, el comportamiento inferior representa la fracción molar en el líquido mientras que el comportamiento superior es la fracción molar en el vapor. Se puede apreciar que ambos comportamientos tanto en la fase líquida como en la fase vapor permanecen estables, por lo tanto, el sistema se encuentra en equilibrio.

El comportamiento de la densidad en el líquido y en el vapor se presenta en la Figura B.7. La densidad en la fase líquida (parte superior) muestran una variación un poco mayor que en la fase vapor pero es mínima.

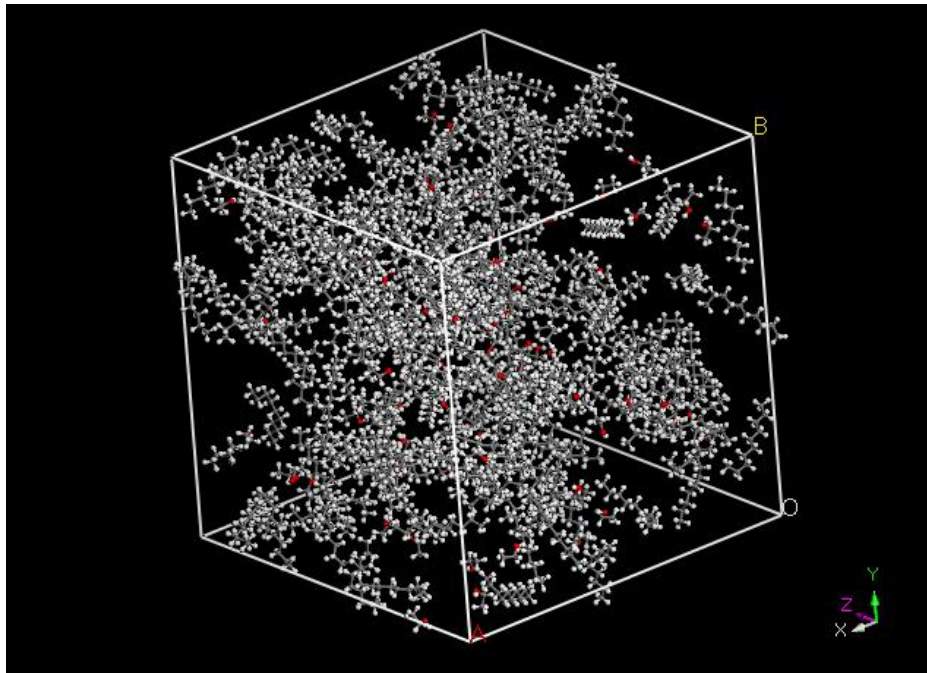


Figura B.3.Configuración inicial para la mezcla etanol + n-decano a 360.26 K y presión atmosférica.

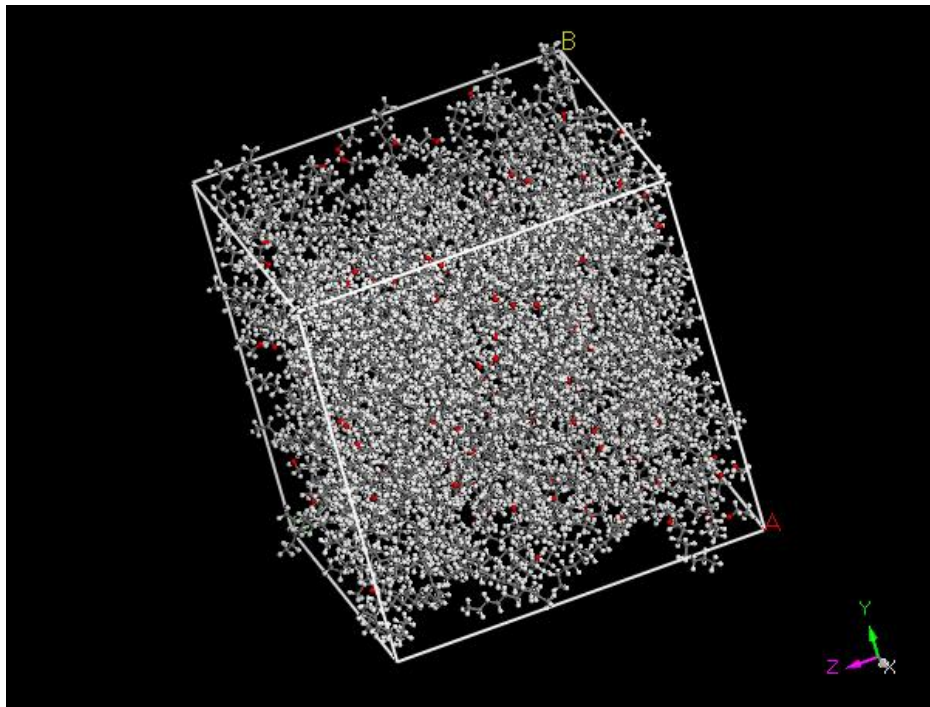


Figura B.4.Configuración final en la fase líquida para la mezcla etanol + n-decano a 360.26 K y presión atmosférica.

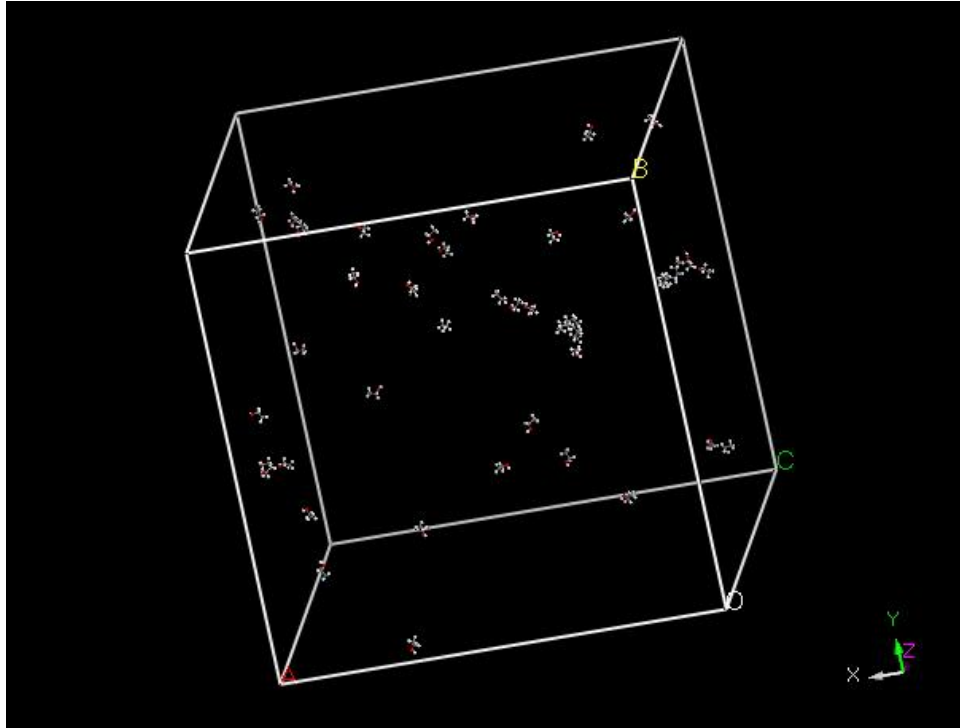


Figura B.5. Configuración final en la fase vapor para la mezcla etanol + n-decano a 360.26 K y presión atmosférica.

