



**UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA**

**MEZCLAS DE ALCOHOLES CON COMBUSTIBLES  
DIÉSEL: PROPIEDADES CONDICIONADAS POR LAS  
INTERACCIONES MOLECULARES**

Autor

Arnaldo Álvarez Garcés

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica

Medellín, Colombia

2020



Mezclas de Alcoholes con Combustibles Diésel: Propiedades Condicionadas por las  
Interacciones Moleculares

**Arnaldo Álvarez Garcés**

Tesis presentada como requisito para optar al título de:  
**Doctorado en Ingeniería de Materiales**

Asesores:

John Ramiro Agudelo Ph.D

Magín Lapuerta Amigo Ph.D

Línea de Investigación:

Máquinas térmicas

Grupo de Investigación:

GIMEL

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica

Medellín, Colombia

2020

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA

FACULTAD DE INGENIERÍA

---

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por la realización de esta Tesis, porque de su boca vienen el conocimiento y la inteligencia. Prov 2:6.

A mi hija y esposa María Camino y María Janeth por su apoyo emocional en momentos de dificultad.

A mi Director y Asesor, profesores John Ramiro Agudelo y Magín Lapuerta Amigo por su confianza, paciencia y constante dedicación en la búsqueda de soluciones a los retos enfrentados durante la realización de este trabajo.

A Colciencias por la financiación de mi Tesis Doctoral.

Al personal de posgrados de la Facultad de Ingeniería por el respaldo diligente en todo momento.

A todos los compañeros del grupo GIMEL por el apoyo, críticas constructivas e interés puesto en mi trabajo en momentos difíciles.

Al Grupo de Combustibles y Motores de la Universidad de Castilla La Mancha por facilitarme mi estancia Doctoral, y por hacerme la vida agradable en Ciudad Real.

A Abel De Cozar, investigador asociado Universidad del País Vasco, por el apoyo en el análisis de áreas y volúmenes de Van der Waals de los grupos funcionales empleados en la propuesta de viscosidad.

Al grupo PQI de la Universidad de Antioquia, por su apoyo en la fase experimental, en particular con las mediciones de temperatura de *Punto de inflamación*, así como en el análisis y caracterización de combustibles.



## RESUMEN

En vista de la creciente necesidad de implementar combustibles de origen fósil con una fracción de combustibles de base renovable en los motores de combustión interna, es necesario disponer de herramientas prácticas que verifiquen que las nuevas mezclas cumplan con las normas de regulación de combustibles. Variaciones de la Viscosidad Cinemática (VC) y la Temperatura de Punto de inflamación ( $T_{FP}$ ) del combustible podrían implicar modificaciones en el motor que garanticen su seguridad, rendimiento y emisiones. En la presente Tesis Doctoral se proponen métodos predictivos para la VC y la  $T_{FP}$  de mezclas basados en interacción de grupos. El método para predecir la VC es aplicable a mezclas binarias y ternarias de sustancias puras conformadas por parafinas, alcoholes, aromáticos, naftenos y metilésteres. Los métodos para predecir la  $T_{FP}$  son aplicables a mezclas complejas alcohol-diésel y alcohol-diésel-biodiesel de palma.

El método propuesto para predecir la VC se basa en la Ecuación de *Eyring*, mientras que la energía libre de activación de exceso se obtuvo a partir del método UNIFAC del equilibrio líquido vapor. Fue necesario modificar sus parámetros de interacción de grupos para hacerlo aplicable a la viscosidad de mezclas. Para predecir la  $T_{FP}$  se tomó como punto de partida la Ecuación de *Liaw*. Adicionalmente, se aplicó el método UNIFAC-Dortmund para predecir los coeficientes de actividad de las mezclas consideradas en este trabajo. Para conocer la constitución del diésel se propuso un método de caracterización que emplea una distribución tipo Gamma para cada familia en función del número de átomos de carbono de los constituyentes. También se propuso un método simplificado para el cálculo de la  $T_{FP}$  basado en las ecuaciones de *Liaw* con *Gibbs-Duhem*, donde se empleó esta última para obtener un coeficiente de actividad representativo de las mezclas complejas diésel o diésel-biodiesel de palma.

Al comparar con los datos experimentales, los resultados de VC y  $T_{FP}$  obtenidos teóricamente en este trabajo arrojaron resultados satisfactorios. Además, la precisión y margen de aplicabilidad de estos métodos son mejores que aquellos disponibles a la fecha en la literatura. Al predecir la  $T_{FP}$  de mezclas alcohol-diésel se obtuvo una máxima desviación promedio (AD) de  $-2.15^{\circ}\text{C}$ , mientras que en mezclas alcohol-diésel-biodiesel la máxima AD fue  $5.8^{\circ}\text{C}$ . En la mayoría de los casos, el método menos preciso fue el que aplica solo la Ecuación de *Liaw*. El método para predecir la VC arrojó resultados satisfactorios, para la mayoría de grupos funcionales orgánicos, cuando se evaluó su versatilidad frente a la variación de la temperatura. Estos resultados fueron mejores que aquellos mencionados en la literatura que aplican métodos de contribución de grupo.

Las mezclas alcohol-diésel y alcohol-diésel-biodiesel distan mucho del comportamiento ideal, por lo que hasta el momento era imposible predecir satisfactoriamente con los métodos conocidos. Se propone para trabajos futuros desarrollar un método para predecir la VC

aplicable a mezclas complejas que tenga en cuenta la temperatura y los demás grupos funcionales de sustancias orgánicas que no se incluyeron en este trabajo.

## ABSTRACT

With the increasing necessity of applying new fuels with a renewable fraction in internal combustion engines. It is necessary to provide practical tools, which can predict critical properties of these complex new fuel blends. In such a way that laboratories from the fuel industry can verify if these new fuel blends meet governmental restrictions related with their use in internal combustion engines. Variations in Flash Point Temperature (FPT) and Kinematic Viscosity (KV) of fuel could imply modifications in the engine in order to prevent from explosion hazards and low performance, and increase fuel consumption and emissions. This Doctoral thesis proposes two-group contribution based methods to predict FPT and KV in alcohol/diesel and alcohol/diesel/biodiesel fuel blends. The FPT prediction method is applicable to alcohol-diesel and alcohol-diesel-palm biodiesel complex blends, while the KV prediction method is applicable to binary and ternary blends.

The KV prediction method proposed in this work is based on *Eyring* equation. The traditional UNIFAC method, which has been widely used to obtain the vapor-liquid equilibrium interaction parameters, was modified to predict the viscosity interaction parameters as well as the excess activation energy. On the other hand, two FPT models were developed in this work. They are based on *Liaw* equation, and they use the UNIFAC-Dortmund method to predict the vapor-liquid equilibrium activity coefficients of the complex fuel blends tested in this work. The first of the two FPT proposed methods applies the *Liaw* equation to 54 and 62 diesel and diesel-biodiesel constituents, respectively. The second method applies the *Liaw-Gibbs-Duhem* equation to any alcohol-surrogate blend (a surrogate of diesel or diesel-biodiesel). Diesel fuel is a complex blend of hydrocarbons; then a characterization was carried out to apply the FPT *Liaw* method. In this work, a novel diesel characterization method with a Gamma distribution of probability per diesel family was proposed.

Comparisons of results from the theoretical methods proposed in this thesis with the experimental ones showed good agreement. Additionally, the precision and applicability of these methods were better than others available in literature. The FPT of alcohol-diesel fuel blends was predicted with a maximum average deviation (AD) of  $-2.15^{\circ}\text{C}$ , while for alcohol-diesel-biodiesel the FPT exhibited a maximum AD of  $5.8^{\circ}\text{C}$ . In most cases, the first method based only in the *Liaw* equation showed lower accuracy in comparison with the *Liaw-Gibbs-Duhem* one. The KV prediction method developed in this work presented satisfactory results under several temperature and functional groups. KV of new interesting fuel surrogates containing KV data of functional groups, which were non-available in literature, were measured and predicted in this research work. Finally, the KV method proposed here was more confident in predicting KV when compared with other models available from literature.

In summary, the FPT of alcohol-diesel and alcohol-diesel-palm biodiesel fuel blends does not correspond to ideal blends, and the two methods proposed in this thesis allowed to predict the FPT of complex fuel blends with good accuracy. Another contribution from this thesis is that based on second order group contribution method, the KV can be predicted for complex fuel blends under different temperatures. However, more research is necessary to enhance the KV model based on new interaction parameters and adding additional organic functional groups.

# CAPÍTULO 1

## Contenido

<b>1. Introducción</b> .....	12
<b>1.1 Motivación</b> .....	16
<b>1.2. Interés del tema de investigación</b> .....	17
<b>1.3. Objetivos</b> .....	19
1.3.1. Objetivo general.....	19
1.3.2. Objetivos específicos .....	19
1.3.2.1. Predecir la temperatura de <i>punto de inflamación</i> de mezclas binarias alcohol-diésel y ternarias alcohol-diésel-biodiésel de palma. ....	19
1.3.2.2. Predecir la viscosidad cinemática de mezclas binarias de sustancias puras.....	20
<b>1.4. Estructura del documento</b> .....	20
<b>1.5. Referencias</b> .....	21
<b>2. Estado del arte</b> .....	24
<b>2.1 Métodos para determinar la <math>T_{FP}</math> de sustancias orgánicas</b> .....	24
<b>2.1.1 Métodos para determinar la <math>T_{FP}</math> de sustancias puras</b> .....	24
<b>2.1.1.1 Métodos empíricos para determinar la <math>T_{FP}</math> de sustancias puras</b> .....	24
<b>2.1.1.2. Métodos basados en la estructura molecular</b> .....	26
<b>2.1.1.2.1. Método de Relación Cuantitativa Estructura Propiedad (QSPR)</b> .....	26
<b>2.1.1.2.2. Métodos estructura molecular y redes neuronales</b> .....	26
<b>2.1.1.2.3 Métodos estructura molecular y Ecuación empírica</b> .....	27
<b>2.1.2. Métodos para determinar la <math>T_{FP}</math> de mezclas de sustancias</b> .....	28
<b>2.1.2.1. Métodos para determinar la <math>T_{FP}</math> de mezclas cuasi-ideales de sustancias</b> .....	28
<b>2.1.2.2. Métodos para determinar la <math>T_{FP}</math> de mezclas de destilados medios del petróleo y naftas</b> .....	29
<b>2.1.2.2.1. Métodos para determinar la <math>T_{FP}</math> a partir de información de la curva de destilación de destilados medios del petróleo y naftas</b> .....	30
<b>2.1.2.3. Métodos para determinar la <math>T_{FP}</math> de mezclas no ideales</b> .....	32
<b>2.1.2.3.1. Ecuación empírica</b> .....	32
<b>2.1.2.3.2. Regresión</b> .....	32
<b>2.1.2.3.3. Redes neuronales</b> .....	33

2.1.2.3.4. QSPR .....	33
2.1.2.3.5 Método de presión de vapor .....	33
2.1.2.4. Predicción de la $T_{FP}$ en mezclas complejas, mezclas parcialmente solubles y predicción de comportamiento de mínimo <i>punto de inflamación</i> (MFPB) .....	34
2.1.2.4.1. Predicción de la $T_{FP}$ de mezclas complejas .....	34
2.1.2.4.2. Análisis sobre mezclas parcialmente solubles.....	34
2.1.2.4.3. Análisis comportamientos de máxima y mínima $T_{FP}$ .....	35
2.2. Métodos para determinar la viscosidad .....	35
2.2.1. Métodos para determinar la viscosidad de sustancias en estado gaseoso .....	36
2.2.1.1 Métodos para determinar la viscosidad de sustancias puras .....	36
2.2.1.1.1. Método fundamentado en la teoría de fenómenos de transporte.....	36
2.2.1.1.2. Método de Estados Correspondientes. ....	37
2.2.1.2. Métodos para determinar la viscosidad de mezclas de sustancias en estado gaseoso ..	39
2.2.1.2.1. Método de Estados Correspondientes. ....	40
2.2.2. Métodos para determinar la viscosidad de sustancias líquidas puras.....	41
2.2.2.1 Métodos empíricos .....	42
2.2.2.1.1. Métodos para aplicar cerca de la región de temperatura de ebullición .....	44
2.2.2.2. Método Quantitative Structure Property Relation (QSPR).....	45
2.2.2.3. Método de volumen libre .....	45
2.2.2.4. Método de estructura significativa .....	46
2.2.2.5. Método de número efectivo de carbonos.....	47
2.2.2.6. Método entropía residual .....	48
2.2.3. Métodos para determinar la viscosidad de mezclas líquidas .....	49
2.2.3.1. Métodos empíricos .....	49
2.2.3.2 Métodos correlativos.....	50
2.2.3.3. Método Estados Correspondientes .....	53
2.2.3.4. Método basado en la teoría de volumen libre .....	55
2.2.3.5. Método entropía residual .....	56
2.2.3.6. Método de predicción basado en la teoría de viscosidad de Eyring.....	56
2.3. Referencias.....	61
3. Pruebas de laboratorio .....	72
3.1. Introducción .....	72
3.2. Técnicas de caracterización empleadas.....	72

3.2.1 $T_{FP}$ .....	72
3.2.1.1. Equipos y normas.....	72
3.2.1.2. Combustibles y sustancias empleados .....	73
3.2.1.3. Preparación de mezclas .....	75
3.2.2. Determinación de la distribución para las tres familias del diésel.....	75
3.2.2.1. Peso molecular promedio diésel.....	76
3.2.2.2. $T_{FP}$ diésel .....	76
3.2.2.3. Viscosidad .....	76
3.2.2.4. Curva de destilación.....	77
3.2.3. Viscosidad .....	82
3.2.3.1 Equipos y normas.....	82
3.2.3.2. Sustancias y mezclas .....	82
3.3. Referencias.....	85
4. Descripción de los modelos propuestos .....	89
4.1. Introducción .....	89
4.2. Fundamentación teórica de los métodos predictivos .....	89
4.2.1. Predicción de la $T_{FP}$ de mezclas complejas alcohol/diésel y alcohol/diésel/biodiésel.....	89
4.2.1.1. Método 1 de la $T_{FP}$ : Extensión de la Ecuación de Liaw para aplicarla en mezclas complejas alcohol/diésel y alcohol/diésel/biodiésel.....	89
4.2.1.2. Método 2 de la $T_{FP}$ : combinación de las ecuaciones de Liaw y Gibbs Duhem a mezclas complejas alcohol/diésel y alcohol/diésel/biodiésel.....	91
4.2.2. Predicción de la viscosidad de mezclas binarias líquidas conformadas por hidrocarburos.....	93
4.2.2.1. Método para predecir la viscosidad de mezclas de sustancias líquidas.....	93
4.2.2.1.1 Ecuación de Eyring de la viscosidad.....	94
4.2.2.1.2 Energía libre de activación de exceso .....	94
4.2.2.1.3. Áreas y volúmenes de VDW a partir de teoría de densidad funcional.....	97
4.2.2.1.4. Parámetros de interacción de grupos .....	103
4.3. Referencias.....	106
5. Resultados.....	109
5.1. Introducción .....	109
5.2. Resultados método de $T_{FP}$ de mezclas alcohol/diésel y alcohol/diésel/biodiésel.....	109
5.3. Resultados modelo de viscosidad de mezclas de hidrocarburos .....	118
5.3.1. N-alcano/n-alcano.....	118

5.3.2. N-alcano/n-alcohol .....	119
5.3.3. N-alcano/aromático .....	120
5.3.4. N-alcano/nafteno .....	121
5.3.5. N-alcano/metilester .....	123
5.3.6. N-alcohol/aromático .....	125
5.3.7. N-alcohol/nafteno .....	126
5.3.8. N-alcohol/metilester .....	127
5.3.9. Aromático/nafteno .....	128
5.3.10. Aromático/metilester .....	129
5.3.11. Nafteno/metilester .....	129
5.3.12. Isoalcano/n-alcano.....	130
5.3.13. Isoalcano/n-alcohol.....	131
5.3.14. Isoalcano/aromático .....	131
5.3.15. Isoalcano/nafteno .....	132
5.3.16. Isoalcano/metilester .....	133
<b>CAPITULO 6 .....</b>	<b>139</b>
6.1. Conclusiones .....	139
6.2. Trabajos futuros.....	141

## 1. Introducción

El uso de biocombustibles, y en general de los combustibles renovables en motores de combustión interna, surge como una de las soluciones a los problemas por los que atraviesan actualmente. Estos problemas se pueden reunir en tres grupos; dos de ellos atribuidos a las emisiones contaminantes que llegan a la atmósfera y el otro a los costos del petróleo marcados por su carácter agotable.

Los efectos de la contaminación a escala global, han sido señalados como los principales responsables del incremento de la temperatura en el planeta como consecuencia de las emisiones de gases de efecto invernadero. En 1895, el químico suizo *Svante Arrhenius* descubrió que los humanos podían aumentar el efecto invernadero produciendo dióxido de carbono. Hoy día el CO<sub>2</sub> es el principal responsable del calentamiento global [1]. Según el protocolo de Kioto de las Naciones Unidas, son seis los gases responsables del efecto invernadero: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, hexafluoruro de azufre, gases hidrofluorocarbonos y perfluorocarbonos. En este protocolo se acordó la reducción de al menos 5%, de las emisiones de estos gases entre 2008 y 2012 en comparación con las emisiones de 1990. Esta meta aún no se ha alcanzado [2].

La segunda de las problemáticas que enfrentan los motores de combustión interna tiene que ver con las emisiones contaminantes en los grandes centros urbanos, a las que se les reconoce como causantes principales del detrimento en la salud humana. La exposición prolongada o breve, pero en elevadas concentraciones, a emisiones contaminantes y en especial a partículas respirables suspendidas en el aire, representa una amenaza para la salud pública, ya que se le asocia con un número de enfermedades que varían desde la agravación del asma y desarrollo de bronquitis hasta la arritmia cardíaca y muerte prematura. La mala calidad del aire, y en específico el Material Particulado ultra fino (PM) proveniente de proceso de combustión, afecta a la salud humana, por lo que la Organización Mundial de la Salud -OMS-, apoyada en las evidencias reportadas por la Agencia Internacional de Investigación en Cáncer (IARC) declaró en 2012 que las emisiones de vehículos diésel (tanto gaseosas como de material particulado) eran carcinogénicas para el ser humano [3]. Según el Departamento Nacional de Planeación (DNP) de la República de Colombia, en 2015, aproximadamente ocho mil muertes podrían estar relacionadas con la mala calidad del aire en Colombia. Esto equivale al 9% de las muertes no violentas en el país, y a una tercera parte de las ocasionadas por tabaquismo. El DNP estima que más de siete mil muertes estarían relacionadas con enfermedades cardiovasculares, cerca de 700 por cáncer de pulmón en personas mayores de 44 años y en torno a una veintena en niños menores de 5 años. En términos de morbilidad, el estudio del DNP reporta que la mala calidad del aire supondría para el país más de 124 mil atenciones hospitalarias por enfermedades en vías respiratorias y cerca de 4 mil casos por bronquitis crónica. Según el DNP, entre 1.9 y 12.3 billones de pesos le cuesta a la nación la morbilidad y mortalidad por mala calidad del aire, lo que equivale entre 0.2% y 1.5% del Producto Interior Bruto (PIB) de 2015 de Colombia [4].

El tercero de los problemas que afrontan tiene que ver con la elevada volatilidad de los precios del petróleo, lo cual es debido a las dinámicas de la economía y a los mercados especulativos. El 2008 fue un año famoso en la historia del petróleo porque el precio del barril de petróleo (Brent o WTI) pasó de US\$ 147 a US\$ 38 en unos pocos meses. Esto ocurrió después de un crecimiento constante en el precio del barril que se originó a mediados de 2003. Es de dominio público que este marcado descenso se debió a varias razones de las cuales las más mencionadas fueron: la recesión económica en los mercados internacionales de 2008, la desaceleración del crecimiento en la demanda de petróleo por parte de China e India y la entrada al mercado del biodiésel.

Estos tres grupos de problemas han motivado la búsqueda del desarrollo de nuevas tecnologías en el motor (inyección electrónica, nuevos diseños de la cámara de combustión y sistemas postratamiento), así como el uso de combustibles de origen renovable de baja huella de carbono. En el caso de los motores diésel, reconocidos como los más eficientes dentro de los de combustión interna, ha ganado terreno el uso de combustibles tales como el biodiesel producido por transesterificación y diésel renovable, o Green diésel, producido por hidrotratamiento (también conocido como aceites vegetales hidrotratados – HVO), y los alcoholes (principalmente bioetanol y n-butanol), usados normalmente en mezclas como sustitutos parciales del combustible diésel. En este sentido, la directiva europea UE/2018/2001 ha fijado como objetivo para el 2030, que al menos un 14% de energía empleada en los vehículos de transporte debe ser de origen renovable [5].

Por su parte el Ministerio de Minas y Energía de Colombia regula y vigila el cumplimiento de las propiedades más relevantes que deben cumplir los hidrocarburos líquidos y gaseosos que se distribuyen en el país. La revisión de las propiedades del biodiesel y de las mezclas de B10 (10% biodiesel y 90% diésel) en la Resolución 90963 de 2014, fueron recientemente actualizadas de acuerdo con la tendencia de la normativa internacional y con estudios realizados en la Universidad de Antioquia. Dentro de las propiedades que se tuvieron en cuenta en dicho estudio estuvieron las de interés en esta Tesis Doctoral, a saber, T<sub>FP</sub> y VC. Para la realización del estudio se compararon los valores regulados en el país, con la normatividad europea, la de Estados Unidos, Brasil, Argentina y Perú (Tablas 1.1 a 1.4).

El Ministerio de Minas y Energía (MME) de Colombia ha realizado un seguimiento de control de calidad a los hidrocarburos líquidos que se distribuyen en el país mediante diferentes convenios con la Universidad de Antioquia. En 2014 se realizó el primer seguimiento correspondiente al contrato GGC 267 de 2014 para realizar la evaluación de la conformidad en términos de calidad establecida en la reglamentación vigente en Colombia de mezclas diésel-biodiésel de palma comerciales con el fin de: i) verificar el cumplimiento de la calidad de la mezcla diésel-biodiésel de palma que se suministraba al consumidor final en estaciones de servicio de las principales ciudades del país; ii) como un primer paso de diagnóstico para la implementación de un Programa de Aseguramiento y Control de la Calidad de los combustibles líquidos y sus mezclas con Biocombustibles; y iii) aportar

información relevante para atender cualquier inquietud de cara a la entrada en vigencia de la Resolución 1111 de 2013 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible por el cual se obligaba a que todos los vehículos diésel que ingresaran al país a partir del 1° de enero de 2015 cumplieran con el estándar europeo de emisiones Euro 4/IV.

Los resultados de este primer trabajo permitieron identificar que la zona sur-occidental del país merecía especial atención, con lo cual el MME contrató de nuevo a la Universidad de Antioquia mediante los Contratos GGC 157 y GGC 230 de 2015 para encargarse en el primero de la evaluación de la conformidad en términos de la calidad establecida en la reglamentación vigente en Colombia con énfasis en cinco ciudades capitales del suroccidente y de las tendencias en la normatividad internacional para mezclas diésel-biodiésel, mientras que en el segundo contrato, se encargó a la Universidad de realizar una propuesta para la revisión y actualización de la Resolución 9 0963 de 2014 que regula la calidad del combustible diésel y sus mezclas con biodiésel y de la inclusión de nuevos parámetros de calidad, de acuerdo a la tendencia de la normativa internacional.

En el marco de estos dos contratos, la Universidad propuso dejar para biodiésel puro la  $T_{FP}$  en  $120^{\circ}C$  y que cuando el resultado del análisis de  $T_{FP}$  fuera superior a los  $130^{\circ}C$ , se eximiera del análisis de contenido de metanol. En cuanto a la VC se sugirió cambiar el rango que limitaba entre 1.9 y  $6\text{ mm}^2/s$  para definir el criterio europeo: entre  $3.5$  a  $5.0\text{ mm}^2/s$ . Para el caso del combustible diésel mezclado con biodiésel (Tabla 3B), se sugirieron los siguientes valores: la  $T_{FP}$  dejarla en un valor mínimo de  $52^{\circ}C$ , mientras que la VC unificar el límite máximo de viscosidad para todo el país a  $4.5\text{ mm}^2/s$ , manteniendo el nivel mínimo en  $1.9\text{ mm}^2/s$ , ya que el valor máximo estaba en  $5\text{ mm}^2/s$ .

Tabla 1.1. Viscosidad cinemática de mezclas hasta B10 a  $40^{\circ}C$

País-región	Norma	Valor	Norma
Colombia	Resolución 4 0619 de 2017 Tabla 3B	1.9 - 4.5 $\text{mm}^2/s$	ASTM D445
EEUU	ASTM D7467-15	1.9 - 4.1 $\text{mm}^2/s$	ASTM D445
Europa	UNE-EN 590:2014	2.0 - 4.5 $\text{mm}^2/s$	ISO 3104
Brasil	Resolución ANP N° 50	2.0 a 4.5 (S10)* 2.0 a 5.0 (S500)	ASTM D445
Perú	DS No. 092-2009-EM	1.9 – 4.1 $\text{mm}^2/s$	ASTM D445, ISO 3104
Argentina	Resolución 1283/2006	2.0 – 5.0 $\text{mm}^2/s$	IRAM – IAP 659, ASTM D 445

S10: diésel con 10 ppm en masa de azufre (S500: 500 ppm de azufre).

Tabla 1.2. Viscosidad cinemática para biodiésel (B100) a 40°C

País-región	Norma	Valor	Norma
Colombia	Resolución 90963 Tabla 3A	1.9 - 6.0 mm <sup>2</sup> /s	ASTM D445 UNE-EN ISO 3104
EEUU	ASTM D6751-15	1.9 - 6.0 mm <sup>2</sup> /s	ASTM D445
Europa	UNE-EN 14214:2013 V2+A1:2014	3.5 - 5.0 mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104
Brasil	ANP No. 45, de 2014	3.0 – 6.0 mm <sup>2</sup> /s	ASTM D445
Perú	NTP 321.125.2008	1.9 – 6.0 mm <sup>2</sup> /s	ASTM D445
Argentina	Resolución 828/2010	3.5 -5 cSt	ASTM D445

Tabla 1.3. T<sub>FP</sub> de mezclas de biodiésel diésel (B10)

País-región	Norma	Valor	Norma
Colombia	Resolución 90963 Tabla 3A	52 °C	ASTM D 93
EEUU	ASTM D7467-15	52 °C	ASTM D445
Europa	UNE-EN 590:2014	> 55 °C	UNE-EN 2719
Brasil	Resolución ANP N° 50	38 °C	D56, D93, D3828 D7094
Argentina	Resolución 1283/2006	> 38 °C	IRAM-IAP 6539 ASTM D 93

Tabla 1.4. T<sub>FP</sub> biodiésel (B100)

País-región	Norma	Valor	Norma
Colombia	Resolución 90963 Tabla 3A	120°C	ASTM D93, ISO 2719
EEUU	ASTM D6751-15	93°C	ASTM D93
Europa	UNE-EN 14214:2013 V2+A1:2014	101°C	ISO 2719, ISO 3679
Brasil	ANP No. 45 de 2014	100 °C	ASTM D93
Perú	NTP 321.125.2008	93 °C	ASTM D93
Argentina	Resolución 828/2010	120°C	ASTM D93

Mediante el contrato interadministrativo GGC No. 376 de 2015 celebrado entre la Universidad de Antioquia y el Ministerio de Minas y Energía se realizó un estudio que tuvo como objetivo definir los intervalos y límites de algunos parámetros de calidad establecidos

para el combustible diésel y sus mezclas con biocombustibles, a saber, contenido máximo de hidrocarburos aromáticos totales, hidrocarburos aromáticos policíclicos, VC, número de cetano y temperatura de destilación T95. Para el caso de la VC se encontró que el diésel despachado por Ecopetrol cumple con los históricos requeridos para el nuevo rango propuesto, que en el muestreo realizado a nivel nacional en febrero de 2016 por la Universidad de Antioquia, se obtuvo un valor máximo de viscosidad de 4.3 mm<sup>2</sup>/s (Medellín), medido bajo norma ASTM D445 y que se presentaron picos mínimo y máximo de 2.9 y 4.8 mm<sup>2</sup>/s respectivamente, por lo cual se sugirió establecer un valor de viscosidad para todo el país en el rango entre 2.0 mm<sup>2</sup>/s y 4.5 mm<sup>2</sup>/s.

## 1.1 Motivación

Esta Tesis Doctoral ha estado motivada por el uso, cada vez más aceptado en el mercado, de mezclas de combustibles renovables con diésel petroquímico. Esto en parte por su capacidad de reducir simultáneamente las emisiones de óxidos de nitrógeno y material particulado. La revisión de la literatura técnica mostró que el uso de combustibles alternativos así como sus mezclas ocupa cada vez más la atención de los grupos de investigación, como se aprecia en las figuras 1.1. y 1.2. En este panorama, el estudio detallado de las propiedades condicionadas por las interacciones moleculares de los diferentes constituyentes de mezclas binarias y ternarias de alcohol y biodiésel con diésel merecen atención, en tanto que su comportamiento suele alejarse de la idealidad.

Esta Tesis se centró en el análisis de cómo las propiedades de Temperatura de Punto de inflamación -T<sub>FP</sub> (punto de chispa) y la viscosidad son afectadas por el uso de mezclas binarias (alcoholes/diésel) o ternarias (alcoholes/biodiésel/diésel). Estas dos propiedades se alejan de la aproximación teórica de mezclas ideales de sustancias puras en la medida en que las propiedades de exceso, producto de las interacciones moleculares, crecen. Interesa particularmente la T<sub>FP</sub> por su impacto sobre la seguridad durante el almacenamiento y transporte de combustibles, y por los posibles efectos sinérgicos entre las sustancias que constituyen las mezclas. Es ampliamente conocido que el uso de alcoholes disminuye drásticamente la T<sub>FP</sub>, y por su parte el biodiésel se supone que neutralizaría parcialmente este efecto, por su mayor afinidad con el grupo hidroxilo del alcohol y por tener una T<sub>FP</sub> elevada frente al combustible diésel.

El incremento de la fracción renovable en las mezclas con combustibles fósiles está condicionado al cumplimiento de estrictos requerimientos de calidad de diferentes propiedades que pueden afectar la seguridad del motor de combustión interna y de quienes manipulan combustibles, así como de la reducción de emisiones contaminantes reguladas [6]. Desde este punto de vista este trabajo busca proponer modelos versátiles y eficaces, capaces de predecir con aproximación algunas propiedades claves condicionadas por las interacciones moleculares de mezclas complejas de combustibles diésel con biodiésel y

alcoholes. La Temperatura de Punto de inflamación ( $T_{FP}$ ) es la propiedad más importante de las sustancias inflamables que permite riesgos de incendios o explosiones al almacenarlas o transportarlas, cuando se hace necesario mantenerlas por debajo de la  $T_{FP}$ . Sólo bajo esta condición se garantizaría que, en fase gaseosa, la sustancia no alcance suficiente concentración para formar con el aire mezcla inflamable. Un caso singular y delicado lo representan algunas mezclas de sustancias inflamables que dependiendo de la naturaleza de sus moléculas, pueden ser más inflamables que sus constituyentes en estado puro, es decir, pueden presentar el denominado comportamiento de mínimo *punto de inflamación* (*Minimum flash point Behaviour –MFPB-*) [7–9].

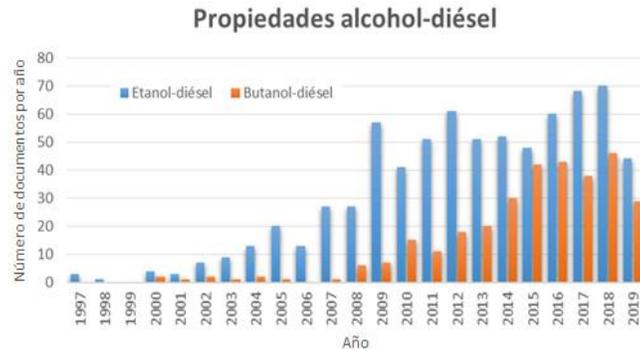
Otra propiedad de interés capital para el correcto funcionamiento y durabilidad del motor de combustión interna, que puede ser diferente para las mezclas si se la compara con la de sus constituyentes puros, es la viscosidad [10]. Adicionalmente, la inyección del chorro en la cámara de combustión diésel es concebida teniendo en cuenta que la VC del combustible se encuentre en un rango determinado, por fuera del cual puede afectar la calidad del proceso de combustión induciendo el incremento de las emisiones contaminantes y la disminución de la eficiencia del proceso [11, 12].

Por lo anterior, el conocimiento de estas dos propiedades críticas, las cuales están condicionadas por las interacciones a nivel molecular, es de gran importancia para las industrias química, de los combustibles y de los motores de combustión interna. Los métodos conocidos a la fecha para la estimación de la  $T_{FP}$  y la VC muestran limitaciones importantes para abordar mezclas complejas de hidrocarburos como el diésel petroquímico, y más aún, cuando este es mezclado a su vez con biodiésel y con alcoholes, cuyo comportamiento se aleja fuertemente del comportamiento de mezcla ideal.

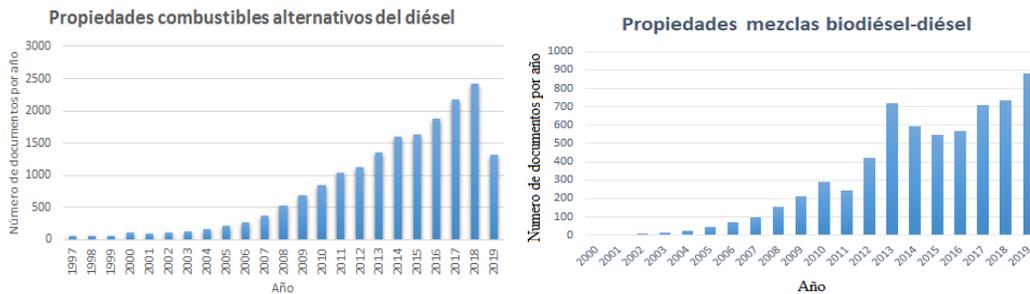
Los métodos predictivos aplicados a la  $T_{FP}$  o la VC son una herramienta práctica para el diseñador de procesos en la industria que tienen que ver con el diseño de motores, así como con el transporte o almacenamiento de líquidos inflamables o combustibles, ya que con estas herramientas no se tiene la necesidad de recurrir a pruebas de laboratorio con la frecuencia que los procesos comerciales normalmente demandarían. Esto traería como beneficios en primer lugar el cuidado de la salud humana, y en segundo plano la reducción de costos y tiempos de producción.

## **1.2. Interés del tema de investigación**

En las últimas dos décadas, las investigaciones relacionadas con combustibles alternativos al combustible diésel y mezclas como alcohol-diésel, han experimentado un incremento vertiginoso, pasando de unas cuantas publicaciones anuales en la mayor parte de la década antepasada, a conocerse decenas e inclusive miles (para el caso de combustibles alternativos al diésel) de publicaciones por año en última década como se aprecia en las Figuras 1.1 y 1.2.



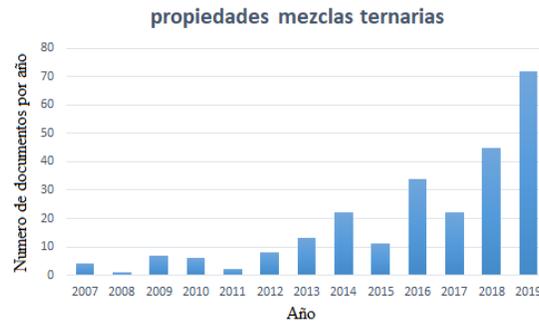
**Figura 1.1.** Producción de documentos científicos por año en temas relacionados con propiedades alcohol-diésel consultados en *Scopus*



**Figura 1.2.** Producción de documentos científicos por año en temas relacionados con propiedades de combustibles alternativos al diésel (lado izquierdo, consultado en *Scopus*) y propiedades de mezclas biodiésel-diésel (lado derecho, consultado en *sciedirect*).

Según la Figuras 1.1 y 1.2, se puede observar que la tendencia en la producción investigativa, sigue experimentando una tendencia creciente, llegando a casi 2500 publicaciones por año para temas relacionados con combustibles alternativos para el combustible diésel. Los aportes a temas como propiedades E-D y B-D llegan a casi 100 publicaciones en el año 2018. Mientras que los aportes relacionados con mezclas biodiésel-diésel llegan a 883 publicaciones por año para el 2019.

Esto da cuenta del interés creciente y pertinencia del campo científico en el que se enmarca esta Tesis Doctoral. También se evidencia mayor interés en la investigación de las propiedades de las mezclas B-D sobre E-D. Adicionalmente, al comparar el número de publicaciones relacionadas con mezclas ternarias que contienen alcohol-biodiésel-diésel, como se aprecia en la Figura 1.3, se evidencia que el interés en este tipo de mezclas es creciente, llegando a producirse 72 publicaciones de estas para el año 2019.



**Figura 1.3.** Producción de documentos científicos por año en temas relacionados con propiedades de mezclas ternarias que contienen alcohol-biodiésel-diésel consultado en *Sciencedirect*.

Las mezclas B-D han demostrado miscibilidad en todo el rango de concentraciones volumétricas. Sin embargo, las mezclas E-D presentan limitaciones en el rango de concentraciones desde 25% a 75% volumétrico a temperatura ambiente [13]. Este rango puede ser más grande al disminuir la temperatura de la mezcla. En temas relacionados con la viscosidad, se ha demostrado que en mezclas E-D la viscosidad está fuertemente influenciada por el diésel empleado, y experimentalmente se ha observado que valores alrededor de 36% volumétrico de etanol cumple con los valores citados en la norma *UNE EN 590* [14], la cual presenta un límite inferior de 2 cSt. Las mezclas B-D pueden cumplir con estos valores citados en la norma en todo el rango de concentraciones [15].

En vista de lo anterior, es relevante para la industria automotriz y de combustibles disponer de herramientas prácticas y eficaces, capaces de predecir las propiedades de las nuevas mezclas y corroborar que cumplan con los valores establecidos en las normas que regulan la calidad de los combustibles. La VC y  $T_{FP}$  fueron seleccionadas como objeto de esta Tesis Doctoral, ya que con estas dos propiedades se está garantizando la seguridad frente a posibles explosiones o incendios al transportar o almacenar las mezclas. También se estaría protegiendo el motor frente a posible desgaste de las piezas, así como garantizando el correcto desempeño del motor frente a la eficiencia y sus emisiones.

### 1.3. Objetivos

#### 1.3.1. Objetivo general

Desarrollar dos modelos basados en el método de contribución de grupos que permitan predecir adecuadamente la  $T_{FP}$  y la VC de mezclas complejas compuestas por diésel-alcohol y alcohol-diésel-biodiésel de palma.

#### 1.3.2. Objetivos específicos

##### 1.3.2.1. Predecir la temperatura de *punto de inflamación* de mezclas binarias alcohol-diésel y ternarias alcohol-diésel-biodiésel de palma.

En esta Tesis Doctoral se propone un modelo fenomenológico para predecir la  $T_{FP}$  de mezclas complejas de hidrocarburos con metilésteres y alcoholes. Se aprovecha la versatilidad de los

métodos de interacción de grupo para determinar el coeficiente de actividad de las mezclas, que permite cuantificar la concentración en fase gaseosa de las sustancias que componen la mezcla líquida.

#### 1.3.2.2. Predecir la viscosidad cinemática de mezclas binarias de sustancias puras

Para lograr este objetivo se aplica el método de interacción de grupos que permite predecir la energía libre de activación de exceso para flujos. Se busca ampliar la aceptada Ecuación de *Eyring* de la viscosidad para predecir la VC de mezclas binarias de parafinas, naftenos, aromáticos, alcoholes y metilésteres.

### 1.4. Estructura del documento

El presente trabajo está dividido en seis capítulos. El segundo capítulo reúne la revisión bibliográfica y estado del arte en temas tales como la  $T_{FP}$  y VC. En este se hace recopilación de diferentes métodos predictivos conocidos a la fecha para estas propiedades en sustancias puras y mezclas. Además, se analizan los métodos empleados para obtener los coeficientes de actividad en sistemas en equilibrio líquido vapor. Un método bastante similar al empleado para obtener los coeficientes de actividad en sistemas en equilibrio líquido vapor se emplea para obtener la energía libre de activación para obtener la VC en mezclas no ideales, en este Capítulo se describen también estos métodos.

En el Capítulo 3 se ofrece una descripción detallada acerca de las sustancias, equipos y normas empleadas para las pruebas experimentales que sirven de referencia en este trabajo. La primera parte de este Capítulo se enfoca en la  $T_{FP}$ , mientras que la segunda parte se enfoca en la VC. La distribución de los componentes del combustible diésel se llevó mediante un método teórico-experimental que tiene en cuenta pruebas sencillas de laboratorio y se compara con la curva de destilación temperatura-volumen recuperado obtenida siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM D86.

En el Capítulo 4 se propone un método predictivo para obtener la  $T_{FP}$  de mezclas complejas alcohol-diésel y alcohol-diésel-biodiésel y la VC de mezclas binarias. En este se proponen dos métodos para obtener la  $T_{FP}$  de mezclas con hasta 63 constituyentes. Estos métodos tienen como fundamento las ecuaciones de Liaw y Gibbs Duhem. Adicionalmente se dan los detalles del procedimiento empleado para obtener un método predictivo para la VC de mezclas binarias. Este método tiene como fundamento la Ecuación de la viscosidad para mezclas de *Eyring*. Se propone un método para obtener la energía libre de activación de exceso necesaria para cuantificar la desviación con respecto a la idealidad de las mezclas. Este último se basa en métodos de interacción de grupos. Se comparan los resultados obtenidos con los métodos propuestos y los resultados experimentales en el Capítulo 5.

En el Capítulo 5 se muestran los resultados obtenidos con los modelos propuestos. Se comparan con los resultados experimentales y se ofrece información gráfica, tabulada y detallada de las desviaciones de los modelos con respecto a los datos experimentales. Se hace

además un análisis de resultados y se explica cuáles pueden ser las causas de los resultados obtenidos.

En el Capítulo 6 se mencionan las conclusiones que se sacan a lo largo del presente trabajo y posibles trabajos futuros.

## 1.5. Referencias

- [1] S.R. Turns "An Introduction to Combustion: Concepts and Applications", third edition, McGraw-Hill, 2012.
- [2] "Protocolo de Kioto de la convención marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático," in *Naciones Unidas*, 1998.
- [3] L. Benbrahim-Tallaa, R. A. Baan, Y. Grosse, B. Lauby-Secretan, F. El Ghissassi, and V. Bouvard, "Carcinogenicity of diesel-engine and gasoline-engine exhausts and some nitroarenes," *Lancet Oncol.*, vol. 13, pp. 663–664, 2012.
- [4] "Política para el mejoramiento de la calidad del aire," *Dirección Nacional de Planeación (DNP)*. Bogotá, 2018.
- [5] European Parliament and Council of the European Union, "Directive 2018/2001/EC," on the promotion of the use of energy from renewable sources *Office European Union*, vol. 2018, no. December, 2018.
- [6] European Commission, "Directive 2009/28 / EC of the European Parliament on the promotion of the use of energy derived from renewable sources", vol. 2008, no. 2, pp. 16–62, 2009.
- [7] H. J. Liaw, T. P. Lee, J. S. Tsai, W. H. Hsiao, M. H. Chen, and T. T. Hsu, "Binary liquid solutions exhibiting minimum flash-point behavior," *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 16, no. 3, pp. 173–186, 2003.
- [8] M. Hristova and D. Damgaliev, "Flash point of organic binary mixtures containing alcohols: Experiment and prediction," *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 11, no. 3, pp. 388–393, 2013.
- [9] M. Vidal, W. J. Rogers, and M. S. Mannan, "Prediction of minimum flash point behaviour for binary mixtures," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 84, pp. 1–9, 2006.
- [10] D. M. Korres, G. Anastopoulos, E. Lois, A. Alexandridis, H. Sarimveis, and G. Bafas, "A neural network approach to the prediction of diesel fuel lubricity," *Fuel*, vol. 81, no. 10, pp. 1243–1250, 2002.
- [11] E. Alptekin and M. Canakci, "Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends," *Renew. Energy*, vol. 33, no. 12, pp. 2623–2630, 2008.
- [12] G. Knothe, "Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters," *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 10, pp. 1059–1070, 2005.

- [13] A. Chotwichien, A. Luengnaruemitchai, and S. Jai-In, “Utilization of palm oil alkyl esters as an additive in ethanol-diesel and butanol-diesel blends,” *Fuel*, vol. 88, no. 9, pp. 1618–1624, 2009.
- [14] “UNE EN 590: 2014 +A1,” Combustibles para automoción. Combustibles para motor diésel (gasóleo). Requisitos y métodos de ensayo. *Com. Tec. CTN 51 Prod. Pet.*, 2017.
- [15] M. Lapuerta, J.R. Fernández and D.F. Rodríguez, “Modeling viscosity of butanol and ethanol blends with diesel and biodiesel fuels,” *Fuel*, vol. 199, pp. 332–338, 2017.

## CAPÍTULO 2

### Contenido

2. Estado del arte.....	24
2.1 Métodos para determinar la $T_{FP}$ .....	24
2.1.1 Métodos para determinar la $T_{FP}$ de sustancias puras.....	24
2.1.1.1 Métodos empíricos para determinar la $T_{FP}$ de sustancias puras .....	24
2.1.1.2. Métodos basados en la estructura molecular.....	26
2.1.1.2.1. Método de Relación Cuantitativa Estructura Propiedad (QSPR).....	26
2.1.1.2.2. Métodos estructura molecular y redes neuronales.....	26
2.1.1.2.3 Métodos estructura molecular y Ecuación empírica.....	27
2.1.2. Métodos para determinar la $T_{FP}$ de mezclas de sustancias .....	28
2.1.2.1. Métodos para determinar la $T_{FP}$ de mezclas cuasi-ideales de sustancias.....	28
2.1.2.2. Métodos para determinar la $T_{FP}$ de mezclas de destilados medios del petróleo y naftas .....	29
2.1.2.2.1. Métodos para determinar la $T_{FP}$ a partir de información de la curva de destilación de destilados medios del petróleo y naftas .....	30
2.1.2.3. Métodos para determinar la $T_{FP}$ de mezclas no ideales.....	32
2.1.2.3.1. Ecuación empírica.....	32
2.1.2.3.2. Regresión .....	32
2.1.2.3.3. Redes neuronales.....	33
2.1.2.3.4. QSPR.....	33
2.1.2.3.5 Método de presión de vapor .....	33
2.1.2.4. Predicción de la $T_{FP}$ en mezclas complejas, mezclas parcialmente solubles y predicción de comportamiento de mínimo <i>punto de inflamación</i> (MFPB) .....	34
2.1.2.4.1. Predicción de la $T_{FP}$ de mezclas complejas .....	34

2.1.2.4.2. Análisis sobre mezclas parcialmente solubles.....	34
2.1.2.4.3. Análisis comportamientos de máxima y mínima $T_{FP}$ .....	35
2.2. Métodos para determinar la viscosidad .....	35
2.2.1. Métodos para determinar la viscosidad de sustancias en estado gaseoso .....	36
2.2.1.1 Métodos para determinar la viscosidad de sustancias puras en estado gaseoso.....	36
2.2.1.1.1. Método fundamentado en la teoría de fenómenos de transporte.....	36
2.2.1.1.2. Método de Estados Correspondientes. ....	37
2.2.1.2. Métodos para determinar la viscosidad de mezclas de sustancias puras en estado gaseoso.....	39
2.2.1.2.1. Método de Estados Correspondientes. ....	40
2.2.2. Métodos para determinar la viscosidad de sustancias líquidas puras.....	41
2.2.2.1 Métodos empíricos .....	42
2.2.2.1.1. Métodos para aplicar cerca de la región de temperatura de ebullición .....	44
2.2.2.2. Método Quantitative Structure Property Relation (QSPR).....	45
2.2.2.3. Método de volumen libre .....	45
2.2.2.4. Método de estructura significativa .....	46
2.2.2.5. Método de número efectivo de carbonos.....	47
2.2.2.6. Método entropía residual .....	48
2.2.3. Métodos para determinar la viscosidad de mezclas líquidas .....	49
2.2.3.1. Métodos empíricos .....	49
2.2.3.2 Métodos correlativos.....	50
2.2.3.3. Método Estados Correspondientes .....	53
2.2.3.4. Método basado en la teoría de volumen libre .....	55
2.2.3.5. Método entropía residual .....	56
2.2.3.6. Método de predicción basado en la teoría de viscosidad de Eyring.....	56
2.3. Referencias.....	61

## 2. Estado del arte

### 2.1 Métodos para determinar la $T_{FP}$ de sustancias orgánicas

#### 2.1.1 Métodos para determinar la $T_{FP}$ de sustancias puras

La  $T_{FP}$  es la mínima temperatura a la cual la presión de vapor de una sustancia que está en contacto con la atmósfera logra la concentración suficiente en fase gaseosa para que se genere combustión en presencia de una fuente de calor. Para determinar la  $T_{FP}$ , de sustancias puras y mezclas, se conocen varias propuestas en la literatura científica. A continuación se describen brevemente algunas de estas.

