



Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias
Extractivas
Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

Modelado de la Viscosidad de Compuestos Puros en Amplios Intervalos de Temperatura y Presión

TESIS

Que Para Obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

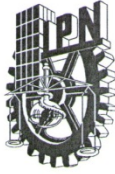
PRESENTA:

Ing. Luis Felipe Izquierdo Reséndiz

DIRECTOR:

Dr. Ricardo Macías Salinas





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 17:00 horas del día 27 del mes de Junio del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

“Modelado de la viscosidad de compuestos puros en amplios intervalos de temperatura y presión”.

Presentada por el alumno:

IZQUIERDO
Apellido paterno

RESÉNDIZ
Apellido materno

LUIS FELIPE
Nombre(s)

Con registro:

A	1	1	0	5	9	8
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

DR. RICARDO MACÍAS SALINAS

DR. CHRISTIAN BOUCHOT

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ



DR. BENJAMÍN MARCOS MARÍN SANTIBÁÑEZ

DRA. MANUELA DÍAZ CRUZ

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 24 del mes de JUNIO del año 2013 el (la) que suscribe LUIS FELIPE IZQUIERDO RESÉNDIZ alumno(a) del Programa de MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA con número de registro A110598, adscrito(a) al SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE INVESTIGACIÓN, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) DR. RICARDO MACÍAS SALINAS y cede los derechos del trabajo titulado “MODELADO DE LA VISCOSIDAD DE COMPUESTOS PUROS EN AMPLIOS INTERVALOS DE TEMPERATURA Y PRESIÓN?” al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones luis_izquierdo84@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

LUIS FELIPE IZQUIERDO RESÉNDIZ

Nombre y firma del alumno(a)

Resumen.

Se desarrolló un modelo de la viscosidad basado en la Teoría de la Estructura Significante (TES), propuesta por *Eyring et al. (1958)*, en combinación con una Ecuación de Estado Cúbica (EdEC), la cual permite la representación precisa de datos de referencia de viscosidad para una gran variedad de compuestos puros (polares, no-polares y asociantes) dentro de un intervalo amplio de temperaturas y presiones y dentro de la incertidumbre experimental a la cual la viscosidad de los compuestos puros fue medida. El modelo resultante es capaz de representar de manera confiable el comportamiento de la viscosidad en las regiones de gas denso y líquido comprimido incluyendo la curva de saturación gas-líquido.

Abstract.

The viscosity modeling process proposes across the Significant Structure Theory (SST), proposed by *Eyring et al. (1958)*, in combination with a Cubic Equation of State (CEoS), which allows the precise representation of experimental information of viscosity for a great variety of pure compounds (polar, non-polar, etc.) inside a wide range of temperatures and pressures and inside the experimental uncertainty to which the viscosity of pure compounds was measured. The resultant model will have to be capable of representing in a reliable way the behavior of the viscosity in gas dense phase and compressed liquid including the saturation curve gas - liquid.

Agradecimientos

Dedico este espacio a todos aquellos que me han apoyado tanto en la motivación de realizar este trabajo, así como en su realización y termino.

Al Dr. Ricardo Macías Salinas, por su guía, apoyo y amistad a lo largo de mi estancia en la maestría.

A mis padres y hermanos, pues en ellos encontré todo lo que alguien pueda desear para poder realizar mis metas y compartirlas con ellos.

A mi novia, ya que en ella encuentro siempre inspiración, ánimos y coraje para superarme día a día.

A mis amigos y compañeros, que son y serán parte importante de mi vida y los tendré presentes en mi mente siempre.

Al Instituto Politécnico Nacional, por ser la gran institución de la cual me da orgullo pertenecer.

A CONACyT, que sin su apoyo este trabajo no habría sido posible.

ÍNDICE GENERAL

Resumen

Abstract

Introducción

1

Estructura de la tesis

2

Capítulo I. Generalidades

3

1.1 Viscosidad.

3

1.2 Clasificación de fluidos.

5

1.3 Comportamiento de la Viscosidad Respecto de la Temperatura y la Presión.

5

1.3.1 Efecto de la presión.

6

1.3.2 Efecto de la Temperatura.

6

1.4 Importancia de la Viscosidad.

6

Capítulo II. Trabajos Previos.

8

2.1 Similitud Geométrica $P-v-T$ y $T-\eta-P$.

9

2.2.-Teoría de Fricción.

13

2.3.-Teoría de Estructura Significante.

15

Capítulo III. Descripción del Modelo Desarrollado.

20

3.1 La Teoría de la Estructura Significante (TES).

20

3.1.1 Moléculas Parecidas al Gas.

22

3.1.2 Moléculas Parecidas al Sólido.

24

3.2 Métodos de Ajuste.

28

3.2.1 Ajuste a la Zona de Saturación.

28

3.2.2 Ajuste en Amplios Intervalos de Presión y Temperatura.

32

3.3 <u>Parámetros Ajustables.</u>	34
3.4 <u>Versión Final del Modelo.</u>	34
<u>CAPÍTULO IV</u> Aplicación y Validación del Modelo.	36
4.1 <u>Compuestos puros empleados en la zona de saturación.</u>	36
4.2 <u>Método de Ajuste en Saturación.</u>	38
4.2.1 <u>Modelo 1</u> $\alpha = 0.2$.	40
4.2.2 <u>Modelo 2</u> $\exp(\beta Z)$.	40
4.2.3 <u>Modelo 3</u> $\exp(Z^\beta)$.	41
4.2.4 <u>Modelo 4</u> $\exp(\beta Z^\beta)$.	41
4.2.5 <u>Modelo 5</u> $\exp(Z^\beta/\beta)$.	41
4.2.6 <u>Modelo 6</u> $(x_s/x_g)G_{sg}$.	42
4.2.7 <u>Modelos con combinación</u> $\alpha = 0.2$.	42
4.2.8 <u>Modelos con combinación</u> $(x_s/x_g)G_{sg}$.	43
4.3 <u>Compuestos Puros Empleados en Amplios Intervalos de P y T.</u>	44
4.5 <u>Método de Ajuste en Amplios Intervalos de T y P.</u>	44
4.6 <u>Pruebas con Parámetros Optimizados.</u>	52
<u>Conclusiones y Recomendaciones</u>	56
<u>Bibliografía.</u>	58
<u>Anexo A.</u> Método de Levenberg-Marquardt	63
<u>Anexo B.</u> Tablas Resultados PR.	65

ÍNDICE DE TABLAS.

1.1. Relación de modificaciones propuestas.	27
3.2. Constantes de la EdE general de dos parámetros.	31
3.3. Lista de parámetros utilizados en diferentes versiones de la TES.	34
4.1 Compuestos y sus características.	37
4.2. Intervalos de P y T de los compuestos usados.	37
4.3. %DAP - SRK ZS Primera Parte.	38
4.4. Base de datos de referencia en amplios intervalos.	44
4.5. %DAP - SRK IA Primera Parte.	45
4.6. SRK en ZS con Parámetros Ajustados en IA de P y T modelo 13.	52
4.7 %DAP – SRK en ZS con Parámetros Ajustados en IA de P y T modelo 6.	52
4.8. Parámetros Optimizados Modelo 13.	53
B.1. Intervalos de P y T de los compuestos usados.	65

ÍNDICE DE FIGURAS.