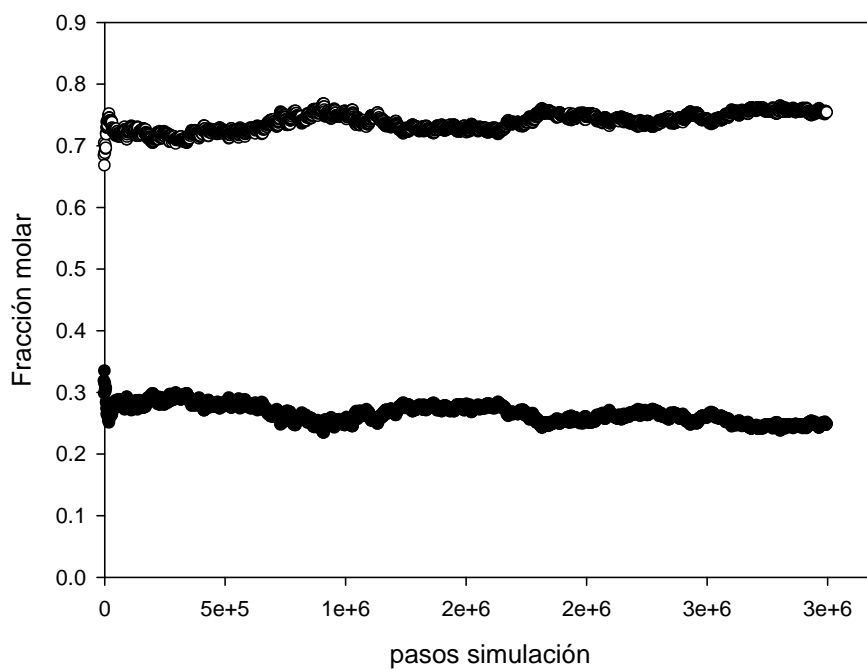


Figura B.6. Comportamiento de la fracción molar del etanol en la fase vapor (superior) y en la fase líquida (inferior) de la mezcla etanol + n-decano a 360.26 K.

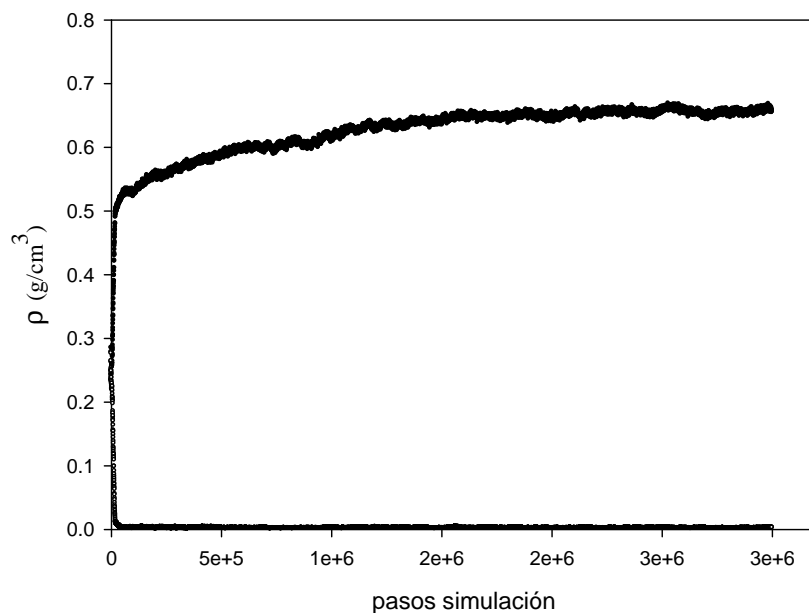


Figura B.7. Comportamiento de las densidades en la fase líquida (superior) y vapor (inferior) para la mezcla etanol + n-decano a 360.26 K.

En la Figura B.8 se presenta el diagrama de equilibrio vapor líquido completo para la mezcla etanol + n-decano a presión atmosférica junto con datos experimentales (Ellis et al., 1961) con el fin de analizar la capacidad de predicción del modelo NERD utilizado en este proyecto suministrado por el software *Accelrys*[®].

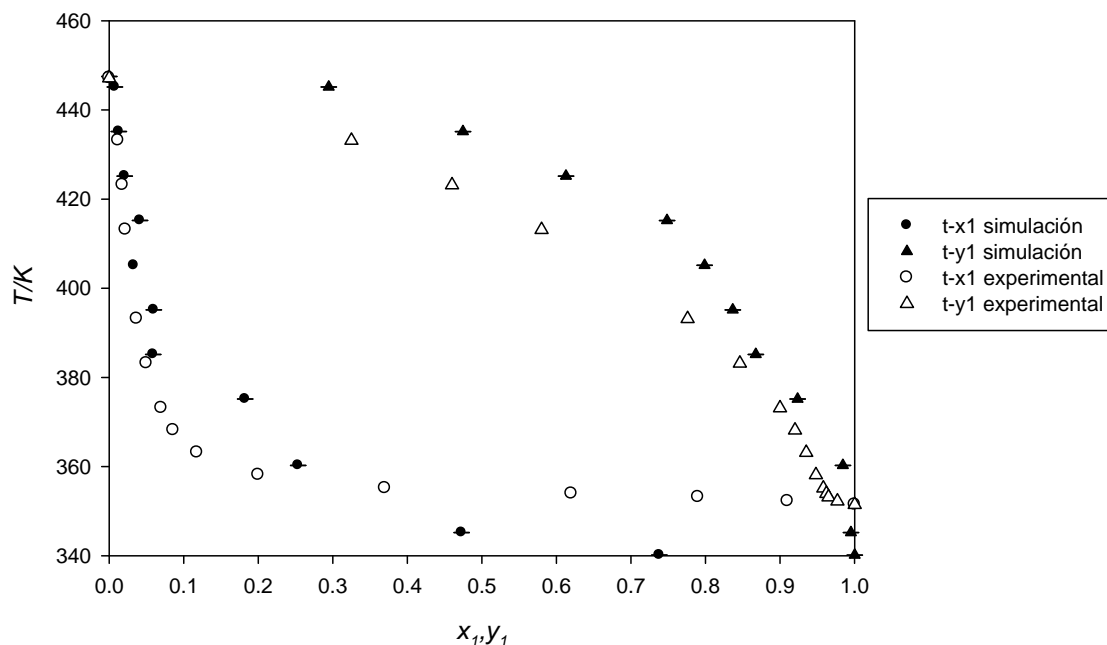


Figura B.8. Diagrama de fase (T-x-y) para la mezcla binaria etanol + decano a presión atmosférica.

La capacidad de predicción del modelo utilizado para representar el sistema binario presenta una desviación promedio en la fase líquida respecto a datos experimentales del 30 % aproximadamente, mientras que la fase vapor tiene una desviación del 10 %. Se puede decir que el modelo tiene una buena capacidad de predicción en la fase vapor, no así en la fase líquida. Por lo cual, el modelo predice el comportamiento del diagrama de fase para esta mezcla en particular pero con un grado de desfase.

B.11.2 Mezcla 1-propanol + n-decano

De igual manera se realizó la predicción del equilibrio vapor líquido a presión atmosférica en todo el rango de composición para este sistema. Se utilizó un ensamble de Gibbs y la técnica CBMC a condiciones NPT para cada una de las simulaciones. Se usó dos millones de pasos para la etapa de equilibración del sistema y un millón de pasos en la etapa de producción. En la Tabla B.3 se presenta el número de moléculas iniciales para cada temperatura así como las densidades de cada una de las fases obtenidas en las simulación de la mezcla.

Tabla B.3. Número de moléculas iniciales y densidades obtenidas en las simulaciones de la mezcla 1-propanol (1) + n-decano (2).

T/K	N ₁	N ₂	ρ _l (g/cm ³)	Desviación	ρ _v (g/cm ³)	Desviación +/-
				+/-		+/-
370.15	192	64	0.6855	0.0018	0.0056	0.0014
380.15	154	102	0.6512	0.0025	0.0029	0.0002
390.15	128	128	0.6327	0.0030	0.0029	0.0001
400.15	102	154	0.6213	0.0031	0.0029	0.0001
410.15	102	154	0.6191	0.0039	0.0030	0.0000
420.15	102	154	0.5992	0.0044	0.0030	0.0000
430.15	77	179	0.6063	0.0060	0.0030	0.0000
440.15	77	179	0.5905	0.0061	0.0033	0.0002
450.15	52	204	0.5741	0.0061	0.0038	0.0002

Se aprecia en la Tabla B.3 que el número de moléculas varía según la temperatura de equilibrio, esto es debido a que el software (*Accelrys*[®]), requiere que la composición inicial se encuentre entre las composiciones de la fase líquida y vapor.