##### 2.1.1.1 Métodos empíricos para determinar la $T_{FP}$ de sustancias puras

La aplicación de ecuaciones matemáticas para predecir la  $T_{FP}$  en función de otras propiedades de las sustancias orgánicas, es una herramienta útil y práctica. En algunos casos, estas Ecuaciones pueden describir la  $T_{FP}$  de sustancias mediante una ecuación que se puede aplicar a varias familias de hidrocarburos a la vez. Los casos más conocidos en los que se emplean ecuaciones empíricas para predecir la  $T_{FP}$  llevan como variable independiente la temperatura de ebullición ( $T_b$ ). Hoy en día se conocen varios de estos métodos, algunos de estos son descritos a continuación.

La propuesta de Butler et al. para la  $T_{FP}$ , como se puede apreciar en la Ecuación 2.1, emplea una Ecuación matemática de tipo lineal [1]. Este tipo de ecuaciones relaciona la  $T_b$  con la  $T_{FP}$  contenidas en las familias de parafinas, naftenos y aromáticos dentro del rango de C6 a C16 (hidrocarburos típicos dentro de los destilados medios del petróleo). Para los objetivos de su propuesta estas relaciones arrojaron resultados favorables. La principal desventaja de esta propuesta, con respecto a otras propuestas empíricas, es que emplea un solo grupo de coeficientes para familias de hidrocarburos con naturaleza diferente tales como las n-parafinas, ciclo parafinas, aromáticos etc.

$$T_{FP}(K) = 0.683 * T_b(K) + 14.8419 \quad (2.1)$$

Ecuaciones matemáticas más complejas que las de tipo lineal son necesarias en la medida que son aplicadas a mayor número de familias de hidrocarburos. Los métodos propuestos por Riazi et al. (Ecuación 2.2), Patil et al. (Ecuación 2.3) y Satyanarayana et al. (Ecuación 2.4), son ejemplos de ecuaciones con grados de complejidad superior a las de tipo lineal [2–4]. Entre estas la propuesta de Satyanarayana et al. es la más compleja y puede ser aplicada, según el autor de este trabajo, a sustancias orgánicas de todas las familias[4].

$$\frac{1}{T_{FP}} = -0.014568 + \frac{2.84947}{T_b} + 0.0001902 * \ln(T_b) \quad (2.2)$$

$$T_{FP} = 4.656 + 0.844 * T_b - 0.000234 * T_b^2 \quad (2.3)$$

La Ecuación 2.3 hace parte del trabajo de Patil et al. [3], Estos proponen tres ecuaciones cuadráticas que relacionan la  $T_{FP}$  con la temperatura de ebullición ( $T_b$ ). De las ecuaciones propuestas por estos autores, una es aplicable a alcoholes, otra es aplicable a ácidos y la otra es aplicable a aldehídos y al resto de hidrocarburos (tal es el caso de la Ecuación 2.3). La propuesta, de tres ecuaciones en lugar de solo una, es consecuencia del incremento del error que llegó a ser de hasta un 10% cuando intentaron predecir la  $T_{FP}$  con una sola Ecuación.

$$T_{FP} = a + \frac{a * \frac{c}{T_b}^2 * e^{\frac{c}{T_b}}}{(1 - e^{\frac{c}{T_b}})^2} \quad (2.4)$$

La Ecuación 2.4 hace parte del trabajo de Satyanarayana et al. [4]. Estos proponen un modelo matemático aparentemente un poco más complejo. La precisión de este último método es alta si se compara con los descritos anteriormente. Consecuentemente, en este último fue necesario dividir las sustancias orgánicas en diez subgrupos y obtener los coeficientes de la Ecuación 2.4 para cada una de estos. Los subgrupos fueron: hidrocarburos, ácidos, alcoholes, aldehídos, cetonas, aminas, éteres, ésteres, sulfuros, halógenos. El grupo que presentó el mejor ajuste fue el de los alcoholes. En términos generales la precisión de esta propuesta fue satisfactoria para los autores.

Existen otras propuestas que además de requerir como variable de entrada la  $T_b$ , también requieren información del número de átomos de carbono y la entalpía de vaporización de la sustancia analizada. Uno de estos casos lo representa la propuesta de Gharagheizi et al., los cuales crearon un método que además de relacionar linealmente la  $T_{FP}$  con la  $T_b$ , también necesita el número de átomos de carbono ( $C_i$ ) de la molécula analizada como se observa en la Ecuación 2.5 [5]. Para desarrollar esta propuesta se emplearon 1471 sustancias pertenecientes a diferentes familias. Al comparar con los datos obtenidos experimentalmente se logra una desviación absoluta promedio de 2.4% y un error absoluto promedio de 8.1 K. Finalmente, los autores destacan que además de la precisión lograda por el método, también es importante la rapidez con la que se estima la  $T_{FP}$ .

$$T_{FP} = -18.44 + 0.8493 * T_b - 3.723 * C_i \quad (2.5)$$

La propuesta de L. Catoire et al. se basa en un modelo matemático que es aplicable a todas las sustancias orgánicas existentes. Esta propuesta requiere del conocimiento de la  $T_b$ , la entalpía de vaporización ( $\Delta h_{vap}$ ) a la  $T_b$  y del número de átomos de carbono de cada sustancia [6]. Basándose en la experiencia obtenida, los autores afirman que es imposible lograr una ecuación que a partir de la  $T_b$  pueda predecir la  $T_{FP}$  de sustancias orgánicas de todas las familias. Su propuesta, como se puede ver en la Ecuación 2.6, fue obtenida como la que mejor se ajustó a las  $T_{FP}$  de las 600 sustancias orgánicas tomadas como referencia. Finalmente, estos obtuvieron con su propuesta un error absoluto máximo de 10°C y una desviación media absoluta de 3°C.

$$T_{FP} = 1.477 * T_b^{0.79686} * \Delta h_{vap}^{0.16845} * C_i^{-0.05948} \quad (2.6)$$

La propuesta de R.W. Prug es otro método creado para obtener la  $T_{FP}$  de sustancias orgánicas a partir de la  $T_b$  como se aprecia en la Ecuación 2.7 [7]. En esta propuesta se necesita información acerca de la concentración estequiométrica ( $CST$ ) de la sustancia a analizar. Para hallar esta  $CST$  se propone una fórmula adicional, como se muestra en la Ecuación 2.8, que depende del número de átomos que conforman la sustancia analizada.

$$T_{FP} = \frac{T_b}{1.442 - 0.08512 * \ln(CST)} \quad (2.7)$$

En la Ecuación 2.7, la  $CST$  corresponde a la concentración estequiométrica en fase gaseosa de la molécula que se desea analizar y para hallarla se dispone de la Ecuación 2.8. En esta Ecuación las variables  $C$ ,  $S$ ,  $H$ ,  $X$ ,  $O$  representan el número de átomos de carbono, azufre, hidrógeno, halógenos y oxígeno respectivamente, que conforman la molécula de la sustancia analizada.

$$CST = \frac{83.8}{4 * C + 4 * S + H - X - 2 * O + 0.84} \quad (2.8)$$

De los métodos empíricos, que se acaban de describir, se concluye que la mayoría emplea la  $T_b$  como variable independiente. Sin embargo, la obtención de esta puede demandar el mismo trabajo que demandaría la obtención de la  $T_{FP}$ .

## 2.1.1.2. Métodos basados en la estructura molecular.

### 2.1.1.2.1. Método de Relación Cuantitativa Estructura Propiedad (QSPR)

El método Relación Cuantitativa Estructura Propiedad (QSPR) es un método que permite conocer propiedades físicas, mecánicas o químicas (que puede ser la  $T_{FP}$ ) de las sustancias a partir de información de la estructura molecular de la misma. El método consiste en encontrar una relación óptima entre la estructura molecular y la propiedad de interés de las sustancias observadas. La relación óptima (llamada descriptor molecular) puede ser encontrada aplicando redes neuronales o regresiones lineales multivariadas basadas en algoritmos genéticos y son una consecuencia directa de la estructura molecular [8, 9]. La principal desventaja de la aplicación de este método es la complejidad implícita en el procedimiento que se aplica para obtener los descriptores moleculares. Una recopilación de varios métodos donde se aplica QSPR y métodos de contribución de grupos propuestos se puede encontrar en el trabajo de J.A. Lazzús [10].

### 2.1.1.2.2. Métodos estructura molecular y redes neuronales

Este método relaciona los grupos funcionales de cada sustancia analizada con una propiedad que se desea determinar (en este caso la  $T_{FP}$ ). Este método es especialmente útil cuando se aplica a sustancias en las que la relación entre la estructura molecular y la  $T_{FP}$  no es fácilmente detectable. La propuesta de Gharagheizi et al. aplicada a hidrocarburos de todas las familias,

emplea 79 grupos funcionales de referencia [11]. Para lograr este método los autores alimentaron el modelo con información proveniente de 1378 sustancias puras con representantes de todas las familias de las sustancias orgánicas. Otro autor dentro de este tipo de métodos es J.A. Lazzus, el cual propone un método en el que se emplearon 350 compuestos orgánicos, pertenecientes a todas las familias de hidrocarburos, para entrenar la red neuronal [10]. Este autor evaluó su propuesta con 150 sustancias diferentes a las empleadas para alimentar el modelo, obteniendo un error promedio de 1.8% y un error absoluto promedio de 6.2 K. Finalmente, Pan et al. proponen un método para obtener la  $T_{FP}$  de sustancias puras, el cual se alimentó con 62 alcanos y posteriormente fue validado con otros 30 alcanos diferentes [12]. Ellos obtuvieron con su método una desviación absoluta promedio de 4.8 K y un error cuadrático medio de 6.8 K.

### 2.1.1.2.3 Métodos estructura molecular y Ecuación empírica

En esta sección se describen aquellos métodos que emplean una ecuación matemática para relacionar la estructura molecular con la  $T_{FP}$  de la sustancia analizada. Esta sería la principal diferencia del método descrito en esta sección con respecto a las dos secciones anteriores. La Ecuación matemática 2.9, propuesta por Albahri, fue seleccionada por ser la que mejor describe la  $T_{FP}$  a partir de la información estructural de las sustancias tomadas como referencia [13]. Este método se fundamenta en 35 grupos funcionales que conforman aromáticos, naftenos, parafinas y olefinas. Adicionalmente, el autor empleó como base la información obtenida de 138 sustancias puras. Los resultados obtenidos con este método fueron satisfactorios hasta el punto de arrojar un error promedio de 1.8%.

$$\Phi = [a + b * (\sum \Phi_i) + c * (\sum \Phi_i)^2 + d * (\sum \Phi_i)^3 + e * (\sum \Phi_i)^4] \quad (2.9)$$

donde:

$\Phi$ : Es la propiedad que se desea determinar y puede ser  $T_{FP}$ , temperatura de auto ignición, límite superior o inferior de inflamación.

$\sum \Phi_i$ : Es la suma de la contribución de los grupos funcionales (Tomado de tabla [13]).

$a, b, c, d$ : son coeficientes que dependen de la propiedad a obtener (Tomado de tabla [13]).

La propuesta de Carrol et al. emplea un modelo matemático obtenido por regresión lineal multiparamétrica. Adicionalmente, esta propuesta emplea dos parámetros intermedios llamados número de *punto de inflamación* y número de ebullición (véase ecuaciones 2.10 a 2.12) [14–17]. Este método es fundamentado en una propuesta para la  $T_b$  hecha por Kinney unos años atrás, y fue adaptado inicialmente para alcanos y alquenos acíclicos. Finalmente, es propuesto para sustancias orgánicas de todas las familias [18].

$$Y_{bp} = \left( \frac{-337.38 + \sqrt{337.38^2 - 4 * 16.8 * (437.88 + T_b(K))}}{-2 * 16.80} \right)^3 \quad (2.10)$$

$$N_{FP} = 0.095 + 0.974 * Y_{bp} + \sum_I n_i G_i \quad (2.11)$$

$$T_{FP} = 23.369 * N_{FP}^{2/3} + 20.01 * N_{FP}^{1/3} + 31.901 \quad (2.12)$$

donde:

$N_{FP}$ : Número de *punto de inflamación*

$T_b$ : Temperatura de ebullición

$Y_{bp}$ : Número de ebullición

$G_i$ : Parámetros de grupo funcional que dependen de los grupos funcionales que integran la molécula de la sustancia que se analiza [17].

$n_i$ : Número de veces que se repite el grupo funcional en la molécula de análisis.

La principal ventaja de este método es que los resultados que arroja superan en precisión a aquellos obtenidos con los otros métodos basados en la estructura molecular conocidos a la fecha.

### **2.1.2. Métodos para determinar la $T_{FP}$ de mezclas de sustancias**

Hasta el momento solo se ha hablado de los métodos para obtener teóricamente la  $T_{FP}$  de sustancias puras, lo cual es solo una parte de los avances logrados a la fecha. Tal vez los métodos creados para obtener teóricamente la  $T_{FP}$  en mezclas requieren de igual o mayor atención que los anteriores. Esto cobra valor cuando se observa el número de mezclas que se manejan hoy en día a nivel industrial, y si se recuerda el riesgo que presentan algunas mezclas cuya  $T_{FP}$  puede llegar a ser inferior que las de sus constituyentes. Por lo tanto, a continuación se describen diferentes propuestas creadas para tal fin.

#### **2.1.2.1. Métodos para determinar la $T_{FP}$ de mezclas cuasi-ideales de sustancias**

El carácter ideal de una mezcla líquida queda determinado si se puede describir su equilibrio líquido vapor mediante la ley de Raoult. Según la experiencia las mezclas de hidrocarburos como los lubricantes, destilados del petróleo, combustibles diésel y gasolina tienden a comportarse como mezclas cercanas a ideales o débilmente no ideales [1], [19–21]. En la literatura se conocen varios métodos para predecir la  $T_{FP}$  de esta clase de mezclas. Uno de estos es la propuesta de Thiele [19], el cual elaboró un método para determinar la  $T_{FP}$  de mezclas de lubricantes, el cual emplea una ecuación logarítmica como se puede apreciar en la Ecuación 2.13. Esta depende de la fracción volumétrica y la  $T_{FP}$  de los lubricantes que constituyen la mezcla a analizar, que pueden ser dos o más. Los resultados obtenidos, al aplicar el método, en muchos casos son muy cercanos a los datos experimentales. Sin embargo, de acuerdo con el autor, este método no es muy preciso.

$$T_{FP} = -100 * \log[xv_1 \left(10^{-\frac{T_{FP1}}{100}}\right) + xv_2 * \left(10^{-\frac{T_{FP2}}{100}}\right)] \quad (2.13)$$

donde:

$x_{vi}$ : Fracción volumétrica del lubricante i.

$T_{FPi}$ : Temperatura de punto de inflamación del componente i.

La propuesta de Butler et al., como se aprecia en la Ecuación 2.14, es de tipo exponencial, aplicable para predecir la  $T_{FP}$  de mezclas de los destilados medios del petróleo [1]. Para llegar a esta propuesta, los autores asumieron que los destilados medios del petróleo se comportaban como mezclas ideales. Adicionalmente, los autores también asumieron que las entalpías de vaporización de todos los constituyentes tienen el valor constante de 8.967 MJ. Se observó además, en las muestras empleadas para el modelo, que los productos de los pesos moleculares promedio con sus respectivas presiones de vapor generan un valor constante e igual a 104.73 kPa.

$$e^{\frac{8500}{T_{FP}}} = \frac{x_1}{x_1+x_2} * e^{\frac{8500}{T_{FP1}}} + \frac{x_2}{x_1+x_2} * e^{\frac{8500}{T_{FP2}}} \quad (2.14)$$

Por su parte, Aleme et al. propusieron un método para predecir la  $T_{FP}$  y el índice de cetano de muestras de combustible diésel a partir de sus curvas de destilación [20]. Para lo cual, los autores crearon una base de datos donde relacionaban estas propiedades con las respectivas curvas de destilación mediante regresión de mínimos cuadrados parciales. La precisión obtenida con el modelo propuesto presentó mejor ajuste que otros métodos quimicométricos basados en métodos espectrométricos. La desventaja de este método radica en que hay que hacer pruebas de destilación *ASTM D 86* antes de obtener la  $T_{FP}$  del combustible de muestra.

Por otro lado, Affens et al. y White et al. proponen métodos para predecir la  $T_{FP}$  de mezclas de hidrocarburos [21, 22]. Affens et al. lo aplican a mezclas de n-alcános mientras que White et al. lo aplican a mezclas de gasolinas de avión. Estos trataron estas mezclas como mezclas ideales y se apoyaron en el principio de Le Chatelier para lograrlo obteniendo resultados satisfactorios. Por su parte, Affens et al. concluyeron que las concentraciones en fase vapor de los constituyentes de la mezcla es más determinante en la  $T_{FP}$  que sus propiedades en fase líquida. Adicionalmente, ellos observaron que una pequeña cantidad de contaminante volátil puede convertir en inflamable una mezcla no inflamable.

### **2.1.2.2. Métodos para determinar la $T_{FP}$ de mezclas de destilados medios del petróleo y naftas**

En esta sección se mencionan las propuestas desarrolladas para determinar la  $T_{FP}$  de mezclas de subproductos típicos en la industria del petróleo tales como los destilados medios del petróleo y naftas. Las propuestas para obtener la  $T_{FP}$  de forma teórica en mezclas de destilados medios del petróleo se clasifican, en este trabajo, en dos grupos: métodos que emplean Índice de Punto de inflamación ( $I_{FP}$ ) y métodos que emplean una temperatura de la

curva de destilación. De este último se hablará en la siguiente sección. El proceso en los primeros se inicia calculando el  $I_{FP}$  de cada componente de la mezcla a partir de su respectiva  $T_{FP}$  empleando una de las Ecuaciones 2.17 - 2.23, la cual se debe seleccionar como la que mejor se ajuste a las muestras que se deseen mezclar. Adicionalmente, se calcula el  $I_{FP}$  promedio de la mezcla con la Ecuación 2.15 y la fracción volumétrica de cada muestra. Finalmente, se halla la  $T_{FP}$  de la mezcla total, para lo cual se emplea el inverso de una de las ecuaciones 2.17-2.23 como se aprecia en la Ecuación 2.16.

$$I_{FP} = \sum_i v_i * I_{FPi} \quad (2.15)$$

donde:

$v_i$ : fracción volumétrica del  $i$ -ésimo constituyente de la mezcla total.

$$T_{FP} = f^{-1}(I_{FP}) \quad (2.16)$$

donde:

$f^{-1}$ : cualquiera de las ecuaciones 2.17-2.23 después de despejar la variable  $T_{FP}$ .

**Tabla 2.1.** Ecuaciones propuestas para hallar la  $T_{FP}$  de destilados medios del petróleo y naftas.

Autor	Ecuación	N. Ec.	Ref.
Bonner	$\text{Log}(I_{FPi}) = 42.1093 - 14.286 * \text{Log}(1.8 * T_{FPi} + 492)$	2.17	[23]
Chevron	$I_{FPi} = \text{EXP} \left( \frac{10006}{1.8 * T_{FPi} + 415} - 14.092 \right)$	2.18	[23]
Wickey-Chittenden	$\text{Log}(I_{FPi}) = -6.1188 + \frac{2414}{T_{FPi} - 42.6}$	2.19	[24]
Gary-Handwerk	$I_{FPi} = 51708 * \text{EXP} \left[ \frac{(\ln((1.8 * T_{FP} + 32)_i) - 2.687)^2}{-0.917525} \right]$	2.20	[25]
Albahri	$I_{FPi} = (-0.5800437 + 0.0037539 * T_{FPi})^{-12.4108}$	2.21	[26]
Thiele	$I_{FPi} = 10^{((-1.8 * T_{FPi} + 32)/100)}$	2.22	[19]
Hu-Bums	$I_{FPi} = T_{FPi}^{\frac{1}{-0.06}}$	2.23	[27]

#### 2.1.2.2.1. Métodos para determinar la $T_{FP}$ a partir de información de la curva de destilación de destilados medios del petróleo y naftas

Mayoritariamente, los métodos descritos en esta sección han sido obtenidos mediante técnicas correlativas y tienen la forma de una ecuación lineal. Estos emplean una de las temperaturas de la curva de destilación de la muestra como variable de entrada. Uno de estos casos lo representa la propuesta de Fregolente et al. [23]. Este fue obtenido correlacionando las  $T_{FP}$  de naftas y sus respectivas temperaturas de recuperación del 5% del volumen destilado

( $T_5$ ) en pruebas de laboratorio mediante norma *ASTM D 86*. Esta correlación presentó una desviación absoluta promedio de  $0.88^\circ\text{C}$  cuando se comparó con datos experimentales y se puede apreciar en la ecuación 2.24.

$$T_{FP} = 0.3665 * T_5 - 33.261 \quad (2.24)$$

Majhi et al. proponen un método para obtener la  $T_{FP}$  de destilados medios del petróleo. Para lograr esta se aplica una técnica correlativa y la información proveniente de las curvas de destilación mediante la norma *ASTM D 86* de 47 muestras de destilados medios de petróleo [28]. En este trabajo se proponen inicialmente tres ecuaciones, dos de estas emplean como variable de entrada a las temperaturas de recuperación del 5% ( $T_5$ ) y 10% ( $T_{10}$ ) del volumen destilado. La tercera ecuación emplea una temperatura promedio entre las temperaturas de recuperación del 10%, 50% y 90% del volumen en un proceso de destilación. Entre todas las ecuaciones propuestas, los autores observaron que aquella que empleaba  $T_5$  (ver Ecuación 2.25) como variable de entrada arrojó los mejores resultados. Esto lo evidencian con un coeficiente de Durbin-Watson (DW) de 2 y un error estándar de estimación (SEE) de  $3.3^\circ\text{C}$ .

$$T_{FP} = -61.159 + 0.6522 * T_5 \quad (2.25)$$

Una propuesta similar a la anterior fue hecha por Riazi et al. [29]. En esta los autores correlacionan la  $T_{FP}$  de destilados medios de petróleo con la temperatura de recuperación del 10% del volumen en pruebas de destilación mediante *ASTM D 86* ( $T_{10}$ ). De los métodos obtenidos, con  $T_b$  máxima de  $260^\circ\text{C}$ , el que arrojó mejores resultados se ilustra en la Ecuación 2.26. Los autores también hacen una propuesta para destilados medios con  $T_b$  superior a  $260^\circ\text{C}$ . Esta última, similar a la Ecuación 2.27, posteriormente fue modificada por Ramakumar [30], el cual reemplazó  $T_{10}$  por  $T_{MOD}$ . Esta pequeña modificación fue justificada en los mejores resultados obtenidos.

$$T_{FP} = 477.01 + 0.707 * T_{10} \quad (2.26)$$

$$\frac{1}{1.8 * T_{FP} + 491.67} = -0.014568 + \left( \frac{2.84947}{1.8 * T_{MOD} + 491.67} \right) + 0.001903 * \ln(1.8 * T_{MOD} + 491.67) \quad (2.27)$$

donde:

$T_{MOD}$ : es una temperatura promedio entre temperatura inicial de ebullición,  $T_5$  y  $T_{10}$ .

A manera de conclusión, se observa que la  $T_{FP}$  de los productos y subproductos del petróleo tales como naftas, diésel, lubricantes y destilados medios del petróleo se pueden predecir exitosamente tratándolas como mezclas ideales. Es decir como función de las concentraciones de sus constituyentes. Sin embargo, esto no se puede hacer con aquellas mezclas que contienen alcohol, las cuales son un ejemplo de mezclas con comportamiento marcadamente no ideal. Por lo tanto, estas no han podido tratarse con los métodos descritos

arriba y en cambio ha sido necesario proponer métodos para predecir su  $T_{FP}$  con fundamentos diferentes. Una descripción de estos se hace en las secciones siguientes.

### 2.1.2.3. Métodos para determinar la $T_{FP}$ de mezclas no ideales

#### 2.1.2.3.1. Ecuación empírica

La propuesta de L. Catoire et al., hecha en el año 2006 para calcular la  $T_{FP}$  de mezclas, es similar a la que proponen los mismos autores un tiempo atrás con el mismo fin para sustancias puras, (véase Ecuación 2.6) [6, 31]. Cuando esta se desea aplicar a mezclas, las variables promedio de entrada tales como la  $T_b$ , la entalpía de vaporización y el número de átomos de carbono ( $c_i$ ) se deben obtener previamente de las mezclas que se desean analizar. Con este fin, los autores proponen las ecuaciones 2.28 y 2.29. La temperatura de ebullición normal se obtiene de la Ecuación 2.28 después de remplazar la fracción molar y el coeficiente de actividad de los constituyentes de la mezcla líquida. Para esta Ecuación el coeficiente de actividad se obtiene con el método UNIFAC [32]. Después de esto, la entalpía de vaporización de la mezcla se obtiene con la Ecuación de Clausius Clapeyron y su  $T_b$ . Para obtener el número de átomos de carbono de la mezcla se emplea la Ecuación 2.29. Para ello es necesario asumir que la composición de la fase gaseosa a la  $T_{FP}$  es similar a la composición a la  $T_b$ . El autor sugiere que este método puede ser aplicado con mezclas de hasta seis componentes.

$$\sum_i x_i \gamma_i p(T_b)_{sat,i} = 1 \text{ atm} \quad (2.28)$$

$$\sum_i y_i * c_i \quad (2.29)$$

donde:

$x_i, y_i$ : Fracción molar en fase líquida y gaseosa del constituyente  $i$  respectivamente

$c_i$ : Número de átomos de carbono de la molécula del constituyente  $i$

#### 2.1.2.3.2. Regresión

Algunos autores han propuesto métodos de regresión para relacionar la  $T_{FP}$  de ciertas mezclas con otra de sus propiedades. Estos métodos por lo general son aplicables a mezclas conformadas por sustancias que fueron empleadas para su modelado y difícilmente son extrapolables a otro tipo de mezclas de sustancias. Por su parte Garland et al. hicieron mezclas binarias y ternarias de ácidos orgánicos con agua [33]. Estos relacionaron la  $T_{FP}$  con el porcentaje en peso en la mezcla de los ácidos orgánicos. Otra propuesta similar la hicieron Hristova et al. los cuales hicieron mezclas de algunos alcoholes con agua, los cuales mediante un modelo regresivo relacionaron la  $T_{FP}$  con la fracción molar de los alcoholes en las mezclas [34]. En esta misma categoría entran Mejía et al., ya que hicieron mezclas binarias de biodiésel de palma, biodiésel de higuera y diésel. Estos proponen ecuaciones cuadráticas empíricas que relacionan la  $T_{FP}$  con la fracción volumétrica de los constituyentes [35]. En todos los casos, de métodos regresivos mencionados, se obtuvieron resultados satisfactorios. Sin embargo, su principal desventaja es que estos métodos solo son aplicables a las sustancias

empleadas para su creación y demandarían tener que crear una nueva ecuación en el caso que se desee analizar mezclas con nuevas sustancias.

### 2.1.2.3.3. Redes neuronales

Agarwal et al., Liu et al. y Kumar et al. proponen métodos para predecir diversas propiedades de combustibles entre ellas la  $T_{FP}$  [36–38]. Los combustibles analizados fueron biodiésel, gasolina de aviones y mezclas diésel-biodiésel. Se aplicaron redes neuronales artificiales para relacionar las propiedades de los diferentes combustibles en función de los componentes de la mezcla. Agarwal et al. lo hicieron para biodiésel en función de los ésteres que lo componen. Algo muy similar se hizo para predecir las propiedades de combustible de avión a partir de los constituyentes de estos que fueron clasificados en n-parafinas, isoparafinas, monocicloparafinas, diciticloparafinas, alquílensenos, naftalenos, tetralin y aromáticos. En su trabajo, Kumar et al. emplearon redes neuronales para mezclas de diésel y biodiésel en varias proporciones. Finalmente, en estos trabajos se concluyó que con estos métodos se logra obtener mejores predicciones que las que se obtendrían con diferentes métodos regresivos aplicados para tal fin. Sin embargo, estos métodos son muy complejos si se comparan con los métodos regresivos descritos arriba.

### 2.1.2.3.4. QSPR

Saldana et al. aplicaron QSPR para encontrar un modelo descriptivo para la  $T_{FP}$  de combustibles con composición compleja [39]. Para este trabajo fue necesario encontrar bases de datos con las cuales describieron los diferentes componentes de los combustibles a partir del número de átomos de carbono. Finalmente, los autores evaluaron diferentes técnicas QSPR para proponer un “consensus model” que arrojó resultados satisfactorios para los autores.

### 2.1.2.3.5 Método de presión de vapor

Liaw et al. propusieron un método para predecir la  $T_{FP}$  de mezclas de sustancias inflamables a partir de la Ecuación de Le Chatelier. Aunque inicialmente Le Chatelier propuso su método para ser aplicado a mezclas gaseosas, Liaw et al. logran transformar esta para lograr un análisis de lo que ocurre en fase gaseosa desde el conocimiento de la mezcla en fase líquida. El nuevo reto de Liaw et al. sería hacerle frente a las no idealidades de las mezclas líquidas. Por lo tanto, estos encontraron solución a este problema con la introducción de los coeficientes de actividad como se puede apreciar en la Ecuación 2.30 [40]. Esta propuesta se transforma así en un método totalmente predictivo y requiere solo información de las sustancias puras que se puede obtener de la bibliografía. En un trabajo posterior, Liaw et al. hicieron análisis sobre diferentes métodos conocidos a la fecha para obtener el coeficiente de actividad de mezclas en el equilibrio líquido vapor, tales como NRTL, Wilson, UNIFAC y UNIFAC-Dortmund. Estos autores logran comprobar que la Ecuación 2.30 arroja resultados más precisos cuando se emplea el método UNIFAC-Dortmund [41].

$$\sum_{k=1}^N \frac{x_k \cdot \gamma_k(T, x_{1 \rightarrow N}) \cdot P_{\text{sat}}(T)_k}{P_{\text{sat}}(T_{FP})_k} = 1 \quad (2.30)$$

La propuesta de Liaw et al. encuentra el apoyo de Phoon et al. unos años más tarde. Estos últimos autores hicieron análisis comparativos sobre diferentes métodos mencionados arriba. Ellos analizaron los resultados obtenidos al emplear métodos regresivos, métodos que emplean QSPR y aquellos basados en la propuesta de Liaw et al. Finalmente, los autores concluyeron que se obtienen resultados más satisfactorios con la aplicación del modelo de Liaw et al. [42].

Otros trabajos han surgido con el transcurrir del tiempo. Estos buscan llevar el análisis de la  $T_{FP}$  a niveles diferentes al de su predicción en mezclas de pocos constituyentes. Es por esto que hoy se conocen técnicas de análisis de la  $T_{FP}$  en mezclas complejas y parcialmente solubles. Adicionalmente, también se han hecho análisis de desempeños de mínima  $T_{FP}$ . Una descripción detallada de estas nuevas propuestas se verá a continuación.

#### **2.1.2.4. Predicción de la $T_{FP}$ en mezclas complejas, mezclas parcialmente solubles y predicción de comportamiento de mínimo *punto de inflamación* (MFPB)**

##### **2.1.2.4.1. Predicción de la $T_{FP}$ de mezclas complejas**

Un intento por lograr predecir la  $T_{FP}$  de mezclas complejas fue presentado por Phoon et al., los cuales hicieron análisis de  $T_{FP}$  aplicando la Ecuación de Liaw junto con métodos UNIFAC tales como UNIFAC, UNIFAC Dortmund y NIST-UNIFAC. Ellos centraron su análisis en mezclas no ideales de B5 (5% de biodiésel de palma en diésel) con diferentes sustancias orgánicas tales como alcoholes, ésteres y éteres [43–45]. Para empezar los autores asumieron que las mezclas B5 se comportaban idealmente, y simplificaron la representación de los combustibles diésel y biodiésel omitiendo algunas características de estos. Entre las simplificaciones tenidas en cuenta por los autores están que emplearon sustitutos de la misma forma que lo hicieron Fregolente et al. y Hanna et al. en sus trabajos [46, 47]. Adicionalmente, ellos representaron el coeficiente de actividad de la mezcla como el promedio aritmético de los componentes en la misma. Como resultado, ellos afirmaron que los errores se podrían reducir corrigiendo los parámetros de interacción empleados para calcular el coeficiente de actividad de mezclas con alcohol. De hecho proponen unos valores para estos.

##### **2.1.2.4.2. Análisis sobre mezclas parcialmente solubles**

Otros trabajos, que tienen relación con la  $T_{FP}$  de mezclas, fueron llevados a cabo en aquellas concentraciones donde existe solubilidad parcial de los constituyentes de las mismas. Liaw et al. hicieron análisis en mezclas binarias y ternarias parcialmente solubles. Algunas de estas mezclas eran conformadas por agua y sustancias inflamables, mientras que otras de estas eran mezclas de solo sustancias inflamables. Ellos recomiendan no ignorar los rangos de concentraciones donde se presentan insolubilidades en las mezclas líquidas, ya que esto tiene influencia significativa en el comportamiento de la  $T_{FP}$  [48–50]. Adicionalmente, los autores proponen un método para calcular la  $T_{FP}$  en el rango de concentraciones donde se presentan

insolubilidades. Como aporte de su trabajo, ellos concluyeron que la  $T_{FP}$  se comporta de forma constante en aquellas regiones donde existe separación de fase de las mezclas líquidas.

#### **2.1.2.4.3. Análisis comportamientos de máxima y mínima $T_{FP}$**

Finalmente, otro aspecto tenido en cuenta en los trabajos disponibles en la literatura, y que tiene relación con la  $T_{FP}$ , es aquel donde se analizan las condiciones que favorecen el desempeño de mínima/máxima  $T_{FP}$  [51–53]. Tal es el caso de da Chuna et al. que basaron su análisis en la concomitancia existente entre el comportamiento azeotrópico de algunas mezclas con el comportamiento de mínimo/máximo  $T_{FP}$  propuesto por Liaw et al. [53]. Estos concluyeron en su trabajo que el comportamiento de máxima o mínima  $T_{FP}$  puede ocurrir cuando la variación entre las  $T_{FP}$  de los componentes individuales ( $\Delta T_{FP}$ ) tiene la misma magnitud o es menor que la variación de temperatura de ebullición de los mismos ( $\Delta T_b$ ).

Como consecuencia del análisis de la información disponible en la literatura, relacionada con la  $T_{FP}$ , se concluye en este trabajo que no hay una propuesta que pueda predecir la  $T_{FP}$  de mezclas complejas alcohol-diésel y alcohol-diésel-biodiésel en todo el rango de concentraciones. Aunque algunos autores intentaron predecir la  $T_{FP}$  de mezclas similares [43–45], se cree en esta tesis que las simplificaciones aplicadas no fueron totalmente acertadas. Adicionalmente, se pudo apreciar, en la mayoría de los trabajos citados, que el método para predecir la  $T_{FP}$  basada en la presión de vapor, propuesta por Liaw et al. es el que mejor se ajusta a los datos experimentales relacionados con la  $T_{FP}$ . Por lo tanto, en este trabajo se propone un método para predecir la  $T_{FP}$  de estas mezclas complejas, las cuales son consideradas no ideales especialmente por la presencia del alcohol. Esta propuesta tiene como fundamento la Ecuación de Liaw, en conjunto con el método UNIFAC Dortmund.

Para aplicar el método UNIFAC Dortmund se necesita caracterizar la distribución de los componentes de la mezcla compleja (diésel). Para esto, se propone una nueva técnica fundamentada en pruebas de laboratorio fáciles y económicas. Se logra así representar al combustible diésel con 54 componentes. Además, se propone un método donde se obtiene un único coeficiente de actividad representativo de las mezclas complejas diésel y diésel-biodiésel con la ayuda de la Ecuación de Gibbs Duhem. Para esto se propone un sustituto del diésel con el cual se obtiene el coeficiente de actividad del alcohol. Los resultados de esta propuesta se verán en los siguientes capítulos.

## **2.2. Métodos para determinar la viscosidad**

La viscosidad es la resistencia a fluir en estado de confinamiento que experimentan los fluidos cuando son sometidos a un esfuerzo de cizalladura. Esta propiedad de los fluidos es proporcional a la fricción interna de las moléculas que lo integran. Lo cual significa que esta depende de las características estructurales de las moléculas, así como de las energías con las que estas interactúan. El análisis de la viscosidad en los fluidos se torna un poco más compleja cuando se empieza a trabajar con mezclas de sustancias de naturaleza diferente,

caso en el cual las diferencias estructurales y de las energías de interacción pueden desembocar en valores de la viscosidad que intuitivamente son difíciles de predecir.

En industrias como la del petróleo y la química, el conocimiento de la viscosidad de las sustancias es importante, ya que en estas se necesita transportar fluidos a través de tuberías que pueden llegar a medir varios kilómetros de distancia. El conocimiento de la viscosidad se emplea para predecir la velocidad de transporte, combinación de sustancias conveniente y la potencia necesaria para el transporte de estos. El conocimiento de la viscosidad también es importante cuando se desean introducir nuevos combustibles en la industria automotriz, ya que algunos de los elementos en los motores de combustión interna fueron diseñados para funcionar con valores de la viscosidad del combustible y lubricante dentro de un intervalo de valores estrictamente seleccionado [54].

La obtención de la viscosidad de sustancias de aplicación industrial con experimentos de laboratorio es una práctica que puede resultar muy costosa. Por lo tanto las técnicas predictivas son una valiosa herramienta que hoy día permite al operario tener al instante información práctica y precisa que optimice el proceso en el que se desempeña. En la actualidad se conocen muchas técnicas predictivas relacionadas con la viscosidad de sustancias puras y sus mezclas que pueden estar en estado gaseoso o líquido. El análisis teórico de esta propiedad data del siglo XIX y aun hoy en día sigue siendo objeto de estudio. A continuación se hace un breve resumen de estas.

## **2.2.1. Métodos para determinar la viscosidad de sustancias en estado gaseoso**

### **2.2.1.1 Métodos para determinar la viscosidad de sustancias puras**

#### **2.2.1.1.1. Método fundamentado en la teoría de fenómenos de transporte**

Uno de los primeros estudios de la viscosidad de sustancias en estado gaseoso se basa en conceptos que se aplican en estudios de fenómenos de transporte. De estos conceptos se conoce la fórmula que afirma que la viscosidad de una sustancia es directamente proporcional a la temperatura y masa molecular ( $MW$ ) y es inversamente proporcional al diámetro de colisión de la molécula, la cual es la mínima distancia a la cual una molécula experimenta energía potencial cero. Estos conceptos quedan plasmados en la Ecuación 2.31.

$$\eta = C * \frac{(T * MW)^{1/2}}{\sigma^2} \quad (2.31)$$

donde:

$C$ : constante de proporcionalidad

$\sigma$ : diámetro de colisión de la molécula asumida como esfera rígida

Un resultado similar a la Ecuación 2.31, pero con  $C = 26.69$  constituye una de las propuestas de Hirschfelder et al. asumiendo que las moléculas de los gases son esferas rígidas y sin fuerzas de interacción (atracción o repulsión) y su distribución de velocidades es descrita por una distribución de Maxwell [54, 55].

Cuando se tienen en cuenta las fuerzas de interacción molecular, la propuesta de Chapman-Enskog propone adicionalmente la integral de colisión para la viscosidad ( $\Omega_v$ ) como se aprecia en la Ecuación 2.32 [56]. Esta integral de colisión depende de la temperatura y la función de energía potencial que describe la forma en la que interactúan las moléculas en el gas  $\psi(r)$ . La propuesta más empleada para describir el potencial de interacción molecular en los gases es la Ecuación de Leonard-Jones. Desde la cual, según Poling et al. varios autores han determinado la integral de colisión para ser aplicada en la Ecuación 2.32 [54], entre los que se destacan los trabajos de Hirschfelder et al., Barker et al., Monchick et al. [55, 57, 58]. La propuesta de Neufeld et al., descrita en la Ecuación 2.33, se destaca por su simplicidad [59]. En esta se puede apreciar una formula simple para obtener la integral de colisión que finalmente depende de la constante de Boltzmann, la temperatura absoluta y es inversamente proporcional a la mínima energía potencial entre el par de moléculas analizadas.

$$\eta = 26.69 * \frac{(T^*MW)^{1/2}}{\sigma^2\Omega_v} \quad (2.32)$$

$$\Omega_v = [1.16145(T^*)^{-0.14874}] + 0.52487[0.7732T^*] + 2.16178[-2.43787T^*] \quad (2.33)$$

donde:

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon} \quad (2.34)$$

además:

$k_B$ : es la constante de Stefan Boltzmann

$\varepsilon$ : es la mínima energía potencial entre el par de moléculas analizadas.

#### 2.2.1.1.2. Método de Estados Correspondientes.

La Ecuación 2.32, arriba citada, depende de información disponible de la Ecuación de Leonard-Jones y la integral de colisiones. Los valores de las constantes para estas ecuaciones no están disponibles para muchas sustancias de uso práctico. Por lo que se hace necesario buscar alternativas para disponer de métodos versátiles adaptables a mayor número de sustancias de uso en la industria. Una alternativa es expresar la viscosidad de las sustancias a analizar en función de sus propiedades críticas. Es por eso que desde 1961 se conoce la propuestas formulada por R.W. Flynn et al. que se ilustra en la Ecuación 2.35 [60].

$$\mu^* \xi \times 10^3 = [0.291T_r - 0.058]^{3/4} \quad (2.35)$$

donde:

$$\xi = \frac{T_c^{1/6}}{MW^{1/2}V_c^{2/3}} \quad (2.36)$$

$T_c$ : Temperatura crítica

$V_c$ : Volumen crítico

$T_r$ : temperatura reducida

$\mu^*$ : viscosidad en condiciones normales

Los autores aplicaron esta propuesta a 125 sustancias de muestra entre las que se encontraron parafinas, isoparafinas, naftalenos, olefinas, acetilenos y aromáticos. Los resultados obtenidos con este método fueron satisfactorios, según los autores, ya que la viscosidad predicha con esta propuesta generó una desviación promedio de 2.18% con respecto a los datos experimentales.

Según Poling et al. un resultado similar se obtiene al remplazar en la Ecuación 2.32 el término  $\sigma$  por uno que depende del volumen crítico ( $V_c$ ) [54]. Adicionalmente este  $V_c$  se puede expresar en función de otras propiedades críticas mediante la relación 2.37

$$V_c \approx \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.37)$$

En el libro de Poling et al., se mencionan varios métodos que describen la viscosidad adimensionalmente con la estructura:  $\eta_r = \xi\eta = f(T_r)$  donde  $\xi$  tiene la misma forma de la Ecuación 2.36. Estos destacan la propuesta de Lucas et al. que se puede apreciar en la Ecuación 2.38 [61].

$$\eta\xi = [0.807T_r^{0.618} - 0.357\exp(-0.449T_r) + 0.34\exp(-4.058T_r) + 0.018]F_P^oF_Q^o \quad (2.38)$$

Donde  $F_P^o$  y  $F_Q^o$  son factores de corrección que tienen en cuenta la polaridad y el efecto cuántico de las sustancias. Para hallar estos valores Lucas et al. proponen algunas soluciones descritas en sus trabajos. Finalmente, se dispone con la propuesta de Lucas et al. una forma de predecir la viscosidad de las sustancia a partir de información disponible en la literatura.

Reichenberg propuso un método que tiene en cuenta la variación de la viscosidad debido a la presión [62]. Esta propuesta se puede apreciar en la Ecuación 2.39.

$$\frac{\eta}{\eta^o} = 1 + Q \frac{AP_r^{3/2}}{BP_r + (1 + CP_r^D)^{-1}} \quad (2.39)$$

Donde los valores de  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  dependen de la temperatura reducida ( $T_r$ ), adicionalmente, el valor  $Q$  depende de la presión y temperatura crítica y tiene en cuenta la polaridad de la sustancia. En la propuesta de Reichenberg se describe la forma como obtuvieron estos valores. El valor  $\eta^o$  corresponde a la viscosidad de la sustancia obtenida a la misma

temperatura del análisis, pero a baja presión. Al comparar resultados experimentales con los predichos por este método, los autores dicen que los errores obtenidos fueron bajos.

Por su parte J.A. Jossi et al. proponen un método para predecir la viscosidad de sustancias puras en los estados que van desde el gaseoso denso, con densidades reducidas que pueden tener el valor de 3, al líquido [63]. Esta propuesta tiene como variables de entrada la densidad reducida, la  $MW$  y las constantes críticas. Adicionalmente, este método emplea conceptos como viscosidad residual propuesta anteriormente por Abas et al. Los autores destacan que la propuesta hecha unos años antes por de Stiel et al. arrojó resultados favorables para sustancias gaseosas polares y no polares a moderadas presiones [60, 63]. Por esta razón, decidieron tomarla como ejemplo para su análisis. Finalmente, ellos destacan que su propuesta puede ser aplicada a gases densos y líquidos. Los autores decidieron tratar por separado a los gases polares y a los no polares. En la Ecuación 2.40 se puede apreciar la propuesta hecha por estos autores.

$$(\mu - \mu^*)\xi = [23.12e^{1.079\rho_R} - 25] * 10^{-5} \quad (2.40)$$

donde:

$\rho_R$ : densidad reducida

$\xi$ : tiene el mismo significado de la Ecuación 2.36

$\mu - \mu^*$ : viscosidad residual (la cual es la diferencia entre la viscosidad que se desea conocer y la viscosidad a presiones de 0.1 a 5 atmosferas)

### 2.2.1.2. Métodos para determinar la viscosidad de mezclas de sustancias en estado gaseoso

En el campo de la viscosidad de mezclas gaseosas se dispone en la bibliografía de algunas propuestas. En el libro Propiedades de Líquidos y Gases de Poling et al. se describe brevemente la propuesta Reichenberg que a su vez es derivada de la propuesta de Hirschfelder et al. y el método de Estados Correspondientes [54, 55]. Esta propuesta se presenta en la Ecuación 2.41.

$$\eta = \sum_{i=1}^n K_i \left( 1 + 2 \sum_{j=1}^{i-1} H_{ij} K_j + \sum_{j=1 \neq i}^n \sum_{k=1 \neq i}^n K_{ij} K_{ik} K_j K_k \right) \quad (2.41)$$

donde:

$n$ : número de componentes de la mezcla

Los demás términos de la Ecuación son variables que dependen del momento dipolar, temperatura reducida, temperatura y presión crítica y la viscosidad de cada componente de la mezcla. La definición de cada uno de los componentes en la Ecuación 2.41 son complejos y está definida la forma de obtenerlo en el trabajo de Reichenberg [64].