1.1. Experimento de viscosidad de Newton	3
1.2. Clasificación de fluidos según la ley de viscosidad de Newton.	5
2.1. Gráfica P-v-T.	10
2.2. Gráfica T- η -P.	10
3.1. Estructuras de la TES.	19
3.2. Esquema del método de la zona de saturación.	28
3.3. Criterio de selección de cálculo de Z.	30
3.4. Criterio de convergencia de P.	32
3.5. Esquema del método de amplios intervalos.	33
4.1 Desviaciones relativas obtenidas alcanos ligeros modelo 13.	46
4.2 Desviaciones obtenidas de compuestos pesados modelo 13.	47
4.3 Desviaciones obtenidas de compuestos mayormente gaseosos modelo 13.	47
4.4 Desviaciones relativas obtenidas alcanos ligeros modelo 6.	48
4.5 Desviaciones obtenidas de compuestos pesados modelo 6.	48
4.6 Desviaciones obtenidas de compuestos mayormente gaseosos modelo 6.	49
4.7 Viscosidades Propano Modelo 6 SRK.	50
4.8 Viscosidades Monóxido de Carbono Modelo 6 SRK.	50
4.9 Viscosidades Oxígeno Modelo 13 SRK.	51
4.10 Viscosidades Agua Modelo 13 SRK.	51
4.11 Viscosidad del Etano en ZS con Parámetros Optimizados en IA de P y T.	54
4.12 Viscosidad del Oxígeno en ZS con Parámetros Optimizados en IA de P y T.	54
4.13 Viscosidad del Agua en ZS con Parámetros Optimizados en IA de P y T.	55

Nomenclatura.

Símbolos.

a = constante de van der Waals

A = Área entre placas (Ec. 1.1)

b = co-Volumen de van der Waals

$\frac{dv_x}{dy}$ = gradiente de velocidad (Ec. 1.2)

f = función objetivo

F = fuerza (Ec. 1.1)

F_c = factor de corrección

M = peso molecular

N = número de datos de referencia

P = presión

Q = función de partición

R = constante del gas ideal

t = tiempo

T = temperatura

U = energía interna

$V(y)$ = velocidad sobre el eje Y (Fig. 1.1)

V = volumen molar

x = fracción mol

Y = distancia entre placas (Fig. 1.1)

Z = factor de compresibilidad

Letras griegas.

α = constante de regresión

β = constante de regresión

γ = constante de regresión (frecuencia de salto)

η = viscosidad dinámica

κ = parámetro de asociación

μ = momento dipolar

τ = esfuerzo de corte (Ec. 1.2)

Ω^* = integral de colisión reducida

Subíndices.

b = punto de ebullición normal

c = propiedad crítica

f = punto de fusión

g = moléculas parecidas al gas

l = fase líquida

r = propiedad reducida

s = moléculas parecidas al sólido

v = fase vapor

Superíndices.

cal = valor calculado

exp = valor experimental

Introducción

La viscosidad es una de las propiedades de transporte más importantes en el diseño y la simulación de procesos químicos ya que se encuentra inmersa en diversos fenómenos que involucran flujo de fluidos, transferencia de masa y/o calor.

El conocimiento de esta propiedad nos ayuda al dimensionamiento de equipos que sirvan de fuerza impulsora en el transporte de fluidos, la selección de tuberías por las cuales fluirán, las condiciones a las cuales un lubricante tiene mejor desempeño, la consistencia a la cual un alimento tiene una consistencia agradable a los sentidos. Entre muchas otras aplicaciones, pero hay una en particular que tiene singular relevancia dentro del estudio de la viscosidad la cual es la extracción de crudos petroleros.

Para este trabajo en particular toma gran interés ya que el conocer de manera experimental los datos de las propiedades termo-físicas de los crudos petroleros a condiciones de yacimiento no siempre es posible. Es ahí donde el uso de simuladores y modelos que describan dichos comportamientos es explotado y ampliamente estudiado.

Como consecuencia para hacer buen uso de los simuladores hay que tomar en cuenta que estos utilizan una diversidad amplia de modelos teóricos, semiempíricos y empíricos para lograr la representación más precisa de los datos de referencia y la predicción de aquellos que no se encuentren en la literatura. Partiendo de este concepto se tiene que asegurar que para una buena aproximación debe haber un buen modelo que siga la tendencia de los datos de referencia y ya que un crudo es una mezcla de varios compuestos es fundamental considerar que se requiere de una regla de mezclado que permita representar las interacciones producidas por los compuestos puros en la mezcla y tener un modelo confiable que represente a dichos compuestos puros que la conforman.

Es en este tópico de la viscosidad de compuestos puros que se centra el presente trabajo, y aunque su mayor interés está puesto en los hidrocarburos no se limita a estos, pues explora también otros compuestos de características polares y no polares.

Ya con un poco de entendimiento del panorama de los modelos de viscosidad de compuestos puros es necesario optar por un rumbo a seguir dentro del ámbito semiempírico, tal como la Teoría de la Estructura Significante (TES) en la cual es aplicable tanto para la fase líquida, como para la fase gaseosa.

Estructura de la Tesis.

La estructura de esta tesis se compone de cuatro capítulos. El capítulo I describe las generalidades de la viscosidad y su importancia. En el capítulo II se encuentra una descripción de aquellos trabajos previos que se han realizado para la descripción de la viscosidad de compuestos puros para ambas fases. El capítulo III muestra el desarrollo del modelo propuesto para la correlación, aproximación y predicción de los compuestos puros en las fases de líquido comprimido y gas denso, presentando las ecuaciones algebraicas utilizadas. En el capítulo IV se tiene la aplicación y validación del modelo, donde se muestran los compuestos puros empleados en el presente trabajo, donde los resultados se presentan con tablas, gráficas y discusiones de ellos. Por último se presentan las conclusiones y recomendaciones para este trabajo.

Capítulo I

Generalidades

1.1 Viscosidad

La viscosidad se define como la resistencia que presentan los fluidos en movimiento debido a la acción de una fuerza de tipo tangencial o cortante. Newton fue el primero en dar una cuantificación a este fenómeno, bajo el siguiente razonamiento:

- Se tiene un fluido en reposo, contenido entre dos placas paralelas separadas una distancia Y (la superior fija y la inferior móvil).
- En un tiempo inicial $t = 0$, la placa inferior se empieza a mover a una velocidad constante V cuando a la acción de una fuerza F se aplica tangencialmente a la placa inferior de área A .
- Se presenta una deformación en el fluido a lo largo del tiempo $t > 0$.
- Al alcanzar un tiempo en el cual se logra un perfil de velocidades uniforme y constante con respecto al tiempo llegando a un estado estacionario.

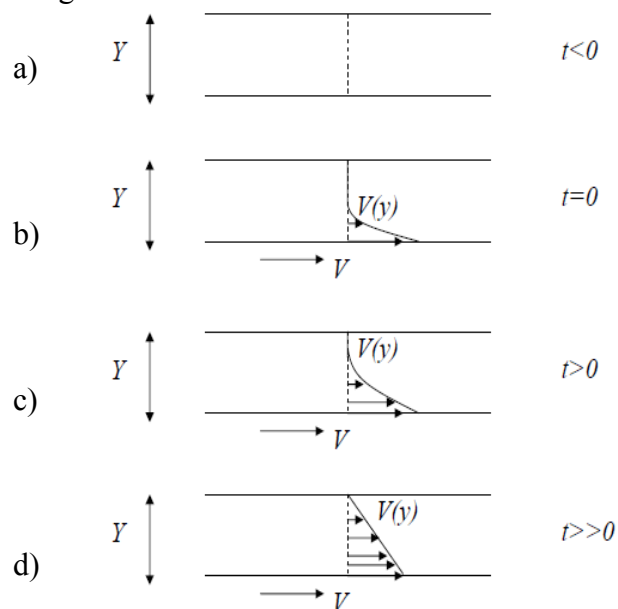


Figura 1.1 Experimento de Viscosidad de Newton (figura tomada de Bird 2003).