El comportamiento de las fracciones molares para esta mezcla se muestra en la Figura B.9, se puede observar que ambas fases tanto líquida como vapor en la etapa producción oscilan alrededor de un valor promedio dando indicio que el sistema se encuentra en equilibrio.

El comportamiento de las densidades en el líquido y en el vapor se presenta en la Figura B.10 ambos comportamientos tanto en la fase líquida (superior) y la fase vapor (inferior) presentan una buena estabilidad en la etapa de producción durante la simulación.

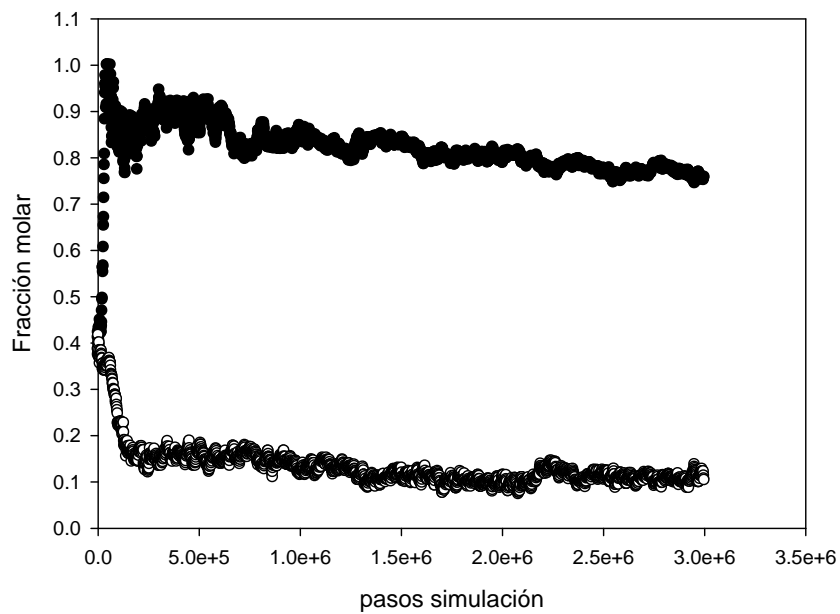


Figura B.9. Comportamiento de la fracción molar del 1-propanol en la fase vapor (superior) y en la fase líquida (inferior) de la mezcla 1-propanol + n-decano a 410.15 K.

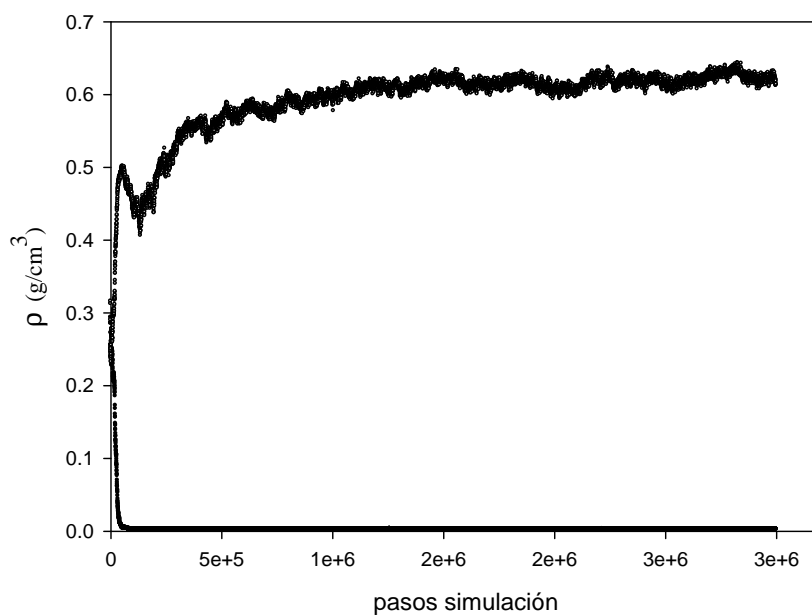


Figura B.10. Comportamiento de las densidades en la fase líquida y vapor para la mezcla 1-propanol + n-decano a 410.15 K.

En la Figura B.11 se presenta el diagrama completo para la mezcla 1-propanol + n-decano a presión atmosférica junto con datos experimentales (medidos en este proyecto) para analizar la capacidad de predicción del modelo NERD utilizado en este proyecto suministrado por el software *Accelrys*[®].

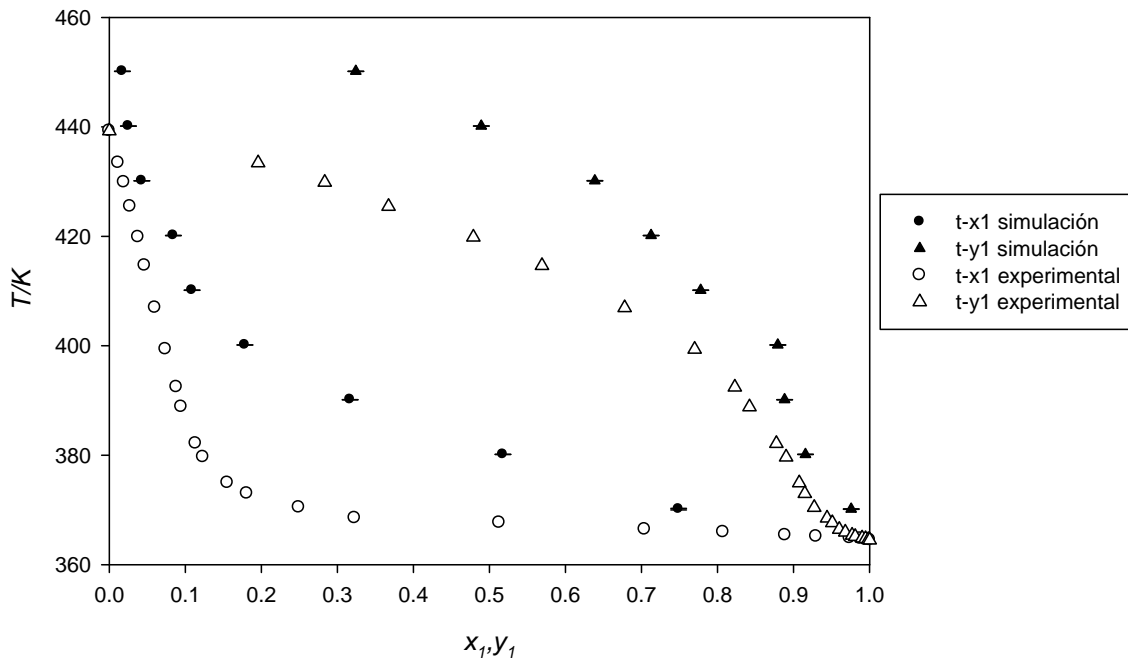


Figura B.11. Diagrama de fase (T-x-y) para la mezcla binaria 1-propanol + n-decano a presión atmosférica.

La predicción del diagrama de equilibrio vapor líquido usando el modelo de NERD para la mezcla binaria 1-propanol + n-decano, muestra un desfase tanto en la fase líquida como en la fase vapor, pero tiene el comportamiento que presentan los datos experimentales. Esto es de gran ayuda ya que cuando no se cuenta con datos experimentales publicados para el sistema de interés, la simulación molecular da una predicción acerca del comportamiento de las fases en el equilibrio vapor líquido.