Una propuesta un poco más simplificada es la C.R. Wilke [65]. El cual propone un método para predecir la viscosidad de mezclas gaseosas a partir de las viscosidades y las masas moleculares de los componentes. Esta propuesta resulta de la modificación de una propuesta anterior elaborada por el autor en conjunto con Buddenberg [66]. La modificación fue basada en la teoría cinética de los gases en conjunto con otras simplificaciones y finalmente queda como se ilustra en las ecuaciones 2.42 - 2.44. Esta propuesta fue evaluada con mezclas de gases de 2 a 7 componentes arrojando resultados satisfactorios para el autor.

$$\eta = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \eta_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (2.42)$$

donde:

$y_i$ : fracción molar del componente  $i$  en estado gaseoso.

$$\phi_{ij} = \frac{[1 + (\eta_i/\eta_j)^{1/2} (MW_j/MW_i)^{1/4}]^2}{[8(1 + MW_i/MW_j)]^{1/2}} \quad (2.43)$$

$$\phi_{ji} = \frac{\eta_j MW_i}{\eta_i MW_j} \phi_{ij} \quad (2.44)$$

#### 2.2.1.2.1. Método de Estados Correspondientes.

La propuesta de Lucas et al. está basada en el método de Estados Correspondiente para sustancias puras descritos en las ecuaciones 2.35 - 2.38. Para el caso de mezclas de sustancias gaseosas se tiene en cuenta un promedio ponderado en función de las concentraciones molares para  $p_c$ ,  $T_c$ ,  $MW$  y  $F_p^o$  [61]. En este trabajo se emplean adicionalmente las ecuaciones siguientes:

$$p_{cm} = RT_{cm} \frac{\sum_i y_i Z_{ci}}{\sum_i y_i V_{ci}} \quad (2.45)$$

$$F_{Qm}^o = (\sum_i y_i F_{Qm}^o) A \quad (2.46)$$

donde:

$A = 1 - 0.01(MW_H/MW_L)^{0.87}$  aplicable cuando  $M_H/M_L > 9$  y  $0.05 < y_H < 0.74$ . De lo contrario  $A=1$

$MW_H$ : masa molar de la sustancia con mayor masa molar en la mezcla

$MW_L$ : masa molar de la sustancia con menor masa molar en la mezcla

Como se mencionó arriba, la información de las sustancias puras, necesaria para aplicar los métodos de Estados Correspondientes, está disponible en la literatura. En el caso de Métodos

de Estados Correspondientes aplicado a mezclas de sustancias gaseosas solo es necesario hallar un promedio ponderado de estas propiedades.

Otra propuesta fue hecha por Chung et al. en la cual aplican la Ecuación 2.32 a mezclas. Como es de esperarse cada uno de los términos en esta fueron remplazados por sus equivalentes para la mezcla a analizar. Las formas de obtener cada uno de estos términos están debidamente explicados en su trabajo [67, 68]. Adicionalmente, esta propuesta lleva el término  $F_{cm}$ , el cual es introducido para corregir la forma y polaridad de las moléculas en la mezcla. La propuesta de Chung et al. toma la forma descrita en la Ecuación 2.47. Poling et al. hicieron experimentos con mezclas binarias de gases y compararon los resultados con los obtenidos al aplicar la Ecuación 2.47 y observaron que los errores no superaban el 5% [54].

$$\eta = \frac{26.69F_{cm}(MW_{mT})^{1/2}}{\sigma_m^2\Omega_v} \quad (2.47)$$

Hasta el momento se han descrito algunos métodos, disponibles en la literatura, para obtener la viscosidad de gases puros y mezclas. Los métodos para obtener la viscosidad de líquidos deben considerar fuerzas de interacción molecular de corto rango (repulsión y enlaces de hidrogeno), amplio rango (fuerzas electrostáticas) y largo rango (efectos de atracción) [46]. La propuesta de un método, que tenga en cuenta las fuerzas de interacción molecular, para predecir la viscosidad de sustancias líquidas puras y sus mezclas adquiere mayor complejidad en la medida que las propiedades de las moléculas de las sustancias varían [69]. A continuación se presenta un breve resumen de diferentes propuestas existentes a la fecha utilizadas para obtener la viscosidad de sustancias líquidas de forma teórica.

### 2.2.2. Métodos para determinar la viscosidad de sustancias líquidas puras

La viscosidad de los líquidos tiende a disminuir con el incremento en la temperatura, lo cual en la mayoría de los casos se describe con una curvatura en un diagrama  $\mu$ -T. Esta tendencia curvilínea desaparece casi completamente al representar la viscosidad en una escala logarítmica contra el inverso de la temperatura reducida, como se observa en un análisis presentado en el libro Propiedades de Gases y Líquidos de Poling et al. [54]. En este libro se analizaron las viscosidades de cuatro líquidos, cuyas respectivas  $T_b$  quedaron ubicadas aproximadamente a  $1/T_r = 1.5$ . Las temperaturas por debajo de la  $T_b$  y por encima de la  $T_b$  corresponden a valores de  $1/T_r > 1.5$  y  $1/T_r < 1.5$ , respectivamente. En este análisis, la región de temperaturas por debajo de la  $T_b$  presentan una variación lineal de la viscosidad con respecto a  $1/T_r$ , mientras que en la región ubicada encima de la  $T_b$  presentan un desempeño curvilíneo. Según B.E. Poling et al., para la estimación de la viscosidad en la región no lineal se han propuesto varios métodos basados en la ley de Estados Correspondientes [54]. Mientras que en la región lineal, los métodos de estimación basados en la ley de Estados Correspondientes pierden precisión y en su lugar se emplean los métodos de contribución de grupo o métodos basados en la ley de Estados Correspondientes modificados. Aunque en esta tesis se enfocará el análisis en mezclas ubicadas por debajo de la temperatura de ebullición,

se describirá brevemente la mayoría de los métodos disponibles en la literatura disponibles para sustancias puras y sus mezclas.

Actualmente, se dispone de mucha información bibliográfica, relacionada con la viscosidad de sustancias puras y sus mezclas, obtenidas experimentalmente a diferentes temperaturas y presiones. Sin embargo, industrialmente, este conocimiento no es suficiente si se tiene en cuenta el amplio rango de combinaciones y condiciones probables para estas al momento de ser empleadas [70–74]. Por lo tanto, es indispensable la aplicación de fórmulas teóricas que ayuden a conocer esta propiedad de las sustancias puras o sus mezclas a la hora de ser empleadas.

### 2.2.2.1 Métodos empíricos

Una definición similar a la dada a los métodos empíricos en las secciones dedicadas a la  $T_{FP}$  encaja en esta sección, por lo tanto, no se repetirá esta información y se pasará a la descripción de los métodos agrupados en esta categoría. Así que el primer método que se describe es el propuesto por Pachaiyappan et al., los cuales proponen quizás una de los métodos más simples para predecir la viscosidad de sustancias puras a una determinada temperatura [75]. La propuesta de estos autores, como se aprecia en la Ecuación 2.48, requiere de parámetros característicos para cada serie homóloga como  $c$  y  $n$  en la Ecuación que están consignados en su trabajo. Queda por lo tanto introducir en la Ecuación 2.48 el valor del peso molecular de cada sustancia. Una de las principales desventajas de esta propuesta es que subestima aspectos determinantes para conocer la viscosidad de ciertas sustancias de la misma serie homóloga, tales como aquellas que llevan a que ciertos isómeros experimenten viscosidades diferentes.

$$\mu = cMW^n \quad (2.48)$$

Andrade en 1930 propone un método simple para predecir la viscosidad de sustancias puras [76]. Esta propuesta, descrita en la Ecuación 2.49, relaciona la viscosidad de ciertos hidrocarburos con la temperatura absoluta en el rango de temperaturas comprendidas entre la temperatura de congelamiento y la temperatura crítica.

$$\eta = A e^{\frac{B}{T}} \quad (2.49)$$

En la Ecuación 2.49 las constantes  $A$  y  $B$  deben ser halladas para cada sustancia con la ayuda de resultados experimentales. El autor hizo comparaciones de la viscosidad calculada con su modelo y la viscosidad de ciertas sustancias encontradas en la bibliografía a diferentes temperaturas y los resultados fueron satisfactorios. Por su parte, unos años más adelante J. M. Geist et al. midieron la viscosidad de varios hidrocarburos de las familias de parafinas, isoparafinas, naftenos y aromáticos a tres temperaturas diferentes [77]. Estos hicieron comparaciones con datos obtenidos mediante la ecuación de Andrade para la sustancia 2, 2, 4-Trimetilpentano a varias temperaturas con el mismo valor de las variables  $A$  y  $B$ . La validez de este método se observa en su trabajo. Adicionalmente, los autores también concluyeron

que la viscosidad de las sustancias con estructuras cis tenían mayores valores que las sustancias con estructura trans, permitiéndoles concluir que esta característica tenía influencia en la viscosidad de las mismas.

Otras ecuaciones han sido derivadas de la Ecuación de Andrade. Lo cual es debido en parte al hecho de que las sustancias presentan diferentes variaciones de su viscosidad en función de la temperatura. Por lo tanto, hoy se conocen propuestas como las de Gutman et al., Velzen et al. y L.A. Girifalco [78, 79, 72], las cuales se resumen en las ecuaciones 2.50 - 2.52. En estas, al igual que la propuesta de Andrade, las constantes se obtienen de datos experimentales para cada sustancia. En la Ecuación 2.52 se debe hallar adicionalmente la temperatura  $T_0$  que se obtiene de las respectivas constantes A, B ( $T_0 = -B/A$ ) de cada sustancia a analizar

$$\log(\eta) = A + \frac{B}{C+T} \quad (2.50)$$

$$\log(\eta) = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \quad (2.51)$$

$$\log(\eta) = B \left[ \frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right] \quad (2.52)$$

Por su parte, H. Korsten se apoya en un trabajo previo, en el cual se relaciona la presión de vapor con una presión y temperatura de referencia, para llegar a la propuesta descrita en las ecuaciones 2.53-2.54 [80]. Aunque el autor intentó describir la viscosidad de sustancias en el rango de temperaturas que van desde el punto de congelamiento hasta la temperatura crítica, no lo logra y se ve forzado a proponer estas dos ecuaciones. El autor observó la similitud existente entre ciertas ecuaciones propuestas para predecir la presión de vapor (Clausius-Clapeyron y Antoine) y la viscosidad de sustancias (Andrade, Gutman et al.) [81]. Este hecho lo ayudó parcialmente a la concepción de su propuesta.

$$\mu_{r,I} = \exp \left\{ \frac{T_\mu}{2T_{r,0}T_c} \left[ \left( \frac{1}{T_{r,0}} \right)^2 + 2 \frac{T_{r,0}}{T_r} - 3 \right] \right\} \quad T_r \leq T_{r,0} \quad (2.53)$$

$$\mu_{r,II} = \exp \left\{ \frac{T_\mu}{2T_{r,0}^3 T_c} (1 - T_r^2) \right\} \quad T_{r,0} \leq T_r \leq 1 \quad (2.54)$$

donde:

$T_\mu$ : es un valor característico de cada sustancia, hallado en su trabajo.

$T_{r,0}$ : es la temperatura reducida característica en el punto de inflexión, descrito en los diagramas  $\mu$ - $T$ , que parece tener un valor universal según el autor.  $T_{r,0} = (T_0/T_c) = 0.7189$ .

Finalmente, el autor evaluó la propuesta en el rango completo de temperaturas que se menciona arriba y para muestras de parafinas en el rango de C8-C20. De este trabajo se destaca el buen desempeño de su propuesta. Aunque para temperaturas cercanas al punto de

congelamiento el modelo falla, el autor cree que esto puede ser atribuido al comportamiento no newtoniano de estas sustancias en áreas cercanas a esta temperatura.

#### 2.2.2.1.1. Métodos para aplicar cerca de la región de temperatura de ebullición

En la actualidad, varios métodos están disponibles en la literatura que pueden ser aplicados cerca a la temperatura de ebullición de ciertas sustancias. Uno de estos métodos es el propuesto por S. R. Sastri et al., los cuales ofrecen una solución si se desea trabajar en el rango de temperaturas que van desde el punto de congelamiento hasta valores de temperatura reducida de 0.95 [82]. Este método, descrito en la Ecuación 2.55, es basado en la relación que existe entre la estructura molecular y la viscosidad de las sustancias puras en regiones cercanas a la temperatura crítica. Los autores hacen uso de esta propiedad en su propuesta junto con otras tales como temperatura crítica y presión crítica [83].

$$\mu = \mu_b p_{VP}^{-N} \quad (2.55)$$

donde:

$\mu_b$ : viscosidad de la sustancia a la  $T_b$

$p_{VP}$ : presión de vapor

Para la aplicación de esta Ecuación, los autores ofrecen los parámetros  $\mu_B$  y  $N$  para cada grupo funcional en varias familias de hidrocarburos, los cuales fueron obtenidos de datos experimentales. Se puede aplicar el método en condiciones que pueden estar por encima y por debajo de la temperatura de ebullición. Finalmente, los autores logran resultados satisfactorios con este método.

Otra propuesta es hecha por G. J. Smith et al. [84]. Los cuales en vista de la dificultad que han tenido algunos métodos para calcular la viscosidad a la  $T_b$ , proponen una regla empírica que soluciona esta dificultad. Esta propuesta permite estimar la viscosidad de sustancias puras sobre la  $T_b$  partiendo de métodos que estiman la viscosidad a temperaturas por debajo de la  $T_b$ . Este trabajo se compara con las propuestas de Rheochor, Grain y Gambill del valor constante [85–87]. Finalmente, los autores evaluaron esta propuesta en 250 sustancias y se dan cuenta que lograron una mejor descripción de la viscosidad en función de la temperatura. La propuesta de estos autores se puede apreciar en la Ecuación 2.56.

$$\eta_{T_b} = C * \sqrt{\rho_{T_b}} \quad (2.56)$$

donde:

$\rho$ : densidad

$C$ : constante empírica

### 2.2.2.2. Método Quantitative Structure Property Relation (QSPR)

A. R. Katritzky et al. emplearon QSPR para elaborar un método para predecir la viscosidad de sustancias orgánicas compuestas por átomos de *C*, *H*, *O*, *N*, *S* y halógenos. Un modelo general con cinco descriptores fue hallado con un coeficiente de correlación de 0.854, el cual se obtuvo tomando 361 sustancias orgánicas a 20°C. Al evaluar el modelo, se obtuvo un error absoluto promedio de 0.094 y el descriptor más importante fue el de “enlace de hidrógeno donador área cargada” [88]. Según el autor, el hecho de que este descriptor fue el más importante se debe al papel influyente del enlace de hidrógeno para la viscosidad de las sustancias líquidas. Este método resultó ser mejor que otros lineales y no lineales existentes a la fecha.

O. Ivanciuc et al. también proponen un método que se basa en QSPR, el cual emplea cinco parámetros teóricos para relacionar la viscosidad de sustancias puras con sus grupos funcionales [89]. Para este modelo se usaron como referencia 337 sustancias puras. Para validar el modelo se emplearon sustancias tanto dentro del grupo tomado como referencia como fuera del mismo. Los autores emplearon el “cross-validation statistical indice” para evaluar el método y comprobaron que este arroja resultados satisfactorios. La regresión multilineal (MLR) que relaciona la viscosidad de las sustancias con los descriptores presentó  $s = 0.37$  y  $r = 0.920$ . Este método está limitado a sustancias con solo un grupo funcional polar y para ser empleado en sustancias con más de un grupo funcional polar es necesario desarrollar nuevos parámetros estructurales.

### 2.2.2.3. Método de volumen libre

A. K Doolittle propone un modelo que relaciona la viscosidad de n-alcános con el volumen libre relativo, el cual es el cociente del incremento del volumen de una sustancia (por efecto de la presión o temperatura y el volumen específico a 0 K.) [90]. En su trabajo se describe un método novedoso para obtener el volumen específico a la temperatura de cero absoluto. Finalmente, con este trabajo se logran resultados más precisos que los obtenidos con métodos basados en la temperatura como variable independiente. El volumen libre relativo depende de la temperatura y la presión de la sustancia, y se puede obtener a partir de la densidad de la sustancia analizada. La Ecuación 2.57 describe la propuesta de Doolittle. Años más tarde H.L. Myung et al. proponen una modificación de la Ecuación de Doolittle con la cual la constante B se puede expresar en forma cuadrática y en función de la temperatura absoluta, en este trabajo se proponen los coeficientes para el término B para cuatro polímeros [91].

$$\ln(\eta) = B \left( \frac{v_o}{v_f} \right) + \ln(A) \quad (2.57)$$

donde :

$v_f/v_o$ : volumen libre relativo

$A, B$ : constantes para cada sustancia

Otro autor que propone un método para predecir la viscosidad de sustancias puras basado en el método de volumen libre fue Hildebrand [92]. Este método es aplicable a sustancias no polares y se basa en la afirmación de que la fluidez ( $1/\mu$ ) de una sustancia depende de la relación entre el volumen libre ( $V-V_0$ ) y el volumen intrínseco ( $V_0$ ). Este último es el volumen molar en el que la fluidez de la sustancia es cero. El autor afirma que el método arroja buenos resultados cuando este es aplicado en regiones cercanas al volumen molar crítico.

#### 2.2.2.4. Método de estructura significativa

La teoría de estructura significativa propuesta por Eyring et al. considera al líquido compuesto por moléculas sólidas con grados de libertad vibracional y las moléculas de gases con grados de libertad traslacional [93]. Esta propuesta se observa en la Ecuación 2.58.

$$\eta = \left(\frac{v_s}{v_l}\right) \eta_s + (v_l - v_s) \frac{\eta_g}{v_l} \quad (2.58)$$

donde:

$v_l$ : Es el volumen específico del líquido

$v_s$ : Es el volumen específico del sólido

$$\eta_g = \left(\frac{5}{16d^2}\right) * (mkT/\pi)^{1/2} \quad (2.59)$$

$d$ : diámetro de la molécula

Estos autores también hacen una propuesta para determinar la viscosidad de sólidos, la cual se puede apreciar en la siguiente Ecuación.

$$\eta_s = \frac{v(\pi mk_B T)^{1/2} N_A l_f}{2v_s(v-v_s)k_b} \exp\left[\frac{-a'v_s Z \Phi(a)}{(v-v_s)2k_B T}\right] \quad (2.60)$$

donde:

$l_f$ : es la distancia más corta entre moléculas vecinas en la estructura

$a'$ : es una constante de ajuste

$\Phi(a)$ : es un potencial intermolecular

$Z$ : constante igual al número de vecinos más cercanos en la estructura

$K_B$ : es la constante de Boltzmann

$N_A$ : es el número de Avogadro

Toda esta expresión, si se evalúa a presión atmosférica toma la forma de la Ecuación 2.61, ya que la mayoría de los términos son constantes en esta condición.

$$\ln \left[ \frac{\eta(v-v_s)}{T^2} \right] = A + \left[ \frac{Bv_s}{(v-v_s)T} \right] \quad (2.61)$$

D.L. Hogenboom et al. hicieron pruebas experimentales a diferentes temperaturas y presiones sobre tres n-alcenos y seis hidrocarburos bicíclicos simétricos. Para analizar los resultados obtenidos, ellos emplearon las ecuaciones de la estructura significativa de Eyring, el modelo de volumen libre de Cohen-Turnbull, y la Ecuación empírica de Doolittle [94]. Estos observaron que las ecuaciones obtuvieron los mismos ajustes con respecto a los datos experimentales para diferentes temperaturas a presión atmosférica. Los autores resaltan que los dos métodos pese a que tenían características diferentes producen idénticos resultados. Otro análisis que se desprende de este trabajo es que al analizar la rigidez de las estructuras moleculares con Resonancia Magnética Nuclear (NMR), observaron que aquellas moléculas con pesos moleculares similares y menor rigidez (estructura cis) son las que experimentaron mayor variación en la viscosidad con variaciones en la presión.

#### 2.2.2.5. Método de número efectivo de carbonos

Este método parte de ajustar resultados experimentales de la viscosidad de n-alcenos en función de la temperatura con una expresión similar a la Ecuación 2.49 (modificación de la Ecuación de Andrade) [95]. De este proceso se desprenden los valores de las constantes A, B, C para cada sustancia analizada. Estas constantes fueron correlacionadas con el número de átomos de carbono de los alcenos de muestra, quedando expresados de la siguiente manera:

$$A = 145.73 + 99.01n + 0.83n^2 - 0.125n^3 \quad (2.62)$$

$$B = 30.48 + 34.01n - 1.23n^2 + 0.017n^3 \quad (2.63)$$

$$C = -3.07 - 1.99n \quad (2.64)$$

Donde n corresponde al número de átomos de carbono del n-alceno analizado.

Con esta correlación se obtuvo buen ajuste con los datos experimentales especialmente con los alcenos con C5 - C16. El procedimiento empleado en este caso consiste en remplazar las ecuaciones 2.62 - 2.64 en la Ecuación 2.49, quedando como consecuencia una ecuación de orden 3. Seguidamente, se hallan las raíces de la misma y aquella con valor más cercano al número real de átomos de carbono de la sustancia analizada es el número efectivo de carbonos (ECN por sus siglas en inglés). Este método se evaluó en 50 hidrocarburos y se obtuvo un error promedio de 2.3%. Para el caso de mezclas se emplea un promedio

ponderado de ECNs de los componentes de la mezcla. Para ello es necesario emplear la fracción molar de estos en la mezcla. El ECN de la mezcla se reemplaza en la Ecuación 2.49 para obtener la viscosidad en función de la temperatura de la misma. Al evaluar este método en nueve mezclas binarias se logró un error promedio de 10%.

A.K. Mehrotra propone un método para predecir la viscosidad de sustancias puras en función de la temperatura [96]. La propuesta de este autor presenta la forma siguiente:

$$\log(\mu + 0.8) = 100(0.01T)^b \quad (2.65)$$

$$b = -5.745 + 0.616 \ln(\text{ECN}) - 40.468(\text{ECN})^{-15} \quad (2.66)$$

En la Ecuación 2.65 el término *ECN* corresponde al número de átomos de carbono de la parafina que posee la mismo  $T_b$  de la sustancia a analizar. Con esta propuesta se logran desviaciones de 1% para *ECN* menores a 10 y del 5% para *ECN* en el rango que va desde 10 a 44. Según los autores esta propuesta fue evaluada en 70 sustancias diferentes pertenecientes al grupo de los hidrocarburos. Adicionalmente, según los autores, esta Ecuación podría ser aplicada a sustancias con pesos moleculares aún más grandes. Según H. Korsten esta propuesta tiene la debilidad de que la  $T_b$  y la viscosidad no tienen la misma relación con la estructura molecular, lo cual podría generar mayores errores a los descritos por el autor si el método se aplica a sustancias diferentes a las que se emplearon para su evaluación [81].

#### 2.2.2.6. Método entropía residual

Este método relaciona la viscosidad de sustancias puras y mezclas con su respectiva entropía de escala, la cual resulta de la diferencia de la entropía de la sustancia en cuestión y su entropía en condiciones de gas ideal. Para sustancias puras la propuesta de Rosenfeld aplicada a sustancias con moléculas simples y monoatómicas o aquellas que pueden ser modeladas como con moléculas simples. El modelo matemático de este autor se muestran en las ecuaciones 2.67-2.68 [97, 98].

$$\ln(\eta^*) = \ln\left(\frac{\eta}{\eta_R}\right) = A^R + B^R \frac{S_{res}}{N_A k_B} \quad (2.67)$$

donde:

$$\eta_R = \rho^{\frac{2}{3}} (N_A^{1/3} MW k_B T)^{1/2} \quad (2.68)$$

Además,  $N_A$ ,  $k_B$ ,  $MW$ ,  $A^R$ ,  $B^R$  son el número de Avogadro, la constante de Boltzman, el peso molecular y constantes empíricas de cada sustancia, respectivamente. Estas constantes no varían mucho cuando el método se aplica a sustancias con moléculas simples, pero fallan cuando se intenta aplicar a sustancias con moléculas más complejas. En este último caso O. Lötgering-Lin et al. proponen reemplazar la entropía residual por una entropía adimensional como se observa en la Ecuación 2.69 [99]. En esta Ecuación además de la entropía residual

y las constantes de Avogadro y Boltzman, está también el número de segmentos iguales que conformarían una molécula ( $m_i$ ). Al aplicar esta entropía adimensional con la propuesta de Rosenfeld se logran resultados satisfactorios en sustancias con diversas características. Sin embargo, en sustancias con enlaces de hidrogeno, como agua y alcohol, el método falla. Para solucionar esto, los autores proponen una relación polinomial como se ilustra en la Ecuación 2.70.

$$S_i^* = \frac{S_{res,i}}{N_A k_B m_i} \quad (2.69)$$

$$\ln(\eta_i^*) = A_i + B_i S_i^* + C_i S_i^{*2} + D_i S_i^{*3} \quad (2.70)$$

En otro trabajo propuesto por O. Lötgering-Lin et al. predicen la viscosidad de sustancias puras y sus mezclas basandose en parámetros asociados a grupos funcionales [98]. Esta propuesta también es basada en la entropía residual. En este trabajo ellos proponen parámetros para 22 grupos funcionales que conforman 110 sustancias puras que a su vez se agrupan en 12 diferentes familias químicas. Al aplicar el modelo a sustancias con moléculas con estructura lineal estos observaron que el modelo funciona acercándose a los resultados experimentales. Pero los resultados no fueron satisfactorios al introducir sustancias ramificadas o con enlaces de hidrógeno como los alcoholes.

### 2.2.3. Métodos para determinar la viscosidad de mezclas líquidas

El conocimiento de la viscosidad de mezclas líquidas es de interés práctico, ya que con este se puede planear eficientemente el transporte de estas en industrias como la química y petrolera entre otras. Para obtener información práctica acerca de la viscosidad resultante de mezclas, hoy día se conocen muchos métodos, los cuales se pueden clasificar de varias maneras, como por ejemplo las propuestas de J. B. Irvin y S. Diab et al. [101, 102]. Diab et al. clasificaron estos métodos en siete grupos: ecuación aditiva, ecuación parabólica, ecuación que requiere la densidad de la mezcla, ecuación de volumen libre, viscosidad cinemática, ecuación que contiene constantes y métodos no clasificados. Por su parte y con un punto de vista un poco diferente H. Liu et al. clasificaron estos métodos en tres categorías [103]: modelos predictivos, modelos de correlación con parámetros dependientes de la temperatura y modelos con parámetros independientes de la temperatura. Para este autor, el primer método no necesita información de la mezcla, mientras que el segundo y el tercero sí. Basándose en estos criterios se clasificarán algunos de los métodos que se describen a continuación.

#### 2.2.3.1. Métodos empíricos

La propuesta de Hans Korsten para mezclas de hidrocarburos, como se puede apreciar en la Ecuación 2.71, es considerado un método empírico debido a que se basa en información experimental para la concepción del modelo matemático [81]. Esta propuesta parte de la premisa de que la viscosidad de una mezcla de sustancias se pueden expresar por un componente ideal, equivalente al primer término de la derecha en la Ecuación 2.71. El otro

término que compone la propuesta se obtiene del conocimiento del efecto individual de cada sustancia en la mezcla a temperatura, presión y demás componentes específicos de la mezcla constante. Esta propuesta fue evaluada en mezclas de fracciones de petróleo con resultados satisfactorios para el autor.

$$\ln(\mu) = \left\{ \sum_{i=1}^N x_i \ln(\mu_i^0) \right\} - \left\{ \sum_{i=1}^N \left[ x_i \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N x_k \left( \frac{\partial \ln(\mu)}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_{i \neq k}} \right] \right\} \quad (2.71)$$

### 2.2.3.2 Métodos correlativos

Se conocen como métodos correlativos a aquellos métodos que requieren además de la información de los constituyentes, información experimental de la mezcla. Estos métodos requieren de un parámetro que ayuda al modelo a extrapolar/interpolarse información de la viscosidad en concentraciones o temperaturas donde se desconoce. La Ecuación de MacAllister es un método correlativo empleado para predecir la viscosidad cinemática de mezclas a partir de información de los constituyentes de la mezcla en estado puro y de datos de la mezcla como se puede apreciar en la Ecuación 2.72 [104]:

$$\ln(\eta) = \sum_{i=1}^n x_i^3 \ln(\eta_i MW_i) - \ln(M_{av}) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i^2 x_j \ln(\eta_{ij} MW_{ij}) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n \sum_{k=1}^n x_i x_j x_k \ln(\eta_{ijk} MW_{ijk}) \quad (2.72)$$

donde:

$$MW_{av} = \sum_{i=1}^n x_i MW_i \quad (2.73)$$

$$MW_{ij} = (2MW_i + MW_j)/3 \quad (2.74)$$

$$MW_{ijk} = (MW_i + MW_j + MW_k)/3 \quad (2.75)$$

La propuesta de MacAllister parte de la teoría de Eyring de la viscosidad y mediante modelos que llamó de 3 o 4 cuerpos, reemplazó la energía libre de activación en esta última por una expresión que depende de las fracciones molares, viscosidades cinemáticas y peso molecular de los constituyentes de la mezcla y de la mezcla misma. Posteriormente, muchos han adoptado esta propuesta para transformarla en un método predictivo o para hacerle mejoras. Por ejemplo, M. Dizechi et al. además de hacer experimentos con mezclas binarias y ternarias polares con el fin de correlacionar estos resultados con la Ecuación de viscosidad de MacAllister [105], también hicieron modificaciones a la Ecuación de MacAllister y

comprobaron que su nueva propuesta mejoraba los resultados si se compara con la Ecuación original [106].

M. Iapuerta et al. hicieron análisis comparativos de diferentes métodos útiles para predecir y correlacionar la viscosidad de mezclas [107]. Este análisis se enfocó en mezclas de alcoholes con diésel y biodiésel. Los métodos empleados en el análisis fueron: método Lineal, Arrhenius, Kendall-Monroe, Bingham, Grunberg-Nissan, MacAllister-3B y MacAllister-4B [108–111]. Del análisis concluyeron que los métodos que no empleaban parámetros de interacción (método Lineal, Arrhenius, Kendall-Monroe, Bingham) presentaron peor ajuste que aquellos que empleaban parámetros de interacción (Grunberg-Nissan, MacAllister 3B y 4B). La diferencia en la precisión no fue lo suficientemente grande entre los métodos que empleaban parámetro de interacción como para justificar el empleo de los métodos más complejos. En su lugar los autores recomiendan la aplicación del método Grunberg-Nissan.

A.A. Asfour et al. propusieron una técnica para obtener los parámetros de interacción de la Ecuación de MacAllister 3B a partir de la viscosidad y del número de átomos de carbono de los componentes de la mezcla binaria de alcanos [112]. Después de unos años A.H. Nhaesi et al. propusieron otra técnica para obtener los parámetros de interacción del método MacAllister 3B a partir de propiedades de las sustancias en estado puro para mezclas binarias regulares a partir del ECN [112]. Después de este importante avance, A.H. Nhaesi et al. [113], aplicaron el método MacAllister 3B predictivo a mezclas de múltiples componentes. Estos se vieron en la obligación de emplear el modelo pseudo binario propuesto por Wu et al. para solucionar el problema de cálculo relacionado con el incremento del número de parámetros de interacción (que crecería en función del número de constituyentes de la mezcla de forma que restaría practicidad al método)[114]. Con la aplicación de estas modificaciones el método basado en la Ecuación de MacAllister, que hasta el momento era un método correlativo, pasó a ser un método predictivo de la viscosidad en mezclas de más de dos constituyentes, ya que con estas modificaciones la Ecuación de MacAllister pasó a necesitar información de las sustancias en estado puro.

Otro método correlativo empleado para la viscosidad de mezclas es el conocido como el método de Dymond et al. de la viscosidad reducida que se puede observar en la Ecuación 2.76 [115, 116].

$$\eta^* = \frac{\eta}{\eta_0} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{2/3} = 6.035 * 10^8 \frac{V^{2/3}}{(MW * RT)^{1/2}} \frac{\eta}{R\eta} \quad (2.76)$$

donde:

$R$ : constante universal de los gases

$T$ : temperatura absoluta

$$V_0(T) = b_0 + b_1 * T + b_2 * T^2 \quad (2.77)$$

V: volumen molar

El parámetro  $R_\eta$  llamado “estado independiente”, particular para cada sustancia, está disponible en el trabajo de estos autores [115, 116]. F. Audonnet et al. evaluó y comparó este método con los métodos propuestos por Vesovic et al. y el de Grunberg–Nissan [117, 118]. Finalmente, este observó que el método propuesto por Dymond et al. se aproximaba más a los datos experimentales que los demás métodos analizados.

P. Daučík et al. evaluaron tres métodos correlativos que relacionan la viscosidad de fracciones de hidrocarburos con la temperatura [119]. Estos aplicaron los métodos de Walter, Mehrotra y Umstätter y los compararon con resultados experimentales obtenidos a la temperatura de 25°C. Estos autores notaron que las diferencias en las viscosidades obtenidas a dos temperaturas diferentes fueron inferiores en los datos calculados que en los datos experimentales, lo cual, según los autores, revela que los métodos no son lo suficientemente sensibles a la temperatura. Adicionalmente, ellos encontraron que la confiabilidad de los métodos fue mejor cuando se usaron para interpolar que cuando se deseaba extrapolar datos de viscosidad de mezclas.

M. R. Riazi et al. propusieron un método para obtener la viscosidad de hidrocarburos y fracciones de petróleo en el rango de temperaturas de 35 a 100°C a presión atmosférica [120]. Estos autores tuvieron en cuenta conceptos de fuerzas intermoleculares y el índice de refracción para compuestos no polares. Finalmente, los autores evaluaron el método propuesto en diferentes hidrocarburos y petróleos Kuwaities y los resultados obtenidos fueron mejores que cualquier otro método conocido a la fecha aplicado a este tipo de mezclas.

H. Orbey et al. propusieron un método correlativo para obtener la viscosidad de hidrocarburos y sus mezclas a temperatura y presión variable [121]. Esta propuesta se fundamenta en el desempeño lineal existente entre la viscosidad reducida ( $\mu/\mu_{ref}$ ) y el inverso de la temperatura de ebullición reducida de los hidrocarburos ( $T_b/T$ ). Se proponen las ecuaciones 2.78 -2.80 que combinadas producen un método completamente predictivo que solo necesita la temperatura de ebullición de cada hidrocarburo.

$$\ln(\mu_R) = \ln(\mu/\mu_{ref}) = -1.6866 + 1.4010(T_b/T) + 0.2406(T_b/T)^2 \quad (2.78)$$

$$\ln\left(\frac{\mu}{\mu_{ref}}\right) = k * \ln(\mu_R) \quad (2.79)$$

$$k = 0.143 + 0.00463 * T_b - 0.00000405 * T_b^2 \quad (2.80)$$

El método propuesto por H. Orbey et al. produjo resultados satisfactorios para algunos hidrocarburos, pero en algunas mezclas de cicloalcanos, cuando se comparó con los resultados experimentales, los resultados no presentaron la precisión deseada. En este trabajo se aplican herramientas adicionales para promediar algunas propiedades de las mezclas.

O. Glaso propone las ecuaciones 2.81 - 2.83 para obtener el valor de la viscosidad de fracciones de petróleo en función de la temperatura y la gravedad API [81, 122]. Estas fórmulas deben ser aplicadas solo a muestras de petróleo donde se comprobó su eficacia, la cual deja de ser significativa cuando el método se aplica a sustancias puras. Esto último ocurre principalmente porque la información de las sustancias puras es débilmente representada por la gravedad API.

$$\mu = 3.141 * 10^{10}(1.8 * T - 460)^{-3.444}[\log_{10}(API)]^a \quad (2.81)$$

$$a = 10.313[\log_{10}(1.8T - 460)] - 36.447 \quad (2.82)$$

$$API = \frac{141.5}{d_{15}} - 131.5 \quad (2.83)$$

donde:

$d_{15}$ : es la relación de viscosidades de la muestra de petróleo y del agua a 15°C

La propuesta de B. Singh et al., que se aprecia en las ecuaciones 2.84 - 2.85, permite conocer la viscosidad de bitúmenes y fracciones pesadas de petróleo [123]. La ventaja de este método radica en la posibilidad de conocer la viscosidad de una muestra de petróleo en un amplio rango de temperaturas, para lo cual solo necesita del conocimiento de la viscosidad a la temperatura de referencia (303.15 K). Este método fue evaluado en un amplio rango de muestras de petróleo y los resultados mostraron buen acuerdo con los resultados experimentales.

$$\frac{\log_{10}\mu+3.002}{\log_{10}\mu_0+3.002} = \left(\frac{T_0}{T}\right)^n \quad (2.84)$$

$$n = 0.006694\log_{10}\mu_0 + 3.5565 \quad (2.85)$$

donde:

$\mu_0$ : la viscosidad de la muestra obtenida a la temperatura  $T_0 = 303.15$  K

### 2.2.3.3. Método Estados Correspondientes

El método que emplea el principio de los Estados Correspondientes se basa en la propuesta inicial de Pitzer et al. para predecir propiedades termodinámicas [124]. Esta propuesta permite conocer una propiedad termodinámica de interés a partir de una sustancia de referencia con “molécula esférica” y otra con “molécula no esférica”, esta última se debe adaptar mediante un factor acéntrico. Posteriormente, la propuesta de Pitzer et al. se extendió a la predicción de propiedades termodinámicas a partir de dos sustancias de referencia con “molécula no esféricas”. A.S Teja et al. adaptaron esta propuesta para predecir la viscosidad de mezclas [125]. Esta propuesta consiste de un modelo que permite obtener la viscosidad de una mezcla o una sustancia pura a partir de dos sustancias de referencia similares no

necesariamente con moléculas esféricas como se puede apreciar en las ecuaciones (2.86 - 2.88)

$$Z = Z^{r_1} + \frac{\omega - \omega^{r_1}}{\omega^{r_2} - \omega^{r_1}} [Z^{r_2} - Z^{r_1}] \quad (2.86)$$

$$\ln(\mu\xi) = \ln(\mu\xi)^{r_1} + \frac{\omega - \omega^{r_1}}{\omega^{r_2} - \omega^{r_1}} [\ln(\mu\xi)^{r_2} - \ln(\mu\xi)^{r_1}] \quad (2.87)$$

$$\xi = V_{cr}^{2/3} T_{cr}^{-1/2} MW^{-1/2} \quad (2.88)$$

donde:

Z: compresibilidad

$\omega$ : factor acéntrico de Pitzer

$r_i$ : superíndice que hace referencia de la sustancia de referencia no esférica.

$V_{cr}$ : Volumen crítico.

$T_{cr}$ : Temperatura crítica.

Con la aplicación del modelo de Van der Waals de un fluido se extiende el término  $\xi$  de sustancias puras a mezclas. Este método fue evaluado en mezclas polares, no polares y acuosas y según los autores los resultados fueron satisfactorios.

K. Aasberg-Petersen et al. proponen un método para predecir la viscosidad de mezclas y de sustancias puras en estado líquido o gaseoso basado en el principio de Estados Correspondientes [126]. Este método se fundamenta en un trabajo previo de K.S. Pedersen et al. [127]. Estos últimos proponen un método de predicción de la viscosidad para muestras de petróleo, el cual pierde precisión cuando se aplica a sustancias puras o a mezclas de dos constituyentes. A diferencia del anterior, la propuesta de K. Aasberg-Petersen et al. es aplicable a muestras de petróleo, sustancias puras y a mezclas binarias, para lo cual fue necesario introducir el n-decano como nueva sustancia de referencia adicional al metano (sustancia de referencia del trabajo de K.S. Pedersen et al.). En este trabajo también se empleó la Ecuación propuesta por A.S. Teja et al. (ilustrado arriba), con la diferencia de que en lugar del factor acéntrico se empleó el peso molecular de las sustancias de referencia. Finalmente, esta propuesta presentó una desviación promedio de 6.4% con respecto a los resultados experimentales.

J. Wu et al. hicieron pruebas experimentales con mezclas de más de dos constituyentes, las cuales contenían n-alcanos en el rango C8 - C15, cubriendo todo el espectro de concentraciones y a varias temperaturas. Con estos resultados evaluaron la precisión de la propuesta de Teja et al. [114, 125]. En este trabajo pudieron observar que la selección de los fluidos de referencia y el incremento del número de constituyentes de la mezcla tienen

incidencia en los resultados arrojados por este método. Para poder emplear mezclas con más de dos constituyentes, en este trabajo se propone un modelo pseudobinario. En este modelo pseudobinario, la primera sustancia de referencia es una de las sustancias de la mezcla en estado puro, mientras que los restantes constituyentes de la mezcla son representados por un pseudocomponente obtenido con la ayuda del principio de estados correspondientes.

J. F. Ely et al. presentan un método para predecir la viscosidad cinemática de sustancias no polares puras y sus mezclas, aplicable en sus estados termodinámicos gaseoso y líquido [128]. Esta propuesta se basa en el método de los Estados Correspondientes. Por lo tanto, para la obtención de la viscosidad solo se requieren las constantes críticas y el factor acéntrico de Pitzer de cada componente de la mezcla. Este método fue evaluado en n-alcenos, isoalcenos, alquenos, naftenos y aromáticos tanto en estado puro como en mezclas. Finalmente, se obtuvieron errores promedio de 7 y 8% para mezclas y sustancias puras respectivamente. Este método es limitado, ya que solo es aplicable en aquellos grupos empleados para su obtención.

#### 2.2.3.4. Método basado en la teoría de volumen libre

H. Liu et al. [103], propusieron un método para predecir la viscosidad de mezclas binarias y ternarias con parámetros independientes de la temperatura. Este método también puede ser aplicado a soluciones fuertemente asociadas como las que se pueden conformar en las soluciones acuosas. Este modelo es basado en propuestas de volumen libre para sustancias puras como se aprecia en la Ecuación 2.89.

$$\phi = B_0(\hat{V} - 1)\exp\left(\frac{C}{VRT}\right) \quad (2.89)$$

donde:

$R$ : constante universal de los gases

$T$ : temperatura absoluta

$\phi$ : es el recíproco de la viscosidad

además

$$\hat{V} = \frac{V}{V_0} \quad (2.90)$$

El parámetro  $V_0$  describe el volumen molecular de la sustancia y los parámetros  $B_0$  y  $C$  se obtiene para cada sustancia de interés y se encuentran en este trabajo. Este modelo es aplicable tanto en sustancias polares como no polares, orgánicas e inorgánicas en un amplio rango de temperaturas que van desde la temperatura de fusión hasta el punto crítico de las sustancias. Aunque en la propuesta de los autores se hallaron los parámetros de las mezclas en intervalos de temperaturas con tamaños que van de 30 a 40 K, para el caso de mezclas binarias se recomienda aplicar la Ecuación 2.91. Finalmente, los resultados obtenidos con

este método fueron mejores que los obtenidos mediante el principio de los Estados Correspondientes generalizado (GCSP por sus siglas en inglés).

$$\ln \phi_m = \sum_i \theta_i \ln(\phi_i) + B_m^* - \sum_i \theta_i B_i^* + \ln\left(\frac{\hat{V}_m^{-1}}{\prod_i (\hat{V}_i^{-1})^{\theta_i}}\right) + \frac{C_m - \sum_i x_i C_i}{V_m RT} \quad (2.91)$$

donde:

$$\theta_i = \frac{x_i V_i}{V_m} \quad (2.92)$$

$$B_m^* = \sum_i \theta_i B_i^* \quad (2.93)$$

$$C_m = x_1^2 C_1 + x_1 x_2 C_{12} + x_2^2 C_2 \quad (2.94)$$

### 2.2.3.5. Método entropía residual

El método propuesto por O. Lötgering-li et al. para obtener la viscosidad de mezclas es similar a su propuesta descrita en la Ecuación 2.69 con ligeras diferencias como se ilustra en la siguiente Ecuación [99].

$$\ln \eta_{mix}^* = \sum_{i=1}^K x_i A_i + \sum_{i=1}^K \frac{x_i m_i}{\bar{m}} B_i s^* + \sum_{i=1}^K \frac{x_i m_i}{\bar{m}} C_i s^{*2} + \sum_{i=1}^K \frac{x_i m_i}{\bar{m}} D_i s^{*3} \quad (2.95)$$

donde:

$$s^* = \frac{s_{res}(\rho, T, x)}{N_A k_B \bar{m}} \quad (2.96)$$

Además,  $m_i$  y  $\bar{m}$  corresponde al número de segmentos que conforman la molécula y al promedio ponderado de los números de segmentos de los constituyentes de la mezcla respectivamente. Los valores de  $A_i - D_i$  son los parámetros de viscosidad de las sustancias puras de la Ecuación 2.69. Para calcular la entropía residual lo autores emplearon “the Perturbed-Chain Polar Statistical Associating Fluid Theory”. Los autores emplearon el método en mezclas binarias conformadas por la mayoría de las familias de hidrocarburos y según ellos arrojó buenos resultados.

### 2.2.3.6. Método de predicción basado en la teoría de viscosidad de Eyring

Después de hacer una clasificación de algunos métodos existentes a la fecha para predecir la viscosidad de mezclas, S. Diab et al. afirman que las no idealidades, que muy frecuentemente están presentes en estas, son muy difíciles de predecir con modelos que no incorporan métodos de interacción de grupos [102]. Por lo tanto, los autores proponen un método basado

en una propuesta inicial de Ratcliff et al. de 1971 [129]. Esta propuesta expresa la viscosidad de mezclas binarias y ternarias en función del promedio ponderado de los constituyentes y un factor conocido como viscosidad de exceso como se aprecia en la Ecuación 2.97.

$$\ln(\mu)_{\text{mix}} = \ln(\mu)_{\text{ideal}} + \beta \quad (2.97)$$

donde:

$\beta$ : viscosidad de exceso.

La viscosidad de exceso está a la vez compuesta por una parte estructural y una parte de contribución de grupos. Después de que los autores tienen en cuenta los términos que les ayudarían a cuantificar la viscosidad de exceso y los remplazan en la Ecuación 2.97 se obtiene la Ecuación 2.98.

$$\mu = \exp\left[\sum_i x_i \ln(\mu_i) + \frac{A}{MW_a} \sum_i x_i (N_i - \hat{N})^2 + \sum_i x_i \sum_k N_{ki} (B_k - B_{ki}^*)\right] \quad (2.98)$$

donde:

A: Constante estructural

$X_i$ : fracción molar de cada sustancia  $i$

$MW_a$ : Peso molecular promedio de la mezcla ( $MW_a = \sum x_i * MW_i$ )

$N_i$ : Número de grupos en la sustancia  $i$

$\hat{N} = \sum_i x_i * N_i$

$$B_k = \sum_i b_{ki} \frac{\sum_i x_i N_{ki}}{\sum_k \sum_i x_i N_{ki}} \quad (2.99)$$

$$B_k^* = \sum b_{ki} \frac{\sum N_{ki}}{N_i} \quad (2.100)$$

$N_{ki}$ : Número de grupos del tipo  $k$  en la sustancia  $i$

$b_{ki}$ : Constante de las series de potencia

Las constantes se obtuvieron de datos experimentales.