La relación que desarrolló Newton con base en este razonamiento es la siguiente:

$$\frac{F}{A} = -\eta \frac{V}{Y} \quad (1.1)$$

Donde F es la fuerza constante ejercida sobre el fluido para mantener el estado estacionario en el área A dicha relación se puede denominar como un esfuerzo cortante, la letra griega “ η ” representa a la constante de proporcionalidad denominada *viscosidad*. Esta descripción nos dice que la viscosidad está relacionada por los efectos de la velocidad y esfuerzo de corte.

De la relación anterior se obtiene la ley de viscosidad de Newton:

$$\tau = -\eta \frac{dv_x}{dy} \quad (1.2)$$

Donde τ se denomina esfuerzo de corte y que al relacionarse de manera inversamente proporcional con el gradiente de velocidad $\frac{dv_x}{dy}$ describen a la viscosidad.

Otros científicos también buscaron el poder describir este comportamiento, entre los cuales se encuentran, Stokes que formuló la ley de Stokes, la cual relaciona la viscosidad con la caída de una esfera a través de un líquido. Poiseuille, desarrolló una ecuación en base a la relación entre las fuerzas de fricción en las paredes de una tubería, sus dimensiones, la velocidad del fluido y la diferencia de presión entre los extremos del tubo. Reynolds que desarrolló la ecuación adimensional para la clasificación de los fluidos según su flujo, ya sea en laminar o turbulento.

1.2 Clasificación de los Fluidos

Gracias a la ley de viscosidad de Newton, los fluidos se pueden clasificar como:

a) Newtonianos: son aquellos que siguen la ley de viscosidad de Newton por lo cual presentan un comportamiento lineal en la relación esfuerzo de corte τ contra el gradiente de velocidad $\frac{dv_x}{dy}$ lo que produce una viscosidad constante.

b) No Newtonianos: son fluidos en los que la viscosidad es una función del esfuerzo de corte o del gradiente de velocidad.

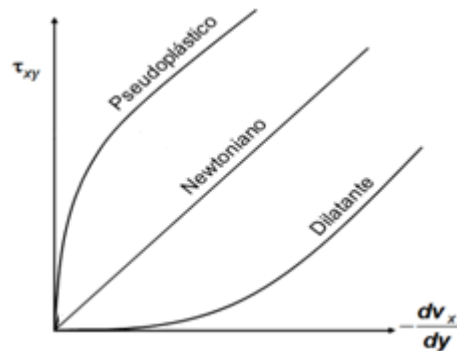


Figura 1.2 Clasificación de Fluidos Según la Ley de Viscosidad de Newton.

1.3 Comportamiento de la Viscosidad Respecto de la Temperatura y la Presión

La viscosidad en la mayoría de los fluidos tiene un comportamiento característico, ya sea en el estado líquido o gaseoso. Estos comportamientos son derivados principalmente de la influencia que tienen la presión y/o la temperatura sobre las moléculas del fluido.

1.3.1 Efecto de la Presión

En los líquidos, debido a que sus moléculas se encuentran en un orden moderado, con cierta libertad entre ellas, el disminuir la presión haría que esa libertad incrementara lo cual reduciría la oposición del compuesto a fluir, por el contrario al aumentar la presión la libertad que experimentan las partículas se vería disminuida y con ello habría un aumento en la viscosidad. Por otro lado, el efecto en los gases es poco perceptible salvo a muy bajas o muy altas presiones, por la gran libertad de sus moléculas al aumentar la presión la viscosidad también se ve aumentada pues reduce el espacio para que el gas fluya lo que resulta en mas colisiones y mayor oposición a fluir.

1.3.2 Efecto de la Temperatura

En los gases es mayor la influencia de la temperatura que en los líquidos, el aumento de las colisiones al aumentar la temperatura produce que a las moléculas les sea más difícil el poder fluir, mientras que en los líquidos el aumento de temperatura propicia que las moléculas aumenten su energía cinética lo que resulta en mayor facilidad para fluir.

1.4 Importancia de la Viscosidad

La viscosidad está inmersa en casi todo desde cosas habituales hasta cosas muy complejas, en la actualidad se requiere de un mayor control de recursos y aprovechamiento de los mismos, es por ello que conocer las propiedades de las sustancias con las que se trabajan es indispensable.

Ya sea en la preparación de alimentos de una consistencia agradable como la salsa de tomate, los refrescos y otras bebidas; el grado de lubricación de los aceites necesarios para las maquinas o los motores; el transporte de fluidos dentro de toda la industria, el bombeo de agua de pozos o incluso en uso domestico; la extracción de petróleo y gas natural.

En todos ellos el poder conocer la viscosidad es de vital importancia pues por ejemplo en los alimentos de no conocer la viscosidad de los productos estos podrían salir demasiado rápido o en caso contrario requerir de mucha fuerza para poder sacarlos de sus envases. Para los lubricantes es necesario contemplar los efectos del calentamiento producidos por las maquinas o la temperatura del ambiente al momento de empezar la operación de las mismas. En la industria siempre es necesario el transporte de fluidos, ya sea como corrientes de entrada-salida en los equipos, como fluidos de enfriamiento o calentamiento, y en todas estas operaciones están involucrados los equipos de bombeo y las tuberías por las cuales fluirán las sustancias; tanto para el dimensionamiento como el diseño de las tuberías y los equipos es necesario el conocimiento de la viscosidad ya que podría presentarse problemas como taponamientos por fluidos muy viscosos, cambios brusco en los fenómenos de transporte debido a un cambio de fase.

En la extracción de petróleo toma una gran importancia ya que además de conocer su viscosidad para su transporte, la mayor parte de un pozo petrolero requiere del uso de técnicas de extracción mejorada para poder sacar un mayor beneficio del mismo. Dado que las condiciones físicas (como presión y temperatura) a las que se encuentran los pozos petroleros son muy altas y en pocas ocasiones reproducibles en laboratorio, es necesario contar con métodos que nos ayuden a conocer las propiedades de interés para la extracción ya sea convencional o mejorada. Es en este punto donde entran los modelos para la predicción y representación de las propiedades como la viscosidad.

Capítulo II

Trabajos Previos

En este trabajo hay que hacer la observación clara de que es un modelo para el cálculo de viscosidades en intervalos amplios de presión y temperatura, por lo que es de esperar que habrá que calcular tanto viscosidades en fase líquida como en fase gas. Es por ello que dentro de la literatura solo se encuentran pocos modelos que envuelvan ambas fases ya que por lo regular se estiman por separado, ya que no hay una gran diferencia en el comportamiento de ambas fases.

Muchos han sido los trabajos que se han hecho para la creación de un modelo confiable de la viscosidad; sin embargo, por lo regular estos están restringidos por tres características principales:

- 1.-Aplicables solo a una fase.
- 2.-Usados solo para ciertos compuestos específicos
- 3.-Empleados normalmente en dos regiones de temperatura, desde el punto triple hasta una $T_r=0.7$ y de $T_r=0.7$ hasta cerca del punto crítico.