B.11.3. Mezcla 1-butanol + n-decano

De igual manera se realizó la predicción del equilibrio vapor líquido a presión atmosférica en todo el rango de composición para esta mezcla binaria. Se utilizó un ensamble de Gibbs y la técnica CBMC a condiciones NPT para cada una de las simulaciones. Se usó dos millones de pasos para la etapa de equilibración del sistema y un millón de pasos en la etapa de producción. En la Tabla B.4 se presenta el número de moléculas iniciales para cada temperatura así como las densidades de cada una de las fases obtenidas en las simulación de la mezcla.

Tabla B.4. Número de moléculas iniciales y densidades obtenidas en las simulaciones de la mezcla 1-butanol (1) + n-decano (2).

T/K	N ₁	N ₂	ρ_l (gr/cm ³)	Desviación +/-	ρ_v (gr/cm ³)	Desviación +/-
390.15	192	64	0.6710	0.0023	0.0034	0.0003
400.15	128	128	0.6464	0.0041	0.0034	0.0003
410.15	128	128	0.6309	0.0029	0.0031	0.0001
420.15	102	154	0.6120	0.0044	0.0033	0.0002
430.15	102	154	0.5819	0.0050	0.0031	0.0001
440.15	77	179	0.5850	0.0073	0.0036	0.0002
450.15	64	192	0.5699	0.0065	0.0039	0.0001
455.15	40	216	0.5594	0.0064	0.0040	0.0001

En la Tabla B.4 se aprecia que el número de moléculas varía según la temperatura de equilibrio, esto es debido a que el software (*Accelrys*[®]), requiere que la composición inicial se encuentre entre las composiciones de la fase líquida y vapor.

El comportamiento de las fracciones molares del 1-butanol a estas mismas condiciones con respecto al número de pasos en la simulación se presentan en la Figura B.12. El comportamiento inferior representa la fracción molar en el líquido mientras que el comportamiento superior en la fracción molar en el vapor. Se observa que ambos

comportamientos tanto en la fase líquida como en la fase vapor permanecen estables, eso es garantía de que se encuentran en un estado de equilibrio.

El comportamiento de las densidades en el líquido y en el vapor se presentan en la Figura B.13 ambos comportamientos tanto en la fase líquida (parte superior) y la fase vapor (parte inferior) presentan una buena estabilidad respecto a los pasos de la simulación.

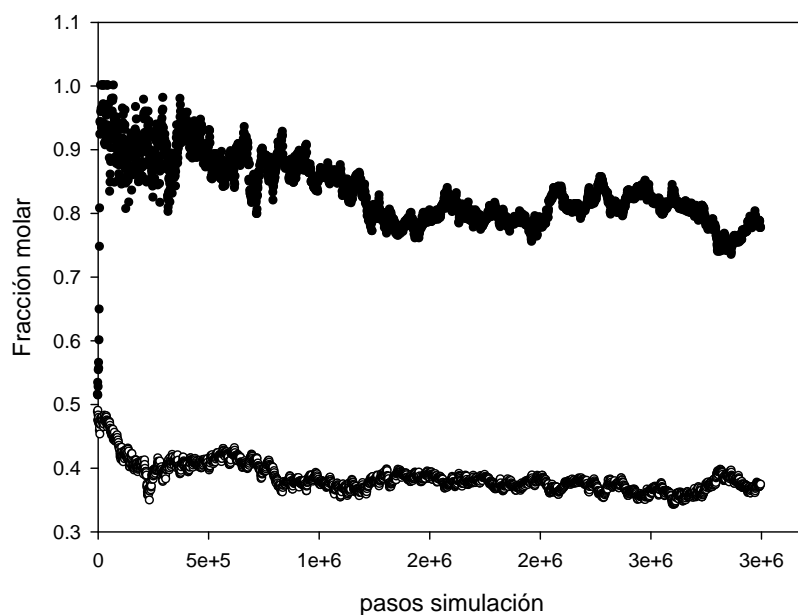


Figura B.12. Comportamiento de la fracción molar del 1-butanol en la fase vapor (superior) y en la fase líquida (inferior) de la mezcla 1-butanol + n-decano a 410.15 K.

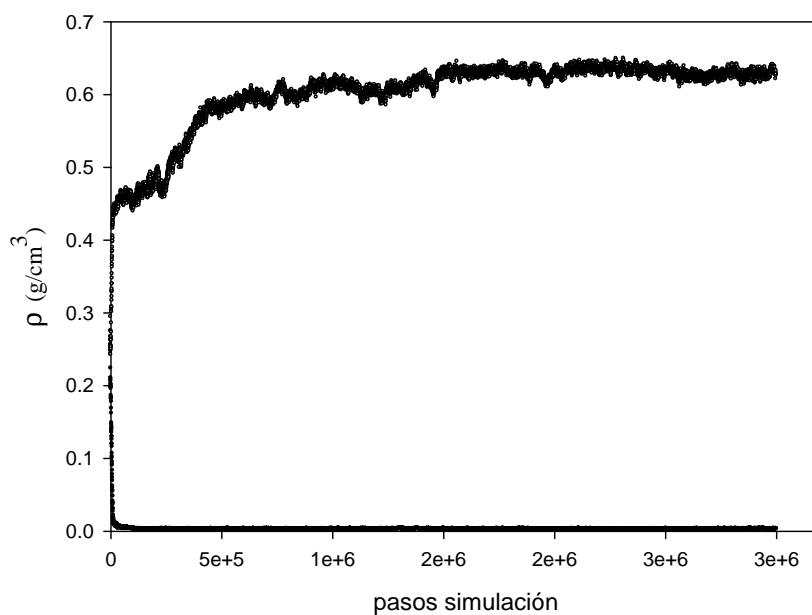


Figura B.13. Comportamiento de las densidades en la fase líquida y vapor para la mezcla 1-butanol + n-decano a 410.15 K.

En la Figura B.14 se presenta el diagrama completo para la mezcla 1-butanol + n-decano a presión atmosférica junto con datos experimentales, con el fin de analizar la capacidad de predicción del modelo NERD utilizado en este proyecto.

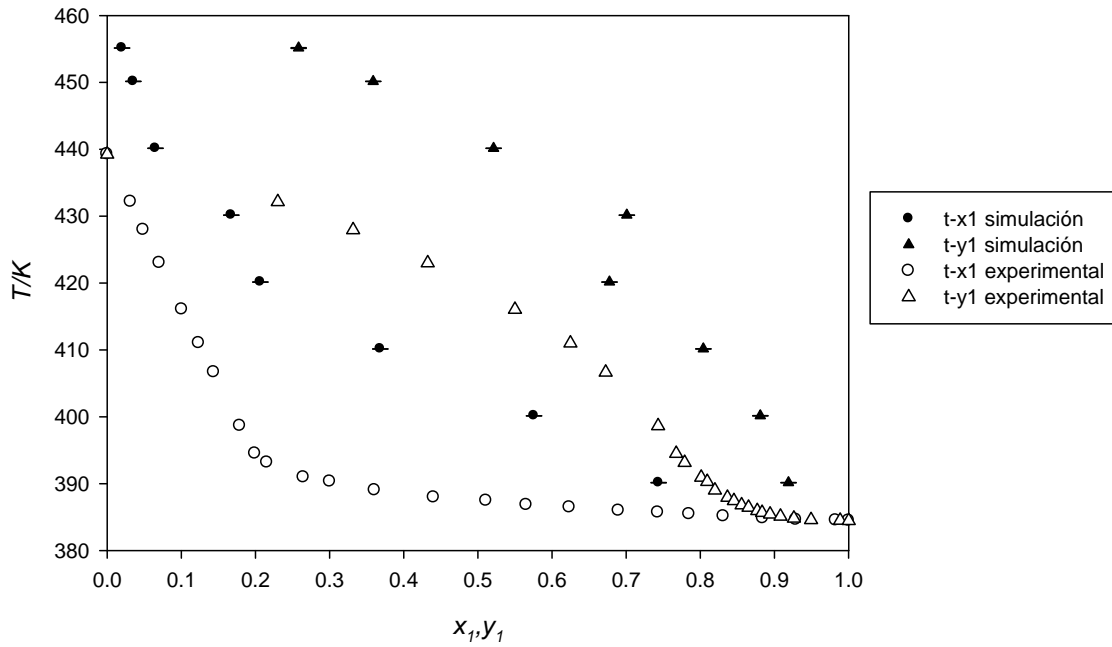


Figura B.14. Diagrama de fase (T-x-y) para la mezcla binaria 1-butanol + n-decano a presión atmosférica.