Finalmente, esta propuesta tiene ocho grupos funcionales representativos y según el autor arroja resultados satisfactorios.

I.C. Wei et al. propusieron un método de composición local para mezclas no acuosas de dos y tres componentes [130]. Este método se fundamenta en la teoría de Eyring de la viscosidad, que a la vez se fundamenta en la teoría de las tasas de variación absolutas. Los autores resaltan que su método no requiere parámetros de ajuste ni información de las mezclas. Además, este método solo requiere de información de los constituyentes de las mezclas en estado puro tales como el volumen molecular y la viscosidad de las mismas a la temperatura de interés. Adicionalmente, este método requiere información de la energía de exceso del estado de

equilibrio líquido vapor de las mezclas. Los autores obtuvieron esta energía de exceso con ayuda del método NRTL. Los autores asumieron que esta energía de exceso solo difería entre el estado de equilibrio líquido vapor y la viscosidad por un factor de proporcionalidad.

D. T. Wu propone un método para obtener la viscosidad de mezclas no ideales teniendo en cuenta la energía libre de exceso de estas [131]. Este modelo parte de la teoría para viscosidades de Eyring para mezclas como se ve en la Ecuación 2.101 [131].

$$\mu = \frac{h_p N_A}{V} e^{\left(\frac{[\sum_i x_i \Delta F_i^* - \frac{\Delta F_m^*}{A}]}{RT}\right)} \quad (2.101)$$

donde

$h_p$ : Constante de plank

$N_A$ : Número de Avogadro

$V$ : Volumen molecular

$\Delta F_i$ : Energía libre de activación de cada componente de la mezcla

$\Delta F_m$ : Energía libre de activación de exceso de la mezcla

$A$ : Factor empírico.

$R$ : constante universal de los gases

$T$ : temperatura absoluta

De la Ecuación 2.101 se observa que el término  $x_i \Delta F_i^*$  son las energías de activación de los componentes de una mezcla ideal (similar al caso de la ley de Raoult del equilibrio líquido vapor). Mientras que el término  $\Delta F_m^*$  es la energía libre de exceso de las mezclas no ideales. Para obtener esta energía, según el autor, se pueden emplear los mismos métodos que existen para determinar la energía libre de mezclas líquidas en condiciones de equilibrio tales como los métodos NRTL, Wilson, UNIQUAC, UNIFAC. En su trabajo, Eyring et al. proponen un factor empírico  $A$  de 2.45 para adaptar los datos obtenidos para la energía de exceso en la viscosidad a partir de métodos que lo determinan para el equilibrio líquido vapor [132]. D.T. Wu hizo análisis comparativos sobre la eficacia de la Ecuación de viscosidad de Eyring en mezclas binarias y ternarias cuando se aplican los métodos NRTL, Wilson, UNIQUAC y UNIFAC del equilibrio líquido vapor. Este obtuvo mejores resultados con el método UNIFAC. Por otro lado también pudo observar que el factor empírico  $A= 2.45$  no siempre garantizaba los mejores resultados.

J.L. Chevalier et al. propusieron el método UNIFAC VISCO en 1988 [133]. Este método para determinar la viscosidad de mezclas, se puede apreciar en la Ecuación 2.102, se basa en la Ecuación de Eyring de la viscosidad. Para determinar la energía de activación de exceso los autores emplearon el método UNIFAC del equilibrio líquido vapor [32]. Por lo tanto, las energías libres de activación de las mezclas a analizar están compuestas por una parte combinatorial (que depende de las características de cada molécula) y una residual (que depende de las energías de interacción entre los grupos funcionales que integran cada molécula). A diferencia del método UNIFAC del equilibrio líquido vapor, en el método

UNIFAC VISCO se resta la parte residual de la parte combinatorial. Los autores afirman que esta diferencia está justificada en el hecho de que las energías libres de exceso no son iguales en el equilibrio y en la viscosidad de mezcla. Adicionalmente, los autores debieron hallar los valores de los parámetros de interacción de grupo, en la parte residual, a partir de la viscosidad de mezclas obtenidas experimentalmente a 25°C.

$$\ln(\eta MW) = \sum_i x_i \ln(\eta_i MW_i) + (\Delta G^{EC} - \Delta G^{ER}) \quad (2.102)$$

donde:

$\Delta G^{EC}$ : Corresponde al factor combinatorial del coeficiente de actividad con el método UNIFAC .

$\Delta G^{ER}$ : Corresponde al factor residual del coeficiente de actividad con el método UNIFAC [32].

En 1994 Y. Gaston-Bonhomme et al. extienden la aplicabilidad del método UNIFAC VISCO a sustancias con nuevos grupos funcionales [134]. También, los autores tuvieron en cuenta el efecto de la temperatura sobre la energía de interacción de los grupos analizados. Los autores concluyen que si se tiene en cuenta la variación de la temperatura en este modelo se generan resultados menos satisfactorios que si se omite. Por lo tanto los autores recomiendan aplicar el modelo con la temperatura de 298 K para todos los calculos. Adicionalmente, estos encontraron que al aplicar el modelo a mezclas con alcoholes, estas presentaron menos precisión que las demás mezclas evaluadas.

B. Gonzales et al. hicieron pruebas de viscosidad en mezclas binarias con algunas muestras de ciclohexanos y alcoholes a tres temperaturas (293.15, 298.15, 303.15) K [135]. Estos evaluaron el desempeño de los métodos UNIFAC VISCO y ASOG VISCO haciendo comparaciones con los datos experimentales obtenidos. En su trabajo los autores emplean parámetros de interacción propuestos en trabajos anteriores para UNIFAC VISCO junto con otros parámetros de interacción de grupos propuestos por ellos (CH<sub>2</sub>-OH, CH<sub>3</sub>-OH, CHcy-OH, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CHcy, CH<sub>3</sub>-CHcy) [136–138]. Finalmente, los autores obtuvieron resultados similares al aplicar UNIFAC VISCO, con los nuevos parámetros, y con la propuesta de Chavelier et al. [133]. Con el método ASOG VISCO se lograron los peores resultados.

W. Cao et al. [139, 140], proponen un método predictivo para la viscosidad de mezclas líquidas. Estos emplearon los parámetros de interacción de grupo para la viscosidad obtenidos del equilibrio líquido vapor. Los autores afirmaron que el coeficiente de actividad para pares de sustancias en mezclas de hidrocarburos con grupos funcionales similares no tiene término residual, por lo tanto en estos casos solo tuvieron en cuenta la parte combinatorial del mismo. Al comparar el método propuesto con datos experimentales obtuvieron un error promedio del 5% para las sustancias evaluadas.

En este trabajo se propone un método predictivo basado en la teoría de Eyring de la viscosidad. Este método se aplicará a sustancias presentes en el combustible diésel, biodiésel y alcohol. Las no idealidades de las mezclas se obtendrán de adaptar el método UNIFAC a mezclas de estos hidrocarburos. La diferencia entre la energía libre de activación de exceso en la viscosidad y la energía libre de exceso en el equilibrio líquido vapor se asumirá solo en el valor de las energías de interacción entre grupos funcionales. Se introducirán los grupos funcionales que hasta el momento no se han aplicado en el método UNIFAC VISCO como son CH, C parafínicos, C aromático y CH nafténico. El método propuesto aquí también será aplicable a diferentes temperaturas.

### 2.3. Referencias

- [1] R.M. Butler, G.M. Cooke, G.G. Lukk, and B.G. Jameson, "Prediction of flash points of middle distillates," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 48, no. 4, pp. 808–812, 1956.
- [2] M.R. Riazi and T.E. Daubert, "Characterizing Parameters for Petroleum Fractions," *Ind.Eng. Chem. Res.*, vol. 26, no. 4, pp. 755–759, 1987.
- [3] G.S. Patil, "Estimation of flash point," *Fire Mater.*, vol. 12, no. 3, pp. 127–131, 1988.
- [4] K. Satyanarayana and P.G. Rao, "Improved Equation to Estimate Flash Points of Organic Compounds," *J. Hazard. Mater.*, vol. 32, no. 1, pp. 81–85, 1992.
- [5] F. Gharagheizi, A. Eslamimanesh, A.H. Mohammadi, and D. Richon, "Empirical Method for Representing the Flash-Point Temperature of Pure Compounds," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 9, pp. 5877–5880, 2011.
- [6] L. Catoire and V. Naudet, "A Unique Equation to Estimate Flash Points of Selected Pure Liquids Application to the Correction of Probably Erroneous Flash Point Values," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 33, no. 4, pp. 1083–1111, 2004.
- [7] R.W. Prugh, "Estimation of Flash Point Temperature," *J. Chem. Educ.*, vol. 50, no. 2, pp. A85–A89, 1973.
- [8] F. Gharagheizi and R.F. Alamdari, "Prediction of Flash Point Temperature of Pure Components Using a Quantitative Structure–Property Relationship Model," *QSAR Comb. Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 679–683, 2008.
- [9] A.R. Katritzky, R. Petrukhin, R. Jain, and M. Karelson, "QSPR Analysis of Flash Points," *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, vol. 41, no. 6, pp. 1521–1530, 2001.
- [10] J.A. Lazzús, "Prediction of Flash Point Temperature of Organic Compounds Using a Hybrid Method of Group Contribution + Neural Network + Particle Swarm Optimization," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 18, no. 5, pp. 817–823, 2010.
- [11] F. Gharagheizi, R.F. Alamdari, and M.T. Angaji, "A New Neural Network-Group Contribution Method for Estimation of Flash Point Temperature of Pure Components," *Energy & Fuels* 2008, vol. 22, no. 3, pp. 1628–1635, 2008.
- [12] Y. Pan, J. Jiang, and Z. Wang, "Quantitative Structure-Property Relationship Studies for Predicting Flash Points of Alkanes Using Group Bond Contribution Method With Back-Propagation Neural Network," *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 424–430, 2007.
- [13] T.A. Albahri, "Flammability Characteristics of Pure Hydrocarbons," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 16, pp. 3629–3641, 2003.
- [14] J.A. Palatinus, C.M. Sams, C.M. Beeston, F.A. Carroll, A.B. Argenton, and F.H. Quina, "Kinney Revisited: An Improved Group Contribution Method for The

- Prediction of Boiling Points of Acyclic Alkanes,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 20, pp. 6860–6863, 2006.
- [15] F.A. Carroll, C.Y. Lin, and F.H. Quina, “Calculating Flash Point Numbers From Molecular Structure: an Improved Method for Predicting the Flash Points of Acyclic Alkanes,” *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 1, pp. 392–395, 2010.
- [16] F.A. Carroll, J.M. Godinho, and F.H. Quina, “Development of a Simple Method to Predict Boiling Points and Flash Points of Acyclic Alkenes,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 24, pp. 14221–14225, 2011.
- [17] F.A. Carroll, C.Y. Lin, and F.H. Quina, “Simple Method to Evaluate and to Predict Flash Points of Organic Compounds,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 8, pp. 4796–4800, 2011.
- [18] C.R. Kinney, “A System Correlating Molecular Structure of Organic Compounds with their Boiling Points. I. Aliphatic Boiling Point Numbers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, pp. 3032–3039, 1938.
- [19] W. Thiele, “Prediction of Flash Point of Blends of Lubricating Oils,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 2, pp. 259–262, 1927.
- [20] H.G. Aleme and P.J.S. Barbeira, “Determination of Flash Point and Cetane Index in Diesel Using Distillation Curves And Multivariate Calibration,” *Fuel*, vol. 102, pp. 129–134, 2012.
- [21] W.A. Affens and G.W. McLaren, “Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 17, no. 4, pp. 482–488, 1972.
- [22] D. White, C.L. Beyler, C. Fulper, and J. Leonard, “Flame Spread on Aviation Fuels,” *Fire Saf. J.*, vol. 28, no. 1, pp. 1–31, 1997.
- [23] L.V. Fregolente, and M. R. Maciel, “Determinação do Ponto de Fulgor de Naftas e suas Misturas,” *Bol. Tec. da PETROBRAS*, vol. 54, no. 3, pp. 59–72, 2011.
- [24] D. Wickey and R.. Chittenden, “Flash Points of Blends Correlated,” *Hydrocarb. Process.*, vol. 42, pp. 157–158, 1963.
- [25] G.E. Gary and J.H. Handwerk, “Petroleum Refining: Technology and Economics,” New York: Marcel Dekker, 2001.
- [26] T. Albahri, “Petroleum Refining,” 2018, p. Chapter 13.
- [27] A.M. Hu, J.; Bums, “New Method Predicts Cloud, Pour and Flash Points,” *Hydrocarb. Process.*, vol. 49, pp. 213–216, 1970.
- [28] A. Majhi, V. Kukreti, D. Sharma, S.R. Sharma, and Y.K. Sharma, “Studies on Volatile Characteristics of Middle Distillates and their Interdependency,” *Pet. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 22, pp. 2397–2406, 2011.
- [29] T.E. Riazi, M.R. Daubert, “Predicting Flash and Pour Points,” *Hydrocarb. Process.*, vol. 56, pp. 81–83, 1987.

- [30] K.R. Ramakumar, "Develop More Accurate Prediction of Flash Points.," *Hydrocarb. Process.*, vol. 87, pp. 111–114, 2008.
- [31] L. Catoire, S. Paulmier, and V. Naudet, "Experimental Determination and Estimation of Closed Cup Flash Points of Mixtures of Flammable Solvents," *Process Saf. Prog.*, vol. 25, no. 4, pp. 33–39, 2006.
- [32] A. Fredenslund, R.L. Jones, and J.M.Prausnitz, "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures," *AIChE J.*, vol. 21, no. 6, pp. 1086–1098, 1975.
- [33] R.W. Garland and M.O. Malcolm, "Evaluating Vent Manifold Inerting Requirements: Flash Point Modeling For Organic Acid-Water Mixtures," *Process Saf. Prog.*, vol. 21, no. 3, pp. 254–260, 2002.
- [34] M. Hristova, D. Damgaliev, and J. Hristov, "Practical Data Correlation of Flashpoints of Binary Mixtures by a Reciprocal Function: The Concept And Numerical Examples," *Therm. Sci.*, vol. 15, no. 3, pp. 905–910, 2011.
- [35] J.D. Mejía, N. Salgado, and C.E. Orrego, "Effect of Blends of Diesel and Palm-Castor Biodiesels on Viscosity, Cloud Point and Flash Point," *Ind. Crops Prod.*, vol. 43, no. 1, pp. 791–797, 2013.
- [36] M. Agarwal, K. Singh, and S.P. Chaurasia, "Prediction of Biodiesel Properties from Fatty Acid Composition using Linear Regression and ANN Techniques," *Indian Chem. Eng.*, vol. 52, no. 4, pp. 347–361, 2010.
- [37] G. Liu *et al.*, "Artificial Neural Network Approaches on Composition-Property Relationships of Jet Fuels Based on GC-MS," *Fuel*, vol. 86, no. 16, pp. 2551–2559, 2007.
- [38] J. Kumar and A. Bansal, "Selection of Best Neural Network for Estimating Properties of Diesel-Biodiesel Blends," *Int. J. Comput. Appl.*, pp. 136–141, 2007.
- [39] D.A. Saldana *et al.*, "Flash Point and Cetane Number Predictions for Fuel Compounds Using Quantitative Structure Property Relationship (QSPR) Methods," *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 9, pp. 3900–3908, 2011.
- [40] H.J. Liaw, C.L.Tang, H.H. Hsu, and J.H. Liu, "A Mathematical Model for Predicting the Flash Point of Binary Solutions," *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 15, no. 6, pp. 429–438, 2002.
- [41] H.J. Liaw, V. Gerbaud, and Y.H. Li, "Prediction of Miscible Mixtures Flash-point from UNIFAC group contribution methods," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 300, no. 1–2, pp. 70–82, 2011.
- [42] L.Y. Phoon, A.A. Mustaffa, H. Hashim, and R. Mat, "A Review of Flash Point Prediction Models for Flammable Liquid Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 12553–12565, 2014.
- [43] L.Y. Phoon, H. Hashim, R. Mat, and A.A. Mustaffa, "Analysis of Flash Point Predictions of Tailor-Made Green Diesel by UNIFAC Group Contribution

- Methods,” *J. Eng. Sci. Technol.*, vol. 10, pp. 110–119, 2015.
- [44] L.Y. Phoon, A.A. Mustaffa, H. Hashim, and R. Mat, “Flash Point Prediction of Tailor-Made Green Diesel Blends Using UNIFAC-Based Models,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 45, pp. 1153–1158, 2015.
- [45] L.Y. Phoon, H. Hashim, R. Mat, and A.A. Mustaffa, “Flash Point Prediction of Tailor-Made Green Diesel Blends Containing B5 Palm Oil Biodiesel and Alcohol,” *Fuel*, vol. 175, pp. 287–293, 2016.
- [46] P.B. L. Fregolente, L.V. Fregolente, and M.R. Wolf MacIel, “Water Content in Biodiesel, Diesel, and Biodiesel-Diesel Blends,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 6, pp. 1817–1821, 2012.
- [47] F. Ma and M.A. Hanna, “Biodiesel Production: a Review,” vol. 70, pp. 1–15, 1999.
- [48] H.J. Liaw, C.T. Chen, and V. Gerbaud, “Flash-Point Prediction for Binary Partially Miscible Aqueous-Organic Mixtures,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 63, no. 18, pp. 4543–4554, 2008.
- [49] H.J. Liaw, V. Gerbaud, and H.T. Wu, “Flash-Point Measurements and Modeling for Ternary Partially Miscible Aqueous-Organic Mixtures,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 9, pp. 3451–3461, 2010.
- [50] H.J. Liaw and T.P. Tsai, “Flash-Point Estimation For Binary Partially Miscible Mixtures of Flammable Solvents by UNIFAC Group Contribution Methods,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 375, pp. 275–285, 2014.
- [51] H.J. Liaw and S.C. Lin, “Binary Mixtures Exhibiting Maximum Flash-Point Behavior,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 140, no. 1–2, pp. 155–164, 2007.
- [52] S. da Cunha, H.J. Liaw, and V. Gerbaud, “On the Relation Between Azeotropic Behavior and Minimum / Maximum Flash Point Occurrences in Binary Mixtures of Flammable Compounds,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 452, pp. 113–134, 2017.
- [53] H.J. Liaw, T.P. Lee, J.S. Tsai, W.H. Hsiao, M.H. Chen, and T.T. Hsu, “Binary Liquid Solutions Exhibiting Minimum Flash-Point Behavior,” *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 16, no. 3, pp. 173–186, 2003.
- [54] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, and J.P. O’Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, vol. Fifth Edit. 2001.
- [55] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: Wiley, 1954.
- [56] S. Chapman and T.G. Cowling, *The Mathematical Theory of Nonuniform Gases*. New York: Cambridge, 1939.
- [57] J.A. Barker, W. Fock, and F. Smith, “Calculation of Gas Transport Properties and the Interaction of Argon Atoms,” *The physic of fluids*, vol. 7, no. 897, 1964.
- [58] L. Monchick and E.A. Mason, “Transport Properties of Polar Gases,” *J. Chem. Phys.*, vol. 35, no. 1676, 1961.

- [59] D.N. Philip, A.R. Janzen, and R.A. Aziz, "Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals  $\Omega(l, s)^*$  for the Lennard-Jones (12-6) Potential," *J. Chem. Phys.*, vol. 57, no. 1100, 1972.
- [60] L.I. Stiel and G. Thodos, "The Viscosity of Nonpolar Gases at Normal Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 6, no. 3, pp. 457-459, 1961.
- [61] K. Lucas, V. Warmeatlas, and A. DA, "Berechnungsmethoden Für Stoffeigenschaften," *Düsseldorf, 1984a. Verein Dtsch. Ingenieure*, 1984.
- [62] D. Reichenberg, "The Viscosities of Pure Gases at High Pressures," *Natl. Eng. Lab., Rept. Chem.*, vol. 38, 1975.
- [63] J.A. Jossi, L.I. Stiel, and G. Thodos, "The Viscosity of Pure Substances in the Dense Gaseous and Liquid Phases," *AIChE J.*, vol. 8, no. 1, pp. 59-63, 1962.
- [64] D. Reichenberg, "New Simplified Methods for the Estimation of the Viscosities of Gas Mixtures at Moderate Pressures," *Natl. Eng. Lab. Rept. Chem.*, vol. 53, no. East Kilbride, Glasgow Scotland, 1977.
- [65] C.R. Wilke, "A Viscosity Equation for Gas Mixtures," *J. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 517, 1950.
- [66] J.W. Buddenberg and C. R. Wilke, "Calculation of Gas Mixture Viscosities," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 41, no. 7, pp. 1345-1347, 1949.
- [67] T.H. Chung, L. L. Lee, and E. S. Kenneth, "Applications of Kinetic Gas Theories and Multiparameter Correlation For Prediction Of Dilute Gas Viscosity And Thermal Conductivity," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 23, no. 1, pp. 8-13, 1984.
- [68] T.H. Chung, A. Mohammad, E.S. Kenneth, and L.L. Lloyd, "Generalized Multiparameter Correlation for Nonpolar and Polar Fluid Transport Properties," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 27, no. 4, pp. 671-679, 1988.
- [69] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. Azevedo, *Termodinamica Molecular de los Equilibrios de Fase*. Madrid: Prentice Hall, 2000.
- [70] T.E. Daubert, R. P. Danner, H. M. Sibel, and C. C. Stebbins, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*. Taylor & Francis, Washington, D. C., 1997.
- [71] C.R. Duhne, "Viscosity-Temperature Correlation for Liquids," *Chem. Eng.*, vol. 86, pp. 83-91, 1979.
- [72] V. Velzen, R.L. Cardozo, and H. Langenkamp, "Liquid Viscosity and Chemical Constitution of Organic Compounds: A New Correlation and a Compilation of Literature Data," *Euratom, 4735e, Jt. Nucl. Res. Centre, Ispra Establ. Italy*, 1972.
- [73] C.L. Yaws, *Handbook of Viscosity*. Houston: Gulf Pub., 1995.
- [74] C.L. Yaws, *Handbook of Transport Property Data*. Houston: Gulf Pub., 1995.
- [75] N.R.K. Pachaiyappan, S. H. Ibrahim, "Simple Correlation for Determining Viscosity

- of Organic Liquids,” *Chem. Eng.*, vol. 74, no. 193, 1967.
- [76] C. Andrade, “The Viscosity of Liquids,” *Nat. Publ. Gr.*, vol. 125, no. 6, pp. 309–310, 1930.
- [77] J.M. Geist and M.R. Cannon, “Viscosities of Pure Hydrocarbons,” *Ind. Eng. Chem. - Anal. Ed.*, vol. 18, no. 10, pp. 611–613, 1946.
- [78] F. Gutmann and L.M. Simmons, “The Temperature Dependence of the Viscosity of Liquids,” *J. Appl. Phys.*, vol. 23, no. 977, 1952.
- [79] L.A. Girifalco, “Temperature Dependence of Viscosity and its Relation to Vapor Pressure for Associated Liquids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 12, pp. 2446–2447, 1955.
- [80] H.Korsten, “Internally Consistent Prediction of Vapor Pressure and Related Properties,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 3, pp. 813–820, 2000.
- [81] H. Korsten, “Viscosity of Liquid Hydrocarbons and their Mixtures,” *AIChE J.*, vol. 47, no. 2, pp. 453–462, 2001.
- [82] S.R.S. Sastri and K.K. Rao, “A New Group Contribution Method for Predicting Viscosity of Organic Liquids,” *Chem. Eng. J.*, vol. 50, no. 1, pp. 9–25, 1992.
- [83] S.R. Sastri and M.V. Ramana, “Estimating Liquid Viscosities,” *Chem. Age India*, vol. 21, pp. 675–680, 1970.
- [84] G.J. Smith, W.V. Wilding, J.L. Oscarson, and R.L. Rowley, “Correlation of Liquid Viscosity at the Normal Boiling Point,” *Proc. 15th Symp. Thermophys. Prop. Boulder, CO, USA.*, 2003.
- [85] C.F. Grain, W.J. Lyman, W.F. Reehl, and D.H. Rosenblatt, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*. New York: McGraw-Hill, 1982.
- [86] W.R. Gambill, “How P & T Change Liquid Viscosity,” *Chem. Eng. Taylor Fr. Taylor Fr. Group.*, vol. 66, no. 127, 1959.
- [87] J.N. Friend and W.D. Hargreaves, “LXXVI. Viscosity at the Boiling Point.—the Rheochor,” *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 34, no. 236, pp. 643–650, 2014.
- [88] R.K. Alan *et al.*, “Prediction of Liquid Viscosity for Organic Compounds By a Quantitative Structure-Property Relationship,” *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 80–86, 2000.
- [89] O. Ivanciuc, T. Ivanciuc, P.A. Filip, and D. Cabrol-Bass, “Estimation of The Liquid Viscosity of Organic Compounds With a Quantitative Structure-Property Model,” *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 515–524, 1999.
- [90] A.K. Doolittle, “Studies In Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space,” *J. Appl. Phys.*, vol. 22, no. 12, pp. 1471–1475, 1951.
- [91] M.H. Lee, D.H. Han, and B. Cho, “The Temperature Dependence of The Doolittle

- Equation Parameter for Polymer Liquids,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 50, no. 10, pp. 1803–1806, 1993.
- [92] J.H. Hildebrand, "Viscosity and Diffusivity. A Predictive Treatment". New York, 1977.
- [93] H. Eyring and R.P. Marchi, “Significant Structure Theory of Liquids,” *J. Chem. Educ.*, vol. 40, no. 11, p. 562, 1963.
- [94] D.L. Hogenboom, W. Webb, and J.A. Dixon, “Viscosity of Several Liquid Hydrocarbons as a Function of Temperature, Pressure, And Free Volume,” *J. Chem. Phys.*, vol. 46, no. 7, pp. 2586–2598, 1967.
- [95] J.M. Allan and A.S. Teja, “Correlation and Prediction of the Viscosity of Defined and Undefined Hydrocarbon Liquids,” *Can. J. o. Chem. Eng.*, vol. 69, no. 4, pp. 986–991, 1991.
- [96] A.K. Mehrotra, “Correlation and Prediction of the Viscosity of Pure Hydrocarbons,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 72, no. 554, 1994.
- [97] Y. Rosenfeld, “Relation Between the Transport Coefficients and the Internal Entropy of Simple Systems,” *Phys. Rev.*, vol. 15, no. 2545, 1977.
- [98] Y. Rosenfeld, “A Quasi-Universal Scaling Law for Atomic Transport in Simple Fluids,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 11, no. 28, p. 5415–5427, 1999.
- [99] O. Lötgering-Lin, M. Fischer, M. Hopp, and J. Gross, “Pure Substance and Mixture Viscosities Based on Entropy Scaling and an Analytic Equation of State,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 11, pp. 4095–4114, 2018.
- [100] O. Lötgering-Lin and J. Gross, “Group Contribution Method for Viscosities Based on Entropy Scaling Using the Perturbed-Chain Polar Statistical Associating Fluid Theory,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 32, pp. 7942–7952, 2015.
- [101] J.V. Irving, “Viscosity of Binary Liquid Mixtures: a Survey of Mixture Equations,” 1977.
- [102] S. Diab and R. N. Maddox, “Calculating the Viscosity of Mixtures By Group Contributions,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 38, no. 1–2, pp. 57–65, 1985.
- [103] H. Liu, W. Wang, and C. H. Chang, “Model with Temperature-Independent Parameters for the Viscosities of Liquid Mixtures,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, no. 7, pp. 1617–1624, 1991.
- [104] M.R.A., “the Viscosity of Liquid Mixtures,” *AICHE J.*, vol. 6, no. 3, pp. 427–431, 1960.
- [105] M. Dizechi and E. Marschall, “Viscosity of Some Binary and Ternary Liquid Mixtures,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 27, no. 3, pp. 358–363, 1982.
- [106] M. Dizechi, Ph.D. thesis, University of California at SantaBarbara, 1980.
- [107] M. Lapuerta, J.R. Fernández, D.F. Rodríguez, “Modeling viscosity of butanol and

- ethanol blends with diesel and biodiesel fuels,” *Fuel*, vol. 199, pp. 332–338, 2017.
- [108] M. Gülüm and A. Bilgin, “Two-Term Power Models for Estimating Kinematic Viscosities of Different Biodiesel-Diesel Fuel Blends,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 149, pp. 121–130, 2016.
- [109] S. Geacai, O. Iulian, and I. Nita, “Measurement, Correlation and Prediction of Biodiesel Blends Viscosity,” *Fuel*, vol. 143, no. November, pp. 268–274, 2015.
- [110] K. Krisnangkura, T. Yimsuwan, and R. Pairintra, “An Empirical Approach in Predicting Biodiesel Viscosity at Various Temperatures,” *Fuel*, vol. 85, no. 1, pp. 107–113, 2006.
- [111] J. Kendall and K.P. Monroe, “The Viscosity of Liquids.II.The Viscosity-Composition Curve for Ideal Liquid Mixtures,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 39, no. 9, pp. 1787–1802, 1917.
- [112] A.H. Nhaesi and A.F. Asfour, “Prediction of the Macallister Model Parameters From Pure Component Properties Of Regular Binary Liquid Mixtures,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 12, pp. 4893–4897, 1998.
- [113] A. A. Asfour and A.H. Nhaesi, “Predictive Models for the Viscosities of Multicomponent Liquid n-Alkane and Regular Solutions,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 78, no. April, pp. 90–102, 2000.
- [114] J. Wu and A. F. Asfour, “Viscometric Properties of N-Alkane Liquid Mixtures,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 76, no. C, pp. 283–294, 1992.
- [115] M. J. Assael, J. H. Dymond, M. Papadaki, and P. M. Patterson, “Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients In N-Alkane,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 13, no. 2, pp. 269–281, 1992.
- [116] M.J. Assael, J.H. Dymond, M. Papadaki, and P.M. Patterson, “Correlation And Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients III. n-Alkane mixtures,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 13, no. 4, pp. 659–669, 1992.
- [117] F. Audonnet and A.A. H. Pádua, “Viscosity and Density of Mixtures of Methane and N-Decane from 298 To 393 K and up to 75 Mpa,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 216, no. 2, pp. 235–244, 2004.
- [118] V. Vesovic and W.A. Wakeham, “The Prediction of the Viscosity of Dense Gas Mixtures, International Journal of Thermophysics,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 10, pp. 125–132, 1989.
- [119] P. Daučík, J. Višňovský, J. Ambro, and E. Hájeková, “Temperature Dependence of the Viscosity of Hydrocarbon Fractions,” *Acta Chim. Slovaca*, vol. 1, no. 1, pp. 43–57, 2008.
- [120] M.R. Riazi and G.N. Al-Otaibi, “Estimation of Viscosity of Liquid Hydrocarbon Systems,” *Fuel*, vol. 80, no. 1, pp. 27–32, 2001.
- [121] H. Orbey and S. I. Sandler, “The Prediction of The Viscosity of Liquid Hydrocarbons and Their Mixtures as a Function of Temperature and Pressure,” *Can.*

- J. Chem. Eng.*, vol. 71, no. 3, pp. 437–446, 1993.
- [122] O. Glaso, “Generalized Pressure-Volume-Temperature Correlations,” *J. Petr. Tech.*, vol. 32, no. 785, 1980.
- [123] B. Singh, A. Miadonye, and V.R. Puttagunta, “Heavy Oil Viscosity Range from one Test,” *Hydrocarb. Proc.*, vol. 72, no. 157, 1993.
- [124] K.S. Pitzer, D.Z. Lippmann, R.F. Curl, C.M. Huggins, and D.E. Petersen, “The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, no. 13, pp. 3433–3440, 1955.
- [125] A.S. Teja and P. Rice, “Generalized Corresponding States Method for the Viscosities of Liquid Mixtures,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 20, no. 1, pp. 77–81, 1981.
- [126] K. Aasberg-Petersen, K. Knudsen, and A. Fredenslund, “Prediction of Viscosities of Hydrocarbon Mixtures,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 70, no. 2–3, pp. 293–308, 1991.
- [127] K.S. Pedersen and A. Fredenslund, “An Improved Corresponding States Model for the Prediction of Oil and Gas Viscosities and Thermal Conductivities,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 42, no. 1, pp. 182–186, 1987.
- [128] J.F. Ely and H. J. Hanley, “Prediction of Transport Properties. 1. Viscosity of Fluids and Mixtures,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 20, no. 4, pp. 323–332, 1981.
- [129] G.A. Ratcliff and M.A. Khan, “Prediction of the Viscosities of Liquid Mixtures by a Group Solution Model,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 49, no. 1, pp. 125–129, 1971.
- [130] I.C. Wei and R.L. Rowley, “A Local Composition Model for Multicomponent Liquid Mixture Shear Viscosity,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 3, pp. 401–408, 1985.
- [131] D.T. Wu, “Prediction of Viscosities of Liquid Mixtures by a Group Contribution Method,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 30, pp. 149–156, 1986.
- [132] H. E. Powell, W.E. Roseveare, “Diffusion, Thermal Conductivity, and Viscous Flow of Liquids,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 33, no. 4, pp. 430–435, 1941.
- [133] J.L. Chavelier, P. Petrino, and Y. Gaston-Bonhomme, “Estimation Method For The Kinematic Viscosity Of A Liquid-Phase Mixture,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 43, no. 6, pp. 1303–1309, 1988.
- [134] Y. Gaston-Bonhomme, P. Petrino, and J.L. Chevalier, “UNIFAC-VISCO Predicting Group Contribution Method For Kinematic Viscosity: Extension And Temperature Dependence,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 12, pp. 1799–1806, 1994.
- [135] B. González, N. Calvar, Á. Domínguez, and J. Tojo, “Dynamic Viscosities of Binary Mixtures of Cycloalkanes With Primary Alcohols At T = (293.15, 298.15, And 303.15) K: New UNIFAC-VISCO Interaction Parameters,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 39, no. 2, pp. 322–334, 2007.
- [136] K. Tochigi, K. Yoshino, and V.K. Rattan, “Prediction of Kinematic Viscosities for Binary and Ternary Liquid Mixtures With an ASOG-VISCO Group Contribution

Method,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 26, no. 2, pp. 413–419, 2005.

- [137] B. González, Á. Domínguez, and J. Tojo, “Viscosities, Densities, and Speed of Sound of The Cycloalkanes With Secondary Alcohols At T = (293.15, 298.15, And 303.15) K: new UNIFAC-VISCO Interaction Parameters,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 51, no. 3, pp. 1076–1087, 2006.
- [138] B. González, A. Dominguez, J. Tojo, and R. Cores, “Dynamic Viscosities of 2-Pentanol With Alkanes (Octane, Decane, And Dodecane) at Three Temperatures T = (293.15, 298.15, And 303.15) K. New UNIFAC-VISCO Interaction Parameters,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 49, no. 5, pp. 1225–1230, 2004.
- [139] W. Cao, K. Knudsen, A. Fredenslund, and P. Rasmussen, “Group-Contribution Viscosity Predictions of Liquid Mixtures Using UNIFAC-VLE Parameters,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 9, pp. 2088–2092, 1993.
- [140] W.Cao, K. Knudsen, A. Fredenslund, and P. Rasmussen, “Simultaneous Correlation of Viscosity and Vapor-Liquid Equilibrium Data,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 9, pp. 2077–2087, 1993.

## CAPÍTULO 3

### Contenido

<b>3. Pruebas de laboratorio</b> .....	72
<b>3.1. Introducción</b> .....	72
<b>3.2. Técnicas de caracterización empleadas</b> .....	72
<b>3.2.1 T<sub>FP</sub></b> .....	72
<b>3.2.1.1. Equipos y normas</b> .....	72
<b>3.2.1.2. Combustibles y sustancias empleados</b> .....	73
<b>3.2.1.3. Preparación de mezclas</b> .....	75
<b>3.2.2. Determinación de la distribución para las tres familias del diésel</b> .....	75
<b>3.2.2.1. Peso molecular promedio diésel</b> .....	76
<b>3.2.2.2. T<sub>FP</sub> diésel</b> .....	76
<b>3.2.2.3. Viscosidad</b> .....	76
<b>3.2.2.4. Curva de destilación</b> .....	77
<b>3.2.3. Viscosidad</b> .....	82
<b>3.2.3.1 Equipos y normas</b> .....	82
<b>3.2.3.2. Sustancias y mezclas</b> .....	82
<b>3.3. Referencias</b> .....	85

### 3. Pruebas de laboratorio

#### 3.1. Introducción

Este Capítulo contiene un compendio de las pruebas experimentales, materiales y normas empleadas para llevar a cabo esta Tesis Doctoral. Este está dividido en dos partes, la primera parte está enfocada en el modelo matemático para predecir la  $T_{FP}$  de mezclas, mientras que la segunda parte está enfocada en el modelo matemático para predecir la viscosidad de mezclas.

#### 3.2. Técnicas de caracterización empleadas

##### 3.2.1 $T_{FP}$

###### 3.2.1.1. Equipos y normas

Para determinar la  $T_{FP}$  de sustancias puras y sus mezclas se tiene en cuenta si esta está ubicada por arriba o por debajo de  $93^{\circ}\text{C}$ , es decir, si la  $T_{FP}$  de la sustancia o mezcla está ubicada por debajo de los  $93^{\circ}\text{C}$  entonces se aplica la norma *ASTM D 56* [1], en caso contrario, tal como es el caso del biodiésel puro, se aplica la norma *ASTM D 93* [2]. En ambos casos se utiliza el mismo montaje experimental. Sin embargo, existen aspectos en las cuales estas difieren. Por ejemplo, en la norma *ASTM D 56* se recomienda que la muestra tenga un volumen de 50 ml de la muestra inflamable y se debe calentar sin hacer agitación, mientras que al aplicar la norma *ASTM D 93*, la muestra debe tener un volumen de 75 ml de la muestra inflamable y el calentamiento se debe hacer con agitación. Estas pruebas se hicieron a temperatura y presión atmosférica y posteriormente los resultados fueron corregidos a presión atmosférica estándar de acuerdo con la recomendación de la norma.

Para la creación del modelo predictivo de  $T_{FP}$  fue necesario caracterizar la distribución de los constituyentes del combustible diésel. Para lograr este requisito, fue necesario proponer un nuevo procedimiento cuyos detalles matemáticos se presentan más adelante. Las pruebas experimentales necesarias para ejecutar este nuevo procedimiento fueron: pruebas de viscosidad, curva de destilación y peso molecular. A continuación se ofrece información detallada acerca de cada una de estas pruebas.

Para obtener la curva de destilación se empleó la prueba *ASTM D 86* [3], la cual se hizo en un destilador Koelher K45200. Como consecuencia de las dificultades de repetibilidad, propias de la prueba, se decidió incrementar el registro del volumen recuperado a cada  $5\text{ cm}^3$ . Esta prueba fue llevada a cabo en condiciones de temperatura y presión del ambiente de trabajo y posteriormente se corrigió con la Ecuación de Sydney Young a presión atmosférica estándar.

La prueba de viscosidad, realizada al combustible diésel, fue hecha acorde a la norma *ASTM D 445* [4], usando un viscosímetro del tipo Ostwald Cannon para líquidos transparentes y en un baño termostático a 40°C. El peso molecular del combustible diésel se obtuvo a través de la técnica de presión de vapor osmométrica en un osmómetro Knauer. Para esto, la muestra fue diluida en cloroformo y se usó bencilo como estándar de calibración. Todas las mediciones fueron hechas usando parámetros y solución de muestra de 0.005 mol/kg y 1 g/kg respectivamente. El peso molecular se obtuvo de la relación  $Kc/Ks$ , donde  $Kc$  es la constante de calibración del bencilo en kg/mol y  $Ks$  es la constante de la muestra en kg/g.

### 3.2.1.2. Combustibles y sustancias empleados

Para la ejecución de estas pruebas se empleó etanol anhidrido y butanol con purezas sobre un 99.5%, los cuales fueron provistos por un distribuidor local. El biodiésel de palma fue provisto por el productor local BioD S.A. Para la producción del biodiésel se emplearon las proporciones de 6 moles de metanol por cada mol de aceite de palma con una acidez inferior a 0.1 mg KOH/g. El peso molecular promedio de este aceite de palma fue de 856g/mol, según datos del proveedor. Adicionalmente, se empleó metóxido de sodio (0.7% w/w con respecto al aceite de palma) en metanol (con una proporción de 25% w/w) como catalizador. El biodiésel se preparó a 65°C y batido a 500 rpm durante una hora. Después de la transesterificación, el biodiésel fue separado del glicerol y lavado con agua para obtener biodiésel de alta pureza de hasta un 99% w/w. La composición del biodiésel fue suministrada por el proveedor y se puede apreciar en la tabla 3.1. El diésel de ultra bajo contenido de azufre fue suministrado por la Empresa Colombiana de Petróleos Ecopetrol. La distribución del combustible diésel, como se mencionó unas líneas arriba, fue obtenida a través de un método propuesto en este trabajo y se describe más adelante. Para llegar a esta distribución, se asumió que la proporción de cada una de las tres familias del diésel (parafinas, naftenos y aromáticos) eran iguales a 33.33% mol/mol cada una. La distribución molar de cada una de estas familias fueron representadas mediante distribuciones de probabilidad del tipo Gamma y cada una de estas distribuciones fue la que mejor se ajustaba a los datos experimentales ( $T_{FP}$ , peso molecular, curva de destilación y viscosidad del combustible diésel). En la tabla 3.2 se puede apreciar los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  de estas distribuciones resultantes con el método propuesto. En la tabla 3.3 se pueden observar las propiedades de los combustibles y sustancias empleadas en las pruebas de  $T_{FP}$  de este trabajo.

**Tabla 3.1.** Composición del biodiésel de palma empleado en este trabajo, información suministrada por el proveedor.

Metilester	%	
	masa	molar

Metil Laureato	0.362	0.479
Metil Miristato	1.078	1.260
Metil Palmitato	43.502	45.583
Metil Palmitoleato	0.156	0.165
Metil Estearato	4.302	4.084
Metil Oleato	41.002	39.190
Metil Linoleato	9.359	9.006
Metil Linolenato	0.24	0.233
Total	100	100

**Tabla 3.2.** Parámetros  $\alpha$  and  $\beta$  de las distribuciones de probabilidad tipo Gamma de las familias del combustible diésel

Parameter	Parafinas	Naftenos	Aromáticos
$\alpha$	3.6	10.8	13
$\beta$	1.1	0.9	0.6

**Tabla 3.3.** Propiedades de sustancias empleadas en las pruebas de  $T_{FP}$  suministradas por el proveedor

Propiedad	diésel	biodiésel	n-Butanol	Etanol
Densidad a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	856	875.6	810	809
Viscosidad cinemática at 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	3.63	4.465	2.5	1.45
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	42.84	37.33	33.10	25.23
Relación C / H	0.51	0.5167	0.4	0.32
Contenido de agua (% w/w)	<0.02	<0.02	0.05	0.05
Peso molecular (kg/kmol)	200.2	282.9	74	42.2

Contenido de oxígeno (% w/w)	0	11	21.6	37.9
Temperatura de ebullición 1 atm. (°C)	181-363	302	118	77
Número de cetano	49	69	25	8
Calor latente de evaporación (kJ/kg)	265		585	948
Temperatura de <i>punto de inflamación</i> (°C)	62.5	130	39.5	13.5

### 3.2.1.3. Preparación de mezclas

Las mezclas binarias alcohol-diésel y ternarias alcohol/diésel/biodiésel fueron escogidas con el fin de cubrir el mayor rango de concentraciones posibles. Por lo tanto, estas fueron preparadas, para las mezclas binarias, en el rango de concentraciones volumétricas por su contenido en alcohol de 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 40%, 50%, 75% y 80%. Las concentraciones comprendidas entre 15% y 80% volumétrico de etanol fueron descartadas ya que estas mezclas mostraron separación de fases en el rango de temperaturas de trabajo. Un desempeño similar fue reportado por Chotwichien et al. [5]. Las mezclas ternarias fueron preparadas a partir de B10, B30, B50 (donde el número que acompaña a la letra B corresponde a la fracción volumétrica del biodiésel en el diésel). Los contenidos de alcohol en la mezcla ternaria en porcentaje volumétrico fueron de 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 5%, 25%, 50%, 75%. Todas las mezclas fueron preparadas a temperatura ambiente (alrededor de 20°C), donde el alcohol fue agregado a la mezcla binaria diésel-biodiésel. La concentración de B10 fue seleccionada porque esta es una concentración comercial en varios países del mundo incluyendo a Colombia, B30 fue seleccionada porque esta mezcla es empleada en Europa en flotas de vehículos cautivos [6]. B50 fue seleccionada porque permite evaluar el potencial predictivo de la herramienta propuesta en este trabajo para altas concentraciones de biodiésel.

### 3.2.2. Determinación de la distribución para las tres familias del diésel

Para la caracterización del combustible diésel se propone un nuevo método basado en información fácilmente obtenible en el laboratorio como peso molecular, viscosidad,  $T_{FP}$ , y la curva de destilación acorde a la norma *ASTM D 86*. Algunos trabajos encontrados en la literatura modelan la distribución de las familias del diésel de forma continua [7–10], en este trabajo se modelan las distribuciones de forma discreta, pero circunscritas con distribuciones continuas del tipo Gamma, para números de carbono en el intervalo {8, 25}. Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  de la distribución Gamma de cada familia son obtenidos, mediante un proceso de evaluación iterativo, donde se seleccionan los valores que simultáneamente cumplen con los valores de  $T_{FP}$ , viscosidad, peso molecular y temperatura de ebullición inicial ( $T_{bo}$ ) obtenidos en laboratorio. Estos valores son 62.5 °C, 3.78 cSt, 200 g/mol y 180°C respectivamente.

Adicionalmente estas distribuciones Gamma con los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  seleccionadas, se evalúan con el modelo de curva de destilación y con los datos experimentales obtenidos del diésel de muestra mediante norma *ASTM D 86*. Finalmente, se selecciona la distribución de las familias del diésel que presenta la menor desviación absoluta promedio (AAD ver Ecuación 3.7) con respecto a los datos experimentales. Más detalles de este procedimiento de caracterización del combustible diésel se darán a continuación.

### 3.2.2.1. Peso molecular promedio diésel

La Ecuación 3.1 es empleada para detectar aquellos valores de  $\alpha$  y  $\beta$  de las distribuciones Gamma de las tres familias del diésel que cumplen simultáneamente con esta condición.

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=8}^{25} x(\alpha_i, \beta_i)_j \cdot MW_{i,j} = 200g/mol \quad (3.1)$$

En la sumatoria los valores de  $i$  y  $j$  corresponden a las familias del diésel y a cada sustancia en estas, respectivamente. El valor de 200 g/mol es el peso molecular promedio del diésel de muestra que se empleó en este trabajo y que fue obtenido mediante la técnica de presión de vapor osmométrica descrita arriba.

### 3.2.2.2. $T_{FP}$ diésel

La Ecuación 3.2 es la Ecuación de Liaw de la  $T_{FP}$  de sustancias inflamables, esta permite detectar los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  de las distribuciones Gamma de las tres familias del diésel que cumplen con la igualdad de este modelo. La temperatura de 62.5°C es la  $T_{FP}$  del diésel empleado en este trabajo obtenida en el laboratorio.