Un trabajo relacionado con la predicción de la viscosidad en amplios intervalos de Presión del orden de 0.1 MPa hasta los 110 MPa, fue el publicado por *Xuan et al. (2006)*, el cual se basa en la correlación de datos experimentales y el uso del trabajo de *Hu et al. (1996)* para calcular el factor de compresibilidad. Obteniendo una expresión con dos parámetros ajustables llamados k_1 y k_2 , que proporcionan los mismos autores.

Por el lado de los modelos para representar la viscosidad en amplios intervalos de temperatura, Qun-Fang et al. (1997), presentaron un modelo de correlación de dos parámetros basado en la teoría de reacción absoluta de Eyring con un intervalo de temperatura que abarca desde los 77.35 K a los 553.15 K.

Incluyendo un compendio de 106 compuestos puros en los que se incluyen polares, no polares, orgánicos e inorgánicos. Con un total de 1473 datos utilizados para el modelo, se obtuvo una desviación promedio del 1.51%.

En lo referente a modelos que representen ambas fases del fluido se encuentran principalmente tres:

2.1.-Similitud geométrica $P-v-T$ y $T-\eta-P$.

2.2.-Teoría de fricción.

2.3.-Teoría de estructura significativa.

El principio de estados correspondientes ha sido empleado también en el modelado de viscosidades de compuestos puros, sin embargo, no se ha aplicado en la determinación simultánea de viscosidades en la fase líquida y gaseosa.

2.1 Similitud Geométrica $P-v-T$ y $T-\eta-P$

El primero en reconocer la similitud topológica de las gráficas $P-v-T$ mostrada en la Figura 3, y la gráfica $T-\eta-P$ mostrada en la Figura 4, fue Phillips en 1912, pero no fue hasta que con el trabajo presentado por Little y Kennedy et al. (1968) que se propuso un modelo de viscosidad para compuestos puros que abarcara ambas fases de manera simultánea. Desarrollado en base a la Ecuación de Estado de Van der Waals, su modelo es aplicable solo a algunos hidrocarburos puros y el nitrógeno, con la gran limitante de que sus seis parámetros característicos no fueron generalizados.

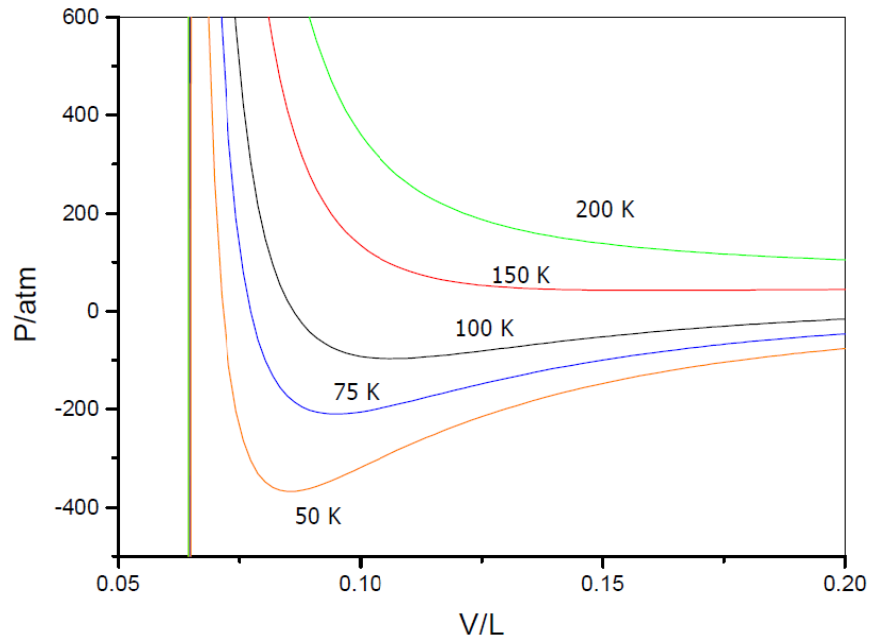


Figura 2.1 Gráfica $P-v-T$

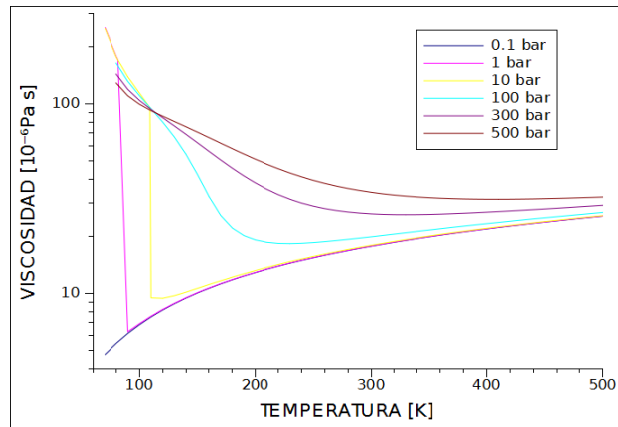


Figura 2.2 Gráfica $T-\eta-P$

Lawal et al. (1986) desarrolló un modelo similar empleando la Ecuación de estado de Lawal-Lake-Silberberg exclusiva para hidrocarburos, la cual es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + \alpha bV - \beta b^2} \quad (2.1)$$

con a, b, α y β como los parámetros característicos de la ecuación.

El desarrollo de la nueva ecuación para la determinación de la viscosidad se basa en una sustitución y reemplazo de parámetros P por T , V por η y T por P , la constante de los gases R era sustituida a su vez por una análoga r ; los primeros términos correspondientes a la ecuación de estado y los segundos al modelo de viscosidad resultante. Así obtuvieron la siguiente ecuación con base en la similitud geométrica entre ambas topologías:

$$T = \frac{rP}{\eta - b} - \frac{a}{\eta^2 + \alpha b\eta - \beta b^2} \quad (2.2)$$

Cabe mencionar que ambos modelos son meramente correlativos, sin capacidad de predecir, ya que para la obtención de sus parámetros característicos se requiere de datos de referencia de viscosidad para cada sustancia.

En cambio *Wang y Guo (1991)* desarrollaron un modelo predictivo basado en la similitud geométrica con ayuda de la Ecuación de Estado de Patel-Teja.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + c(V - b)} \quad (2.3)$$

Siguiendo el mismo criterio que los anteriores autores se obtiene:

$$T = \frac{rP}{\eta - b^*} - \frac{a}{\eta(\eta + b) + c(\eta - b)} \quad (2.4)$$

$$a = \frac{\Omega_a r_c^2 P_c^2}{T_c} \quad (2.5)$$

$$b = \frac{\Omega_b r_c P_c}{T_c} \quad (2.6)$$

$$c = \frac{\Omega_c r_c P_c}{T_c} \quad (2.7)$$

Añadiendo condiciones críticas tal como hicieron Patel y Teja para encontrar los factores Ω . Mientras que r y b^* son funciones de la presión y temperatura. Las cuales consistían en que al igualar la primer derivada de la temperatura con respecto de la viscosidad a una presión constante se tiene el punto donde la pendiente de la viscosidad se hace cero.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \eta}\right)_{P_c} = 0 \quad (2.8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial \eta^2}\right)_{P_c} = 0 \quad (2.9)$$

Finalmente generalizaron los parámetros τ y φ obteniendo un buen resultado solo aplicable para compuestos no-polares con un error absoluto promedio de 8.7%.