La capacidad de predicción del modelo utilizado para representar la mezcla binaria 1-butanol + decano, presenta nuevamente un desfase tanto en la fase líquida como en la fase vapor, como en el caso de los dos sistemas anteriores, pero sigue teniendo el comportamiento de los datos experimentales.

B.12. Predicción de la densidad de mezclas binarias.

Para la predicción de la densidad al igual que en el equilibrio vapor líquido se utilizó el ensamble de Gibbs junto con la técnica de CBMC a condiciones NPT, la metodología a seguir es la misma, se utilizó el modelo de NERD que describe cada una de las interacciones intermoleculares e intramoleculares ya antes mencionadas. Se usaron 128 moléculas en cada simulación, para la etapa de equilibración se usaron 2000000 pasos y para la etapa de producción 1000000 de pasos.

La predicción de la densidad se realizó a tres mezclas binarias conformadas por etanol + 1-alcoholes (C_3 - C_5). Para el caso de los sistemas de etanol con 1- propanol y 1- butanol se realizó la predicción de 293.15 K a 323.15 K, en intervalos de 5 K en todo el rango de composición a presión atmosférica.

Para la mezcla binaria de etanol + 1-pentanol se llevó a cabo, en un intervalo de temperatura de 293.15 a 328.15 K con incrementos de 5 K en todo el rango de composiciones.

En las Tablas B.5, B.6 y B.7 se presentan los resultados obtenidos de las densidad por simulación molecular así como una comparación respecto a datos experimentales para los sistemas etanol + 1-propanol, etanol + 1-butanol y etanol + 1-pentanol, respectivamente.

La desviación porcentual promedio absoluta que se obtuvo en la densidad predicha por simulación respecto a datos experimentales fue de 0.46 % para el sistema etanol + 1- propanol, 0.68 % para la mezcla etanol + 1-butanol y 0.41 % para el sistema etanol + 1- pentanol. El comportamiento de la desviación porcentual de la densidad predicha para estos sistemas se presenta en la Figuras B.15, B.16 y B.17.

Por lo cual, se puede decir que el modelo de NERD suministrado en el módulo *equilibria* del software *Accelrys*[®] utilizado para la predicción de las densidades representan adecuadamente el comportamiento de las moléculas.

Tabla B.5. Comparación de las densidades experimentales con las predichas por simulación molecular para el sistema etanol (1) + 1-propanol (2) a diferentes temperaturas.

x_1	simulación (g/cm ³)	Desviación +/-	experimental (g/cm ³)	% Error
T=293.15 K				
0.0035	0.8021	0.0027	0.80358	0.1839
0.2045	0.7985	0.0055	0.80086	0.2947
0.3985	0.7959	0.0044	0.79840	0.3129
0.6015	0.7912	0.0033	0.79587	0.5865
0.7975	0.7895	0.0045	0.79288	0.4257
0.9965	0.7835	0.0027	0.79013	0.8385
T=303.15 K				
0.0035	0.7968	0.0042	0.79558	-0.1536
0.2035	0.7900	0.0064	0.79277	0.3444
0.3985	0.7926	0.0043	0.79022	-0.3012
0.5935	0.7851	0.0030	0.78759	0.3139
0.7995	0.7890	0.0032	0.78447	-0.5780
0.9965	0.7828	0.0041	0.78156	-0.1585
T=313.15 K				
0.0035	0.7896	0.0031	0.78744	-0.2742
0.2015	0.7885	0.0057	0.78366	-0.6180
0.4035	0.7856	0.0043	0.78190	-0.4727
0.6028	0.7830	0.0038	0.77916	-0.4927
0.7995	0.7725	0.0037	0.77591	0.4395
1.0000	0.7686	0.0033	0.77286	0.5508
T=323.15 K				
0.0035	0.7762	0.0030	0.77911	0.3736
0.2015	0.7732	0.0040	0.77622	0.3891
0.3965	0.7709	0.0056	0.77339	0.3223
0.6007	0.7665	0.0039	0.77054	0.5240
0.8005	0.7612	0.0042	0.76716	0.7774
0.9965	0.7550	0.0035	0.76397	1.1745

$$\% \text{ Error} = [(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{sim}}) / \rho_{\text{exp}}] \cdot 100$$

Tabla B.6. Comparación de las densidades experimentales con las predichas por simulación molecular para el sistema etanol (1) + 1-butanol (2) a diferentes temperaturas.

x_1	simulación (g/cm^3)	Desviación +/-	experimental (g/cm^3)	% Error
T=293.15 K				
0.0075	0.8010	0.0036	0.80902	0.9916
0.2247	0.7964	0.0034	0.80638	1.2373
0.4015	0.7921	0.0037	0.80363	1.4350
0.6155	0.7920	0.0061	0.79954	0.9428
0.7985	0.7850	0.0044	0.79511	1.2714
1.0000	0.7738	0.0052	0.79013	2.0661
T=303.15K				
0.0075	0.7986	0.0039	0.80142	0.3521
0.2145	0.7968	0.0054	0.79865	0.2316
0.3995	0.7899	0.0054	0.79575	0.7355
0.5745	0.7921	0.0040	0.79150	-0.0763
0.7825	0.7921	0.0049	0.78682	-0.6707
0.9845	0.7803	0.0037	0.78156	0.1613
T=313.15 K				
0.0155	0.7945	0.0049	0.79368	-0.1028
0.2015	0.7925	0.0042	0.79079	-0.2161
0.3984	0.7915	0.0042	0.78774	-0.4777
0.6285	0.7889	0.0061	0.78331	-0.7135
0.7715	0.7869	0.0056	0.77841	-1.0904
0.9925	0.7744	0.0052	0.77286	-0.1996
T=323.15 K				
0.0075	0.7792	0.0056	0.78578	0.8375
0.2145	0.7850	0.0039	0.78276	-0.2863
0.4535	0.7779	0.0053	0.77954	0.2106
0.5955	0.7783	0.0076	0.77495	-0.4328
0.7925	0.7655	0.0060	0.76982	0.5612
0.9925	0.7590	0.0047	0.76397	0.6509

$$\% \text{ Error} = [(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{sim}}) / \rho_{\text{exp}}] \cdot 100$$

Tabla B.7. Comparación de las densidades experimentales con las predichas por simulación molecular para el sistema etanol (1) + 1-pentanol (2) a diferentes temperaturas.

x_1	simulación (g/cm^3)	Desviación +/-	experimental (g/cm^3)	% Error
T=293.15 K				
0.1015	0.8104	0.0031	0.81281	0.2960
0.1905	0.8083	0.0039	0.81119	0.3565
0.2915	0.8054	0.0048	0.80941	0.4952
0.4115	0.8056	0.0065	0.80759	0.2467
0.5075	0.8000	0.0068	0.80544	0.6754
0.6015	0.8077	0.0047	0.80306	-0.5775
0.7055	0.7985	0.0051	0.80017	0.2090
0.7925	0.8005	0.0050	0.79732	-0.3993
0.8995	0.7941	0.0057	0.79360	-0.0636
T= 298.15 K				
0.0865	0.8088	0.0055	0.80914	0.0420
0.2075	0.8064	0.0048	0.80750	0.1356
0.3125	0.8045	0.0055	0.80567	0.1456
0.4065	0.8015	0.0061	0.80379	0.2847
0.5175	0.7988	0.0071	0.80160	0.3494
0.6155	0.8006	0.0061	0.79916	-0.1798
0.7035	0.7982	0.0061	0.79621	-0.2503
0.7965	0.8010	0.0056	0.79325	-0.9765
0.8995	0.7900	0.0060	0.78945	-0.0679
T=303.15 K				
0.0855	0.7988	0.0030	0.80544	0.8246
0.2105	0.7957	0.0035	0.80376	1.0032
0.3125	0.8017	0.0047	0.80190	0.0249
0.3955	0.8073	0.0044	0.79997	-0.9163
0.5254	0.7912	0.0075	0.79773	0.8186
0.6335	0.7938	0.0064	0.79524	0.1804
0.7035	0.7968	0.0073	0.79221	-0.5795
0.7965	0.7900	0.0046	0.78917	-0.1049
0.8995	0.7952	0.0053	0.78528	-1.2638