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=8}^{25} \frac{x_{i,j}(\alpha_k, \beta_k) \cdot \gamma_{i,j}[62.5^\circ C, x_{i,j}(\alpha_k, \beta_k)] \cdot P(62.5^\circ C)_{sat,i,j}}{P(FP_{i,j})_{sat,i,j}} = 1 \quad (3.2)$$

### 3.2.2.3. Viscosidad

Para emplear la viscosidad cinemática como parámetro de identificación de la distribución de las familias del combustible diésel se emplea el método UNIFAC-VISCO como se aprecia en la Ecuación 3.3 propuesta por Gaston-Bonhomme [11]. Esta Ecuación permite detectar aquellos parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  de la distribución Gamma de las tres familias del diésel que en conjunto con las propiedades descritas arriba cumplen con el valor de viscosidad cinemática del combustible diésel obtenido en laboratorio.

$$\ln(\eta * MW) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=8}^{25} x_{i,j}(\alpha_k, \beta_k) * \ln(\eta_{i,j} * MW_{i,j}) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=8}^{25} x_{i,j}(\alpha_k, \beta_k) * (\ln(\gamma^c) - \ln(\gamma^R)) \quad (3.3)$$

En esta Ecuación se tiene:

$x_i$ : Fracción molar del  $i$ -ésimo componente del combustible diésel.

$\eta$ : viscosidad cinemática del combustible diesel (obtenida en laboratorio 3.786 mm<sup>2</sup>/s)

$MW$ : Peso molecular promedio del combustible diésel (obtenido en laboratorio 200.2 g/mol).

$\eta_i$ : viscosidad cinemática del  $i$ -ésimo componente del combustible diésel.

$MW_i$ : Peso molecular del  $i$ -ésimo componente.

$\gamma^c$ : Parte combinatorial de la libre energía de activación.

$\gamma^R$ : Parte residual de la libre energía de activación.

#### 3.2.2.4. Curva de destilación

Con las ecuaciones 3.4 - 3.6 se simula un proceso de destilación del diésel en laboratorio obtenido mediante la norma *ASTM D 86*. Para lo cual se inicia con una muestra de 100 ml, y se somete a un proceso de ebullición simulado en el cual se hace un registro permanente del volumen recuperado y la temperatura en la que ocurre. Con la densidad, volumen inicial y el peso molecular del diésel se determina el número de moles iniciales de la muestra. En este modelo se emplean las ecuaciones 3.4 – 3.6 simultáneamente para seleccionar aquella  $\alpha$  y  $\beta$  de las familias diésel que además de cumplir con los modelos de  $T_{FP}$ ,  $T_{bo}$ , viscosidad y peso molecular también presentan el menor AAD (ver Ecuación 3.7) con respecto a la curva de destilación.

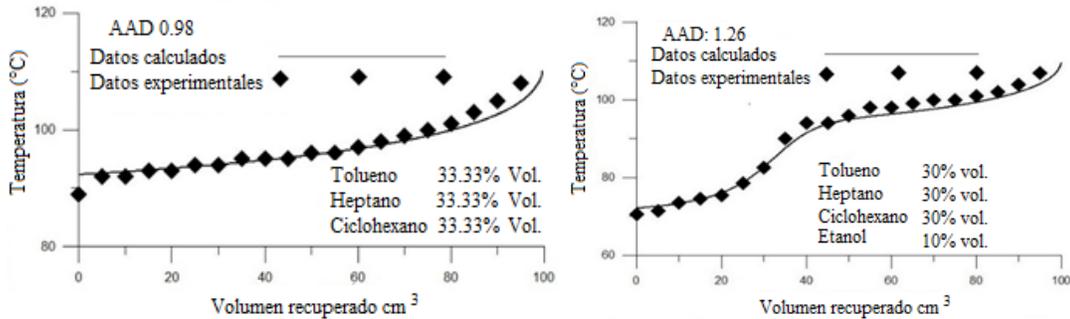
En la Ecuación 3.4 se eleva la temperatura con incrementos  $\Delta T = 0.01$  K, hasta que esta sumatoria alcanza la presión atmosférica, condición necesaria para la ebullición de la mezcla. Una vez alcanzada la temperatura de ebullición, se procede a hacer remociones molares de la muestra de 0.001 mol. El registro de la concentración de cada uno de los constituyentes del diésel después de cada remoción de número de moles se obtiene con la Ecuación 3.5. Adicionalmente, el registro del volumen recuperado en cada paso se obtiene con la Ecuación 3.6. Este proceso se repite el número de veces necesarias hasta que toda la muestra sea evaporada. El término de la izquierda de la Ecuación 3.5 permite conocer la fracción molar de cada uno de los constituyentes del diésel en fase gaseosa desde el conocimiento de las condiciones en fase líquida. Este método fue evaluado, experimental y previamente con sustancias de alta pureza y representativas de las familias del diésel y mezclas de estas con etanol. Los resultados teóricos, mostrados en la Figura 3.1, poseen AAD de 0.98% y 1.26% con respecto a los experimentales. En la Figura 3.2, del lado izquierdo, se puede apreciar las distribuciones de las familias del diésel obtenidas con el método propuesto en este trabajo. En esta misma Figura, del lado derecho, se puede apreciar la curva de destilación obtenida teóricamente en este trabajo comparada con los datos obtenidos experimentalmente mediante la norma *ASTM D 86*. Adicionalmente, en las tablas 3.4 – 3.7 se pueden apreciar las diferentes sustancias, agrupadas por familias, y con sus respectivos grupos funcionales, que cumplen con las propiedades del combustible diésel obtenidas en laboratorio y con el procedimiento teórico descrito aquí.

$$\sum_{j=8}^{25} x_{i,j} * \gamma_{i,j}(T, x_{i,j}) * p(T)_{sat i,j} = 1atm \quad (3.4)$$

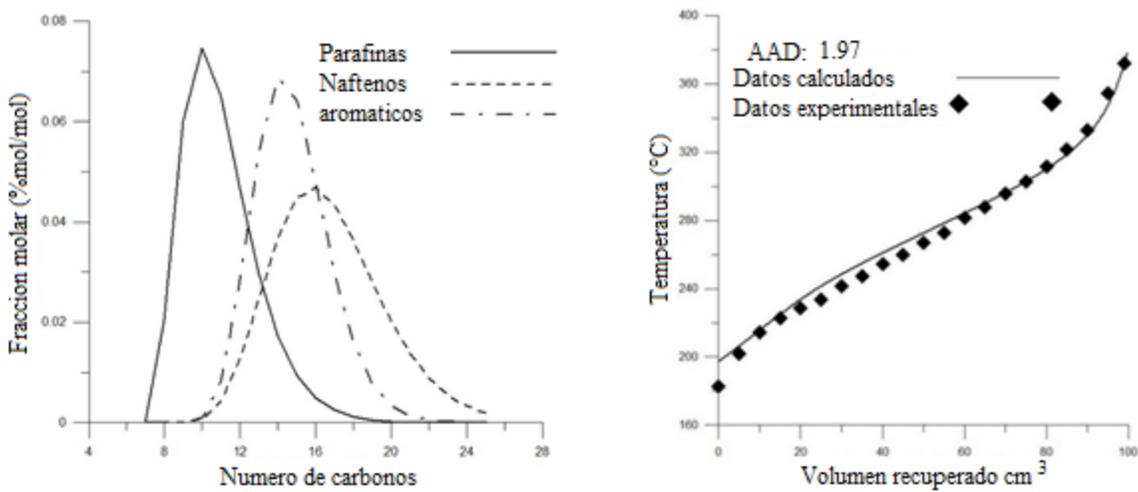
$$x_{i,j,k} = x_{i,j,k-1} - 0.001 * x_{i,j,k-1} * \gamma_{i,j,k-1}(T_{i,j,k-1}, x_{i,j,k-1}) * p_{sat i,j,k-1} \quad (3.5)$$

$$V_k = \sum_{j=8}^{25} 0.001 * x_{i,j,k-1} * \gamma_{i,j,k-1}(T_{k-1}, x_{i,j,k-1}) * p(T_{k-1})_{sat i,j,k-1} * MW_{i,j} / \rho_{i,j} \quad (3.6)$$

$$AAD = \left(\frac{100}{n}\right) \sum_{i=1}^n \frac{|T_{fp,exp} - T_{fp,calc}|}{T_{fp,exp}} \quad (3.7)$$



**Figura 3.1.** Curvas de destilación obtenidas con modelo de predicción de curva de destilación.



**Figura 3.2.** Distribución Gamma de familias del combustible diésel obtenidas en este trabajo (lado izquierdo). Curvas de destilación teórica y experimental del diésel de muestra (lado derecho).

**Tabla 3.4.** Constituyentes representativos de la familia de parafinas en el combustible diésel

Sustancias representativas de la familia de parafinas					
Sustancia	C	T <sub>b</sub> (K)	T <sub>FP</sub> (K)	$\Delta h_{vap}$ (J/mol)	$\Delta h_{vap}/(R \cdot T_b)$
2,2-Dimetil hexano	8	378	269.7	32100	10.21417307
(4S)-2,2,4-Trimetil hexano	9	398	293	34800	10.51686143
2,3-Dimetil octano	10	437.5	361	38500	10.58455617
2,3-Dimetil nonano	11	459.9	387.4	40600	10.61824163
2,5-Dimetil decano	12	471.9	401.5	41700	10.62859986
2,6-Dimetil undecano	13	491.9	425.2	43700	10.68549374
2,4-Dimetil dodecano	14	512.5	449.3	45700	10.72537066
Farmesano	15	522	376.1	46700	10.76059677
7,8-Dimetil tetradecano	16	544.8	487.3	48900	10.79597176
2,6,10-Trimetil tetradecano	17	555	397	50000	10.83595022
2-Metil heptadecano	18	577.9	381.9	52400	10.90607732
2,3-Dimetil heptadecano	19	599.6	551.8	54600	10.95269511
Icosano	20	616.4	459.5	56400	11.00541576
Heneicosano	21	629.1	471.8	57800	11.05091232
2-Metil heneicosano	22	624.9	403.9	57300	11.0289477
Tricosano	23	652.9	495.8	60300	11.10863311
3-Metil tricosano	24	684.8	430.9	63900	11.22346835

Pentacosano	25	674.9	519.1	62700	11.17424251
-------------	----	-------	-------	-------	-------------

**Tabla 3.5.** Constituyentes representativos de la familia de naftenos en el combustible diésel

Sustancias representativas de la familia de naftenos					
Sustancia	C	T <sub>b</sub> (K)	T <sub>FP</sub> (K)	Δh <sub>vap</sub> (J/mol)	Δh <sub>vap</sub> /(R·T <sub>b</sub> )
Etil ciclohexano	8	402.4	291.9	34000	10.1627425
Propil ciclohexano	9	428.8	308	37600	10.5468567
1-(Metil propil) ciclohexano	10	452.3	321.2	39900	10.6105107
1-Tert-butil-4-metilciclohexano	11	457.2	329.3	40300	10.6020245
(1,2-Dimetil butil) ciclohexano	12	485.8	347.1	43100	10.6711135
(2,4-Dimetil-3-pentanil) ciclohexano	13	501.1	357.8	44600	10.7053392
1,4-Di-tert-butilciclohexano	14	508.5	364.4	45300	10.7151245
4-Heptil-1,2-dimetilciclohexano	15	542	383.4	48700	10.8073609
1,2-Dimetil-3-pentil-4-propilciclohexano	16	554	392	50000	10.8555096
(2-Isobutil-2-metilhexil)ciclohexano	17	575	404.1	52100	10.8983276
2-(3,7-Dimetiloctil)-1,3-dimetilciclohexano	18	582.6	410	52800	10.9006757
(2-Hexil-octil) ciclopentano	19	615	427.9	56300	11.0109111
1-(1,5-Dimetilhexil)-4-(4-metilpentil) ciclohexano	20	619.5	432	56700	11.0085907
Hexadecil ciclopentano	21	640	443.6	59000	11.0882246
(4-hexildecil) ciclohexano	22	662	455	61400	11.1557908
Heptadecil Ciclohexano	23	670.1	461	62200	11.1645377
Octadecil Ciclohexano	24	681.5	468.5	63500	11.2072186

Nonadecil ciclohexano	25	692.4	475	64700	11.2392466
-----------------------	----	-------	-----	-------	------------

Tabla 3.6. Constituyentes representativos de la familia de aromáticos en el combustible diésel

Sustancias representativas de la familia de aromáticos					
Sustancia	C	T <sub>b</sub> (K)	T <sub>FP</sub> (K)	Δh <sub>vap</sub> (J/kg)	Δh <sub>vap</sub> /(R·T <sub>b</sub> )
Etil benceno	8	409.20	295.2	35600	10.46415955
Cumeno	9	425.40	319.1	37300	10.54632926
Tert-butil-benceno	10	440.80	307.40	38800	10.58717568
(2,2-Dimetilpropil) benceno	11	458.00	323.6	40400	10.6097675
(2-Etilbutil) benceno	12	491.10	350.4	43600	10.67840861
1-tert-butil-4-isopropilbenceno	13	498.00	358.9	44400	10.7236741
(2-Metil-2-heptanil) benceno	14	523.90	371.6	46800	10.74453029
Nonil benceno	15	555.40	390	50000	10.82814615
5-Fenil decano	16	562.10	396.2	50700	10.84886622
1,1-Pentane-2,4-diildibenzene	17	575.30	412.8	52100	10.89264448
2-Fenil-dodecano	18	596.00	418.2	54300	10.95830918
Tridecil benceno	19	619.00	426	56700	11.01748302
1-Decilnaftaleno	20	659.00	477	61000	11.13356888
n-Pentadecil benceno	21	645.80	440.8	59600	11.10038901
1-(Dodecanil) naftaleno	22	689.80	501	64400	11.22929929
Heptadecil benceno	23	670.00	453	62200	11.1662041

N-octadecil benceno	24	681.20	459	63400	11.19449736
(3-Octilundecil) benceno	25	705.00	488	66100	11.277227

Tabla 3.7. Grupos funcionales de los constituyentes del combustible diésel que cumplen con el método de caracterización propuesto en este trabajo.

C. Number	Paraffins				Naphthenes						Aromatics							
	C	CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	C	CH	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -	⊙	-CH-	⊙	C	CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	AC	ACCH <sub>2</sub>
8	1	0	4	3	0	0	1	1	5	1	0	0	0	1	0	0	1	5
9	1	1	5	2	0	0	1	2	5	1	0	1	2	0	1	0	5	
10	0	2	4	4	0	1	2	1	5	1	1	0	3	0	1	0	5	
11	0	2	4	5	1	0	4	0	4	2	1	0	3	0	0	1	5	
12	0	2	4	6	0	2	3	1	5	1	0	1	2	2	0	1	5	
13	0	2	4	7	0	3	4	0	5	1	1	1	5	0	2	0	4	
14	0	2	4	8	2	0	6	0	4	2	1	0	3	4	1	0	5	
15	0	3	5	7	0	0	3	6	3	3	0	0	1	7	0	1	5	
16	0	2	4	10	0	0	4	6	2	4	0	1	2	7	1	0	5	
17	0	3	5	9	1	1	4	5	5	1	0	2	2	1	2	0	10	
18	0	1	3	14	0	2	5	5	4	2	0	1	2	9	1	0	5	
19	0	2	4	13	0	1	2	11	4	1	0	0	1	11	0	1	5	
20	0	0	2	18	0	3	5	6	4	2	0	0	1	8	2	1	7	
21	0	0	2	19	0	0	1	15	4	1	0	0	1	13	0	1	5	
22	0	1	3	18	0	1	2	13	5	1	0	0	1	10	2	1	7	
23	0	0	2	21	0	0	1	16	5	1	0	0	1	15	0	1	5	
24	0	1	3	20	0	0	1	17	5	1	0	0	1	16	0	1	5	
25	0	0	2	23	0	0	1	18	5	1	0	1	2	15	0	1	5	

### 3.2.3. Viscosidad

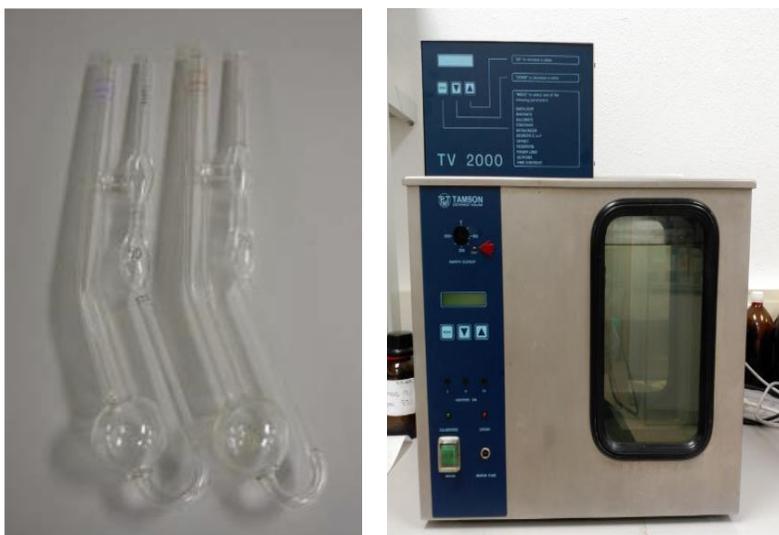
#### 3.2.3.1 Equipos y normas

La viscosidad cinemática de las mezclas se midió a 40 ° C y 50°C siguiendo el estándar EN ISO 3104 [12]. Cada experimento fue replicado tres veces, y la desviación estándar fue de  $\pm 0.036 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ . Se utilizaron viscosímetros Cannon-Fenske para medir la viscosidad cinemática de las mezclas. La temperatura se mantuvo a las temperaturas mencionadas, de acuerdo a la norma EN ISO 3104, para todas las muestras que utilizan un termostato baño Tamson TV2000 comprado de Fisher Scientific, ver figura 3.3.

#### 3.2.3.2. Sustancias y mezclas

Las sustancias empleadas para alimentar el modelo predictivo de viscosidad de este trabajo se muestran en la tabla 3.8. En esta tabla se pueden apreciar las sustancias de las que se disponía en el laboratorio y se usaron para evaluar la viscosidad a 40 y 50°C. Adicionalmente,

también se muestra un grupo de sustancias de las que se encontró información en la literatura científica a 25°C. El espectro de combinaciones de sustancias, aplicado en el laboratorio, se hizo teniendo en cuenta una base volumétrica y para cada una de las mezclas binarias se hicieron a 4 combinaciones: 20%, 40%, 60%, 80% v/v. La agitación se hizo de forma manual durante 5 minutos con el fin de garantizar homogeneidad en la mezcla.



**Figura 3.3.** Viscosímetros Cannon-Fenske (lado izquierdo) y baño termo controlado Tamson TV2000 (Lado derecho)

**Tabla 3.8.** Grupos funcionales empleados en este trabajo y las sustancias disponibles en laboratorio y en la bibliografía que los contienen.

Sustancia	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	C	ACH	AC	CH <sub>2</sub> -ci	CH-ci	COO	OH	Disponibles en laboratorio		Ref.
											Proveed or	Pureza	Ref.
2-Metil 1-propanol	2	1	1							1	Sigma	>99.5%	[16]
2-Metil 1-butanol	2	2	1							1			[15]
1-Pentanol	1	4								1	Panreac	>98%	[18]
N-butanol	1	3								1			[13]
2-Butanol	2	2	1							1	Sigma Aldrich	>99.5%	
N-heptanol	1	6								1			[19]

2,2,4 Trimetil pentano	5	1	1	1							Panreac	>99%	[20] [21]
N-pentano	2	3										>99%	[22] [23]
N-heptano	2	5									Panreac	>99%	[20] [24]
Decano	2	8									Sigma Aldrich	>99%	[24] [25]
Octano	2	6											[24] [23] [25]
Nonano	2	7											[24]
Dodecano	2	10									Sigma Aldrich	>99%	[19] [24] [25]
Tetradecano	2	12											[24] [25]
Hexadecano	2	14											[26] [25]
Pristano	6	9	4										[27]
Ciprano	9	3	1	3									[27]
Ciclohexano							6						[13] [28] [29] [14]
Metilciclohexano	1						5	1			Sigma Aldrich	>99%	[29] [20] [136] [138]
Butilciclohexano	1	3					5	1					[21] [24]
Benceno						6					Panreac	>99.5%	[29] [18] [20] [26]
Etil benceno	1	1				5	1						[25]
Tolueno	1					5	1				Panreac	>99%	[29] [28] [22] [17] [25]
Propil benceno	1	2				5	1						[30]
Metiloctanoato	2	14							1		Aldrich	>99%	
Metilpalmitato	2	6							1		Alfa Aesar	>97%	
Etil-acetato	2	1							1				[29]

Algunas sustancias estaban disponibles en el laboratorio (se muestra el proveedor) y además presentaban datos disponibles en la bibliografía (se muestra la referencia)

### 3.3. Referencias

- [1] “Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester 1,” *ASTM*, vol. D56-05, no. Reapproved 2010, pp. 1–12, 2010.
- [2] “Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester 1,” *ASTM*, vol. D93-15a, pp. 1–18, 2015.
- [3] “Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure,” *ASTM*, vol. D86 – 15, pp. 1–28, 2016.
- [4] ASTM International, “Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids ( and Calculation of Dynamic Viscosity ),” *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. D 445 – 06, pp. 1–10, 2009.
- [5] A. Chotwichien, A. Luengnaruemitchai, and S. Jai-In, “Utilization of Palm Oil Alkil Esters as an Additive in Ethanol-Diesel and Butanol-Diesel Blends,” *Fuel*, vol. 88, no. 9, pp. 1618–1624, 2009.
- [6] E. Standard, “Automotive Fuels - High FAME Diesel Fuel (B20 And B30) - Requirements and Test Methods,” vol. EN 16709:2, 2016.
- [7] G.R. Vakili-Nezhaad, H. Modarress, and G.A. Mansoori, “Continuous Thermodynamics of Petroleum Fluids Fractions,” *Chem. Eng. Process.*, vol. 40, no. 5, pp. 431–435, 2001.
- [8] C.H. Whitson, “Characterizing Idrocarbon Plus Fractions,” *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 23, no. 04, pp. 683–694, 1983.
- [9] M.R. Riazi, “Distribution Model for Properties of Idrocarbon-Plus Fractions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 28, no. 11, pp. 1731–1735, 1989.
- [10] J.P. Hernández, F. Bustamante, and J.R. Agudelo, “Thermodynamics of Semicontinuous N-Alcohol/Ultra-Low Sulfur Diesel Blends,” *Fluid Fase Equilib.*, vol. 401, pp. 9–15, 2015.
- [11] J.L. C. Y.G. Bonhomme, P. Petrino, “UNIFAC-VISCO Group Contribution Method for Kinematic Viscosity: Extension and Temperature Dependence,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 11, pp. 1799–1806, 1993.
- [12] “Petroleum Products - Transparent and Opaque Liquids - Determination of Kinematic Viscosity and Calculation of Dynamic Viscosity,” *DIN EN ISO 3104*, 1999.
- [13] B. González, N. Calvar, Á. Domínguez, and J. Tojo, “Dynamic Viscosities of Binary Mixtures of Cicloalkanes with Primary Alcohols At T = (293.15, 298.15, and 303.15) K: New UNIFAC-VISCO Interaction Parameters,” *J. Chem. Thermodyn.*,

vol. 39, no. 2, pp. 322–334, 2007.

- [14] I.C. Wei and R.L. Rowley, “Binary Liquid Mixture Viscosities and Densities,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 29, pp. 332–335, 1984.
- [15] E. Álvarez, Á. Cancela, R. Maceiras, J.M. Navaza, and R. Táboas, “Density, Viscosity, Excess Molar Volume, and Viscosity Deviation of Three Amil Alcohols + Ethanol Binary Mixtures From 293.15 To 323.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 51, no. 3, pp. 940–945, 2006.
- [16] M. I. Aralaguppi and J. G. Baragi, “Pisico-Chemical and Excess Properties of The Binary Mixtures of Metilciclohexane + Ethanol, + Propan-1-Ol, + Propan-2-Ol, + Butan-1-Ol, + 2-Metil-1-Propanol, or 3-Metil-1-Butanol at T = (298.15, 303.15, and 308.15) K,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, no. 4, pp. 434–442, 2006.
- [17] V. Dumitrescu and O. Pântea, “Viscosities of Binary Mixtures of Toluene with Butan-1-Ol and 2-Metilpropan-2-Ol,” *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 70, no. 11, pp. 1313–1323, 2005.
- [18] N.G. Tsierkezos, M.M. Palaiologou, and I.E. Molinou, “Densities and Viscosities of 1-Pentanol Binary Mixtures at 293.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 45, no. 2, pp. 272–275, 2000.
- [19] J. Zhao *et al.*, “Density, Viscosity, and Freezing Point for Four Binary Systems of n-Dodecane or Metilciclohexane Mixed with 1-Heptanol or Ciclohexilmethanol,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 62, no. 2, pp. 643–652, 2017.
- [20] M.J. Mussche and L.A. Verhoeve, “Viscosity of Ten Binary and One Ternary Mixtures,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 20, no. 1, pp. 46–50, 1975.
- [21] C. Zhang, G. Li, L. Yue, Y. Guo, and W. Fang, “Densities, Viscosities, Refractive Indices, and Surface Tensions of Binary Mixtures of 2,2,4-Trimetilpentane with Several Alkilated Ciclohexanes from (293.15 to 343.15) K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, no. 9, pp. 2541–2548, 2015.
- [22] H. Iloukhani and M. Rezaei-Sameti, “Viscosities and Excess Molar Volumes of The Ternary System Toluene (1) + Ciclohexane (2) + Pentane (3) at 298.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 50, no. 6, pp. 1928–1931, 2005.
- [23] M.A. Barrufet, K.R. Hall, A. Estrada-Baltazar, and G.A. Iglesias-Silva, “Liquid Viscosity of Octane and Pentane + Octane Mixtures from 298.15 K to 373.15 K Up To 25 Mpa,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 44, no. 6, pp. 1310–1314, 1999.
- [24] H. Liu and L. Zhu, “Excess Molar Volumes and Viscosities of Binary Systems of Butilciclohexane with N -Alkanes (C7 To C14) at T = 293.15 K To 313.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 2, pp. 369–375, 2014.
- [25] A.A. Asfour and M.H. Siddique, “Kinematic Viscosity-Composition Data for Eight Binary Systems Containing Toluene or Etilbenzene and C8-C16 N-Alkanes at 293.15 and 298.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 35, no. 2, pp. 199–201, 1990.
- [26] K. Lal, N. Tripathi, and G.P. Dubey, “Densities, Viscosities, and Refractive Indices

of Binary Liquid Mixtures of Hexane, Decane, Hexadecane, and Squalane With Benzene at 298.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 45, no. 5, pp. 961–964, 2000.

- [27] M. Fermeglia and G. Torriano, “Density, Viscosity, and Refractive Index for Binary Systems of N-C16 and Four Nonlinear Alkanes at 298.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 44, no. 5, pp. 965–969, 1999.
- [28] A.A. Silva, R.A. Reis, and M.L.L. Paredes, “Density and Viscosity of Decalin, Cyclohexane, and Toluene Binary Mixtures at (283.15, 293.15, 303.15, 313.15, and 323.15) K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, no. 7, pp. 2067–2072, 2009.
- [29] P.J. Petrino, Y.H. Gaston-Bonhomme, and J.L.E. Chevalier, “Viscosity and Density of Binary Liquid Mixtures of Hydrocarbons, Esters, Ketones, and Normal Chloroalkanes,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, no. 2, pp. 136–140, 1995.
- [30] ShamimaAktar, M. AbdurRahaman, M. KamrulHossain, M. ShahadatHossain, and ShamimAkhtar, “Excess Molar Volumes and Deviations in Viscosity of the Binary Mixtures of 1-Pentanol + Aromatic Hydrocarbons At T = 298 . 15 K,” *Eur. Sci. J.*, vol. 11, no. 15, pp. 213–225, 2015.

## CAPÍTULO 4

### CONTENIDO

<b>4. Descripción de los modelos propuestos .....</b>	<b>89</b>
<b>4.1. Introducción .....</b>	<b>89</b>
<b>4.2. Fundamentación teórica de los métodos predictivos .....</b>	<b>89</b>
<b>4.2.1. Predicción de la <math>T_{FP}</math> de mezclas complejas alcohol/diésel y alcohol/diésel/biodiésel.....</b>	<b>89</b>
<b>4.2.1.1. Método 1 de la <math>T_{FP}</math>: Extensión de la Ecuación de Liaw para aplicarla en mezclas complejas alcohol/diésel y alcohol/diésel/biodiésel .....</b>	<b>89</b>
<b>4.2.1.2. Método 2 de la <math>T_{FP}</math>: combinación de las ecuaciones de Liaw y Gibbs Duhem a mezclas complejas alcohol/diésel y alcohol/diésel/biodiésel .....</b>	<b>91</b>
<b>4.2.2. Predicción de la viscosidad de mezclas binarias líquidas conformadas por hidrocarburos.....</b>	<b>93</b>
<b>4.2.2.1. Método para predecir la viscosidad de mezclas de sustancias líquidas.....</b>	<b>93</b>
<b>4.2.2.1.1 Ecuación de Eyring de la viscosidad.....</b>	<b>94</b>
<b>4.2.2.1.2 Energía libre de activación de exceso .....</b>	<b>94</b>
<b>4.2.2.1.3. Áreas y volúmenes de VDW a partir de teoría de densidad funcional.....</b>	<b>97</b>
<b>4.2.2.1.4. Parámetros de interacción de grupos.....</b>	<b>103</b>
<b>4.3. Referencias.....</b>	<b>106</b>

## 4. Descripción de los modelos propuestos

### 4.1. Introducción

En el presente Capítulo se describen los puntos de vista y criterios tenidos en cuenta para llegar a las propuestas teóricas para predecir la  $T_{FP}$  y la viscosidad de mezclas, las cuales son los objetivos centrales de este trabajo. Las mezclas a las que se puede aplicar estos métodos, como se ha dicho anteriormente, pueden estar compuestas por alcoholes, ésteres metílicos y algunos hidrocarburos tradicionalmente presentes en los combustibles diésel. La primera parte de este Capítulo está dedicada a describir cómo se llega a las dos propuestas elaboradas para predecir la  $T_{FP}$ . La segunda parte de este Capítulo está enfocada en la descripción de la propuesta elaborada para predecir la viscosidad de mezclas binarias. La evaluación de estos métodos se presenta en el siguiente Capítulo.

### 4.2. Fundamentación teórica de los métodos predictivos

#### 4.2.1. Predicción de la $T_{FP}$ de mezclas complejas alcohol/diésel y alcohol/diésel/biodiésel

##### 4.2.1.1. Método 1 de la $T_{FP}$ : Extensión de la Ecuación de Liaw para aplicarla en mezclas complejas alcohol/diésel y alcohol/diésel/biodiésel

La Ecuación de Liaw, para determinar la  $T_{FP}$  de mezclas, se basa en el principio de Le Chatelier, el cual es un método que puede determinar el límite inferior de inflamabilidad de una mezcla gaseosa [1]. Para esto es necesario conocer la fracción molar y el límite inferior de inflamabilidad de cada componente de la mezcla gaseosa. Una síntesis de esta propuesta se puede apreciar en la Ecuación 4.1. En esta Ecuación,  $y_i$  y  $LFL_i$  son la fracción molar y el límite inferior de inflamación de cada sustancia inflamable en la mezcla gaseosa respectivamente.

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{LFL_i} = 1 \quad (4.1)$$

La Ecuación 4.1 establece que una mezcla gaseosa de sustancias inflamables con aire puede arder si se cumple que la sumatoria de los cocientes de la fracción molar de cada sustancia con su respectivo  $LFL$ , es igual a 1. Aunque el foco de atención cuando se aplica la Ecuación 4.1 se centra en la mezcla gaseosa, esta Ecuación se puede aplicar a la mezcla líquida introduciendo conceptos de equilibrio líquido vapor. Para ello se deben remplazar las variables de la Ecuación 4.1 por otras equivalentes que tengan en cuenta las características de la mezcla en fase líquida. A continuación se describe el procedimiento tenido en cuenta en este trabajo que corresponde al procedimiento empleado por Liaw et al. [2].

En los diagramas de temperatura-concentración de las sustancias inflamables, se pueden apreciar aquellos límites de concentración que definen la región de ignición de estas en fase

gaseosa. El límite inferior de inflamabilidad separa esta región de aquella en la que la mezcla combustible-aire no se enciende por ser pobre. Este *LFL* varía levemente en cada sustancia con la temperatura. Sin embargo, varios autores coinciden en asumir que esta variación puede ser despreciada y este puede ser tratado con valor constante. Desde este punto de vista, el *LFL* de cada sustancia inflamable es tratado como el valor de su  $T_{FP}$ , lo cual corresponde a su *LFL* en condiciones de vapor saturado. Teniendo en cuenta lo anterior, junto con la definición de la concentración de mezclas de gases en condiciones ideales, se llega a la Ecuación 4.2, la cual expresa el *LFL* en función de la presión de vapor en condiciones de saturación de la sustancia  $i$  ( $p_{i,fp}^{sat}$ ) y la presión atmosférica ( $p_{atm}$ ).

$$LFL_i = \frac{p_{i,fp}^{sat}}{p_{atm}} \quad (4.2)$$

Con el fin de obtener una expresión equivalente de la fracción molar en fase gaseosa ( $y_i$ ) se aplica la Ecuación de equilibrio líquido-vapor a cada componente inflamable de la mezcla en la Ecuación 4.3 [3]. En esta Ecuación  $\Phi_i$ ,  $x_i$ ,  $\gamma_i$  y  $f_i$  son el coeficiente de fugacidad en fase gaseosa, la fracción molar en fase líquida, el coeficiente de actividad en fase líquida y la fugacidad en fase líquida de cada componente puro  $i$ .

$$y_i \Phi_i p_{atm} = x_i \gamma_i f_i \quad (4.3)$$

Al aplicar la Ecuación 4.3 en condiciones de presión atmosférica (baja presión y condiciones de gas ideal), se tiene que el coeficiente de fugacidad toma el valor de  $\Phi_i = 1$  y la fugacidad en fase líquida toma el valor de la presión de vapor en condiciones de saturación ( $f_i = p_i^{sat}$ ). Después de transformar esta Ecuación y remplazarla junto con la Ecuación 4.2 en la Ecuación 4.1 se obtiene la Ecuación 4.4 (Ecuación de de Liaw de la  $T_{FP}$ ) [2]:

$$\sum_{k=1}^N \frac{x_k \cdot \gamma(T, x_{1 \rightarrow N})_k \cdot p_{sat}(T)_k}{p_{sat}(T_{FP})_k} = 1 \quad (4.4)$$

En la Ecuación 4.4,  $k$  corresponde a cada constituyente de la mezcla, mientras que  $N$ ,  $x_k$ ,  $\gamma(T, x_{1 \rightarrow N})_k$  son el número total, la fracción molar y el coeficiente de actividad de cada constituyente de la mezcla, respectivamente. Al mismo tiempo, el coeficiente de actividad depende de la temperatura y de la composición de la mezcla y en este trabajo se obtiene con el método UNIFAC Dortmund [4, 5]. El término  $p_{sat}(T)_k$ , tradicionalmente en la Ecuación de Liaw, se obtiene con la Ecuación de Antoine. Sin embargo, en este trabajo se aplicó la Ecuación de Clausius Clapeyron (véase Ecuación 4.5) para tal fin, lo cual es debido a que muchas de las sustancias que constituyen el combustible diésel, de muestra en este trabajo, no se les encontró su respectiva Ecuación de Antoine, pero sí se encontró su  $\Delta h_{vap}$  y  $T_b$ .

$$p_{sat}(T)_k = p_{atm} \cdot e^{\left( \frac{\Delta h_{vap,k}}{R \cdot T_{b,k}} \left( 1 - \frac{T_{b,k}}{T} \right) \right)} \quad (4.5)$$

Los términos necesarios en las ecuaciones 4.4 y 4.5, tales como  $\Delta h_{vap}$ , ( $T_b$ ) y la  $T_{FP}$  para cada sustancia  $k$  de la mezcla, se obtuvieron de la literatura y se muestran en las tablas 3.4 -3.6. Pese a que existen métodos predictivos para la  $T_{FP}$  y la  $T_b$ , en este trabajo se introdujeron los valores de estas variables desde la literatura. Esto último se hizo debido a que los métodos predictivos encontrados introducían errores adicionales e innecesarios en los modelos propuestos en este trabajo.

Para determinar los constituyentes de cada una de las tres familias del combustible diésel y su distribución, como se habló en el Capítulo 3, se seleccionaron aquellos que cumplieran en conjunto con las propiedades medidas en laboratorio para el combustible diésel ensayado ( $T_{FP}$ , temperatura inicial de ebullición, curva de destilación, viscosidad cinemática, y peso molecular promedio del diésel).

La entropía de vaporización que hace parte del exponente de la Ecuación 4.5 ( $h_{vap}/T_b$ ) se suele determinar mediante la regla de Trouton [6]. Esta regla establece que la entropía de vaporización para la mayoría de las sustancias en la naturaleza no varía mucho, y posee un valor promedio de  $\Delta S=10.587R$  (siendo  $R$  la constante de los gases). Sin embargo, la mayoría de los hidrocarburos representativos del diésel y biodiésel en este trabajo poseen una entropía de vaporización superior al valor propuesto por la regla de Trouton. Por lo tanto, en este trabajo se emplea la entropía de vaporización de cada sustancia en el método 1 de la  $T_{FP}$  y un promedio ponderado de estas en el método 2 de la  $T_{FP}$ .

#### **4.2.1.2. Método 2 de la $T_{FP}$ : combinación de las ecuaciones de Liaw y Gibbs Duhem a mezclas complejas alcohol/diésel y alcohol/diésel/biodiésel**

Otro método, explorado en este trabajo, para predecir la  $T_{FP}$  en mezclas emplea la Ecuación de Liaw en conjunto con la Ecuación de Gibbs-Duhem a temperatura y presión constantes, la cual se aprecia en la Ecuación 4.6. La Ecuación de Gibbs-Duhem se aplica, en este trabajo, para obtener el coeficiente de actividad del diésel y de la mezcla Diésel/biodiésel en función del coeficiente de actividad del alcohol y la concentración molar del combustible (diésel o diésel/biodiésel) en la mezcla. Esto representa una ventaja desde el punto de vista del costo de cálculo, ya que evita tener que calcular el coeficiente de actividad de cada constituyente del diésel o de la mezcla diésel/biodiésel, así como también prescinde de la necesidad de conocer la distribución de los constituyentes del combustible diésel como el método expuesto arriba. Adicionalmente, el coeficiente de actividad del alcohol, en las mezclas alcohol/diésel y alcohol/diésel/biodiésel, se calcula empleando un sustituto para el diésel, el cual es representado por tres sustancias que combinadas posean una  $T_{FP}$  similar a la del diésel de muestra (en este trabajo 62.5°C). Este sustituto del diésel es conformado con un representante de cada una de las tres familias del combustible diésel (parafinas, naftenos y aromáticos). Esto último se hace con el fin de lograr una aproximación al promedio de los grupos funcionales presentes en el diésel o la mezcla diésel/biodiésel y así ayudar a la herramienta de cálculo del coeficiente de actividad, método UNIFAC Dortmund, a hallar un valor aproximado del coeficiente de actividad para el alcohol.

$$\frac{\partial\left(\ln\frac{\gamma_{OH}}{\gamma_F}\right)}{\partial x_F} = \frac{1}{x_F} * \frac{\partial(\ln\gamma_{OH})}{\partial x_F} \quad (4.6)$$

La Ecuación 4.6 es del tipo diferencial y relaciona el coeficiente de actividad del alcohol con el del combustible y su fracción molar ( $x_f$ ). La Ecuación de Gibbs Duhem Margules ofrece una solución a esta Ecuación. Pero para poder aplicar esta solución es necesario obtener previamente una expresión polinómica de orden 4 sin término lineal que relacione el coeficiente de actividad del alcohol con la fracción molar del combustible en la mezcla [7]. Esta relación impone, igual que la Ecuación de Gibbs Duhem, que sea aplicable en procesos que ocurren a temperatura y presión constante, lo cual imposibilita su aplicación en conjunto con la Ecuación de Liaw, ya que esta última se aplica con el fin de despejar la temperatura que sería la incógnita en este trabajo.

Una solución de la Ecuación 4.6, que permite que se pueda aplicar en conjunto con la Ecuación de Liaw, puede ser obtenida partiendo de la definición básica del diferencial ( $\Delta F/\Delta x$ ). Si se escoge un diferencial lo suficientemente pequeño para la variable independiente en la Ecuación 4.6 ( $\Delta x_f$ ), entonces se puede despejar el coeficiente de actividad del diésel o diésel/biodiésel ( $\gamma_F$ ) en función de las otras variables en la Ecuación. Para esto se asume un incremento diferencial finito en la concentración del diésel se le asigna un valor fijo conocido ( $\Delta x_f = 0.001\text{mol}$ ). Se ha observado que la variación en la  $T_{FP}$  es aproximadamente despreciable para estos incrementos en la fracción molar de combustible en la mezcla. Con esto se asegura que la aplicación de la Ecuación de Gibbs-Duhem en conjunto con la de Liaw sea a temperatura aproximadamente constante para cada incremento en la concentración del combustible.

Por lo tanto, se obtiene la Ecuación 4.7, la cual es una Ecuación fácil de usar que permite determinar la  $T_{FP}$  de mezclas alcohol/diésel y alcohol/diésel/biodiésel de forma iterativa para cada concentración de la mezcla. Esta se obtiene al remplazar en la Ecuación 4.4 el coeficiente de actividad del combustible ( $\gamma_f$ ), el cual ha sido despejado previamente de la Ecuación 4.6. Para aplicar la Ecuación 4.7 se requiere conocer el coeficiente de actividad del alcohol y del diésel (o diésel/biodiésel) de la mezcla con la concentración inmediatamente anterior ( $\gamma_{OH,i-1}$ ,  $\gamma_{F,i-1}$ , respectivamente). El proceso siempre inicia cuando el coeficiente de actividad del diésel toma el valor de 1 (99.99% diésel (o diésel/biodiésel y 0.01% de alcohol en la mezcla) y finaliza cuando se logra la concentración deseada, la cual se alcanza después de pasar en orden consecutivo por todas las concentraciones intermedias. La presión de saturación necesaria en la Ecuación 4.7 se determina mediante la Ecuación de Clausius-Clapeyron y los datos de la Tabla 4.1.

$$\frac{x_{OH,i} * \gamma_{OH,i} * p_{sat,OH,i}}{p_{fp,OH}} + \frac{x_{f,i} * \left( \frac{\gamma_{F,i-1}}{1-x_{F,i}} \right) * p_{sat,F,i}}{\left( \frac{\gamma_{OH,i}}{\gamma_{OH,i-1}} \right) x_{F,i}} = 1 \quad (4.7)$$

**Tabla 4.1.** Datos empleados en la Ecuación 4.7.

Combustible	$T_{FP}$ (K)	$T_b$ (K)	$h_{vap}/(R * T_b)$
Etanol	286.5	351.37	13.2133399
Butanol	311	390.8	14.822218
Diésel	335.5	473	10.896
B10	340.5	473	10.95
B30	346	473	11.06
B50	352.5	473	11.18

En la tabla 4.1, las temperaturas son obtenidas experimentalmente mientras que la  $h_{vap}/RT_b$  del diésel es un promedio de todos sus constituyentes, el mismo término para las mezclas diésel/biodiésel se obtiene con un promedio ponderado con la ayuda de las concentraciones molares de estos en la mezcla.

#### 4.2.2. Predicción de la viscosidad de mezclas binarias líquidas conformadas por hidrocarburos.

##### 4.2.2.1. Método para predecir la viscosidad de mezclas de sustancias líquidas

Las mezclas biocombustibles/diésel, de aplicación en motores de combustión interna, deben poseer viscosidades dentro de un rango permitido en las normas nacionales, tales como por ejemplo *Resolución 4 0619 de 2017*, *ASTM D 7467-15* y *UNE EN 590:2014+A1*, [8-10]. El incumplimiento de estos valores por parte de estas mezclas podría acarrear graves daños en el motor en el que se apliquen. Adicionalmente, se debe tener en cuenta que las mezclas de combustible en su recorrido, desde el depósito de combustible hasta que llega al motor, experimentan variaciones de temperatura que pueden ser diferentes a las que la norma recomienda para hacer las pruebas. Por lo tanto, se hace imperante proponer una herramienta predictiva capaz de tener en cuenta estas variaciones, y en este trabajo se propone una solución para el rango de temperaturas que van de 25°C a 50°C. Teniendo en cuenta el análisis relacionado con la viscosidad presentado en el Capítulo 2, este rango de temperaturas se ubica lejos de las  $T_b$  y de fusión para las sustancias típicas que integran estas mezclas.

En este trabajo se desea predecir la viscosidad de mezclas marcadamente no ideales tales como aquellas que contienen alcohol. El éxito logrado con los métodos de contribución de grupos, para describir las no idealidades de las mezclas en el equilibrio líquido vapor, es evidente en varias publicaciones mencionadas en la revisión bibliográfica. Adicionalmente, la similitud encontrada por H. Korsten entre las ecuaciones de presión de vapor y algunas ecuaciones empleadas para predecir la viscosidad de sustancias hace pensar que estas propiedades están relacionadas y podría esperarse el mismo éxito al emplear métodos de contribución de grupos para predecir la viscosidad en mezclas [11]. Por lo tanto, en este trabajo se propone la Ecuación de la viscosidad de Eyring, porque ya algunos autores han avanzado aplicando esta Ecuación con métodos de contribución de grupos para predecir la viscosidad de mezclas [12-14].

#### 4.2.2.1.1 Ecuación de Eyring de la viscosidad

La Ecuación de Eyring de la viscosidad de sustancias puras, como se aprecia en la Ecuación 4.8, describe que la viscosidad depende de  $T$ ,  $h_p N_A$  y dos factores propios de cada sustancia: peso molecular y la energía libre de activación. Aunque la experiencia indica que la viscosidad de las sustancias en una serie homóloga es directamente proporcional al peso molecular, en esta Ecuación contrariamente el peso molecular forma parte del denominador. Esto evidencia el papel determinante que la energía libre de activación ( $\Delta G$ ) juega en la viscosidad de las sustancias.

$$\eta = \frac{h_p N_A}{MW} e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (4.8)$$

En este trabajo se emplea la Ecuación 4.9, la cual es equivalente a la Ecuación 4.8. En esta, el primer término de la derecha corresponde a la contribución ideal a la viscosidad de la mezcla que hacen sus constituyentes. El segundo término de la derecha en esta Ecuación corresponde a la contribución no ideal a la viscosidad de la mezcla, que es consecuencia de las interacciones moleculares en la misma. En la sección 4.2.2.1.2 se describe el método empleado en este trabajo para cuantificar la energía libre de activación de exceso.

$$\ln(v_{\text{mix}} * MW_{\text{mix}}) = \sum_i x_i \ln(v_i * MW_i) + \frac{\Delta G^E}{RT} \quad (4.9)$$

#### 4.2.2.1.2 Energía libre de activación de exceso

Como se describió en el Capítulo 2, actualmente se dispone de varios métodos capaces de cuantificar la energía libre de Gibbs de exceso en mezclas, los cuales están enfocados en el análisis del equilibrio líquido vapor [4, 5, 15-19]. También es conocido que algunos autores han adaptado algunos de estos métodos a sus propuestas para predecir la viscosidad de mezclas [13, 20–22]. En este trabajo se escogió el método UNIFAC del equilibrio líquido vapor para adaptarlo a la viscosidad de mezclas y así cuantificar la energía libre de activación de exceso en la Ecuación de la viscosidad de Eyring [18]. La propuesta original del método de contribución de grupos, se fundamenta en la mecánica estadística y requirió de algunas modificaciones y adaptaciones posteriores con el fin de mejorar su precisión, incluir algunos

grupos funcionales y considerar las condiciones de dilución infinita. Para ello, una de estas propuestas requirió de una adaptación simultánea de los valores de las áreas y volúmenes de Van der Waals (VDW) y los parámetros de interacción de los grupos funcionales analizados [4]. En este trabajo se pretende hallar los parámetros de interacción de grupo a partir de datos experimentales de la viscosidad de mezclas. Adicionalmente, los valores de las áreas y volúmenes de VDW son hallados con la ayuda de la teoría del funcional de la densidad. Por lo tanto, para iniciar este análisis, se propone la Ecuación 4.10, la cual equivale a la energía libre de exceso de la Ecuación 4.9.