Guo et al. (1997) desarrollaron un modelo similar, esta vez con la Ecuación de Estado de Peng-Robinson de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2.10)$$

$$T = \frac{rP}{\eta-b^*} - \frac{a}{\eta(\eta+b)+b(\eta-b)} \quad (2.11)$$

Respetando el mismo concepto del criterio de criticalidad de la ecuación de Peng-Robinson de manera análoga se obtuvieron:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \eta}\right)_{P_c} = 0 \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial \eta^2}\right)_{P_c} = 0 \quad (2.13)$$

$$\frac{T_c \eta_c}{r_c P_c} = \zeta_c \quad (2.14)$$

y con generalización de parámetros en base al factor acéntrico y peso molecular de cada compuesto de interés. El modelo resultante fue aplicado en la predicción de viscosidad de 19 alcanos y CO₂ obtuvieron una desviación absoluta promedio de 6.18%.

Sánchez Cordero en 2004 presento una variación a la Similitud Geométrica P - v - T y T - η - P con la relación P - Z - T y T - η_r - P utilizando la Ecuación de Estado de Peng-Robinson en función al factor de compresibilidad Z como se muestra en la siguiente ecuación:

$$Z^3 - \left(1 - \frac{bP}{RT}\right)Z^2 + \left(\frac{aP}{R^2T^2} - 2\frac{bP}{RT} + 3\frac{b^2P^2}{R^2T^2}\right)Z - \frac{abP^2}{R^3T^3} + \frac{b^2P^2}{R^2T^2} + \frac{b^3P^3}{R^3T^3} = 0 \quad (2.15)$$

obteniendo así por una mejor analogía geométrica existente entre Z y η_r como sigue:

$$\eta_r^3 - \left(1 - \frac{bP}{RT}\right)\eta_r^2 + \left(\frac{aP}{R^2T^2} - 2\frac{bP}{RT} + 3\frac{b^2P^2}{R^2T^2}\right)\eta_r - \frac{abP^2}{R^3T^3} + \frac{b^2P^2}{R^2T^2} + \frac{b^3P^3}{R^3T^3} = 0 \quad (2.16)$$

tomando la viscosidad reducida η_r como:

$$\eta_r = \varepsilon \cdot \eta \quad (2.17)$$

Este modelo fue probado para compuestos polares y no-polares obteniendo resultados de desviación absoluta promedio del orden de 6.97% al 15.22%.

2.2 Teoría de la Fricción

La Teoría de la Fricción o Teoría F presentada por *Quiñones-Cisneros et al. (2000)* toma su nombre de la Mecánica Clásica de Fluidos de Van der Waals.

Esta teoría presenta una diferencia substancial con respecto a las demás teorías existentes para el cálculo de la viscosidad ya que separa la viscosidad en términos de gas disuelto y de fricción, estableciendo una relación entre la presión atractiva y repulsiva de Van der Waals y la ley de fricción de Amontons–Coulomb.

La viscosidad como contribución de una parte gas diluido η_0 y un término de fricción η_f :

$$\eta = \eta_0 + \eta_f \quad (2.18)$$

Definiendo el término de gas diluido bajo las teorías de *Chapman-Enskog (1939)* usando el modelo de *Chung et al (1988)* se tiene:

$$\eta_0 = 40.785 \frac{\sqrt{MWT}}{v_c^{(2/3)} \Omega^*} F_c \quad (2.19)$$

Mientras que para el término de fricción los autores utilizaron las presiones atractivas y repulsivas del tipo van der Waals para el cálculo de η_f :

$$\eta_f = \kappa_r p_r + \kappa_{rr} p_r^2 + \kappa_a p_a \quad (2.20)$$

Donde:

η_f es la contribución de la viscosidad por fricción.

κ_r , κ_{rr} y κ_a son coeficientes de fricción que solo dependen de la presión crítica p_c , temperatura crítica T_c y una viscosidad característica η_c . Con p_r que es la presión repulsiva del tipo van der Waals. Y p_a la presión atractiva del mismo tipo.

Como resultado al usar esta teoría junto con una simple Ecuación de Estado (EdE) se obtiene un modelo bastante preciso de la viscosidad ya que la fricción está más estrechamente ligada a la presión, lo cual hace que la precisión del modelo no esté sujeto al rendimiento de la densidad proporcionada por la EdE.

2.3 Teoría de la Estructura Significante

Hildwein and Stephan (1993) presentaron la efectividad de la Teoría de la Estructura Significante como una herramienta para el desarrollo de ecuaciones de estado, ecuaciones de viscosidad y conductividad térmica en compuestos puros no polares y polares. Dichos autores reportan una ecuación válida en amplios intervalos de presión y temperatura por encima del punto normal de ebullición.

Siguiendo los formalismos de la Teoría de la Estructura Significante el fluido puede ser caracterizado por una función de partición molar “Q” constituida por una contribución de moléculas parecidas al sólido y otra de parecidas al gas.

Así los autores definieron para la contribución de moléculas “parecidas al gas” de la siguiente manera en términos de una función de partición:

$$Q_g = \left[\frac{e^{(V-V_s)}}{\Lambda^3 N_{g1}} \right]^{N_{g1}} \left[\frac{e^{(V-V_s)K_2^*}}{\Lambda^6 N_{g2}} \right]^{N_{g2}} \quad (2.21)$$

Donde el primer término hace referencia a la interacción entre monómeros de la molécula y el segundo a los dímeros los cuales se ven afectados por la constante de equilibrio K .

A partir de la ecuación (2.21) solo se contempla el primer término en caso de que la sustancia pura sea no polar.

En la parte de contribución parecida al sólido se tiene la siguiente función de partición:

$$Q_s = (q_s q_d)^{N_A x_s} \quad (2.22)$$

con q_s como la contribución parecida al sólido propuesto por *Nowak (1980)* y q_d como el factor degenerativo de posición expresado de una forma general del modelo de *Hirschfelder et al. (1967)* cada uno representado por:

$$q_s = \frac{1}{\Lambda^3} v_f \exp -\frac{1}{2} \frac{u_0}{k_B T} \quad (2.23)$$

Donde v_f es el volumen libre, m la masa de una molécula y $(1/2)u_0$ representa el potencial energético de la molécula cuando las demás se encuentran fijas en la estructura.

$$q_d = 1 + Z_1 x_g e^{-\varepsilon_L/k_B T} + \sum_{i=2}^{10} Z_1 x_g^i \prod_{j=1}^{i-1} \left(1 - \frac{r_j^2 Z_j}{r_1^2 Z_1}\right) \quad (2.24)$$

Con el número 1 de la ecuación (2.24) como la estructura formada de las moléculas en su posición fija y la suma representa el número de espacios vacantes de la estructura.

Estas son las consideraciones generales del trabajo expuesto por Hildwein y Stephan, las cuales aplicaron para lograr el desarrollo de una ecuación de estado, de viscosidad y conductividad térmica.