Continuación

X_1	simulación (g/cm^3)	Desviación +/-	experimental (g/cm^3)	% Error
T=308.15 K				
0.1005	0.7926	0.0034	0.80171	1.1367
0.2462	0.7930	0.0040	0.80000	0.8749
0.2945	0.7985	0.0040	0.79810	-0.0501
0.3757	0.7886	0.0071	0.79612	0.9448
0.5245	0.7921	0.0047	0.79383	0.2176
0.6195	0.7957	0.0101	0.79127	-0.5597
0.7013	0.7924	0.0071	0.78818	-0.5355
0.7985	0.7948	0.0049	0.78506	-1.2408
0.8985	0.7901	0.0051	0.78106	-1.1569
T=313.15 K				
0.0795	0.7956	0.0023	0.79795	0.2943
0.2462	0.7933	0.0030	0.79620	0.3644
0.2955	0.7922	0.0059	0.79426	0.2596
0.4155	0.7949	0.0043	0.79224	-0.3360
0.5316	0.7888	0.0075	0.78989	0.1376
0.5948	0.7905	0.0067	0.78727	-0.4099
0.7065	0.7833	0.0054	0.78411	0.1030
0.7985	0.7805	0.0060	0.78091	0.0519
0.8985	0.7784	0.0065	0.77681	-0.2046
T=318.15 K				
0.1182	0.7915	0.0033	0.79414	0.3329
0.2105	0.7955	0.0034	0.79236	-0.3960
0.3025	0.7921	0.0051	0.79038	-0.2174
0.3935	0.7939	0.0052	0.78831	-0.7087
0.4995	0.7858	0.0054	0.78591	0.0135
0.5944	0.7891	0.0082	0.78323	-0.7497
0.7005	0.7808	0.0049	0.78000	-0.1031
0.7965	0.7735	0.0059	0.77671	0.4128
0.8961	0.7760	0.0057	0.77251	-0.4515

Continuación

x_1	simulación (g/cm ³)	Desviación +/-	experimental (g/cm ³)	% Error
T=323.15 K				
0.1005	0.7932	0.0058	0.79029	-0.3680
0.2155	0.7900	0.0031	0.78848	-0.1930
0.2933	0.7885	0.0038	0.78646	-0.2596
0.4153	0.7859	0.0040	0.78434	-0.1990
0.4890	0.7828	0.0046	0.78188	-0.1180
0.5844	0.7758	0.0068	0.77914	0.4283
0.7055	0.7715	0.0068	0.77583	0.5582
0.7955	0.7685	0.0660	0.77246	0.5120
0.8929	0.7652	0.0051	0.76816	0.3856
T=328.15 K				
0.0998	0.7855	0.0037	0.78640	0.1142
0.2305	0.7787	0.0033	0.78455	0.7453
0.3155	0.7818	0.0058	0.78249	0.0878
0.4075	0.7806	0.0049	0.78032	-0.0361
0.5158	0.7737	0.0048	0.77780	0.5273
0.5887	0.7710	0.0091	0.77500	0.5161
0.7035	0.7699	0.0062	0.77163	0.2236
0.7965	0.7675	0.0068	0.76816	0.0854
0.8995	0.7652	0.0059	0.76376	-0.1899

$$\%Error = [(\rho_{exp} - \rho_{sim} / \rho_{exp})] \cdot 100$$

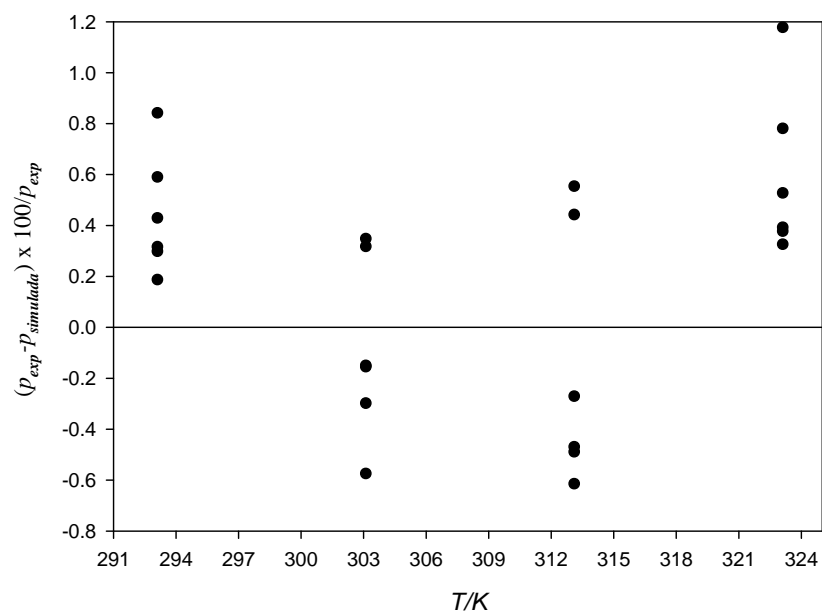


Figura B.15. Comportamiento de la desviación porcentual de la densidad predicha para el sistema etanol + 1-propanol de 293.15 a 323.15 K.

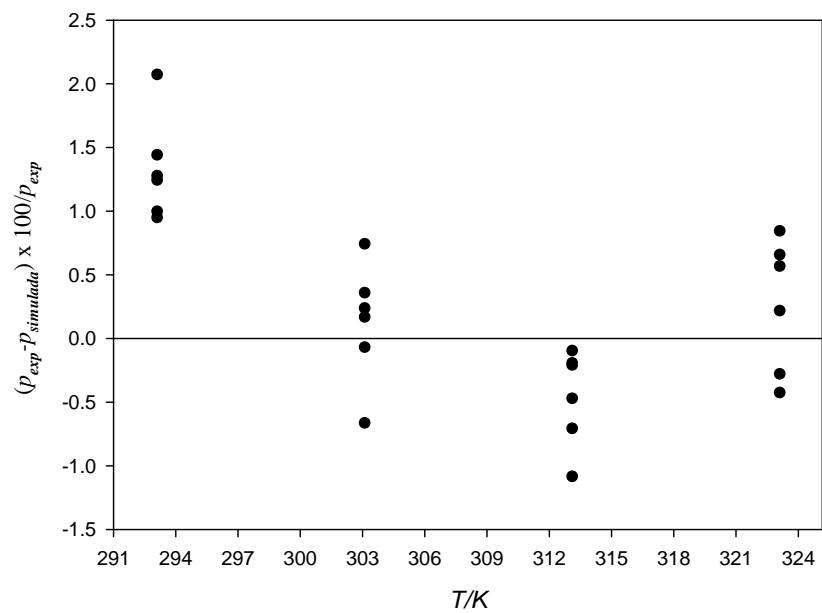


Figura B.16. Comportamiento de la desviación porcentual de la densidad predicha para el sistema etanol + 1-butanol de 293.15 a 323.15 K.