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = \frac{\Delta G^{EC} + \Delta G^{ER}}{RT} \quad (4.10)$$

donde  $\Delta G^{EC}$  es el componente combinatorial del coeficiente de actividad y se obtiene con la siguiente Ecuación [18], [19]:

$$\frac{\Delta G^{EC}}{RT} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) \quad (4.11)$$

donde  $z$  es el número de coordinación y recibe el valor de 10, adicionalmente  $\theta_i$  y  $\phi_i$  son la fracción de área y de volumen de la sustancia  $i$  que conforma la mezcla, los cuales se obtienen con las ecuaciones 4.12 y 4.13.

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (4.12)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (4.13)$$

donde:

$$q_i = \sum_k u_k(i) Q_k \quad (4.14)$$

$$r_i = \sum_k u_k(i) R_k \quad (4.15)$$

En estas ecuaciones,  $q_i$  y  $r_i$  son el volumen y área de VDW de cada sustancia  $i$ . Estos términos son obtenidos a partir del número de veces que se repite cada grupo funcional  $k$  en cada molécula  $i$  de la mezcla ( $u_k(i)$ ) y del área y volumen de VDW vistos en la tabla 4.2.

El otro término de la Ecuación 4.10 corresponde a la parte residual de la energía libre de activación y se obtiene con la Ecuación 4.16.

$$\frac{\Delta G^{ER}}{RT} = \sum_i x_i \ln(\gamma_i^{*R}) \quad (4.16)$$

donde:

$$\ln \gamma_i^{*R} = \sum_k u_k^{(i)} (\ln \Gamma_k^* - \ln \Gamma_k^{*i}) \quad (4.17)$$

además

$$\ln\Gamma_k = Q_k \left( 1 - \ln(\sum_m \Theta_m \psi_{mk}) - \sum_m \frac{\Theta_m \psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \psi_{nm}} \right) \quad (4.18)$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (4.19)$$

$$X_m = \frac{\sum_j u_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n u_n^{(j)} x_j} \quad (4.20)$$

La Ecuación 4.18 se debe evaluar, simultáneamente con las ecuaciones 4.19 y 4.20, para cada grupo funcional que está presente tanto en la mezcla como en cada sustancia pura. Por lo tanto, la Ecuación 4.17 es la diferencia de los valores obtenido con la Ecuación 4.18. Donde  $\ln\Gamma_k^{*i}$  es el resultado obtenido en cada sustancia pura y  $\ln\Gamma_k^*$  es obtenido en la mezcla. En las ecuaciones 4.19 y 4.20, el término n corresponde al total de grupos funcionales presentes en la sustancia pura y en la mezcla según sea el caso que se evalúe. El término j en la Ecuación 4.20 corresponde a cada sustancia presente en la mezcla. Adicionalmente, la Ecuación 4.21 permite conocer la energía de interacción entre cada par de grupos funcionales presentes en la mezcla (necesario en la Ecuación 4.18). Precisamente, en la Ecuación 4.21 es donde se ha llevado a cabo la adaptación de los métodos de contribución de grupos desde el equilibrio líquido vapor hasta la viscosidad de mezclas. Para esta adaptación, se ha asumido, en otros trabajos, que el parámetro  $\alpha$  es constante y se ha hallado desde datos empíricos de viscosidad de mezclas obtenidos experimentalmente. Sin embargo, la experiencia ha demostrado que este enfoque ha sido insuficiente, como lo evidencia H. Gaston-Bonhomme et al., los cuales afirman que su descripción de la viscosidad de mezclas en función de la temperatura no fue satisfactoria [23]. Además, en este trabajo se demuestra que el parámetro  $\alpha$ , para cada par de grupos funcionales, hallado a diferentes temperaturas (25°C, 40°C y 50°C) arroja valores diferentes. Posteriormente, al pretender describir estos diferentes valores en función de la temperatura, se encontró que una relación satisfactoria se logra con regresiones polinómicas de orden 2 como se ilustra en la Ecuación 4.22.

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{\alpha}{T}\right) \quad (4.21)$$

$$\psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}T^2 + b_{mn}T + c_{mn}}{T}\right) \quad (4.22)$$

Los parámetros de interacción de cada par de grupos funcionales, descritos en la tabla 4.3, son aquellos que hicieron coincidir los datos experimentales de la viscosidad de mezclas con el modelo teórico (ecuaciones 4.9 - 4.22). Para ello se emplearon en promedio cuatro mezclas binarias a cuatro concentraciones molares diferentes cada una que incluyeran los grupos funcionales de interés. Seguidamente, se hallaron los valores que simultáneamente redujeran

el error, expresado con la Ecuación 4.23, entre los datos experimentales y teóricos. El mismo procedimiento se repite a tres temperaturas diferentes.

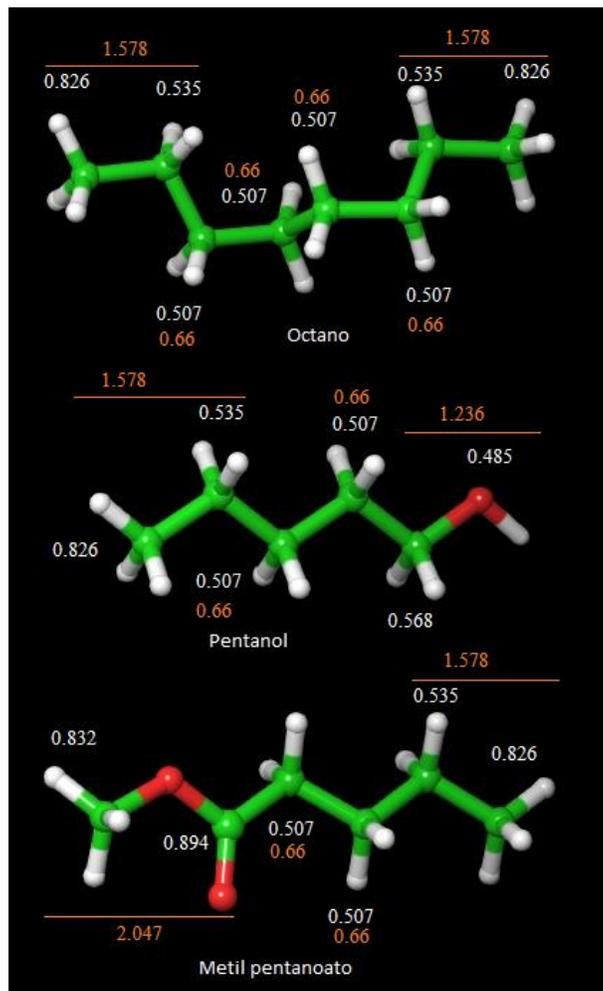
$$\sigma = \sum_i \sum_j |\eta_{\text{exp},i,j} - \eta_{\text{teor},i,j}| \quad (4.23)$$

El valor  $\sigma$  cuantifica la diferencia entre los datos de viscosidad de mezclas binarias experimentales, obtenidas ya sea en el laboratorio o en la bibliografía disponible, (véase tabla 3.8), y los datos que arroja el modelo descrito arriba. En la Ecuación 4.23, los valores de  $i$  y  $j$  corresponden a la  $i$ -ésima mezcla binaria y a la  $j$ -ésima concentración molar de la misma respectivamente. Adicionalmente, el procedimiento empleado en este trabajo inició determinando los parámetros de interacción de grupos funcionales constituyentes de los n-alcenos ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_2$ ), seguidamente se procedió a hallar la misma información para los grupos funcionales en el siguiente orden:  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ,  $\text{COO-CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{C}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{ACH}$ ,  $\text{CH}_{2\text{cy}}$ ,  $\text{CH}_{3\text{AC}}$ ,  $\text{ACH-AC-ACH}$ ,  $\text{CH}_{3\text{CHcy}}$  y  $\text{CH}_{2\text{cy-CHcy-CH}_{2\text{cy}}}$ . El proceso se llevó a cabo de tal manera que los datos obtenidos de los primeros grupos funcionales fueran empleados para hallar la información correspondiente a los demás grupos funcionales.

#### 4.2.2.1.3. Áreas y volúmenes de VDW a partir de teoría del funcional de la densidad

Para la adaptación del método UNIFAC a la viscosidad de mezclas, además de hallar los parámetros de interacción de grupo, fue necesario hacer una revisión de las áreas y superficies de VDW para los grupos funcionales. La revisión e implementación de estos nuevos valores de los parámetros geométricos está justificada en la mejora en la precisión del método. Adicionalmente, se puso en evidencia que los vecinos de los grupos funcionales en la molécula tienen influencia en la magnitud de estas propiedades. A continuación se muestra una síntesis de lo obtenido.

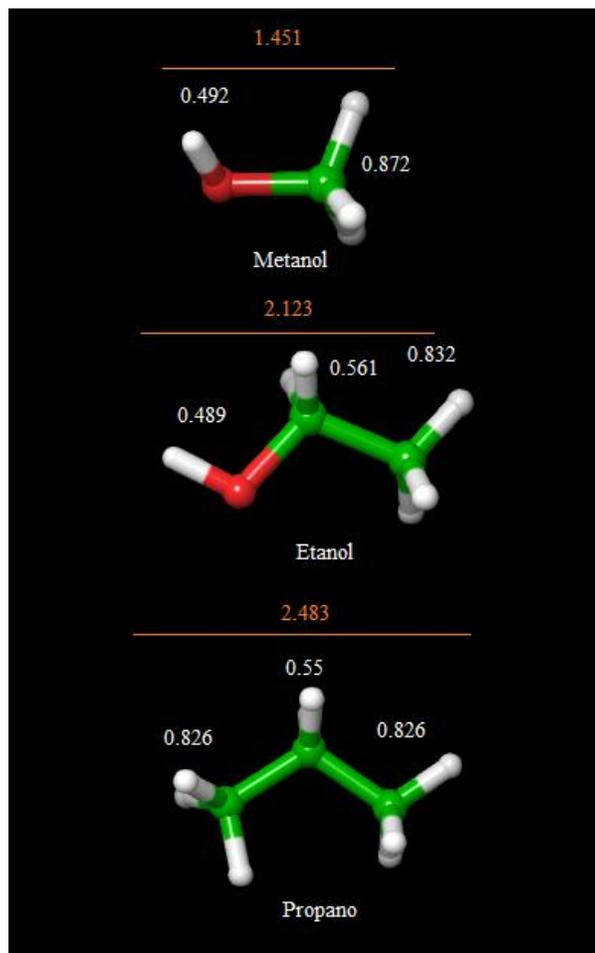
La información geométrica de los grupos funcionales se hizo aplicando herramientas computacionales. Para ello, los compuestos seleccionados se optimizaron a nivel de teoría B3LYP/6-31G\* dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizando el programa Gaussian09. El volumen total de las moléculas se calculó empleando radios de VDW durante el proceso de integración del volumen molecular sobre estructuras previamente optimizadas utilizando los keywords Volume IOp (6/47=0). Las superficies moleculares y las superficies parciales de los fragmentos se calcularon mediante la interfaz Maestro utilizando radios de VDW no escalados. Los volúmenes de los grupos funcionales se hallaron a partir de la comparación directa de los volúmenes totales de moléculas con grupos funcionales similares. Esto se hizo pese a que en la literatura se encontraron diferentes métodos, pero no poseían la precisión que se necesitaba en este trabajo, ya que se observó que pequeñas variaciones de estos parámetros influía considerablemente en los resultados. Después de analizar los valores y áreas de VDW de los grupos funcionales de las sustancias analizadas en este trabajo, se detectaron los rasgos característicos, los cuales se describen a continuación:



**Figura 4.1.** Áreas y superficies de VDW de los grupos funcionales que conforman los n-alcános, n-alcoholes y metilésteres. Los valores de las áreas y volúmenes de VDW están de color blanco y naranja respectivamente, con unidades de  $10^9 \text{ cm}^2/\text{mol}$  y  $\text{cm}^3/\text{mol}$ . La línea indica que el volumen corresponde al par de grupos funcionales incluidos en esta. Software Schrödinger Maestro.

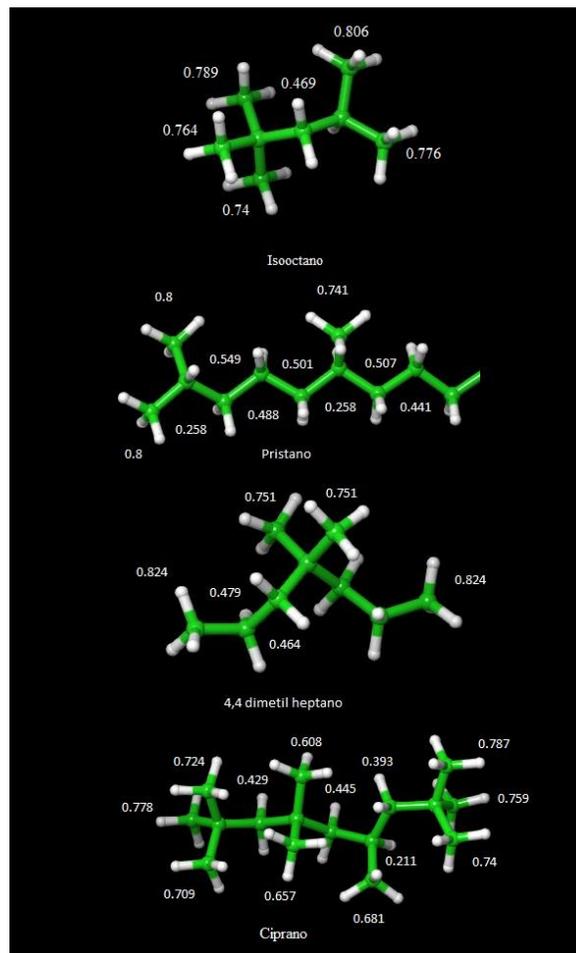
Para iniciar este análisis, se observa en la Figura 4.1 que el grupo  $\text{CH}_2$ , constituyente de n-alcános, n-alcoholes y metilésteres, presenta condiciones similares cuando estos están separados dos posiciones de grupos funcionales diferentes, lo cual se ve reflejado en valores similares de área y volumen de VDW. Una excepción se observó en el grupo  $\text{CH}_2$  contiguo al grupo  $\text{COO}$ , el cual presentó el mismo tamaño de área que los restantes que conforman la cadena de n-alcáno. Aquellos grupos  $\text{CH}_2$  contiguos a un grupo  $\text{CH}_3$  o a un grupo  $\text{OH}$  presentan mayor área que los restantes que conforman la cadena de n-alcáno en cada sustancia. La diferencia entre el  $\text{CH}_3$  contiguo al grupo  $\text{COO}$  y el que está al final de las cadenas n-parafínicas no supera el 1%. Sin embargo, con el fin de reducir el costo de cálculo, en este trabajo se asumió al grupo  $\text{COO-CH}_3$  como un solo grupo funcional. Algo similar se hizo con los grupos  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{-OH}$ . Con base en este criterio, se procedió a hallar los volúmenes de estos grupos funcionales por comparación directa de volúmenes de VDW.

Adicionalmente, este trabajo se enfoca en metilésteres y alcoholes primarios. Por lo tanto, queda para un trabajo futuro introducir los valores correspondientes de los grupos funcionales para los restantes ésteres y alcoholes.



**Figura 4.2.** Áreas y superficies de VDW de los grupos funcionales que conforman metanol, etanol y propano. Las áreas y volúmenes de VDW están de color blanco y naranja respectivamente, con unidades de  $10^9$  cm<sup>2</sup>/mol y cm<sup>3</sup>/mol. La línea indica que el volumen corresponde a los grupos funcionales incluidos en esta. Software Schrödinger Maestro.

Las áreas y volúmenes de VDW, de los grupos funcionales de las sustancias químicas de la Figura 4.2 presentan características diferentes al del resto de n-alcanos y n-alcoholes. Por lo tanto, y por practicidad, es necesario tratarlas como un grupo funcional particular a cada una de estas y se deben calcular sus respectivos parámetros de interacción de grupos, en este trabajo no se obtuvieron estos valores y deben ser obtenidos en trabajos futuros. Algo que respalda esta propuesta fue lo que les sucedió a Y. Gaston-Bonhomme et al., los cuales no pudieron expresar, en su trabajo, la viscosidad de mezclas con metanol expresando este con los grupos funcionales CH<sub>3</sub> y OH, antes por el contrario se vieron obligados a expresar este como un solo grupo funcional (CH<sub>3</sub>-OH) [23].



**Figura 4.3.** Áreas de VDW de los grupos funcionales que conforman isoalcanos con unidades de  $10^9 \text{ cm}^2/\text{mol}$ . Software Schrödinger Maestro.

En la Figura 4.3 se observan las áreas de VDW de los grupos funcionales que forman parte de algunos isoalcanos tales como CH, C,  $\text{CH}_3$  unido a carbono cuaternario ( $\text{CH}_3\text{-C}$ ) y  $\text{CH}_3$  unido a carbono ternario ( $\text{CH}_3\text{-CH}$ ). Para empezar, se analizan los grupos  $\text{CH}_3\text{-CH}$  y  $\text{CH}_3\text{-C}$  que hacen parte del isooctano. Los promedios de estos mostraron ser diferentes apenas un 2.6%. Si se comparan los promedios de las dimensiones del grupo  $\text{CH}_3\text{-CH}$  que conforman el isooctano y el pristano, se puede apreciar que las diferencias de estos son de apenas un 0.2%. Si se hace la misma comparación con el grupo  $\text{CH}_3\text{-C}$  en isooctano y 4,4 dimetil octano, la diferencia es de apenas un 1.3%. Al tener en cuenta una sustancia con geometría un poco más compleja, como el 2,2,4,4,6,8,8-Heptametilnonano (cyprane) y se compara el grupo funcional  $\text{CH}_3\text{-C}$  con el del isooctano, se observa que las diferencias en los promedios de las áreas llega hasta un 5.3%. La diferencia entre los promedios de las áreas entre estas dos sustancias para el grupo funcional  $\text{CH}_3\text{-CH}$  llega hasta un 12.9%. Tal vez, la diferencia notoria en las áreas de estos grupos en estas sustancias, siendo más pequeñas en la molécula más compleja, puede ser atribuida a la interferencia experimentada por las superficies de grupo en las moléculas más complejas debido a la mayor presencia de ramificaciones. De este análisis se desprende que las áreas de estos grupos están influenciados por la molécula a la

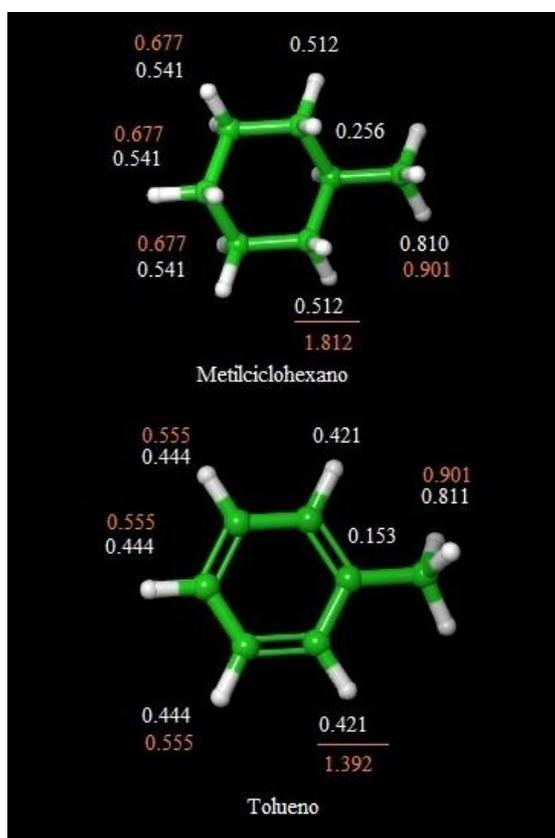
que pertenecen. Tal vez sea necesario trabajar con los valores específicos de área y volumen del grupo  $\text{CH}_3\text{-CH}$  Y  $\text{CH}_3\text{-C}$  para cada molécula, pero este análisis se deja para trabajos futuros. Por lo tanto, teniendo en cuenta la necesidad de simplificar los cálculos, se considera a los grupos funcionales  $\text{CH}_3\text{-CH}$  y  $\text{CH}_3\text{-C}$  como un mismo grupo cuyos valores de área y volumen son un promedio de todos los valores analizados. Lo mismo se hace con los grupos  $\text{CH}$  y  $\text{C}$ . A las áreas y volúmenes de  $\text{CH}_3\text{-CH}$  y  $\text{CH}_3\text{-C}$  se les asigna los valores de  $0.773 \times 10^9 \text{cm}^2/\text{mol}$  y  $0.855 \text{cm}^3/\text{mol}$ , respectivamente. Al grupo funcional  $\text{CH}$  se le asigna el valor de  $0.251 \times 10^9 \text{cm}^2/\text{mol}$  y  $0.51 \text{cm}^3/\text{mol}$  para área y volumen, respectivamente. Al grupo  $\text{C}$  se le asigna los valores de  $0.01 \times 10^9 \text{cm}^2/\text{mol}$  y  $0.29 \text{cm}^3/\text{mol}$  para área y volumen, respectivamente. Al grupo funcional  $\text{C}$ , debido a su reducido valor de área de VDW, que es consecuencia de que los grupos funcionales circundantes impiden la interacción de este con su entorno, se le asigna una energía de interacción nula. Sin embargo su volumen sí es considerable y al menos se tiene en cuenta para poder hallar la parte combinatorial de la energía libre de activación de exceso.

En la Figura 4.4 se muestran las áreas y volumen de VDW para los grupos funcionales que conforman al metilciclohexano tales como  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}$  cíclicos ( $\text{CH}_3\text{-CH}_{\text{cy}}$ ,  $\text{CH}_{2\text{cy}}$ ,  $\text{CH}_{\text{cy}}$ ). También se pueden apreciar aquellos que conforman el tolueno tales como  $\text{CH}_3\text{-AC}$ ,  $\text{ACH}$ ,  $\text{AC}$ . Se observa que la máxima variación entre los valores de las áreas y volúmenes de los grupos funcionales  $\text{CH}_{2\text{cy}}$  que conforman el ciclohexano y los restantes cicloalcanos ( $\text{C}_5\text{-C}_8$ ), es del 3.3% y se presenta entre los grupos funcionales  $\text{CH}_{2\text{cy}}$  que conforman el ciclohexano y el ciclooctano. Lo anterior fue motivo para decidir que este grupo funcional pueda ser representado por un único valor que sea un promedio de estos. Este promedio está muy cerca del valor del  $\text{CH}_{2\text{cy}}$  que constituyen el ciclohexano. Además, también se observó que el grupo funcional  $\text{CH}_{2\text{cy}}$  permanece con el mismo valor cuando hace parte del metilciclohexano si está ubicado a más de una posición con respecto al grupo  $\text{CH}_{\text{cy}}$ . Sin embargo, los grupos funcionales contiguos al grupo  $\text{CH}_{\text{cy}}$ , en el ciclohexano, presentan un área menor que los restantes. En este trabajo, con el fin de simplificar el tiempo de cálculo, se asume que el grupo funcional  $\text{CH}_{\text{cy}}$  y sus dos vecinos  $\text{CH}_{2\text{cy}}$  conforman un solo grupo funcional ( $\text{CH}_{2\text{cy}}\text{-CH}_{\text{cy}}\text{-CH}_{2\text{cy}}$ ) cuyas propiedades geométricas se pueden apreciar en la tabla 4.2. Este último puede ser aplicado a cicloalcanos con un solo grupo alquil adherido o en aquellos cicloalcanos cuyos grupos alquil estén ubicados a más de dos posiciones en el anillo, como por ejemplo en 1, 4 dimetil ciclohexano. Las condiciones para que se pueda aplicar el modelo a los restantes cicloalcanos ramificados deben ser resueltas en trabajos futuros.

En el caso de los aromáticos se presenta algo similar. El grupo funcional  $\text{ACH}$  del benceno posee las mismas condiciones en cualquier posición. Esta igualdad en sus condiciones se ve reflejado en las dimensiones de sus áreas y volúmenes de VDW. Sin embargo, en el tolueno, el grupo funcional  $\text{ACH}$  presenta los mismos valores que el benceno cuando están ubicados a más de una posición con respecto al grupo funcional  $\text{AC}$ . Aquellos grupos funcionales  $\text{ACH}$  contiguos al  $\text{AC}$  presentan una leve reducción en sus áreas. Con el fin de simplificar los

tiempos de cálculo se hace algo similar a lo que se hizo con los cicloalcanos. Por lo tanto, el grupo AC y sus dos vecinos ACH (ACH-AC-ACH) se asumen como un solo grupo funcional cuyas áreas y volúmenes de VDW se pueden apreciar en la tabla 4.2. Sustancias como alquil bencenos pueden ser tratados con este modelo si poseen un solo alquil adherido. Si poseen más de un alquil adherido, entonces este debe estar ubicado a más de dos posiciones en el anillo bencénico, como por ejemplo p-xileno. Los restantes alquil bencenos no se pueden tratar con este modelo y su tratamiento queda para trabajos futuros.

Los grupos CH<sub>3</sub> adjuntos a aromático y cicloalcanos no presentan diferencias geométricas significativas. Sin embargo, al comparar con los demás grupos CH<sub>3</sub> metílicos, descritos en este trabajo, se halló que eran considerablemente diferentes, por lo que se decidió considerar este grupo funcional diferente al de los demás grupos CH<sub>3</sub> metílicos. Adicionalmente, fue necesario hallar separadamente los parámetros de interacción de grupo para el CH<sub>3</sub> aromático y el CH<sub>3</sub> nafténico, para que el modelo funcionara en mezclas conformadas por este tipo de sustancias. Como última observación, si el ciclohexano o el aromático llevan adherida una cadena n-parafínica, esta se puede construir con los mismos grupos funcionales que se emplean para construir los n-alcanos.



**Figura 4.4.** Áreas y superficies de VDW de los grupos funcionales que conforman metilciclohexano y tolueno. Las áreas y volúmenes de VDW están de color blanco y naranja respectivamente, con unidades de 10<sup>9</sup> cm<sup>2</sup>/mol y cm<sup>3</sup>/mol. La línea indica que el volumen corresponde a los grupos funcionales incluidos en esta. Software Schrödinger Maestro.

**Tabla 4.2** volúmenes y áreas de VDW de grupos funcionales aplicados en el modelo de viscosidad. Las áreas y volúmenes están en  $\text{cm}^2/\text{mol}$  y  $\text{cm}^3/\text{mol}$  respectivamente.

Familia	Número grupo	Grupo	$R_k(\text{cm}^3/\text{mol})$	$Q_k(\times 10^9 \text{ cm}^2/\text{mol})$
Parafina	1	$\text{CH}_3\text{-CH}_2$	1.578	1.364
Parafina	2	$\text{CH}_2$	0.66	0.507
Parafina	3	$\text{CH}_3\text{-c, ch}$	0.855	0.773
Parafina	4	$\text{CH}$	0.51	0.251
Parafina	5	$\text{C}$	0.29	0.016
Aromático	6	$\text{CH}_3\text{-AC}$	0.901	0.811
Aromático	7	$\text{ACH-AC-ACH}$	1.392	1
Aromático	8	$\text{ACH}$	0.555	0.443
Nafteno	9	$\text{CH}_3\text{-CH}_{cy}$	0.901	0.811
Nafteno	10	$\text{CH}_{2cy}\text{-CH}_{cy}\text{-CH}_{2cy}$	1.812	1.28
Nafteno	11	$\text{CH}_{2cy}$	0.667	0.542
Metiléster	12	$\text{COO-CH}_3$	2.047	1.718
Alcohol	13	$\text{CH}_2\text{-OH}$	1.236	1.053
Parafina	14	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	2.483	2.204
Alcohol	15	$\text{CH}_3\text{-OH}$	1.451	1.415
Alcohol	16	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	2.123	1.941

#### 4.2.2.1.4. Parámetros de interacción de grupos

**Tabla 4.3.** Constantes a, b, c de la Ecuación 4.22 de la energía de interacción entre grupos funcionales. m, n hacen referencia al número de grupo funcional de la tabla 4.2

Números de grupos		Parámetros de interacción de grupos					
m	n	$a_{mn}$	$b_{mn}$	$c_{mn}$	$a_{nm}$	$b_{nm}$	$c_{nm}$
1	2	-0.0027	1.696	146.4	-0.0013	1.148	741.3
1	3	-2.00E-15	0.6	6.2	-7.00E-15	0.6	882.2
1	4	0	0.6	-378.8	-2.00E-15	0.6	21.2
1	6	0.0067	-4.38	576.21	0.0067	-4.3	460.37
1	7	0.0067	-4.38	1701.2	0.002	-1.322	356.35
1	8	0.0093	-6.036	1075.9	0.0013	-1.548	254.9
1	9	-0.0067	4.34	-1086.3	-0.0067	3.78	-1034.4
1	10	-0.0067	4.74	-368.49	-0.0067	4.7	-351.57
1	11	9.00E-16	-0.2	-35.4	-0.02	11.82	-1628.3
1	12	0.0107	-5.584	620.79	-0.0107	6.784	-978.39
1	13	-0.0013	0.748	1325.5	0.00E+00	-0.4	-380.8

2	3	0.00E+00	0.6	206.2	0.00E+00	0.6	356.2
2	4	0.00E+00	0.6	537.2	0.00E+00	0.6	-178.8
2	6	-1.00E-14	9.00E-12	1365	0.0067	-3.66	1413.7
2	7	0.0067	-3.66	619.65	0.0067	-3.66	378.65
2	8	0.0067	-5.34	2660.3	0.0067	-5.34	1084.3
2	9	-0.0007	0.374	-1.2493	-0.0007	3.74E-01	839.75
2	10	0.0067	-3.54	505.89	0.0067	-4.74	877.49
2	11	0.0173	-11.244	2402.4	-9.00E-16	0.2	32.4
2	12	-0.008	5.688	-547.59	0.028	-16.308	2369.3
2	13	-7.00E-15	-0.2	1094.6	0.0013	-1.748	302.5
3	4	0.00E+00	-0.6	294.8	0.00E+00	-0.6	202.8
3	6	2.00E-15	0.6	-358.8	-0.0107	6.904	-1026.1
3	7	-0.008	5.328	-904.31	-0.008	5.328	-869.31
3	8	0.0133	-7.68	1249.6	0.0213	-12.768	2059.4
3	9	0.00E+00	-0.2	-92.9	0.00E+00	0.6	-456.3
3	10	0.00E+00	0.6	-104.8	0.00E+00	0.6	-107.8
3	11	0.00E+00	-0.2	217.6	0.00E+00	0.6	-62.8
3	12	0.00E+00	-2.4	-242.8	0.00E+00	-2.4	1053.2
3	13	0.00E+00	-0.52	992.96	0.00E+00	-0.52	104.96
4	6	0.00E+00	0.6	-358.8	-0.0053	3.752	-612.47
4	7	-0.004	2.964	-661.06	-0.0067	4.54	-649.89
4	8	0.00E+00	-0.6	153.8	0.0067	-3.94	567.09
4	9	0.00E+00	0.6	-694.3	0.00E+00	0.32	-610.86
4	10	0.00E+00	0.6	-76.8	0.00E+00	0.6	-100.8
4	11	0.00E+00	-0.16	111.68	0.00E+00	0.6	-73.8
4	12	0.00E+00	-2.4	1236.2	0.00E+00	-2.4	900.2
4	13	0.00E+00	-0.6	678.8	0.00E+00	-0.6	-221.2
6	7	-0.0067	3.82	-891.33	-0.0067	4.42	-888.13
6	8	-0.0067	4.34	495.71	-0.0067	4.62	-1563.7
6	9	-0.002	1.122	-766.75	-0.0107	6.104	-1511.7
6	10	-0.0133	7.68	-1504.6	-0.0133	7.68	-854.59
6	11	0.0133	-7.68	1408.6	0.0267	-15.96	1792
6	12	-0.0067	3.54	-242.89	-0.0133	7.68	-1227.6
6	13	-0.0333	19.5	-2497.9	-0.0333	19.5	-3750.9
7	8	-0.0067	3.66	-296.65	-0.0067	3.74	-346.49
7	9	-0.002	1.122	-996.75	-0.012	6.892	-998.17
7	10	-0.0133	7.68	-554.59	-0.0107	6.104	-671.75
7	11	0.0133	-7.68	1695.6	0.0133	-7.68	950.59
7	13	-0.0267	15.96	-2331	-0.0133	7.68	-1293.6
7	13	-0.0333	19.5	-2562.9	-0.0333	19.5	-3138.9
8	9	-0.0067	3.54	-627.89	0.0267	-15.96	2307
8	10	0.0133	-7.68	1089.6	0.004	-2.164	162.66
8	11	0.0007	-0.494	53.009	0.0007	-0.294	-136.59
8	12	-0.0133	7.68	-1280.6	-0.0133	7.68	-903.59
8	13	0.2	-127.52	20673	0.2	-127.48	19925

9	10	0.0067	-3.66	398.65	-3.00E-14	0.04	1403.1
9	11	0.0067	-3.78	34.413	0.0067	-4.34	-5.79E+02
9	12	0.004	-0.444	-148.9	0.004	-0.444	-1056.9
9	13	0.02	-11.22	1418.5	0.02	-11.22	913.48
10	11	0.0067	-4.74	1288.5	-0.0067	4.7	-626.57
10	12	0.004	-0.444	412.1	0.004	-0.444	-352.9
10	13	0.02	-11.22	1773.5	0.02	-11.22	1018.5
11	12	0.004	-4.444	599.1	0.004	-4.444	1967.1
11	13	0.052	-31.332	5297.1	0.036	-21.396	2755.1
12	13	0.104	-55.344	7196.9	0.0973	-51.204	6375.2

### 4.3. Referencias

- [1] C.V. Mashuga and D.A. Crow, “Derivation of Le Chatelier’s Mixing Rule for Flammable Limits,” *Process Saf. Prog.*, vol. 19, no. 2, pp. 112–117, 2000.
- [2] H.J. Liaw, C.L. Tang, H.H. Hsu, and J.H. Liu, “A Mathematical Model for Predicting the Flash Point of Binary Solutions,” *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 15, no. 6, pp. 429–438, 2002.
- [3] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, and E.G. Azevedo, *Termodinamica Molecular de los Equilibrios de Fase*. Madrid: Prentice Hall, 2000.
- [4] U. Weidlich and J. Gmehling, “A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, hE, and  $\gamma_{\infty}$ ,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 26, no. 7, pp. 1372–1381, 1987.
- [5] J. Gmehling, J. Li, and M. Schiller, “A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 1, pp. 178–193, 1993.
- [6] G.R. Vakili-Nezhaad, H. Modarress, and G.A. Mansoori, “Continuous Thermodynamics of Petroleum Fluids Fractions,” *Chem. Eng. Process.*, vol. 40, no. 5, pp. 431–435, 2001.
- [7] V.E. Sater and F.D. Stevenson, “Application of Gibbs- Duhem Equation to Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data of Metal Systems Using Newton’s Interpolation Formulae,” *UNITED STATES At. ENERGY Comm. Res. Dev. Rep.*, 1965.
- [8] Grupo GIMEL y grupo PQI, “Propuesta Para la Revisión y Actualización de la Resolución 90963 de 2014 y la Inclusión de Nuevos Parámetros de Calidad, de Acuerdo la Tendencia de la Normativa Internacional),” Universidad de Antioquia, Medellín, 2015.
- [9] ASTM D 7467, “Standard Specification for Diesel Fuel Oil, Biodiesel Blend (B6 To B20),” *ASTM*, 2019.
- [10] UNE-EN590:2014+A1, “Combustibles Para Automoción. Combustibles Para Motor Diésel (Gasóleo). Requisitos y Métodos de Ensayo.,” *Com. Tec. CTN 51 Prod. Pet.*, 2017.
- [11] H. Korsten, “Viscosity of Liquid Hydrocarbons and Their Mixtures,” *AIChE J.*, vol. 47, no. 2, pp. 453–462, 2001.
- [12] S. Diab and R.N. Maddox, “Calculating the Viscosity of Mixtures by Group Contributions,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 38, no. 1–2, pp. 57–65, 1985.
- [13] D.T. Wu, “Prediction of Viscosities of Liquid Mixtures by a Group Contribution Method,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 30, pp. 149–156, 1986.
- [14] I.C. Wei and R.L. Rowley, “A Local Composition Model for Multicomponent Liquid Mixture Shear Viscosity,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 3, pp. 401–408, 1985.
- [15] R.J. Martins, M.J.E.M. Márcio, and O.E. Barcia, “Excess Gibbs Free Energy Model

for Calculating the Viscosity of Binary Liquid Mixtures,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 3, pp. 849–854, 2000.

- [16] A. Fredenslund, J.Gmehling, M.L. Michelsen, P. Rasmussen, and J.M. Prausnitz, “Computerized Design of Multicomponent Distillation Columns Using the UNIFAC Group Contribution Method for Calculation of Activity Coefficients,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 16, no. 4, pp. 450–462, 1977.
- [17] B.L. Larsen, “A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing,” *Ind.Eng. Chem. Res.*, vol. 26, pp. 2274–2286, 1987.
- [18] A. Fredenslund, R.L. Jones, and J.M. Prausnitz, “Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures,” *AIChE J.*, vol. 21, no. 6, pp. 1086–1098, 1975.
- [19] S.D. Abrams and J.M. Prausnitz, “Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: a New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems,” *AIChE J.*, vol. 21, no. 1, pp. 116–128, 1975.
- [20] J.L. Chavelier, P. Petrino, and Y. Gaston-Bonhomme, “Estimation Method for the Kinematic Viscosity of a Liquid-Phase Mixture,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 43, no. 6, pp. 1303–1309, 1988.
- [21] M.L.J. Kijevčanin, V.Z. Kostić, I.R. Radović, B.D. Djordjević, and S.P. Šerbanović, “Viscosity of Binary Non-Electrolyte Liquid Mixtures: Prediction and Correlation,” *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, vol. 14, no. 4, pp. 223–226, 2008.
- [22] W. Cao, K. Knudsen, A. Fredenslund, and P. Rasmussen, “Group-Contribution Viscosity Predictions of Liquid Mixtures Using UNIFAC-VLE Parameters,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 9, pp. 2088–2092, 1993.
- [23] Y. Gaston-Bonhmmme, P. Petrino, and J. L. Chevalier, “UNIFAC-VISCO Predicting Group Contribution Method for Kinematic Viscosity: Extension and Temperature Dependence,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 12, pp. 1799–1806, 1994.

## CAPÍTULO 5

### Contenido

<b>5. Resultados</b> .....	109
<b>5.1. Introducción</b> .....	109
<b>5.2. Resultados método de <math>T_{FP}</math> de mezclas alcohol/diésel y alcohol/diésel/biodiésel</b> .....	109
<b>5.3. Resultados modelo de viscosidad de mezclas de hidrocarburos</b> .....	118
<b>5.3.1. N-alcano/n-alcano</b> .....	118
<b>5.3.2. N-alcano/n-alcohol</b> .....	119
<b>5.3.3. N-alcano/aromático</b> .....	120
<b>5.3.4. N-alcano/nafteno</b> .....	121
<b>5.3.5. N-alcano/metilester</b> .....	123
<b>5.3.6. N-alcohol/aromático</b> .....	125
<b>5.3.7. N-alcohol/nafteno</b> .....	126
<b>5.3.8. N-alcohol/metilester</b> .....	127
<b>5.3.9. Aromático/nafteno</b> .....	128
<b>5.3.10. Aromático/metilester</b> .....	129
<b>5.3.11. Nafteno/metilester</b> .....	129
<b>5.3.12. Isoalcano/n-alcano</b> .....	130
<b>5.3.13. Isoalcano/n-alcohol</b> .....	131
<b>5.3.14. Isoalcano/aromático</b> .....	131
<b>5.3.15. Isoalcano/nafteno</b> .....	132
<b>5.3.16. Isoalcano/metilester</b> .....	133

## 5. Resultados

### 5.1. Introducción

Una de las formas de evaluar los modelos predictivos propuestos es comparando los datos generados por estos con resultados obtenidos experimentalmente. Por lo tanto, en este Capítulo, después de generar los datos experimentales y aquellos que provienen de los modelos teóricos, se ilustra el desempeño de estos últimos mediante Figuras comparativas. Esta evaluación inicia con los dos modelos relacionados con la  $T_{FP}$  de mezclas. Seguidamente se evalúa el desempeño del modelo relacionado con la viscosidad de mezclas. Obviamente esta evaluación va acompañada del análisis y breve explicación de lo que se cree contribuye con la generación de los resultados.

### 5.2. Resultados método de $T_{FP}$ de mezclas alcohol/diésel y alcohol/diésel/biodiésel

Con el fin de validar los resultados, después de realizar las pruebas experimentales relacionadas con la  $T_{FP}$ , se compararon algunos de los resultados obtenidos con datos encontrados en la literatura. Los resultados de este proceso se observan en la tabla 5.1. De este análisis se desprende que los datos obtenidos experimentalmente, relacionados con la  $T_{FP}$  para las sustancias de prueba en este trabajo, no distan mucho de aquellos encontrados en la literatura. Aunque, entre estos datos, la mayor diferencia se encontró con aquellas temperaturas relacionadas con la  $T_{FP}$  de biodiésel, esto no es raro ya que esta está influenciada por la naturaleza del biodiésel analizado y del tipo de materia prima del cual se extrae, entre otras.

**Tabla 5.1.** Comparación de datos de  $T_{FP}$  obtenidos experimentalmente con datos encontrados en la literatura

Combustible	Medido a 101 kPa (°C)	Hallado en la literatura a 101 kPa (°C)	Ref.
Etanol	13.3	12.0	[1]
1-butanol	39.3	33.0	
Diésel	62.0	69.0	[2]
		63.0	[3]
		55.4	[4]
biodiésel	130 (POB)	131 (SOB)	[5]
		151 (PCB)	[2]
		158 (GOB)	[5]

B10	66.7 <sup>a</sup>	161 (LOB)	[5]
		169 (COB)	[3]
		170 (SFB)	[5]
		180 (SAB)	[5]
		69.0 <sup>b</sup>	[3]
B30	72.7 <sup>a</sup>	55.6 <sup>c</sup>	[4]
		57.2 <sup>c</sup>	[4]
B50	79.3 <sup>a</sup>	99.0 <sup>b</sup>	[3]
		59.0 <sup>c</sup>	[4]

POB = biodiésel de palma; SOB = biodiésel de soya; PCB = biodiésel de palma e higuierilla; GOB = biodiésel de aceite de maní; LOB = biodiésel de aceite de linaza; COB = biodiésel de aceite de maíz; SFB = biodiésel de aceite de girasol; SAB = biodiésel de aceite de cártamo; <sup>a</sup> POB+diésel; <sup>b</sup> COB+diésel; <sup>c</sup> SOB+diésel

Los resultados obtenidos con el método 1 (método que aplica la composición del diésel con 54 componentes descrito en el Capítulo 4) aplicados a mezclas de alcohol/diésel se muestran en la Figura 5.1 con líneas continuas. En el caso del método 2 (Liaw-Gibbs-Duhem), el combustible diésel fue representado con tres componentes (sustituto del diésel) como se explicó en el Capítulo anterior y es ilustrado con líneas discontinuas en la Figura 5.1. Además, en la Figura 5.1, se pueden contrastar los resultados obtenidos con los métodos 1 y 2 con los datos experimentales (diamantes negros). Por último, para los métodos 1 y 2 aplicados a mezclas alcohol/diésel, los valores numéricos experimentales y teóricos, la desviación estándar entre los datos experimentales y la desviación absoluta (AD obtenida con la Ecuación 5.1) se pueden apreciar en la tabla 5.2.

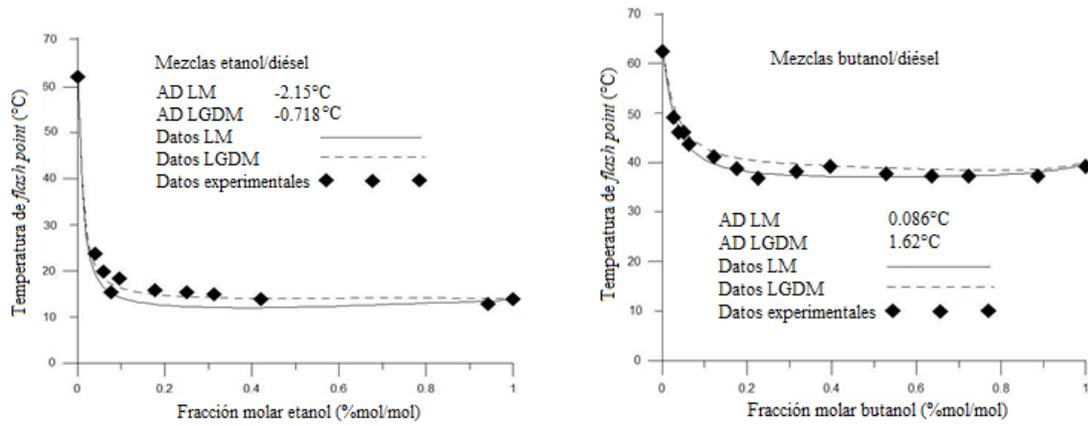
$$AD = \left(\frac{100}{N}\right) \sum_{i=1}^N (T_{fp,exp} - T_{fp,calc}) \quad (5.1)$$

donde:

$N$ : número total de concentraciones evaluadas en las mezclas.

$T_{FP,exp}$ : es la  $T_{FP}$  obtenida experimentalmente

$T_{FP,calc}$ : es la  $T_{FP}$  obtenida mediante los métodos predictivos propuestos en este trabajo



**Figura 5.1.**  $T_{FP}$  de mezclas etanol/diésel (izquierda) y n-butanol/diésel (derecha) LM: método de Liaw, LGDM: método de Liaw-Gibbs-Duhem, diamantes: resultados experimentales.

Cuando se observan las  $T_{FPS}$  de mezclas alcohol/diésel ilustradas en la Figura 5.1 se aprecia tres cosas: a) la  $T_{FP}$  de la mezcla cae abruptamente a la  $T_{FP}$  del alcohol puro. b) la caída en la  $T_{FP}$  es más abrupta en el caso del etanol. c) las mezclas ,

n-butanol/diésel presentan desempeño de mínima  $T_{FP}$  (MFPB por sus siglas en inglés) que es más notorio que en las mezclas etanol/diésel. Se recomienda, que con el fin de garantizar condiciones seguras de almacenamiento, en mezclas alcohol/diésel, se debe limitar el contenido de alcohol a bajas concentraciones, condición que es más crítica en el caso de mezclas etanol/diésel.