Contribución de moléculas parecidas al gas η_g utilizando la ecuación de Sutherland's Hirschfelder et al. (1967) con d_0 como el diámetro de esfera rígida y S_0 siendo la constante de Sutherland's ambas específicas para cada compuesto y calculadas en base a datos de referencia de viscosidad.

$$\eta_g = 5/(16d_0^2)(mk_B T/\pi)^{1/2}[1/(1 + S_0/T)] \quad (2.25)$$

Contribución de moléculas parecidas al sólido η_s utilizando la ecuación de Glasstone et al. (1941). Basada a su vez en la teoría de la velocidad de reacción con v_f como volumen libre, $\varepsilon^\#$ como la energía de activación y χ como el coeficiente de transmisión. Quedando una ecuación que describe la probabilidad de que una molécula en su punto más alto de potencial salte a una nueva posición.

$$\eta_s = \frac{6h}{\Lambda r_0^3 Z_1 x_g \lambda} v_f^{1/3} \exp(\# / k_B T) \quad (2.26)$$

obteniendo así la siguiente ecuación de viscosidad:

$$\eta = \eta(T, V, r_0, d; a^\#, n^\#, b^\#, d_0, S_0) \quad (2.27)$$

con T como temperatura y V como volumen ambas variables independientes; ε , r_0 y d inherentes a la ecuación de estado; $a^\#$, $b^\#$ y $n^\#$ como parámetros de la contribución sólido y d_0 y S_0 de la contribución gas.

El modelo anteriormente descrito reportó desviaciones desde 1.1% en el Monóxido de Carbono hasta 4.7% en el Etano, contando con un total de 5 parámetros los cuales fueron ajustados a datos de referencia.

Cruz-Reyes et al. (2005) presentaron un modelo de viscosidad de tres parámetros (α, β, γ) probada en propano y agua con resultados de desviación absoluta de 2.17-4.02%. Sin embargo este modelo solo fue aplicado a la región de saturación.

Para este modelo en particular aplicando para la contribución de partículas parecidas al gas se tiene la ecuación de Chung et al. (1988) representada en la ecuación (2.19) mientras que para la contribución de partículas parecidas al sólido ocupan la siguiente:

$$\eta_l = \frac{RT}{V_l} \cdot \frac{1}{\gamma} \exp \left[\alpha \frac{\Delta H_{vap}}{RT} - \Delta Z_{vap}^\beta \right] \exp(Z_l) \quad (2.28)$$

Que es un modelo para la viscosidad de líquido saturado presentado por Macías-Salinas(2003) con base en la Teoría de Reacción absoluta de Eyring. Sin embargo para su uso este modelo fue modificado bajo el criterio de volumen vacante y la frecuencia de salto.

Llegando finalmente a la contribución de partículas parecidas al sólido como:

$$\eta_s = \frac{RT}{V-V_s} \cdot \frac{1}{\gamma} \exp \left[\alpha \frac{\Delta H_{vap}}{RT} - \Delta Z_{vap}^\beta \right] \exp(Z_l) \quad (2.29)$$

En el 17th NIST Symposium on Thermophysical Properties Macías-Salinas et al. (2009) presentaron un modelo enfocado en proporcionar estimaciones precisas de viscosidad de crudos a condiciones de yacimiento.

Por parte del formalismo de la TES en la contribución de partículas parecidas al gas se utilizo el modelo de Chung et al. (1988).

Mientras que para la contribución solida proponen la siguiente ecuación:

$$\eta_s = \frac{RT}{V-V_s} \cdot \frac{1}{\gamma} \exp -\alpha \frac{U}{RT} \cdot \exp \sigma_0 Z^{\sigma_1} \quad (2.30)$$

y

$$\gamma = 10^{12} \cdot x_g^{-1} \cdot (\gamma_0 + \gamma_1 P_r) \quad (2.31)$$

En la que γ es la frecuencia de salto de las partículas.

Con los parámetros V , U , Z y $V_s \approx b$ adquiridos de una ecuación de estado.

$\gamma_0, \gamma_1, \alpha, \sigma_0, \sigma_1$ como los parámetros ajustables del modelo.

Se validó solo con algunos fluidos de yacimiento Metano, Acido Sulfídrico, Dióxido de Carbono, Etano, Propano, Butano, Pentano, Hexano, Decano y Dodecano. Donde los autores reportan desviaciones desde 0.24% como mínima y de 1.05 como máxima en los 5 distintos fluidos, con lo cual queda demostrado que el modelo es satisfactorio en el cálculo de viscosidades con el parámetro σ ajustado a las presiones de saturación del sistema.

Los modelos que representan viscosidades de manera simultánea no son muchos y de ellos el presente trabajo toma las siguientes consideraciones, de la similitud geométrica el uso de las funciones que ayuden a aproximar la curvatura de los datos de referencia a una función algebraica, de la teoría de fricción la comprensión del fenómeno viscoso como la unión de contribuciones que trabajan de manera conjunta y no aislada, de la TES en sus trabajos previos se toman los puntos de partida para este trabajo, como el explorar la generalización de un parámetro α dada su poca variación en dichos trabajos previos, además de buscar llevarlo a una generalización en cuanto su aplicación de distintos tipos de compuestos puros y a un mayor intervalo de aplicación tanto en Presión como en Temperatura.

Cabe mencionar que de lo dicho anteriormente se desprende el proceder en el presente trabajo:

- Variar las funcionalidades para ajustar a la geometría.
- Aplicar una funcionalidad que describa la forma de interacción conjunta ambas contribuciones.
- Tomar lo antes explorado y ver la factibilidad de generalizarlo.

CAPITULO III

Descripción del Modelo Desarrollado

En este capítulo se presenta a detalle el desarrollo del modelo de viscosidad de compuestos puros en ambas fases, comenzando por una mayor explicación del concepto de la TES, así como el planteamiento y justificación del uso de las ecuaciones que describen cada contribución (parecida al gas y parecida al sólido) en la TES. También se hace mención a los parámetros ajustables del modelo, su obtención y los intentos realizados por encontrar los óptimos para una mayor cantidad de casos de estudio.

3.1 La Teoría de la Estructura Significante (TES)

Esta teoría es propuesta por *Eyring et al. (1958)* y constituye una buena opción para el estudio de las propiedades termodinámicas y de transporte para representar ambos estados: gas denso y líquido comprimido.

Visualiza a los fluidos densos como un conjunto de partículas formados de una parte que se comporta de manera “parecida al sólido”, y otra “parecida al gas”, en pequeñas estructuras de un tipo quasi-enrejado.

Tomando ambas partes de manera conjunta es como se logra la representación del fluido como se muestra en la Figura 3.1.

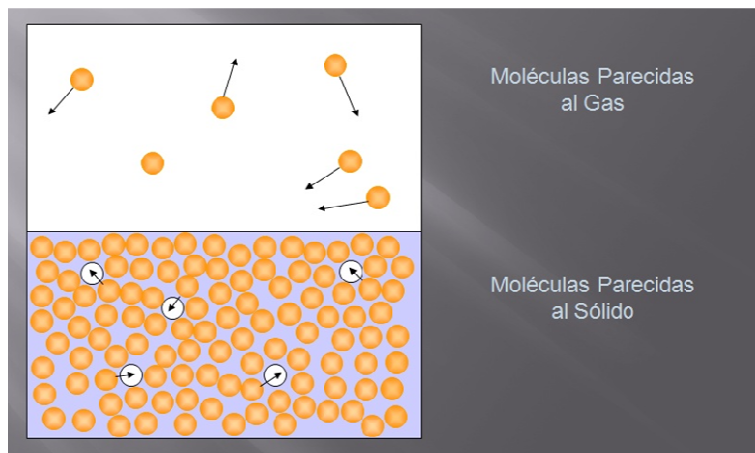


Figura 3.1 Estructuras de la TES.