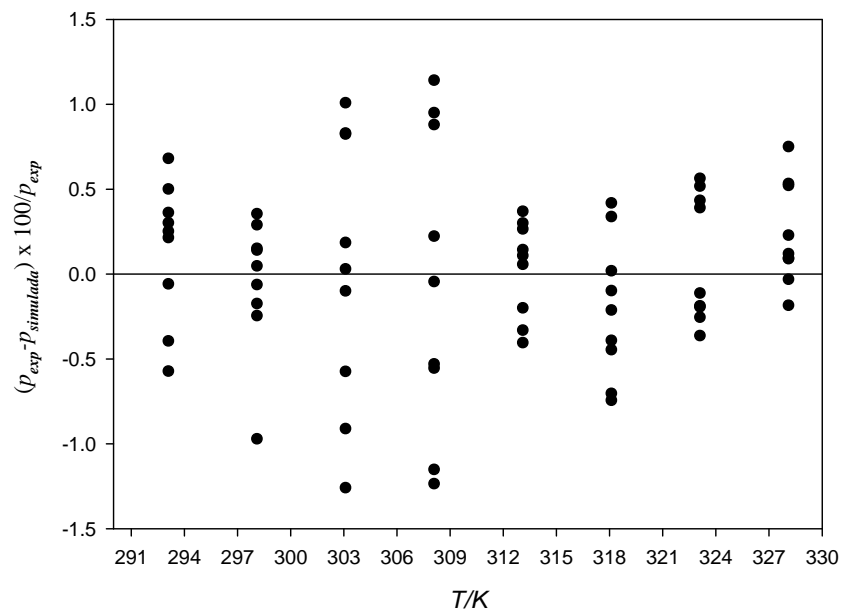


Figura B.17. Comportamiento de la desviación porcentual de la densidad predicha para el sistema etanol + 1-pentanol de 293.15 a 328.15 K.

BIBLIOGRAFIA

Abbott, M. M. Low-pressure phase equilibria: Measurement of VLE. *Fluid Phase Equilibria*. 1986, 29, 193-207.

Adams, D. J. Calculating the low temperature vapour line by Monte Carlo, *Mol. Phys.* 1976, 32, 647-657.

Assael, M.J.; Dymond, J.H.; Polimatidou, S.K. Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. IV. . Alkanols. *Int. J. Thermophys.* 1994, 15,189-201.

Assael, M. J.; Papadaki, M. Measurements of the Viscosity of n-heptane, n-nonane, and n-undecane at pressure up to 70MPa. *Int. J. Thermophys.* 1991,12,801.

Batschinski, A. J. formula holds for solutions. Free volume. *Phys. Chem.* 1913, 84,643.

Hildebrand, J.H.; Lamoreaux, R.H. *J. Phys. Chem.* 1973, 77, 1471.

Bouchot, C.; Richon, D.; An Enhanced Method To Calibrate Vibrating Tube Densimeters. *Fluid Phase Equil.* 2001, 191, 189-208.

Castillo-Tejas, J.; Alvarado, J.F. Aspectos básicos de las técnicas de Simulación molecular. 2004.

Chandler, D. Rought hard sphere theory of self-diffusion constant for molecular liquids. *J. Chem. Phys.* 1975, 62, 1358-1363.

Costello, J.M.; Bowden, S.T. *Rec. Trav. Chim.*, 1958, 77, 36.

Dizechi, M.; Marschall, E. Viscosity of some binary and ternary liquid mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 1982, 27, 358-363.

Frenkel, D.; Smit B. *Understanding Molecular Simulation*. 2nd Edition. Academic Press, San Diego, California.

Fukuchi, K.; Ogiwara, K.; Tashima, Y.; Yonezawa, S. Measurement and Correlation of Densities for Liquids and Their Mixtures. *Ube Kogyo Senmon Gakko Kenkyu Hokoku.*, 1983, 29, 93.

Garcia, B.; Herrera, C.; y Leal, J.M. Shear Viscosities of binary liquid mixtures: 2-pyrrolidinone with 1-alkanols. *J. Chem. Eng. Data.* 1991, 36, 269.

Garg, S.K.; Banipal, T.S. y Ahluwalia, J.C. Densities, Molar Volumes, Cubic Expansion Coefficients, and Isothermal Compressibilities of 1-alkanols from 323.15 to 373.15 K nad at Pressures up to 10MPa. *J. Chem. Eng. Data.* 1991, 36, 269.

Gibbs, R. E.; Van. Ness, H.C. Vapor-Liquid Equilibria from Total-Pressure Measurements. A New Apparatus. *Ind. and Eng. Chem. Fundamentals.* 1972, 11, 410- 413.

Gillespie, D.T.C. Vapor-Liquid Equilibrium Still for Miscible Liquids, *Ind. Eng. Chem., Anal.* 1946., 9, 575-577.

Goral, M; Skrzecz, A; Bok, A y Maczynski, A. Recommended Vapor-Liquid Equilibrium Data. Part 3. Binary. *J. Phys. Chem.* 2004, 33.959-997.

Guzman, A. Densidades, viscosidades y propiedades derivadas a 0.1MPa de mezclas de n-Undecano +1-Alcoholes (C₂-C₁₀) en el intervalo de temperatura de 283.15°K a 363.15°K. Master. Thesis, Instituto Tecnológico de Celaya, Celaya, México, 2007.

Hala, E. P. J.; Fried,V.; Vilim, O. Vapor-Liquid Equilibrium. Oxford, Pergamon Press.1967.

Herington, E.F.G. "Tests for the consistency of experimental isobaric vapor-liquid equilibrium data," *Journal of Institute of Petroleum*, 1951, 37,457-470.

Hussein, N.M.; Asfour, A.A. Densities and Kinematic Viscosities of Ten Binary 1-Alkanol Liquid Systems at Temperatures of (293.15 and 298.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* 54, 2009, 2948–2952.

Holcomb, C.D.; Outcalt, S.L. A Theoretical-based calibration and evaluation procedure for vibrating-tube densimeters. *Fluid Phase Equilibria.* 1998, 150-51, 815-827.

Iglesias-Silva, G.A.; Kohler, F. An Improved Correlation for the Viscosity of Simple Fluids at High Densities. *Int. J. Thermophys.*1990, 11, 1047-1057.

Khare R.; Sum, Sum, A.K.; Nath, S.K.; de Pablo, J.J. Simulation for Vapor-Liquid Equilibria of Primary Alcohols and Alcohol-Alkane Mixures. *J.Phys.Chem.* 2004, 108, 10071-10076.

Khimenko, M.T.; Aleksandrov, V.V.; Gritsenko, N.N. (s.f.). Polarizabilities and Molecular Radi of Some Pure Liquids. *Zh. Fiz. Khim.* 1992,13, 411.

Kumagai, A.; Yokoyama, C. Liquid viscosities of binary mixtures of methanol with Ethanol and 1-Propanol from 173.15 to 333.15K. *International Journal of thermophysics*. 1998, 19, 1.

Kumagai, C.; Yokoyama. Liquid Viscosity of Binary Mixtures of Methanol with Ethanol and 1-Propanol from (273.15 to 333.15) K. *Int. J. Thermophys*. 1998, 19, 3-13.

Mamedov, A.M.. Description of different properties of liquids by identical formulas. *Journal of engineering physics*. 1981, 41, 1230-1232.

Malanoski, S. A. A. Thermodynamic background and Practical Tools. *Modelling Phase Equilibri*. New York, John Wiley & Sons. 1992.

Matsuo, S.; Makita, T. Volumetric Properties of 1-Alkanols at Temperatures in the Range (298 to 348) K and Pressure up to 40MPa. *Int. J. Thermophys*. 1989, 10, 885-897.

McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, 1st edn. Freeman, San Francisco, 1963.

Moore, J. W.; Wellek, R. M. Diffusion Coefficients of n-Heptane and n-Decane in n-Alkanes and n-Alcohols at several Temperatures. *J. Chem. Eng. Data*. 1974, 19 136-140.

Nasrifar, Kh.; Ayatollahi, Sh.; Moshfeghian, M. Generalized Saturated liquid density method for pure components and multi-component mixture. *Fluid Phase Equilib*. 2000, 168, 71-90.