**Tabla 5.2.** Resultados datos teóricos y experimental de  $T_{FP}$  de mezclas binarias alcohol/diésel

T <sub>FP</sub> de mezclas alcohol/diésel									
Alcohol (%v/v)		0	1	1.5	2	2.5	5	7.5	10
Etanol/diésel	Medido	62.5	24.2	19.8	15.5	18.5	16.2	15.5	14.8
	SD	1	1.53	1.53	0	1	0.58	1	1.16
	Predicho M1	62.5	19.3	16.4	15	14.5	12.7	12.3	12.1
	AD	0	-4.9	-3.4	-0.5	-4	-3.5	-3.2	-2.7
	Predicho M2	62.5	21	18.3	17	16.5	14.8	14.3	14.1
	AD	0	-3.2	-1.5	1.5	-2	-1.4	-1.2	-0.7

n- butanol/diésel	Medido	62.5	49.2	46.2	46.2	43.5	41.2	38.5	36.5
	SD	1	1.16	1.53	0.58	1.73	0.58	1	1
	Predicho M1	62.5	49.1	46.7	45	43.7	40	38.6	38.2
	AD	0	-0.1	0.5	-1.2	0.2	-1.2	0.1	1.7
	Predicho M2	62.5	50.7	48.6	47	45.8	42.3	41	40.4
	AD	0	1.5	2.4	0.8	2.3	1.1	2.5	3.9

SD: desviación estándar, AD: desviación promedio calculada con la Ecuación 5.1, M1: método 1, M2: método 2.

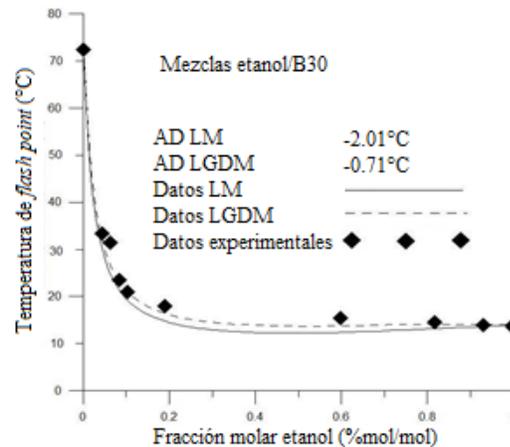
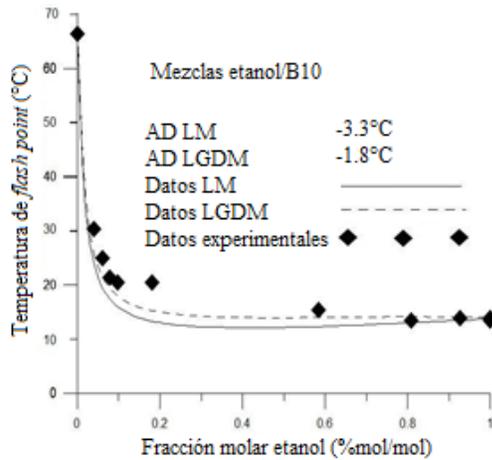
Continuación Tabla 5.2

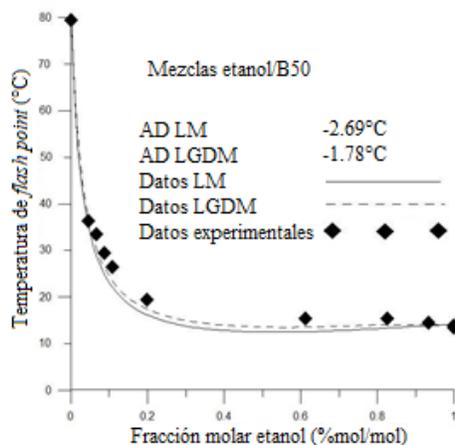
T <sub>FP</sub> de mezclas alcohol/diésel									
Alcohol (%v/v)		15	20	30	40	50	75	80	100
Etanol/diésel	Medido	13.8	-	-	-	-	-	12.8	13.8
	SD	1.15	-	-	-	-	-	1.53	0.58
	Predicho M1	12	-	-	-	-	-	13.4	13.8
	AD	-1.8	-	-	-	-	-	0.6	0
	Predicho M2	14	-	-	-	-	-	13.9	13.8
	AD	0.2	-	-	-	-	-	1.1	0
n-butanol/diésel	Medido	37.8	38.8	37.5	37.2	37.1	37.1	-	39.2
	SD	2.08	0.58	0	1.53	0.58	0.58	-	0.58
	Predicho M1	37.6	37.4	37.4	37.4	37.6	38.3	-	39.2
	AD	-0.2	-1.4	-0.1	0.2	0.44	1.14		0

	Predicho M2	39.8	39.5	39	38.8	38.6	38.8	-	39.2
	AD	2	0.7	1.5	1.6	1.44	1.64	-	0

SD: desviación estándar, AD: desviación promedio calculada con la Ecuación 5.1, M1: método 1, M2: método 2.

Los resultados obtenidos con ambos métodos para mezclas ternarias etanol/diésel/biodiésel se ilustran en la Figura 5.2, y en la Figura 5.3 para mezclas n-butanol/diésel/biodiésel. En ambos casos se procedió a hacer mezclas de biodiésel en diésel en las siguientes concentraciones volumétricas: 10% biodiésel (B10), 30% biodiésel (B30) y 50% biodiésel (B50). De igual forma que en la Figura 5.1, los resultados obtenidos con el método 1 se representan con una línea continua, los resultados obtenidos con el método 2 se representan con una línea discontinua y los datos experimentales se representan con diamantes negros. En las tablas 5.3 y 5.4 se muestran los datos numéricos obtenidos experimentalmente, juntamente con los datos obtenidos con los dos métodos teóricos propuestos, aplicados a mezclas ternarias etanol/diésel/biodiésel y n-butanol/diésel/biodiésel. Adicionalmente, se puede apreciar en estas tablas, la desviación estándar de los datos experimentales y la desviación absoluta generada entre los datos teóricos y los datos experimentales.





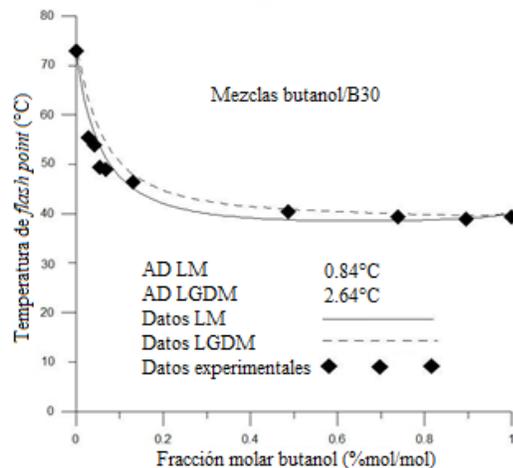
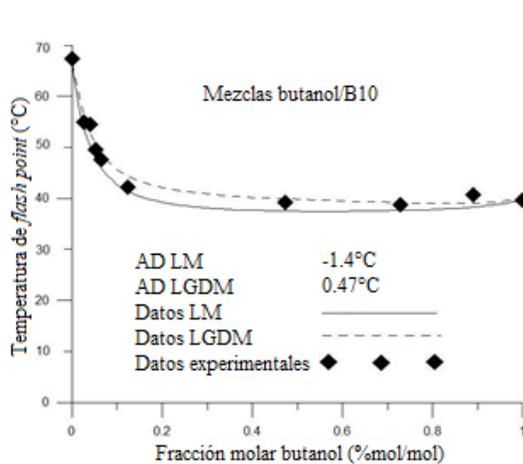
**Figura 5.2.**  $T_{FP}$  para mezclas ternarias etanol/diésel/biodiésel con diferentes contenidos de biodiésel. LM: método de Liaw, LGDM: método de Liaw-Gibbs-Duhem, diamantes: resultados experimentales.

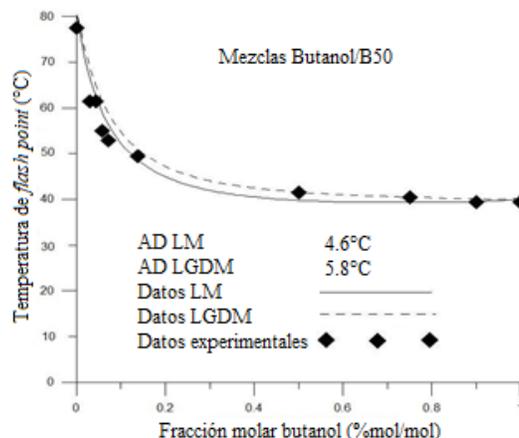
**Tabla 5.3.** Resultados teóricos y experimentales de la  $T_{FP}$  de mezclas ternarias etanol/diésel/biodiésel

T <sub>FP</sub> de mezclas ternarias etanol/diésel/biodiésel											
Etanol (% v/v)		0	1	1.5	2	2.5	5	25	50	75	100
B10	Medido	66.7	30.7	25.0	21.3	20.7	20.3	15.7	13.7	14.0	13.3
	SD	1.15	1.53	1.00	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.00	0.58
	Predicho M1	66.67	24.0	19.6	17.3	15.8	13.3	12.3	13.0	13.5	13.3
	AD	-0.03	-6.7	-5.4	-4	-4.9	-7	-3.4	-0.7	-0.5	0
	Predicho M2	66.7	26.1	21.6	19.3	17.8	15.3	14.0	14.2	14.0	13.3
	AD	0	-4.6	-3.4	-2	-2.9	-5	-1.7	0.5	0	0
B30	Medido	72.7	33.3	31.3	23.3	21.0	18.0	15.3	14.7	14.0	13.3
	SD	1.15	1.53	1.53	0.58	0.00	0.00	0.58	0.58	0.00	0.58
	Predicho M1	72.7	31.4	25.4	21.8	19.4	14.7	12.4	13.2	13.6	13.3
	AD	0	-1.9	-5.9	-1.5	-1.6	-3.3	-2.9	-1.5	-0.4	0

B50	Predicho M2	72.7	33.6	27.4	23.7	21.3	16.4	13.8	14.1	14.1	13.3
	AD	0	0.3	-3.9	0.4	0.3	-1.6	-1.5	-0.6	0.1	0
	Medido	79.3	36.3	33.7	29.3	26.3	19.7	15.3	15.7	14.3	13.3
	SD	1.15	1.15	2.08	0.58	1.15	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
	Predicho M1	79.3	37.5	28	24.3	23	16	12.5	13.2	13.7	13.3
	AD	0	1.2	-5.7	-5	-3.3	-3.7	-2.8	-2.5	-0.6	0
	Predicho M2	79.3	39.4	29.6	25.9	23.3	17.4	13.6	14	14.1	13.3
	AD	0	3.1	-4.1	-3.4	-3	-2.3	-1.7	-1.7	-0.2	0

SD: desviación estándar, AD: desviación promedio calculada con la Ecuación 5.1, M1: método 1, M2: método 2.





**Figura 5.3.**  $T_{FP}$  para mezclas ternarias n-butanol/diésel/biodiésel con diferentes contenidos de biodiésel. LM: método de Liaw, LGDM: método de Liaw-Gibbs-Duhem, diamantes: Resultados experimentales.

**Tabla 5.4.** Resultados teóricos y experimental de la  $T_{FP}$  de mezclas ternarias n-butanol/diésel/biodiésel

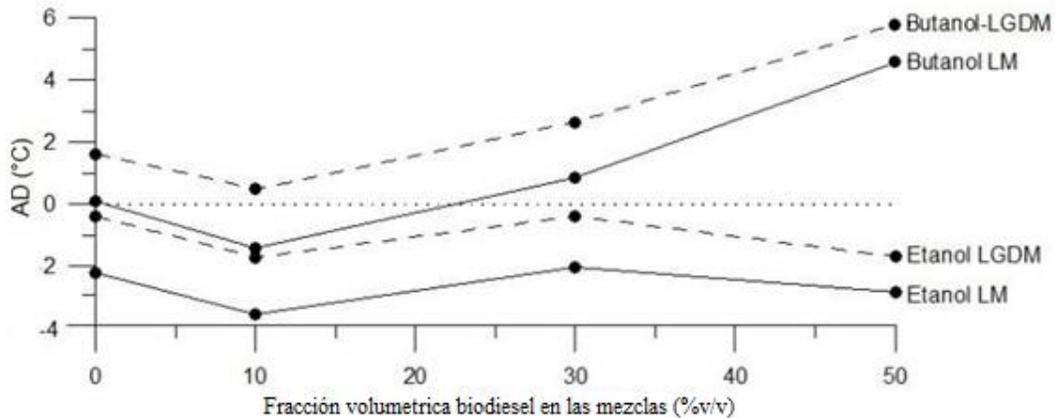
$T_{FP}$ de mezclas ternarias n-butanol/diésel/biodiésel											
n-butanol (%v/v)		0	1	1.5	2	2.5	5	25	50	75	100
B10	Medido	67.7	55.0	54.3	49.3	47.3	42.0	39.0	38.3	40.3	39.3
	SD	0.58	2.00	1.15	0.58	1.15	1.73	0.00	0.58	0.58	0.58
	predicho M1	67.7	52.8	50.3	48.3	46.8	41.8	37.8	37.9	38.5	39.3
	AD	0	-2.2	-4	-1	-0.5	-0.2	-1.2	-0.4	-1.8	0
	Predicho M2	67.7	55.4	53	51.1	49.6	44.6	40	39.3	39.2	39.3
	AD	0	0.4	-1.3	1.8	2.3	2.6	1	1	-1.1	0
B30	Medido	73.0	55.3	54.0	49.7	49.0	46.3	40.7	39.7	39.0	39.3
	SD	1.00	0.58	1.73	0.58	1.00	1.15	0.58	1.15	1.00	0.58
	Predicho M1	73.0	59.4	56.7	54.4	51.0	45.1	38.7	38.6	39.0	39.3
	AD	0	4.1	2.7	4.7	2	-1.2	-2	-1.1	0	0

	Predicho M2	73.0	62.0	59.4	57.2	53.7	47.8	40.8	39.9	39.6	39.3
	AD	0	6.7	5.4	7.5	4.7	1.5	0.1	0.2	0.6	0
B50	Medido	77.3	61.7	61.7	55.0	53.0	49.3	41.3	40.3	39.3	39.3
	SD	1.53	0.58	0.58	1.00	1.00	1.53	0.58	0.58	1.15	0.58
	Predicho M1	77.3	66.5	63.4	58.5	56.6	48.4	39.7	39.3	39.5	39.3
	AD	0	4.8	1.7	3.5	3.6	-0.9	-1.6	-1	0.2	0
	Predicho M2	77.3	68.2	65.3	60.6	58.7	50.6	41.5	40.4	39.9	39.3
	AD	0	6.5	3.6	5.6	5.7	1.3	0.2	0.1	0.6	0

En las mezclas ternarias también se pudieron observar tres fenómenos: a) con la presencia de biodiésel en la mezcla ternaria alcohol/diésel/biodiésel se incrementa la  $T_{FP}$ , lo cual es más notorio en la región con pobre contenido de alcohol, b) con el incremento de biodiésel en la mezcla se puede observar que el decremento de la  $T_{FP}$ , debido al contenido de alcohol, se suaviza, c) en las mezclas, el MFPB se ve compensado con la presencia del biodiésel en estas. Los efectos b) y c) pueden ser explicados por la más alta afinidad entre grupos hidroxilos y carboxilos, ya que con esto el coeficiente de actividad del alcohol (sustancia más volátil de la mezcla y por lo tanto la que más contribuye en la  $T_{FP}$ ) disminuye, lo cual obliga a aplicar más altas temperaturas para lograr la concentración mínima necesaria para el encendido, lo cual equivale a lograr la igualdad en la Ecuación de Liaw de la  $T_{FP}$ . La adición de biodiésel, en mezclas de diésel con alcohol, podría tomarse como una medida de seguridad ya que la presencia del biodiésel eleva la  $T_{FP}$  de la misma.

El la Figura 5.4 se resume la desviación absoluta promedio observada en todos los casos. En esta se puede apreciar que en los resultados predichos, algunas pequeñas subestimaciones son usuales en el caso de mezclas con etanol, aunque esta subestimación es más baja cuando se emplea en método 2 (método Liaw Gibbs Duhem), pese a que este método es simplificado si se compara con el método 1 (método de Liaw). Lo contrario ocurre en el caso de mezclas con n-butanol, donde se observaron ciertas sobreestimaciones (excepto con B10 aplicando el método 1). Finalmente, el método 2 siempre conduce a valores ligeramente más altos de la  $T_{FP}$  que el método 1. Los errores observados en la Figura 5.4 pueden ser ocasionados por imprecisiones asociados a la volatilidad de los alcoholes (especialmente con la presencia de etanol), o a errores al momento de calcular el coeficiente de actividad, lo cual lleva a valores

de  $T_{FP}$  un poco diferentes a los experimentales. Se recomienda tomar un método óptimo entre los dos propuestos en este trabajo. De acuerdo a lo observado, el método 2 arrojó los resultados más precisos pese a la descripción simplificada del combustible diésel empleada. Este método tiene el beneficio adicional de bajo costo computacional y evita tener que conocer los detalles de la composición del combustible diésel.



**Figura 5.4.** Desviación absoluta entre datos experimentales y aquellos predicho de acuerdo con LM (método de Liaw) y LGDM (método de Liaw Gibbs Duhem). Para mezclas binarias alcohol diésel y ternarias alcohol diésel biodiésel)

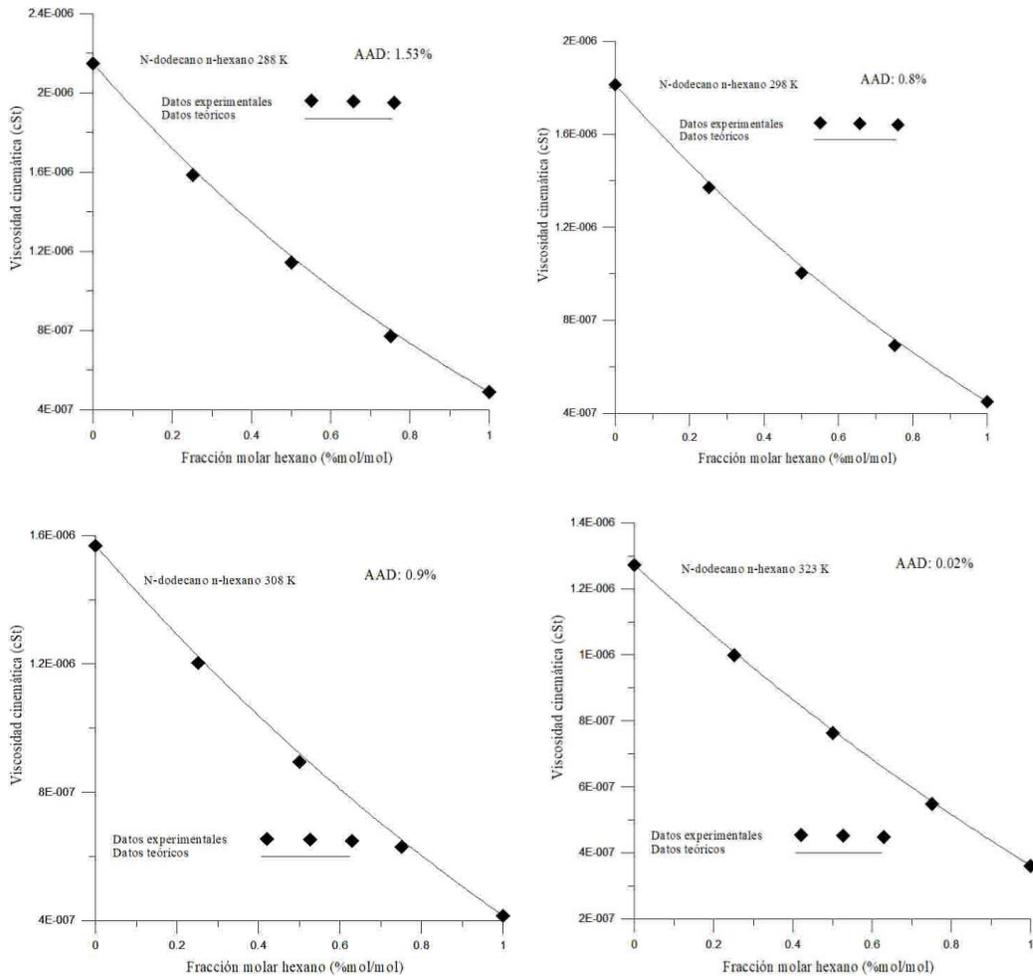
### 5.3. Resultados modelo de viscosidad de mezclas de hidrocarburos

El modelo de viscosidad propuesto en este trabajo, descrito en el Capítulo anterior, se evaluó teniendo en cuenta datos experimentales y encontrados en la literatura científica. Para comparar la precisión del método se emplea la Ecuación 5.2, la cual sirve para determinar la desviación promedio relativa (RAD por sus siglas en inglés) ocurrida entre datos experimentales y teóricos.

$$RAD = \frac{100}{N} * \sum_N \left| \frac{\eta_{exp} - \eta_{teor}}{\eta_{exp}} \right| \quad (5.2)$$

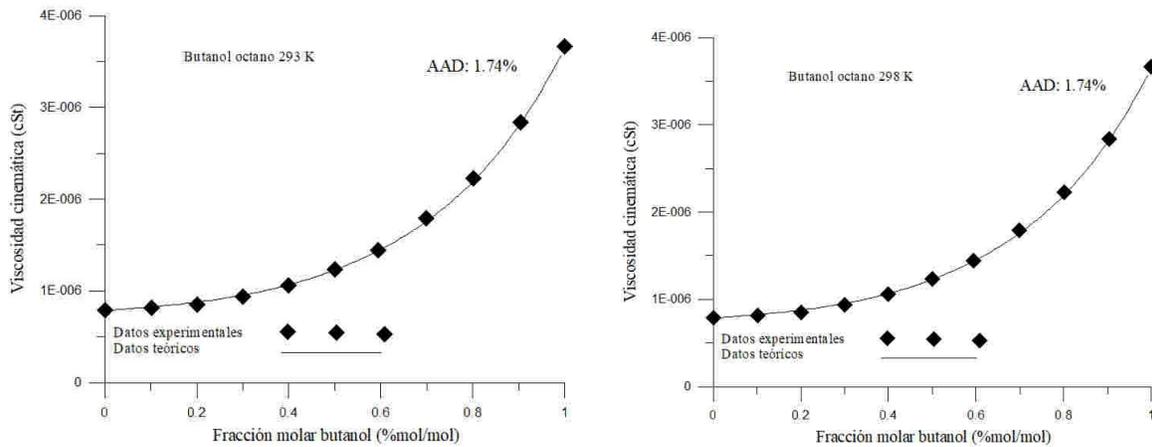
En esta Ecuación  $N$ ,  $\eta_{exp}$  y  $\eta_{teor}$  son el número total de datos observados, la viscosidad obtenida experimentalmente (o encontrados en la literatura) y con el método predictivo propuesto en este trabajo respectivamente. Este resultado se muestra en las figuras 5.5 a 5.19.

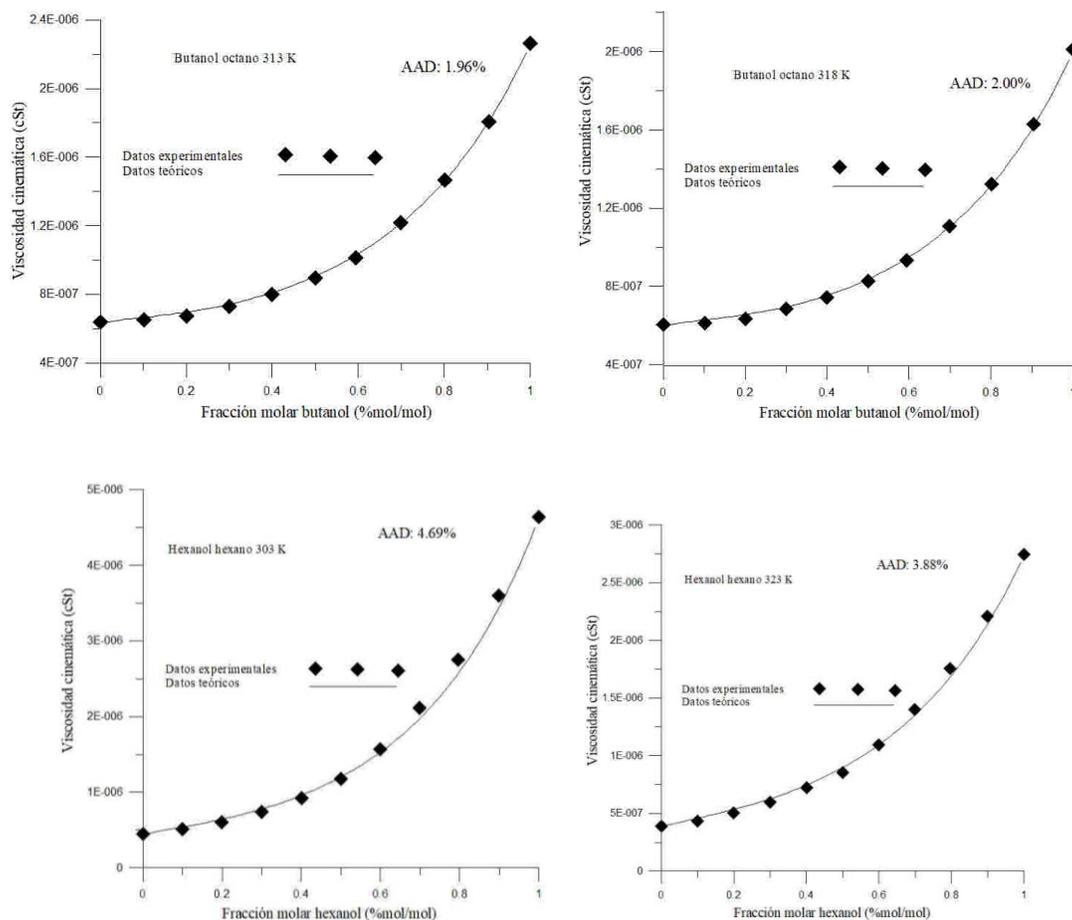
#### 5.3.1. N-alcano/n-alcano



**Figura 5.5.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias de algunos alcanos de diferente peso molecular y a diferentes temperaturas [6].

### 5.3.2. N-alcano/n-alcohol

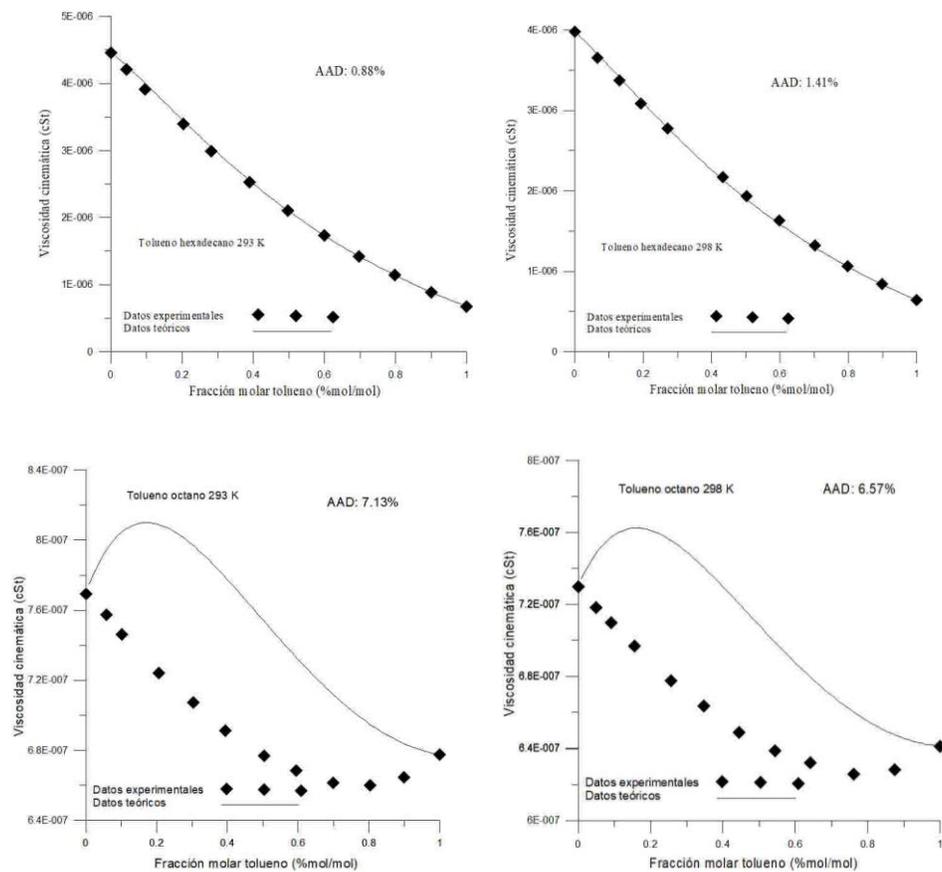




**Figura 5.6.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias conformadas por algunos alcanos y alcoholes a diferentes temperaturas [7, 8].

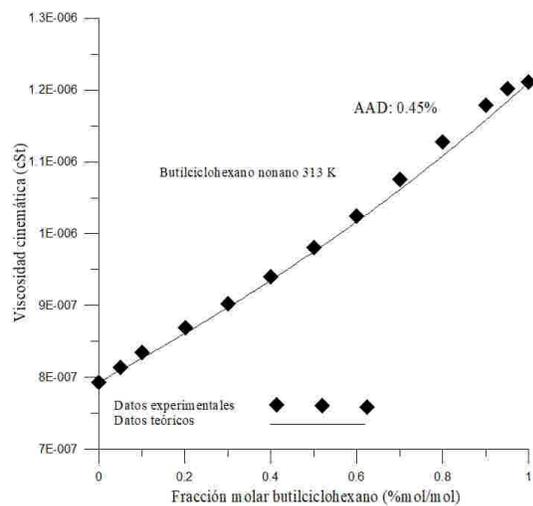
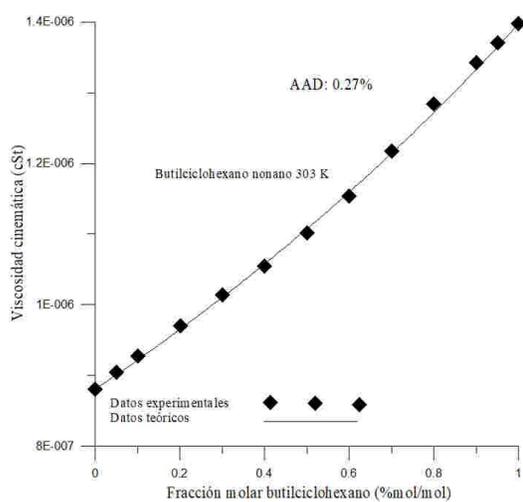
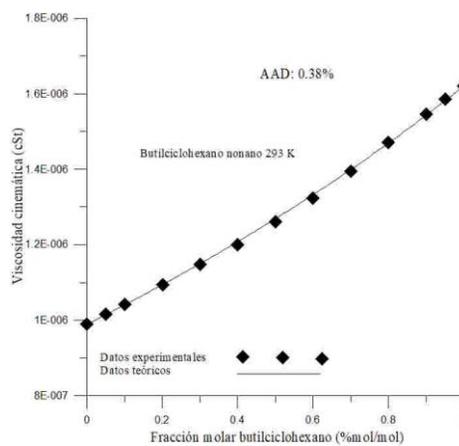
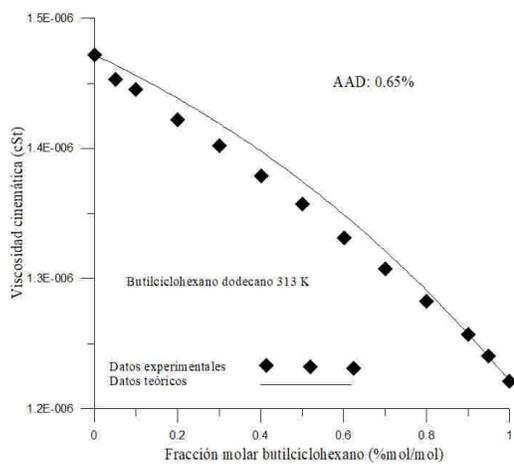
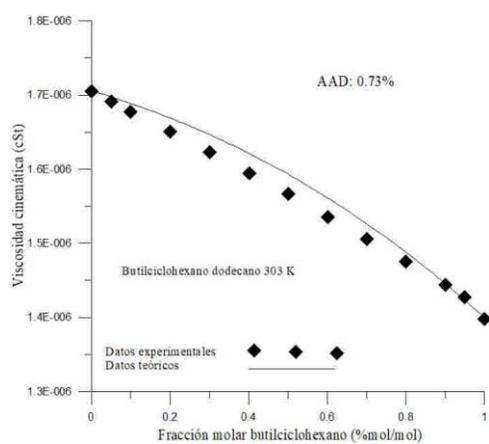
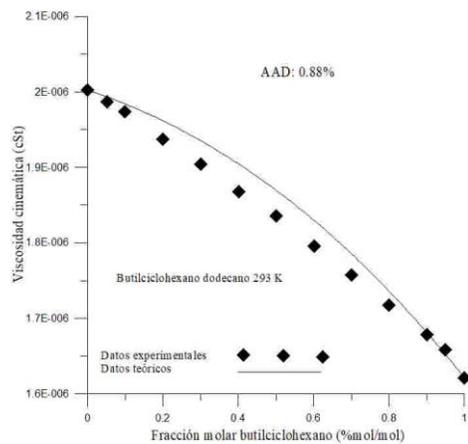
De las mezclas conformadas por n-alcanos y alcoholes mostradas en las figuras 5.5 y 5.6 se puede observar que los grupos  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{-OH}$ , constituyentes de los n-alcoholes y n-alcanos, contribuyen a obtener buenos ajustes entre los datos experimentales y teóricos. Inclusive, este método propuesto arrojó buenos resultados cuando es evaluado en temperaturas por fuera del intervalo escogido para los datos experimentales usados para crear el método ( $25^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$ ). Las mezclas conformadas con n-alcohol/n-alcano presentaron mayor RAD que las conformadas por n-alcano/n-alcano. Sin embargo, estos resultados obtenidos aplicando el método a mezclas n-alcano/n-alcohol son mejores que aquellos resultados mencionados en la literatura, citados en el capítulo 2.

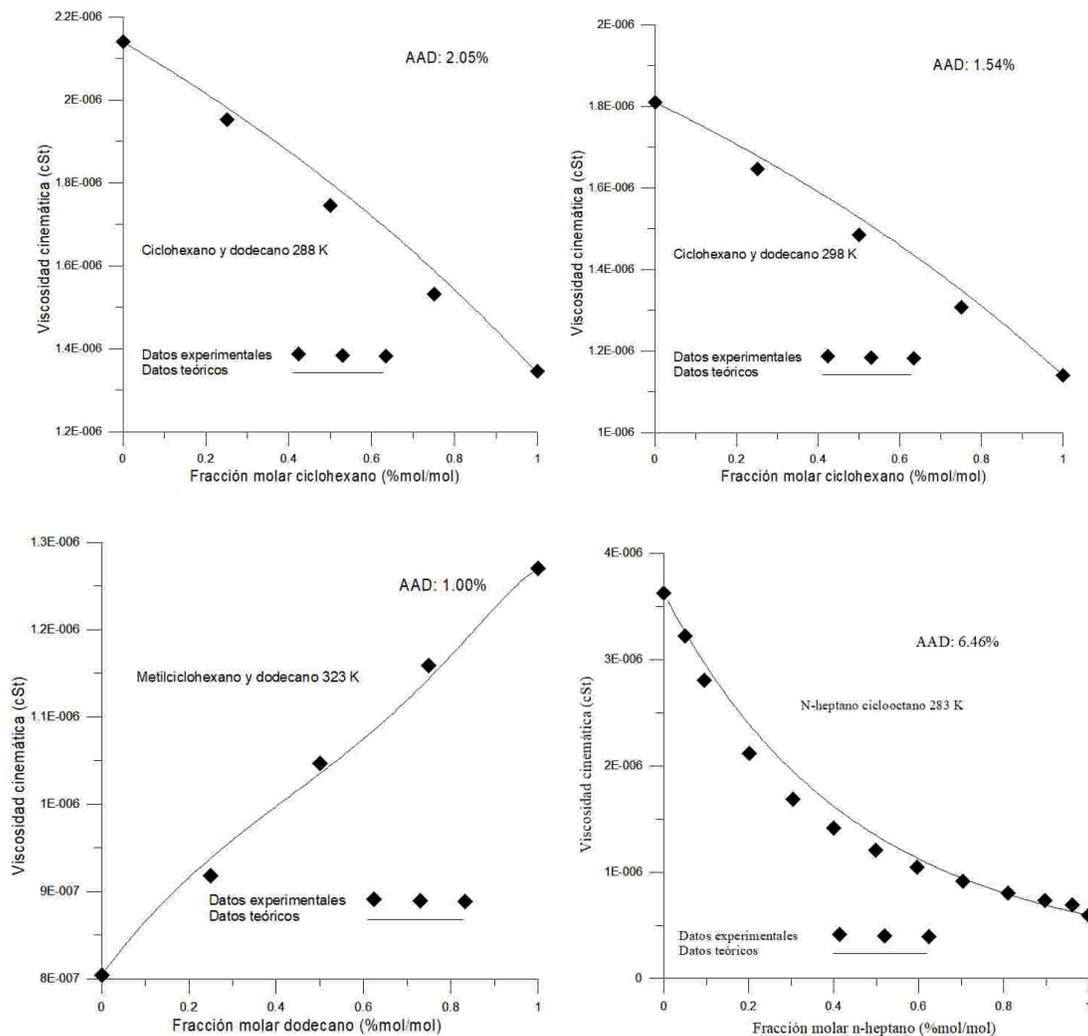
### 5.3.3. N-alcano/aromático



**Figura 5.7.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias conformadas por alcanos y aromáticos a diferentes temperaturas [9].

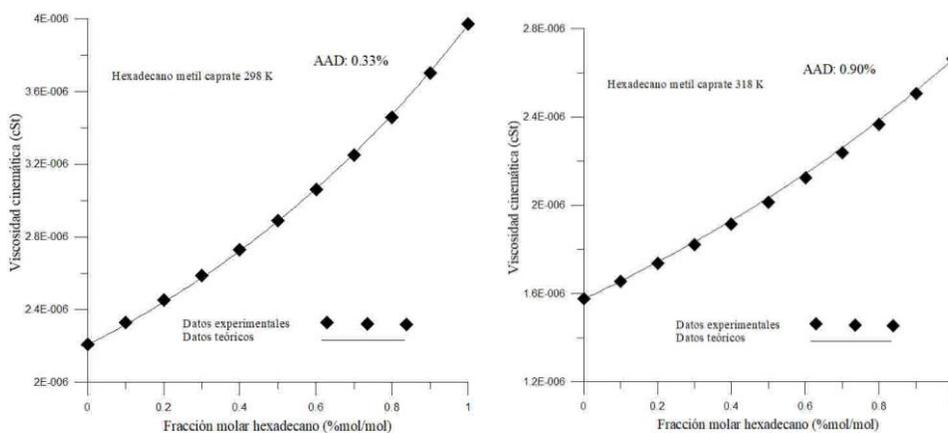
### 5.3.4. N-alcano/nafteno

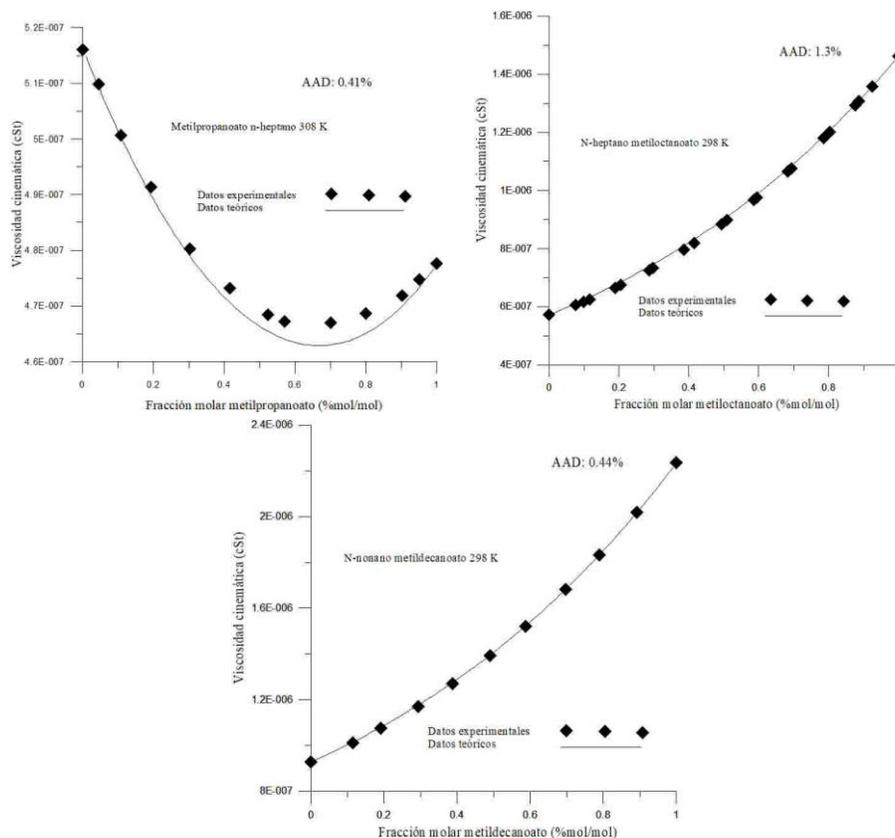




**Figura 5.8.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias conformadas por alcanos y naftenos a diferentes temperaturas [10-12].

### 5.3.5. N-alcano/metilester



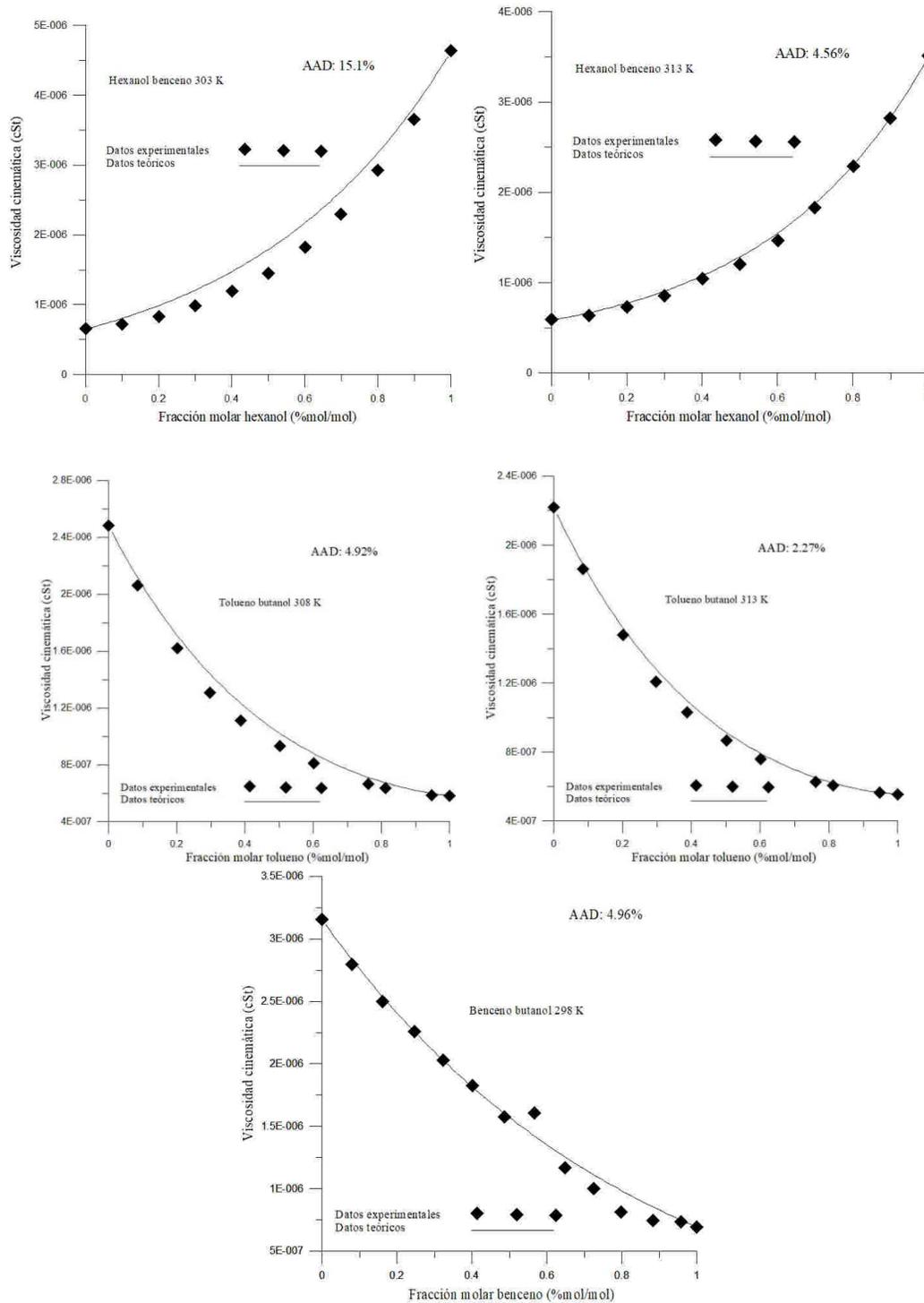


**Figura 5.9.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias conformadas por alcanos y metilesteres a diferentes temperaturas[13-15].