Eyring realizó el estudio de los fluidos haciendo experimentos con el Yodo y así es como identifico tres Estructuras Significantes según los grados de libertad que presentan las moléculas que componen al fluido.

La primera estructura corresponde a las moléculas “parecidas al sólido”. Ya que la unión entre ellas para uno o más grados de libertad están unidas y sujetas a una posición de equilibrio como sucede en el estado sólido.

Como segunda estructura los “espacios vacantes”, en los cuales las moléculas requieren de cierta cantidad de energía para ir desplazándose hasta una nueva posición en equilibrio.

La tercera estructura está formada por aquellas moléculas que logran escapar debido al potencial de sus moléculas adyacentes, estas moléculas alcanzan grados de libertad que les brinda una estructura “parecida al gas”.

Con el conocimiento de estas tres estructuras Eyring formulo una ecuación de partición general que describía al fenómeno:

$$f = \left\{ (1 - e^{-\theta/T})^{-3} e^{E_s/RT} (1 + n_h e^{-a/n_h RT}) \right\} \frac{NV_s}{V} + \left\{ \frac{(2\pi M k T)^{3/2}}{h^3} e^{V/N} \right\} \frac{N(V-V_s)}{V} \quad (3.1)$$

donde:

n_h es el número de sitios de equilibrio estables accesibles a una molécula.

a/n_h es la energía de esfuerzo almacenada en el sistema para que una molécula pase a una posición n_h .

θ es la temperatura característica de Einstein.

E_s es la energía de sublimación.

V_s es volumen de sólido.

$\frac{NV_s}{V}$ corresponde a la fracción mol de las moléculas parecidas al sólido x_s .

$\frac{N(V-V_s)}{V}$ es la fracción mol de las moléculas parecidas al gas x_g .

De manera análoga, para el cálculo la viscosidad de un fluido se puede hacer uso de una forma compacta de la TES de la siguiente manera:

$$\eta = x_g \eta_g + x_s \eta_s \quad (3.2)$$

donde:

η es la viscosidad

x_g es la fracción mol correspondiente al gas

η_g es la contribución de las moléculas parecidas al gas

x_s es la fracción mol correspondiente al sólido

η_s es la contribución de las moléculas parecidas al sólido

Las contribuciones η_g y η_s serán modelos que den una representación confiable de cada fase gas denso y líquido comprimido respectivamente.

3.1.1 Moléculas Parecidas al Gas

El estudio de las propiedades físicas y de transporte en el estado gaseoso ha sido ampliamente estudiado, una de ellas es la teoría de cinética de los gases de *Chapman-Enskog (1939)*. Eyring también hizo uso de la misma teoría en su trabajo conjunto con *Ree (1961)* y uno posterior de *Ree et al. (1965)*, *Hildwein y Stephan (1993)* utilizando la ecuación de Sutherland aplicaron la TES para el cálculo de viscosidad y conductividad térmica de fluidos puros polares y no polares.

En el presente trabajo se utilizó para la representación de moléculas parecidas al gas el modelo empleado por *Chung et al (1988)*, ya que ha demostrado ser de gran confiabilidad para la determinación y estudio de los gases, este modelo está basado en la teoría de los gases de Chapman-Enskog.

El modelo de Chung ha sido aplicado en los límites del gas diluido para fluidos no polares y altamente polares como alcoholes y ácidos, en amplios intervalos de temperatura desde los 69 K en caso del oxígeno y hasta los 973 K en caso del agua, mientras los intervalos de presión empleados reportados abarcan desde 0.1 bar en el oxígeno hasta los 3447 bar en el n-Dodecano y el n-pentadecano, reportando desviaciones promedio absolutas en un intervalo de 0.6% en el ácido acético hasta un 7.38% en el tolueno. El modelo resultante se presenta de la siguiente manera:

$$\eta_0 = 40.785 \frac{\sqrt{MWT}}{V_c^{(2/3)} \Omega^*} F_c \quad (3.3)$$

donde:

η_0 es la viscosidad.

MW es el peso molecular.

T es la Temperatura.

V_c es el volumen molar crítico.

Ω^* es la integral de colisión reducida.

F_c es un factor de corrección.

El término Ω^* fue determinado de manera estimada mediante :

$$\Omega^* = \left(\frac{A}{T^{*B}} \right) + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + GT^{*B} \text{sen}(ST^{*W} - H) \quad (3.4)$$

Donde:

$$A = 1.16145$$

$$B = 0.14874$$

$$C = 0.52487$$

$$D = 0.77320$$

$$E = 2.16178$$

$$F = 2.43787$$

$$G = -6.435 \times 10^{-4}$$

$$H = 7.27371$$

$$S = 18.0323$$

$$W = -0.76830$$

Con T^* calculada como:

$$T^* = \frac{1.2593 \cdot T}{T_c} \quad (3.5)$$

Mientras el factor de corrección F_c es empleado para los compuestos polares de la siguiente manera:

$$F_c = 1 - 0.2765\omega + 0.059035\mu_r^4 + \kappa \quad (3.6)$$

donde:

ω es el factor acéntrico.

μ_r es el momento dipolo adimensional.

κ es un factor de corrección para las sustancias que contengan enlaces de hidrogeno.

El uso de este modelo para la representación de moléculas parecidas al gas, proporciona un buen grado de confiabilidad en un amplio intervalo de presión y temperatura para fluidos puros tanto polares como no polares. Y ha sido probado por otros autores con muy buenos resultados como en el caso de *Cruz-Reyes et al. (2005)*.

3.1.2 Moléculas Parecidas al Sólido

La contribución de las moléculas parecidas al sólido presenta una mayor complicación en su estudio ya que la descripción del mismo ha sido poco estudiada como lo presenta la TES, como parte un conjunto de estructuras que trabajan en conjunto para la descripción de un fluido. Es en esta parte donde cobra mayor relevancia el presente trabajo de estudio e investigación.

En trabajos previos empleando la TES fueron ocupados modelos como el de *Hildwein y Stephan (1993)* que en su trabajo utilizaron la ecuación de *Glasstone et al. (1941)*.

$$\eta_s = \frac{6h}{\Lambda r_0^3 Z_1 x_g \chi} v_f^{1/3} \exp(\varepsilon^\# / k_B T) \quad (3.7)$$

donde:

v_f es el volumen libre.

$\#$ es la energía de activación del flujo viscoso.

χ es el coeficiente de transmisión.

Λ esta dada por $\Lambda = h / (2\pi m k_B T)^{1/2}$

k_B es la constante de Boltzmann.

T es la temperatura.

h es la constante de Plank.

Z_1 es el número de posición.

m es la masa de una molécula.

x_g es la fracción mol de las moléculas parecidas al gas.

En la ecuación anterior podemos denotar el uso de la energía de activación # requerida para dar el salto de una molécula hacia un espacio vacante y el volumen libre v_f que nos da una cuantificación de estos.

Un trabajo más reciente es el de *Cruz-Reyes et al. (2005)* el cual usa el modelo de *Macías-Salinas (2003)* para el cálculo de la contribución parecida al sólido. Esta ecuación tiene su origen en la teoría de la reacción absoluta de Eyring y se denota de la siguiente forma.

$$\eta_l = \frac{RT}{V_l} \cdot \frac{1}{\gamma} \exp \left[\alpha \frac{\Delta H_{vap}}{RT} - \Delta Z_{vap} \beta \right] \exp(Z_l) \quad (3.8)$$

con:

η_l como la viscosidad del líquido (moléculas parecidas al solido).