Nasrifar, Kh.; Moshfeghian, M. Evaluation of saturated liquid density prediction methods for pure refrigerants. *Fluid Phase Equilib*. 1998, 153, 231-242.

Nath, S. K.; Banaszak, B. J.; de Pablo, J. J. A New United Atom Forcefield for α -Olefins, *J. Chem. Phys*. 2001, 114, 3612.

Nath, S. K.; de Pablo, J. J., Simulation of Vapor-Liquid Equilibria of Branched Alkanes, *Mol. Phys*. 2000, 98, 231.

Nath, S.K.; Escobedo, F.A.; de Pablo, J.J. *J. Chem. Phys*. 1998, 108, 9905.

Nhaesi, A.H.; Asfour, A.A. Prediction of the Viscosity of Multicomponent Liquid Mixtures: A Generalized McAllister Three-body Interaction Model, *Chem. Eng. Sci*. 55, 2000, 2861-2873.

Ling, T. D.; Van Winkle, M. Properties of Binary Mixtures as a Function of Composition Point of Binary Mixtures. *Chem. Eng. Data Ser.* 1958,3,88.

Raal, J. D. M. A. L. Measurements and Computation Washington DC, Taylor & Francis. *Phase Equilibria.* 1998.

Rajesh, K.; Amadeu, K.; Sum,; Shyamal K.; Nath, and de Pablo, J.J.. "Simulation of Vapor-Liquid Phase Equilibria of Primary Alcohols and Alcohol-Alkane Mixtures". *Journal of Physical Chemistry.* 2004, 28, 10071.10076.

Ratkovics, F.; Salamon, T. Properties of Alcohol + Amine Mixtures: XIV. *Magy. Kem. Foly.* , 1977,83,112-117.

Rauf, M.A.; Stewart, G.H.; y Farhatazis. Viscosities and Densities of Binary Mixtures of 1-Alkanols from 15 to 55°C. *J. Chem. Eng. Data.* 1983, 28, 324-328.

Redlich, O.; Kister, A. T. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Ind. Eng. Chem.* 1948, 40, 345-348.

Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Sherwood, T.K. The properties of Gases and Liquids, 3rd edn., Mc Graw Hill, New York, 1977.

Riggio, R.; Martinez, H.E.; Solimo, H.N. Densities, Viscosities, and Refractive Indexes for the Methyl, Isobutyl Ketone+Pentanol Systems. Measurements and Correlations. *J. Chem. Eng. Data.* 1986, 31,235.

Rivera, J. L.; Alexandre, J.; Nath, S. K.; de Pablo, J. J. Thermodynamic and Transport Properties of Nitrogen and Butane Mixtures. *Mol. Phys.* 2000, 98, 43.

Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M.N. Monte Carlo simulations of the average extension of molecular chains. *J. Chem. Phys.* 1955, 23 356-359.

Orge, B.; Iglesias, M.; Rodriguez, A.; Canosa, J.M. y Tojo, J. Mixing Properties of (Methanol, Ethanol or 1-Propanol) with (n-Pentane, n-Hexane, n-Heptane and n-Octane) at 298.15K. *Fluid Phase Equilib.* 1997, 133, 213-227.

Ortega, J. Densities and Refractive Indices of Pure Alcohols as a Function of Temperature. *J. Chem. Eng. Data.* 1982, 27,312.317.

Othmer, F. W. E. O. Absolute alcohol- an economical method for its manufacture. *Ind. Eng. Chem.* 1940, 32, 1588-1593.

Paez, S.; Contreras-Slotosch, M. Densities y Viscosities of Binary Mixtures of 1-Propanol ans 2-Propanol with Acetonitrile. *J. Chem. Eng. Data.* 1989, 34, 455.

Pai, Y. H.; Chen. L. J.; Hasan, M.; Hemptinne, J. C. Viscosity and Density of Dilute Aqueous Solutions of 1-Pentanol and 2-Methyl-2-Butanol. *J. Chem. Eng. Data.* 1998, 43,665.

Panagiotopoulos, A.Z. Direct Determination of fluid phase equilibria by simulation in the Gibbs Ensemble. *Mol. Sim.* 1992, 9, 1.

Panagiotopoulos, A. Z. Direct Determination of Phase Coexistence Properties of Fluids by Monte Carlo Simulation in a New Ensemble. *Mol. Phys.* 1987, **61**, 813.

Saleh, M.A.; Akhtar, S.; Begun, S.; Ahmed, M.S.; Begum S. K., Density and Viscosity of 1-alkanols. *Physics and Chemistry of Liquids.*, 2004, 42,615-623.

Sastry, N.V.; Valand, M. K. Densities, Viscosities and Realtive Permittivities for Pentane + 1-Alcohols (C1-C12) at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 1998, 43, 152-157.

Sastry, N.V.; Valand, M. K. Viscosities and Densities for Heptane + 1-Pentanol, +1-Heptanol, + 1-Octanol, +1-Decanol, and 1-Dodecanol at 298.15 K and 308.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 1996, 41, 1426-1428.

Sathiyagnanam, A.P.; Saravanan, C.G.; Gopalakrishnan, M. Hexanol-Ethanol Diesel Blends on DI-Diesel Engine to Study the Combustion and Emission. Proceedings of the World Congress on Engineering, Vol. II, 2010.

Shan, Z.; Abdul-Fattaha A. Viscosities and densities of eight binary 1-alkanol systems at 308.15 and 313.15 K. *Fluid phase equilibria.* 1998, 143, 253-262.

Shan, Z. An experimental study of the viscometric and volumetric properties of 1-alkanol multicomponents liquid mixtures at several temperatures levels. Ph. D. Thesis, University of Windsor, Windsor, Canada, 2000.

Siepmann, J. I.; Frenkel, D. *Mol. Phys.* 1992, 59.

Siemann, J.I.; Karaborni, S.; Smith, B. Vapor-liquid equilibria of model alkanes. *J.A. Chem. Soc.* 1993, 115, 6454-6455.

Smith, B.; Karaborni, S.; Siepmann, J.I. Computer simulation of vapor-liquid phase equilibria of n-alkanes. *J. Chem. Phys.* 1995, 102, 2126-2140.

Smith, B.; Maesen, T.L.M. Commensurate freezing of alkanes in the channels of a zeolite. *Nature. J. Chem. Phys.* 1995, 374, 42-44.

Smyth, C.P.; Stoops, W.N. The Dielectric Polarization of Liquids VI. Ethyl Iodide, Ethanol Normal-Butanol and Normal-Octanol. *J. Am. Chem. Soc.* 1929, 51, 3312.

Sun, T.; Teja, A.S. Correlation and Prediction of the Viscosity and Thermal Conductivity of Dense Fluids. *J. Chem. Eng. Data.* 2009, 54, 2527-2531.

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

Van Winkle, M.; McConnell, C.G. Vapor-Liquid Equilibria in the Acetone-2,3-Dimethylbutane and Chloroform-2,3-Dimethylbutane Systems. *J. Chem. Eng. Data.* 1967, 12, 430-432.

Vijande, J.; Piñeiro, M.M. Garcia, J.; Valencia, J.L. y Legid, J.L. Density and Surface Tension Variation Temperature for Heptane + 1-Alkanol. *J. Chem. Eng. Data.* 2006, 51, 1778-1782.

Vilim, O. H. E.; Pick, O.; Fried, V. *Chemical Listy*, 1953. 47.

Wier, R. D. L., T. W. Measurements of the thermodynamic properties of multiple phases. Amsterdam, Elsevier. 2005.

Wong, D.S.H.; Sandler, S.I.; Teja, A.S. Vapor-liquid equilibrium calculations by use of generalized corresponding states principle. I New mixing rules. *I&EC Fundam.* 1994, 23, 34-44.

Xuan, A.; Wu, Y.; Peng, C.; Ma, P.S.; Wang, C.; Zhang L. Correlation of Viscosities for Alkane, Aromatic and Alcohol Family at High Pressure by Modified Tait Equation. *Chinese J. Ch. E.* 2006, 14,364.