Al comparar los resultados obtenidos con el método propuesto y los datos experimentales en mezclas n-alcano/aromáticos, n-alcanos/naftenos y n-alcanos/metilesteres, como se aprecia en las Figuras 5.7-5.9, se puede concluir que la precisión es aceptable para ciertas mezclas, y el hecho de representar a los aromáticos, naftenos de un solo anillo y metilesteres con los grupos funcionales descritos en la tabla 4.2 es aceptable. Sin embargo, existen mezclas en las cuales el error del método fue más alto. Tales mezclas son las conformadas por tolueno/octano y n-heptano/ciclooctano. En el caso de la mezcla tolueno/octano, el elevado valor del RAD de estas mezclas puede ser atribuido a la poca diferencia existente entre la viscosidad de los constituyentes de la misma. Este caso se repitió en varias ocasiones, cuando se presentaron mezclas conformadas con constituyentes con muy poca diferencia en sus viscosidades. La falla del método en este tipo de situaciones puede ser debido a su poca sensibilidad en mezclas con escasa energía libre de activación de exceso. En el caso de la mezcla n-heptano/ciclooctano, el elevado valor del RAD puede ser atribuido al valor del área de VDW del grupo funcional  $\text{CH}_2_{cy}$  que conforma al ciclooctano. Este, como se mencionó en el Capítulo anterior, difiere en un 3.3% del valor del área de VDW del que conforma el ciclohexano, el cual es muy similar al que se empleó como referencia para elaborar el modelo. Por lo tanto, para obtener una mejor precisión en el método, es necesario tener en cuenta estas

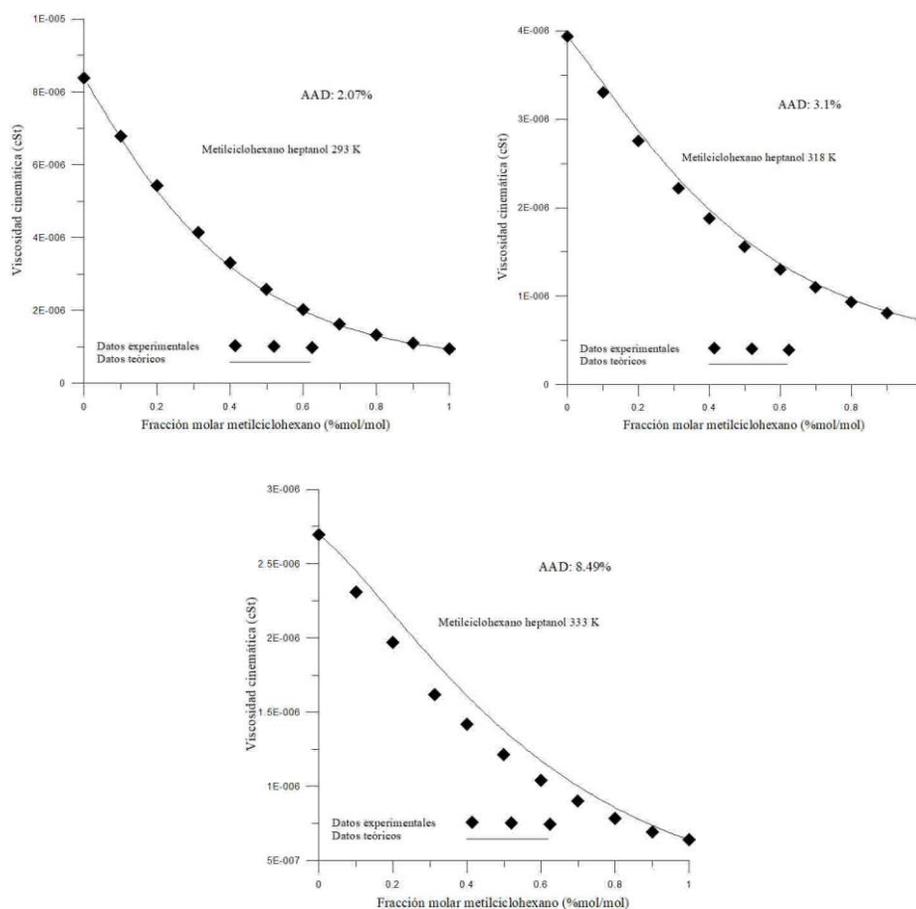
diferencias en los valores de los parámetros de VDW de estos grupos funcionales en trabajos futuros.

### 5.3.6. N-alcohol/aromático



**Figura 5.10.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias conformadas por alcoholes y aromáticos a diferentes temperaturas [7, 16, 17].

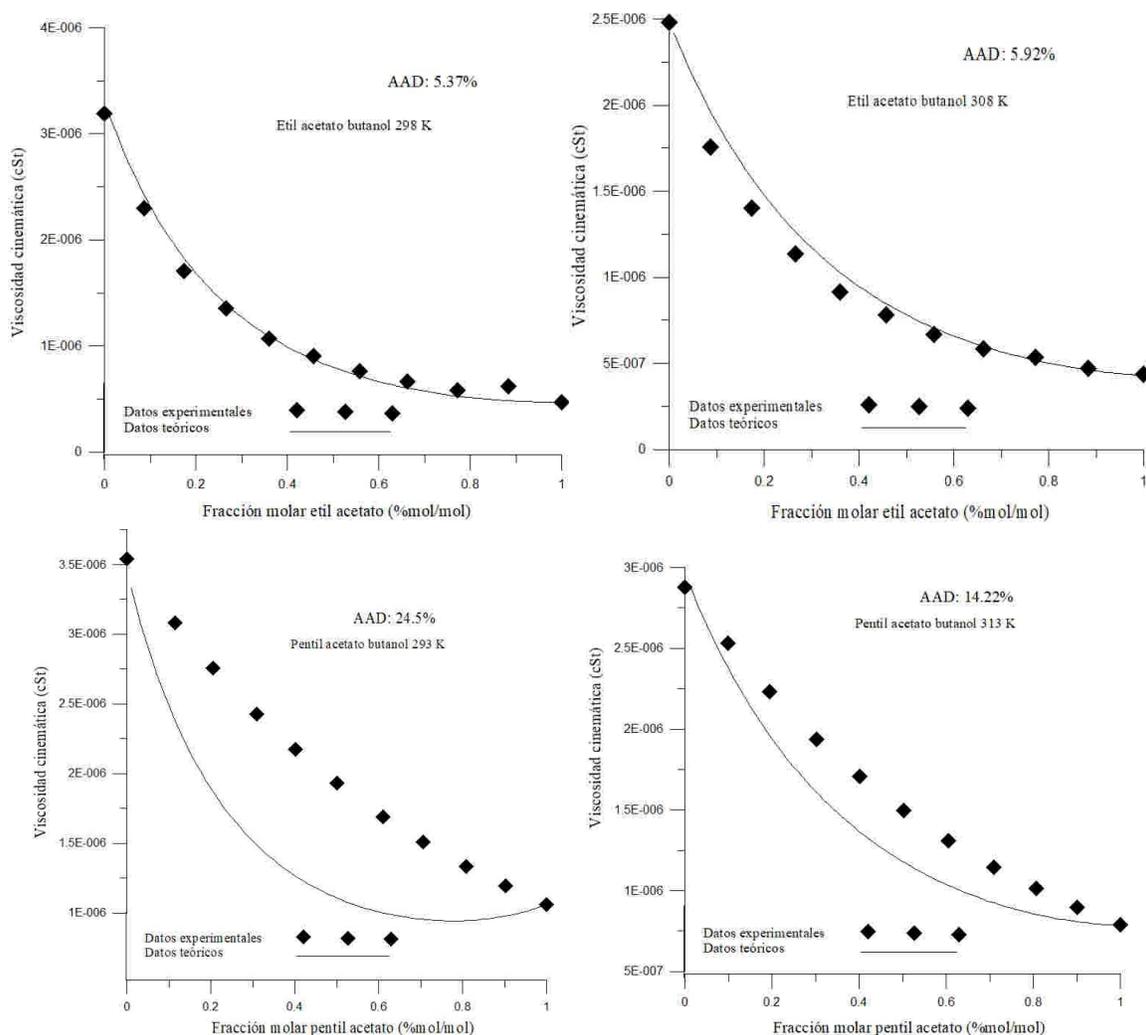
### 5.3.7. N-alcohol/nafteno



**Figura 5.11.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias conformadas por alcoholes y naftenos a diferentes temperaturas [18].

De las mezclas de n-alcohol/aromáticos y n-alcohol/naftenos evaluadas en este trabajo, vistas en las Figuras 5.10-5.11, se aprecia que el modelo tiene ajuste satisfactorio para la mayoría de estos. Se aprecia que el mayor error se presenta en las mezclas metilciclohexano-heptanol a 333 K y n-hexanol/benceno a 323 K. Sin embargo estas mezclas están bajo las mismas condiciones que las restantes por lo que se podría atribuir este mayor error a contaminaciones del producto o imprecisiones propias de la medición en la prueba.

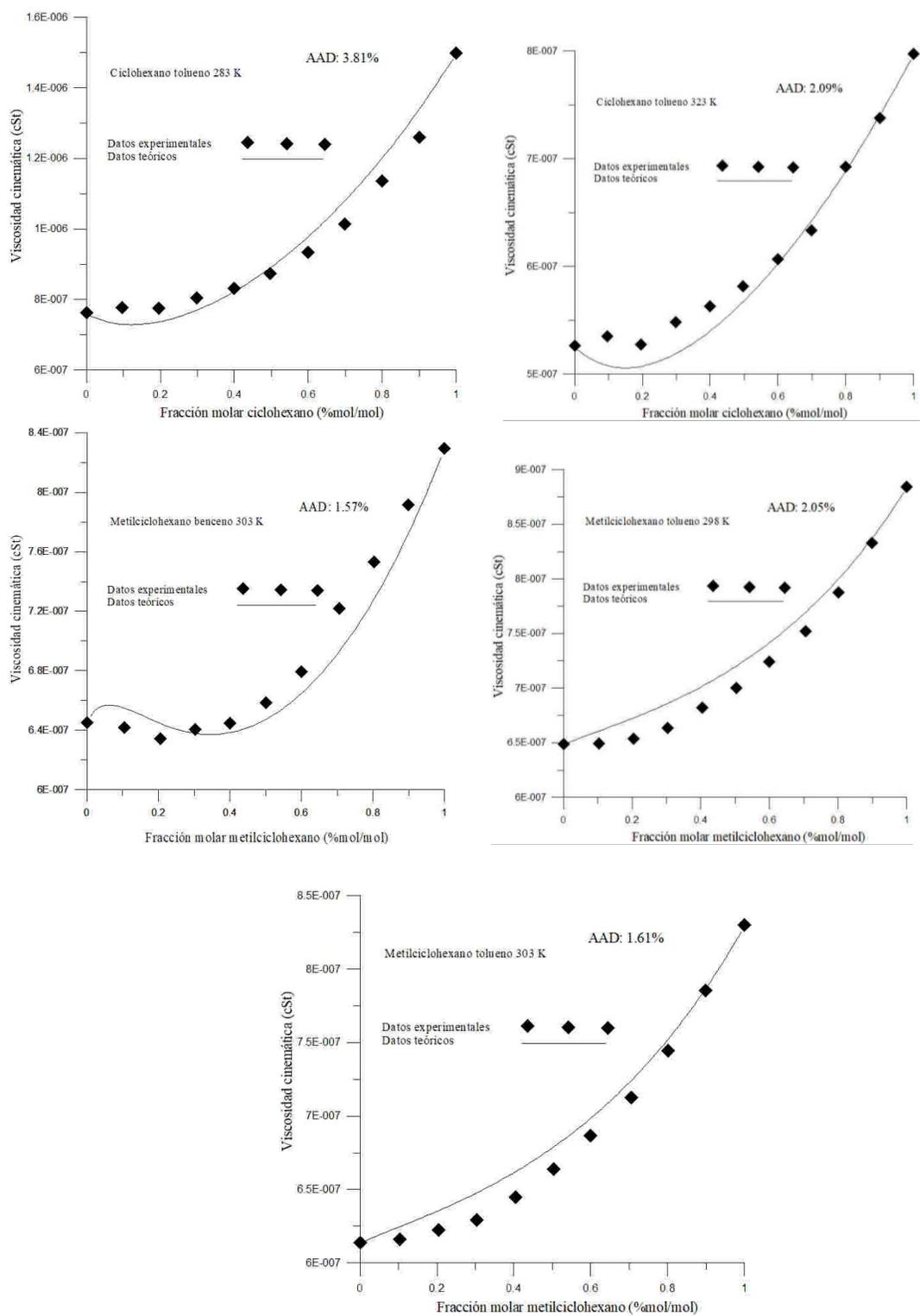
### 5.3.8. N-alcohol/metilester



**Figura 5.12.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias conformadas por alcoholes y ésteres a diferentes temperaturas [19, 20].

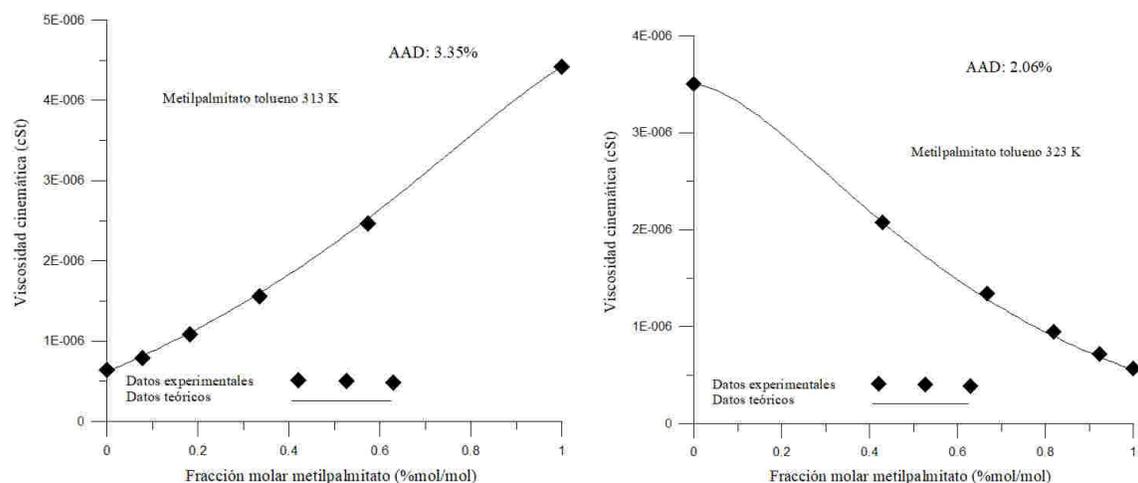
De las pruebas de n-alcohol/metilester, de la Figura 5.12, se puede concluir que el modelo pese a que fue diseñado para predecir la viscosidad de metilesteres, este también es aplicable a alquilacetatos, siempre y cuando el radical alquil sea de bajo peso molecular. Por ejemplo, con este método se obtienen resultados satisfactorios cuando se aplica a mezclas etilacetato/butanol. Sin embargo los resultados no son satisfactorios cuando el método se aplica en las mezclas de pentilacetato/butanol. Queda de todos modos para trabajos futuros, como se propuso en el Capítulo 4, extender el método a los demás alquil-ésteres incluyendo los alquilacetatos.

### 5.3.9. Aromático/nafteno



**Figura 5.13.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias conformadas por aromáticos y naftenos a diferentes temperaturas [21, 22].

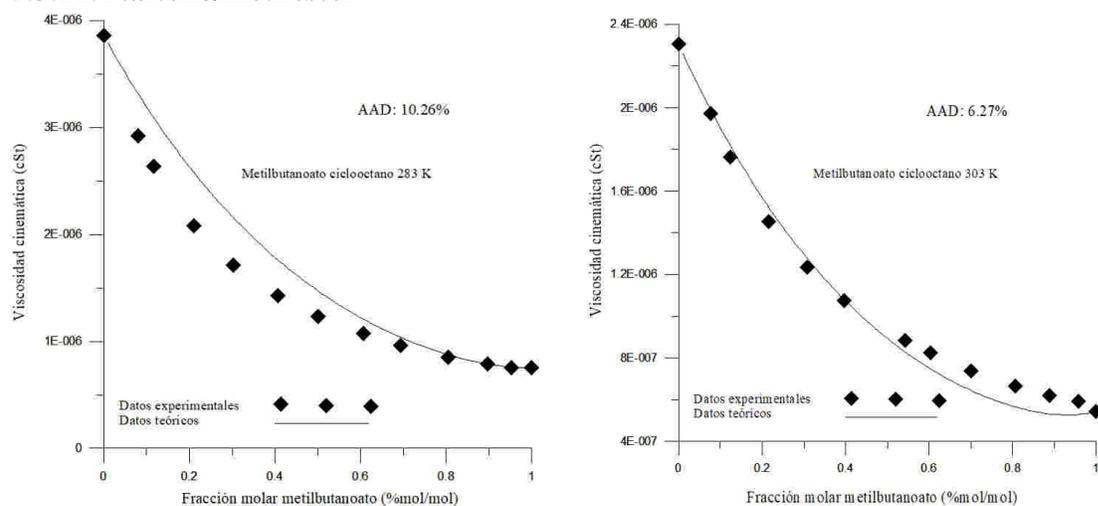
### 5.3.10. Aromático/metilester



**Figura 5.14.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias conformadas por aromáticos y naftenos a diferentes temperaturas (datos obtenidos en laboratorio).

En los valores obtenidos para el RAD observados en las Figuras 5.13-5.14, se puede apreciar el buen desempeño del método cuando este es aplicado a mezclas aromático/nafteno y aromático/metilester a varias temperaturas.

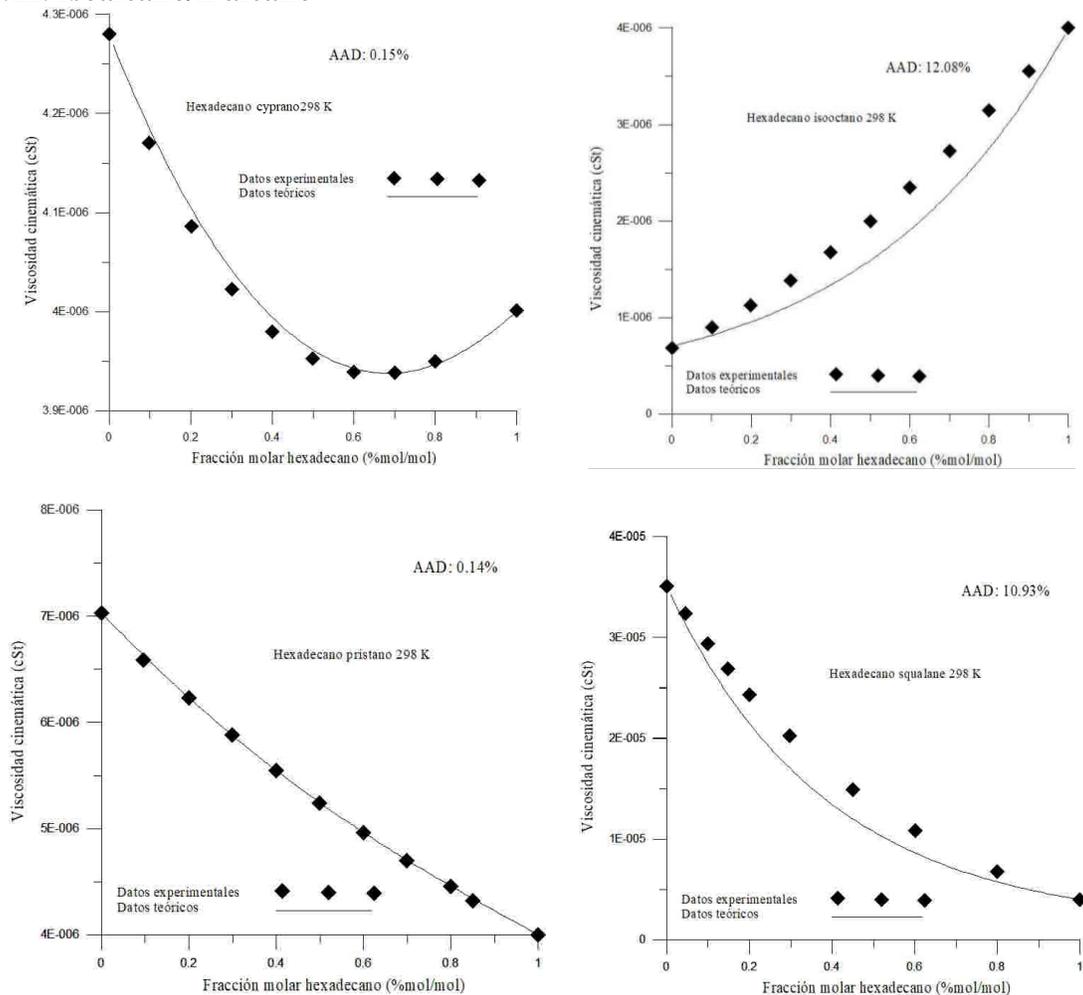
### 5.3.11. Nafteno/metilester



**Figura 5.14.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias conformadas por naftenos y metilesteres a diferentes temperaturas [12].

El desempeño del método, cuando es aplicado a las mezclas nafteno/metilester mostradas en la Figura 5.14, puede ser debido al mismo problema encontrado en las mezclas n-heptano/ciclooctano de la Figura 5.8.

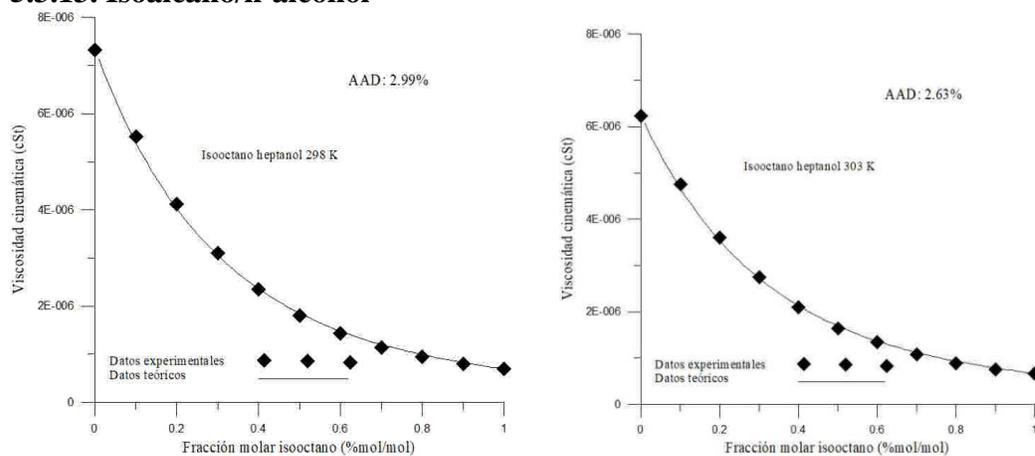
### 5.3.12. Isoalcano/n-alcano



**Figura 5.15.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias conformadas por isoalcanos y n-alcanos [23].

En la Figura 5.15 se puede apreciar que el método tiene buen desempeño en las mezclas hexadecano/pristano y hexadecano/ciprano. Sin embargo, en las mezclas hexadecano/squalane y hexadecano/isooctano el método presentó pobre desempeño. Esto puede ser atribuido a que las áreas de VDW de los grupos  $\text{CH}_3\text{-C}$  y  $\text{CH}_3\text{-CH}$ , como se mencionó en el Capítulo 4, presentan variaciones en sus valores al pasar de un isoalcano a otro, debido a su vez al apiñamiento de sus estructuras por la presencia de ramificaciones. Por lo tanto, queda para trabajos futuros adaptar el método a estas variaciones en las áreas de VDW de estos grupos funcionales en las diferentes moléculas a las que pertenecen.

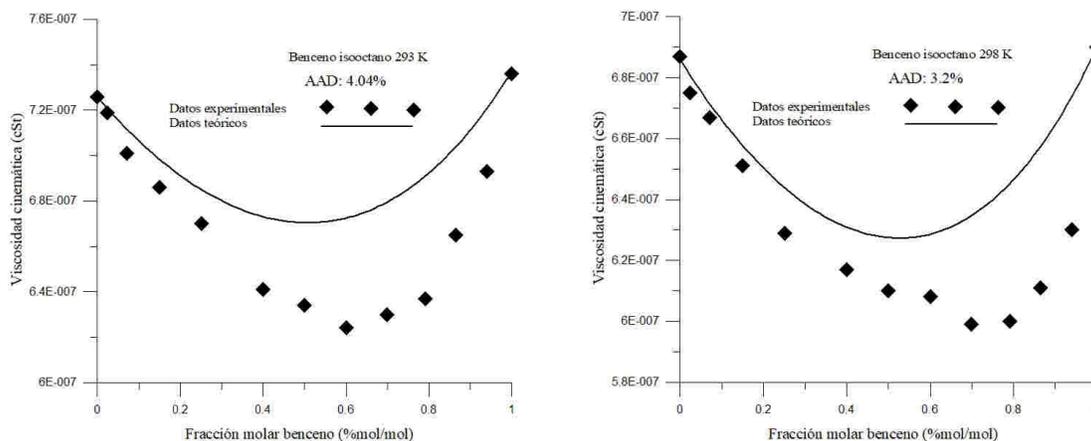
### 5.3.13. Isoalcano/n-alcohol

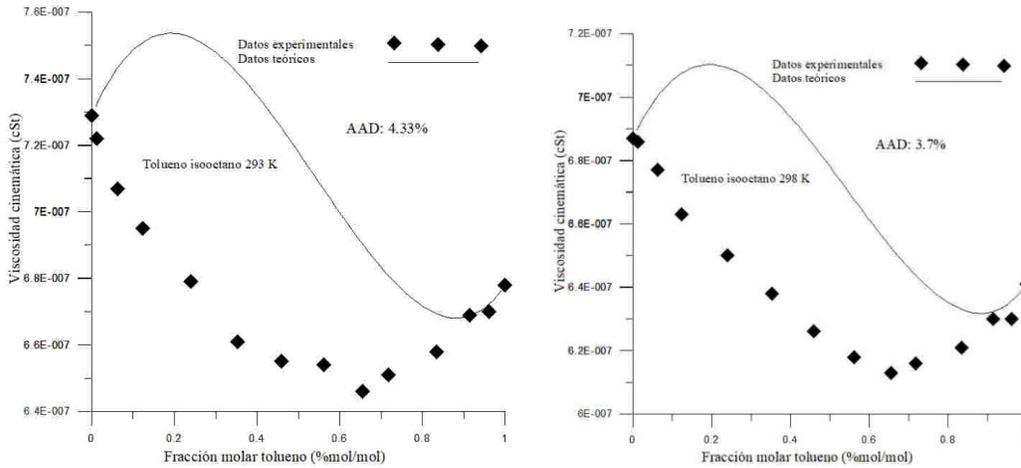


**Figura 5.16.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias conformadas por isoalcanos y alcoholes a diferentes temperaturas [24].

De la Figura 5.16 se puede concluir que el grupo  $\text{CH}_2\text{-OH}$  es más determinante en la viscosidad que los demás grupos funcionales presentes en las mezclas alcohol/isoalcanos. Lo anterior se evidencia cuando desaparece el efecto observado en la Figura 5.15 entre un alcano y el isooctano.

### 5.3.14. Isoalcano/aromático

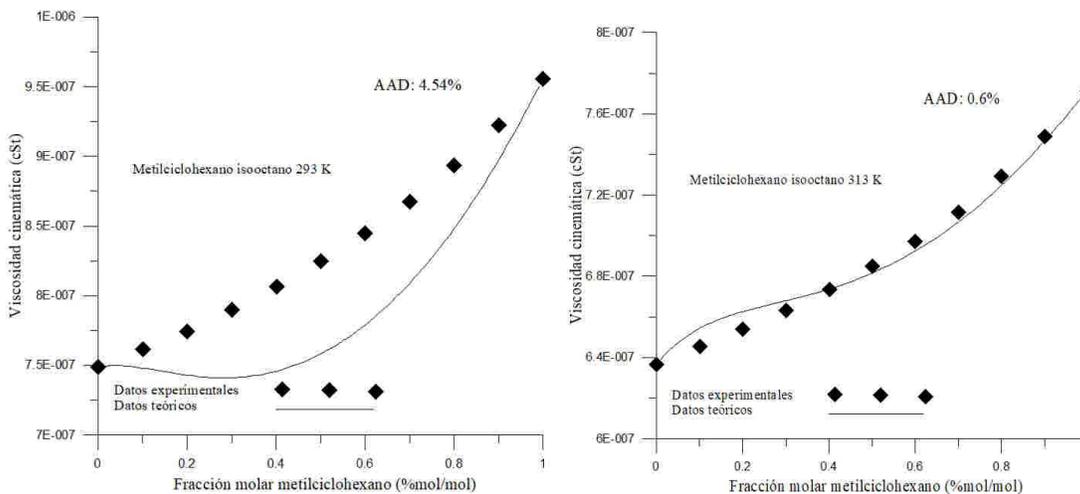


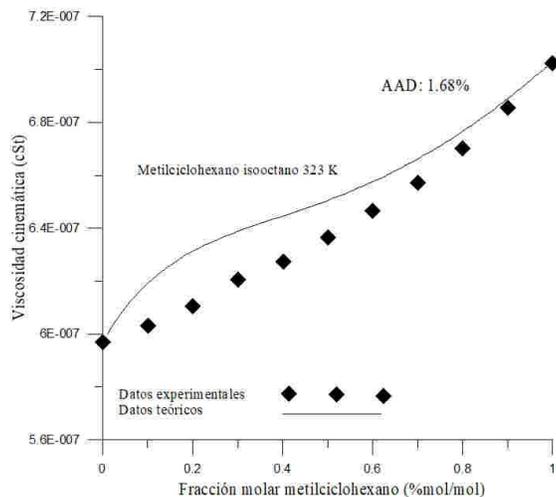


**Figura 5.17.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias conformadas por isoalcanos y aromáticos a diferentes temperaturas [25].

En las mezclas isooctano/aromático se observa nuevamente un comportamiento observado en las mezclas tolueno/octano, lo cual ocurre cuando las diferencias de los valores de las viscosidades de los constituyentes de las mezclas son estrechas. En estas situaciones se les da un margen muy estrecho a los instrumentos de medición de la viscosidad para detectar diferencias. Por ejemplo, para los viscosímetros empleados en este trabajo, algunos de los errores encontrados en la Figura 5.17 corresponden a aproximadamente 2 segundos de diferencia en la medición en estos, inclusive puede ser menos tiempo. Esta ligera diferencia puede ser atribuida fácilmente al efecto los contaminantes de las mezclas analizadas, entre otros efectos.

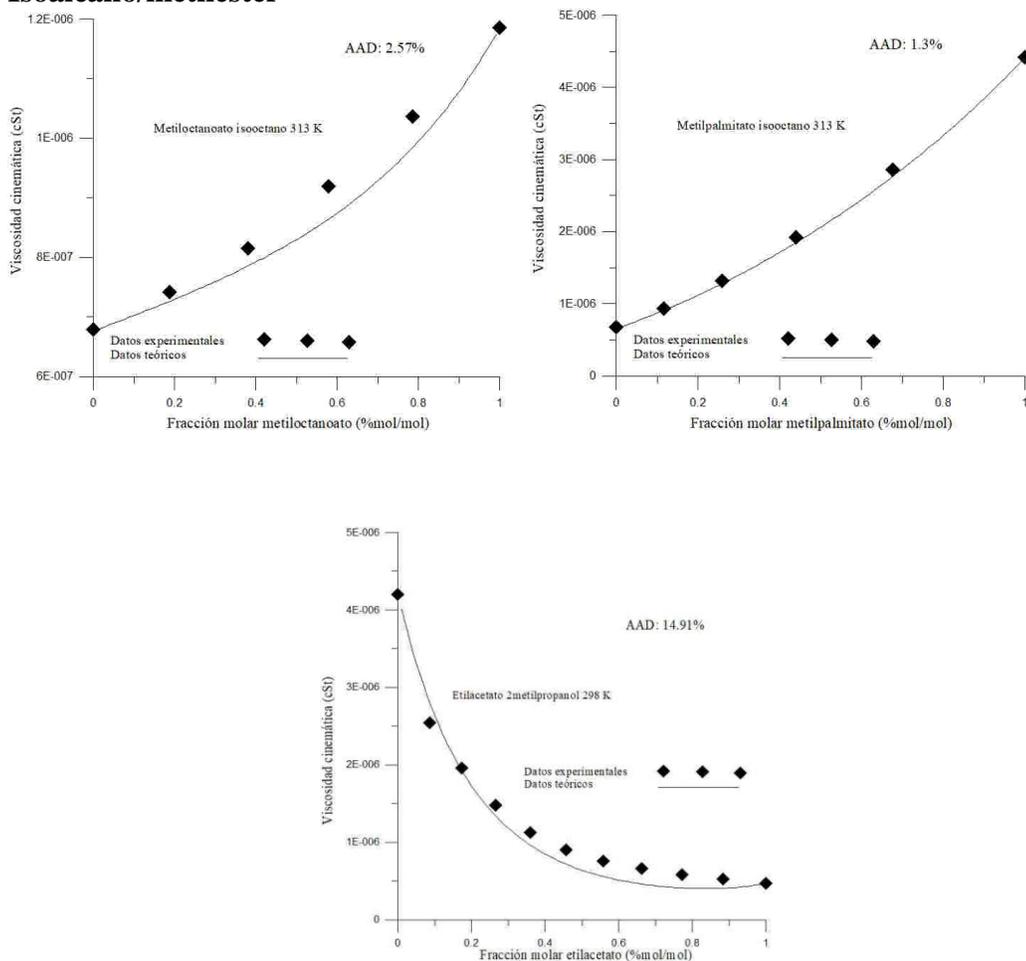
### 5.3.15. Isoalcano/nafteno





**Figura 5.18.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias conformadas por isoalcanos y naftenos a diferentes temperaturas [26].

### 5.3.16. Isoalcano/metilester



**Figura 5.19.** Viscosidad cinemática de mezclas binarias conformadas por isoalcanos y ésteres a diferentes temperaturas [19].

Se observa, en las figuras 5.18 y 5.19, que las mezclas metilciclohexano/isooctano a 293K y etilacetato/2metilpropanol son las que presentan el mayor error. En la primera mezcla, esto puede ser atribuido a que la temperatura de la prueba está por fuera del intervalo de temperaturas evaluadas en este trabajo. Tal vez, en trabajos futuros, se debe escoger un mayor intervalo de temperaturas para hallar los parámetros e interacción de grupos de aquellos grupos funcionales presentes en los isoalcanos y sus mezclas ( $\text{CH}_3\text{-C}$  y  $\text{CH}_3\text{-CH}$ ). Por otro lado, el error en la mezcla conformada por etilacetato/isooctano se puede atribuir al grupo funcional  $\text{COO-CH}_3$ , que fue propuesto para los metilesteres, y como se mencionó anteriormente, queda para trabajos extender el método a los demás alquilesteres.

## Referencias

- [1] G.S. Patil, "Estimation of Flash Point," *Fire Mater.*, vol. 12, no. 3, pp. 127–131, 1988.
- [2] J.D. Mejía, N. Salgado, and C.E. Orrego, "Effect of Blends of Diesel and Palm-Castor Biodiesels on Viscosity, Cloud Point and Flash Point," *Ind. Crops Prod.*, vol. 43, no. 1, pp. 791–797, 2013.
- [3] M. Gülüm and A. Bilgin, "Density, Flash Point and Heating Value Variations of Corn Oil Biodiesel-Diesel Fuel Blends," *Fuel Process. Technol.*, vol. 134, pp. 456–464, 2015.
- [4] M. Agarwal, K. Singh, and S.P. Chaurasia, "Prediction of Biodiesel Properties from Fatty Acid Composition using Linear Regression and ANN Techniques," *Indian Chem. Eng.*, vol. 52, no. 4, pp. 347–361, 2010.
- [5] J. Kumar and A. Bansal, "Application of Neural Network for Estimating Properties of Diesel–Biodieselblends," *Int. J. Comput. Appl.*, vol. 32, no. 1, pp. 99–103, 2010.
- [6] B. Knapstad, P.A. Skjølvik, and H. A. Øye, "Viscosity of Three Binary Hydrocarbon Mixtures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 36, no. 1, pp. 84–88, 1991.
- [7] M.A. Chowdhury, M.A. Majid, and M.A. Saleh, "Volumetric and Viscometric Behaviour of Binary Systems: (1-Hexanol + Hydrocarbons)," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 33, no. 3, pp. 347–360, 2001.
- [8] A. Estrada-Baltazar, G.A. Iglesias-Silva, and C. Caballero-Cerón, "Volumetric and Transport Properties of Binary Mixtures of N -Octane + Ethanol, + 1-Propanol, + 1-Butanol, and + 1-Pentanol from (293.15 To 323.15) K at Atmospheric Pressure," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 58, no. 12, pp. 3351–3363, 2013.
- [9] A.A. Asfour and M.H. Siddique, "Kinematic Viscosity-Composition Data for Eight Binary Systems Containing Toluene or Ethylbenzene and C8-C16 N-Alkanes at 293.15 And 298.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 35, no. 2, pp. 199–201, 1990.
- [10] H. Liu and L. Zhu, "Excess Molar Volumes and Viscosities of Binary Systems of Butylcyclohexane with N -Alkanes (C7 To C14) At T = 293.15 K To 313.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 2, pp. 369–375, 2014.
- [11] Y. Tanaka, H. Hosokawa, H. Kubota, and T. Makita, "Viscosity and Density of Binary Mixtures of Cyclohexane With N-octane, N-dodecane, and N-hexadecane Under High Pressures," *Int. J. Thermophys.*, vol. 12, no. 2, pp. 245–264, 1991.
- [12] J.S. Matos, J.L. Trenzado, E. González, and R. Alcalde, "Volumetric Properties and Viscosities of the Methyl Butanoate + N-heptane + Cyclo-Octane Ternary System at 283.15 And 313.15 K And its Binary Constituents in the Temperature Range from 283.15 To 313.15 K," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 200, pp. 205–315, 2002.
- [13] X. Wang, X. Wang, and J. Chen, "Experimental Investigations of Density and Dynamic Viscosity of N-Hexadecane With Three Fatty Acid Methyl Esters," *Fuel*, vol. 166, pp. 553–559, 2016.

- [14] J.S. Matos, J.L. Trenzado, S. Santana, and L. Romani, "Viscometric Study of (An Aliphatic Methyl Ester + Heptane or Nonane) at The Temperature 298.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 41, no. 4, pp. 825–830, 1996.
- [15] N.V. Sastry, N.J. Jain, A. George, and P. Bahadur, "Viscosities, Speeds of Sound and Excess Isentropic Compressibilities of Binary Mixtures of Alkyl Alkanoate-Hydrocarbons at 308.15 K and 318.15 K," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 163, no. 2, pp. 275–289, 1999.
- [16] P.S. Nikam, B.S. Jagdale, A.B. Sawant, and M. Hasan, "Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Toluene With Methanol, Ethanol, Propan-1-ol, Butan-1-ol, Pentan-1-ol, and 2-Methylpropan-2-ol At (303.15, 308.15, 313.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 45, no. 4, pp. 559–563, 2000.
- [17] R. Mehra and M. Pancholi, "Study of Molecular Interactions in Binary Mixtures of Benzene-Butanol and Toluene-Butanol Systems from Acoustic and Thermodynamic Parameters," vol. 45, no. July, pp. 580–590, 2007.
- [18] J. Zhao *et al.*, "Density, Viscosity, and Freezing Point for Four Binary Systems of N-dodecane or Methylcyclohexane Mixed with 1-Heptanol or Cyclohexylmethanol," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 62, no. 2, pp. 643–652, 2017.
- [19] P.S. Nikam, T. R. Mahale, and M. Hasan, "Density and Viscosity of Binary Mixtures of Ethyl Acetate With Methanol, Ethanol, Propan-1-ol, Propan-2-ol, Butan-1-ol, 2-Methylpropan-1-ol, And 2-Methylpropan-2-ol At (298.15, 303.15, And 308.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 41, no. 5, pp. 1055–1058, 1996.
- [20] N. Indraswati, Mudjijati, F. Wicaksana, H. Hindarso, and S. Ismadji, "Measurements of Density and Viscosity of Binary Mixtures of Several Flavor Compounds with 1-Butanol and 1-Pentanol at 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K, And 323.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 46, no. 3, pp. 696–702, 2001.
- [21] A.A. Silva, R.A. Reis, and M.L.L. Paredes, "Density And Viscosity Of Decalin, Cyclohexane, And Toluene Binary Mixtures At (283.15, 293.15, 303.15, 313.15, And 323.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, no. 7, pp. 2067–2072, 2009.
- [22] J.G. Baragi and M.I. Aralaguppi, "Excess and Deviation Properties for the Binary Mixtures of Methylcyclohexane with Benzene, Toluene, P-Xylene, Mesitylene, and Anisole at T = (298.15, 303.15, And 308.15) K," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, no. 12, pp. 1717–1724, 2006.
- [23] M. Fermeglia and G. Torriano, "Density, Viscosity, and Refractive Index for Binary Systems of N-C16 and Four Nonlinear Alkanes at 298.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 44, no. 5, pp. 965–969, 1999.
- [24] X. Wang, X. Wang, and B. Song, "Densities and Viscosities of Binary Mixtures of 2,2,4-Trimethylpentane + 1-Propanol, + 1-Pentanol, + 1-Hexanol, and + 1-Heptanol from (298.15 to 323.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, no. 6, pp. 1664–1673, 2015.
- [25] M.J. Mussche and L.A. Verhoeve, "Viscosity of Ten Binary and One Ternary Mixtures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 20, no. 1, pp. 46–50, 1975.

- [26] C. Zhang, G. Li, L. Yue, Y. Guo, and W. Fang, "Densities, Viscosities, Refractive Indices, and Surface Tensions of Binary Mixtures of 2,2,4-Trimethylpentane with Several Alkylated Cyclohexanes from (293.15 to 343.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, no. 9, pp. 2541–2548, 2015.
- [27] M. Habibullah *et al.*, "Density and Viscosity of the Binary Mixtures of Hexan-1-ol with Isomeric Xylenes At T = (308.15 and 318.15) K and Atmospheric Pressure," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 11, pp. 5370–5374, 2010.

## **CAPÍTULO 6**

### **CONTENIDO**

<b>6.1. Conclusiones .....</b>	<b>139</b>
<b>6.2. Trabajos futuros.....</b>	<b>141</b>

## CAPITULO 6

### 6.1. Conclusiones

Después de llevar a cabo este trabajo de investigación, se llega a las siguientes conclusiones: la predicción de la  $T_{FP}$  de mezclas complejas, que incluyen combustibles diésel, es posible gracias a la inclusión de los coeficientes de actividad de los constituyentes en las mezclas. Estos permiten cuantificar el grado de desviación del comportamiento ideal que sufren las presiones de vapor de sus constituyentes como producto de las interacciones moleculares. Adicionalmente, también es posible describir la  $T_{FP}$  de estas mezclas con la introducción de un sustituto del combustible diésel, el cual es representado una mezcla ternaria conformada por un representante de cada una de las tres familias que integran este combustible. Con este trabajo se evidencia que la  $T_{FP}$  de ciertas concentraciones de las mezclas cumplen con las restricciones de la norma del combustible diésel. Para simplificar los cálculos sin perder precisión en el método, este sustituto es empleado en la obtención del coeficiente de actividad del alcohol en las mezclas alcohol-diésel y alcohol-diésel-biodiésel de palma. Posteriormente, este coeficiente de actividad del alcohol se emplea junto con la Ecuación de *Gibbs-Duhem* para obtener el coeficiente de actividad del combustible diésel o de las mezclas diésel-biodiésel de palma. Ya con esta información se logra predecir la  $T_{FP}$  de estas mezclas. De los métodos resultantes se pudo apreciar que para ambos se cumplía que con las mezclas con butanol estos tendían a sobreestimar la temperatura de *punto de inflamación*, mientras que para mezclas que contenían etanol, los dos métodos tendían a subestimar la temperatura de *punto de inflamación*.

Cuando se analizaron las mezclas diésel-biodiésel se observó que la temperatura de *punto de inflamación* tiende a aumentar con la concentración de biodiésel de palma. Además, la adición de alcohol en la mezcla alcohol/diésel y alcohol-diésel-biodiésel de palma reduce considerablemente la temperatura de *punto de inflamación* en regiones donde la concentración de alcohol es superior al 10% aproximadamente, siendo más baja en el caso de mezclas etanol/diésel que en el caso de butanol/diésel. En regiones donde la concentración de alcohol en diésel es aproximadamente un 10% se observa un cambio brusco en la tendencia de la temperatura de *punto de inflamación*. Sin embargo, este es suavizado con el aumento de la presencia de biodiésel de palma en la mezcla.

El comportamiento de mínima temperatura de *punto de inflamación* fue notorio en las mezclas de diésel con los dos alcoholes empleados para este análisis. Sin embargo, este efecto es reducido de forma proporcional con la mayor presencia de biodiésel de palma en la mezcla. Este fenómeno puede ser debido a la posible afinidad existente entre los grupos hidroxilos y carboxilos presentes tanto en los alcoholes como en los metilesteres del biodiésel de palma. Se pueden considerar como recomendaciones técnicas de almacenamiento seguro de este tipo

de mezclas, que estas se hagan con la mayor concentración posible de biodiésel y con la menor concentración posible de alcohol.

Predecir la viscosidad cinemática de mezclas binarias no ideales de hidrocarburos es posible mediante la aplicación de la Ecuación de Eyring de la viscosidad. Las no idealidades de estas mezclas se cuantificaron mediante la adaptación del método UNIFAC desde el equilibrio líquido vapor a la viscosidad de mezclas. Esta adaptación se logra con la introducción de valores más precisos de las áreas y volúmenes de VDW de los grupos funcionales que integran los hidrocarburos tratados en este trabajo. Para la obtención de estos valores más precisos se hizo uso de herramientas computacionales que utilizan teorías de funcional de densidad. Para lograr finalmente el método capaz de cuantificar las no idealidades de estas mezclas fue necesario tener a disposición los datos experimentales de un número considerable de mezclas binarias de hidrocarburos a tres temperaturas diferentes. Finalmente, los resultados fueron satisfactorios. Sin embargo, queda un grupo considerable de hidrocarburos por fuera del rango de aplicabilidad del método y surge la necesidad de llevar a cabo trabajos futuros en esta área.

Se puede apreciar que mezclas que pueden ser consideradas ideales cuando se analiza su equilibrio líquido vapor, tales como aquellas conformadas por parafinas, pueden presentar un comportamiento no ideal cuando se analiza la viscosidad de sus mezclas. Adicionalmente, se reconoce que esto no es nuevo, en todas las mezclas observadas, se pudo apreciar que tienden a comportarse como mezclas ideales a medida que se aumenta su temperatura.

El efecto no ideal que presentan las mezclas con alcohol en el equilibrio líquido vapor también fue notorio en la viscosidad de estas. Adicionalmente, también se puede apreciar que el método propuesto en este trabajo fue capaz de describir estas no idealidades, las cuales fueron problemáticas en otros métodos basados en interacción de grupos que intentaron predecir la viscosidad.

El grupo metil ( $\text{CH}_3$ ), en la mayoría de los trabajos previos que aplican interacción de grupos, fue considerado como un solo grupo independientemente de la sustancia en la que estuviera. Sin embargo, en este trabajo se demostró que este grupo  $\text{CH}_3$  posee diferentes valores de energías de interacción, así como de áreas y volúmenes de VDW cuando hacen parte de las diferentes sustancias tratadas en este trabajo.

Tradicionalmente los métodos que emplean interacción de grupos, ya sea en el equilibrio líquido vapor o la viscosidad de mezclas, subestiman el efecto que tienen los grupos funcionales sobre sus vecinos en cada molécula. Este efecto es observado como ligeros incrementos en las áreas y volúmenes de VDW, así como las energías de interacción. En este trabajo se demostró y se tuvo en cuenta este efecto, obteniendo mejores resultados. Por lo tanto se cree que los anteriores métodos predictivos que emplean métodos de interacción han fallado al no tener en cuenta este efecto.

## 6.2. Trabajos futuros

Queda por lo tanto pendiente el trabajo de adaptar el método predictivo de la viscosidad de mezclas a aquellos hidrocarburos con grupos funcionales que no se consideraron aquí. Adicionalmente, como se mencionó en los capítulos 4 y 5, es necesario extender el método a los demás isoalcanos teniendo en cuenta las variaciones de los parámetros geométricos de los grupos funcionales  $\text{CH}_3\text{-CH}$  Y  $\text{CH}_3\text{-C}$  que estos experimentan al cambiar de sustancia. También, se debe extender el método a los demás alquil cicloalcanos, aromáticos y alquil esterres que no se pueden estimar por las simplificaciones empleadas en el método.

También queda pendiente la adaptación del método que se empleó en este trabajo para describir la distribución de los constituyentes del combustible diésel de tal manera que sea más preciso y más fácil de emplear.