R como la constante general de los gases.

V_l como el volumen molar del líquido.

Z_l como el factor de compresibilidad del líquido.

ΔH_{vap} como el calor latente de vaporización.

ΔZ_{vap} como la diferencia de los factores de compresibilidad.

γ, β, α como los parámetros ajustables del modelo.

En el aporte anterior se tiene una de las causas por las cuales el presente trabajo es justificable, ya que solo era aplicable a la zona de saturación por tener que depender del calor de vaporización ΔH_{vap} para el cálculo de la viscosidad.

Es por esta razón que se optó por trabajar con un modelo más reciente de la ecuación en la que los autores reemplazan el volumen molar del líquido V_l por la diferencia $V - V_s$ que representa los espacios vacantes, y el parámetro γ como la representación de la frecuencia de salto de las moléculas teniendo así la siguiente representación de las moléculas parecidas al sólido.

$$\eta_s = \frac{RT}{V - V_s} \cdot \frac{1}{\gamma} \exp \left(-\alpha \frac{U}{RT} \right) \cdot \exp(\sigma_0 Z^{\sigma_1}) \quad (3.9)$$

Este último modelo ha sido probado satisfactoriamente en amplios intervalos de presión y temperatura, sin embargo con base en el uso del mismo es que se estableció realizar las tres siguientes modificaciones:

1.- Hacer del parámetro α una constante cercana o igual a 0.2 ya que dada la experiencia reportada en trabajos previos este parámetro ha oscilado su valor en las cercanías de dicha magnitud. Así se podrá estudiar la viabilidad en la aplicación del mismo, su influencia, posible reducción en el esfuerzo computacional y la versatilidad del modelo.

2.-Cambiar la ley de potencias del termino $\exp(\sigma_0 Z^{\sigma_1})$ por otra funcionalidad. Dentro de las cuales se exploraron las siguientes funciones.

a) $\exp(\beta Z)$

b) $\exp(Z^\beta)$

c) $\exp(\beta Z^\beta)$

d) $\exp(Z^\beta/\beta)$

Cada una de las funciones se probó para diferentes compuestos y se presentaran los resultados, ventajas y desventajas de cada una además de tomar la que presente mejores resultados de manera más versátil para una mayor cantidad de compuestos lo cual se discutirá en el Capítulo IV.

3.-Incorporar un nuevo parámetro ajustable a la ecuación que tiene su origen de la hipótesis que existe una interacción entre las moléculas parecidas al sólido y parecidas al gas, ya que el formalismo original que presenta la TES marca que no existe interacción entre ambas estructuras. Es con este fin que se plantea un parámetro G_{sg} que representa una ganancia o una pérdida en el cálculo de la viscosidad para poder tener un mejor estimación de la misma ya que dado que el modelo se basa en dos contribuciones independientes el conjunto podría subestimar o sobreestimar el cálculo de la viscosidad total del compuesto. Para dar una relación cuantificable a dicho parámetro se tomó como base el comportamiento del fluido en cada uno de sus estados, es decir en el de gas en el cual si se tiene una mayor influencia del mismo la contribución de las moléculas parecidas al solido aunque es mínima y suele tener un mayor peso en la viscosidad total del fluido, por ello debe por lo general reducirse la influencia del término $x_s \eta_s$. Por otro lado si tuviéramos una mayor influencia de moléculas parecidas al sólido es de esperar que la influencia del término $x_g \eta_g$ sea mínimo incluso casi despreciable en comparación con el anterior. Ahora sabiendo que estas son las condiciones más generales para la mayoría de los fluidos, se puede inferir la siguiente relación para el nuevo parámetro G_{sg} .

$$\eta = x_g \cdot \eta_g + x_s \eta_s + \frac{x_s}{x_g} G_{sg} \quad (3.10)$$

Esta relación nos muestra que nuestro parámetro ajustable G_{sg} será inversamente proporcional al aumento de la fracción mol x_g lo que nos asegura que en aquellos casos donde la contribución parecida al gas sea mayor la influencia de las parecidas al solido se verá disminuida. En caso contrario de tener un aumento de la fracción mol del solido x_s la contribución del gas es menor y ya que la aportación del término $x_s \eta_s$ es la que tiene mayor influencia en la viscosidad total del fluido la contribución $x_g \eta_g$ también es menor.

De las tres modificaciones propuestas anteriormente se realizaron corridas para cada una de ellas en distintos compuestos y además las combinaciones entre ellas, teniendo así un total de 16 distintos modelos los cuales se comprobaron sus ventajas y desventajas, alcances y limitaciones, estas 16 modificaciones se muestran en la siguiente Tabla.

Tabla 3.1. Relación de Modificaciones Propuestas.

Número de Modelo	Modificación	Parámetros Ajustables
1	$\alpha = 0.2$	β y γ
2	$\exp(\beta Z)$	α , β y γ
3	$\exp(Z^\beta)$	α , β y γ
4	$\exp(\beta Z^\beta)$	α , β y γ
5	$\exp(Z^\beta/\beta)$	α , β y γ
6	$(x_s/x_g)G_{sg}$	α , β , γ y G_{sg}
7	$\alpha = 0.2$ y $\exp(Z^\beta)$	β y γ
8	$\alpha = 0.2$ y $\exp(\beta Z^\beta)$	β y γ
9	$\alpha = 0.2$ y $\exp(Z^\beta/\beta)$	β y γ
10	$\alpha = 0.2$ y $(x_s/x_g)G_{sg}$	β , γ y G_{sg}
11	$\exp(Z^\beta)$ y $(x_s/x_g)G_{sg}$	α , β , γ y G_{sg}
12	$\exp(\beta Z^\beta)$ y $(x_s/x_g)G_{sg}$	α , β , γ y G_{sg}
13	$\exp(Z^\beta/\beta)$ y $(x_s/x_g)G_{sg}$	α , β , γ y G_{sg}
14	$\alpha = 0.2$, $\exp(Z^\beta)$ y $(x_s/x_g)G_{sg}$	β , γ y G_{sg}
15	$\alpha = 0.2$, $\exp(\beta Z^\beta)$ y $(x_s/x_g)G_{sg}$	β , γ y G_{sg}
16	$\alpha = 0.2$, $\exp(Z^\beta/\beta)$ y $(x_s/x_g)G_{sg}$	β , γ y G_{sg}

Una vez decididas las corridas a realizar se consideraron dos posibles métodos de ajuste para la regresión de los parámetros ajustables α, β, γ y G_{sg} .

3.2 Métodos de Ajuste

Dado que uno de los objetivos principales del presente trabajo es realizar un modelo de viscosidad que represente a estas en amplios intervalos de presión y temperatura es necesario ver el comportamiento de ambas fases, para este fin se optó por dos técnicas distintas que sirvieron a este fin.

Ambos métodos se basan en una regresión no lineal del tipo Levenberg-Marquardt (LM), la cual se detalla en el [Anexo A](#) de esta tesis.

3.2.1 Ajuste a la Zona de Saturación

El método consiste en tomar los datos de referencia disponibles de aquellos compuestos puros que tengan tanto la fase gas como la fase líquida a lo largo de la línea de saturación, pasando lo más cerca posible del punto crítico e incluso en aquellos casos que se cuente con dicho dato tomarlo en consideración para aplicar el método de ajuste de LM.

De manera esquemática podemos representar el algoritmo de solución de la siguiente manera:

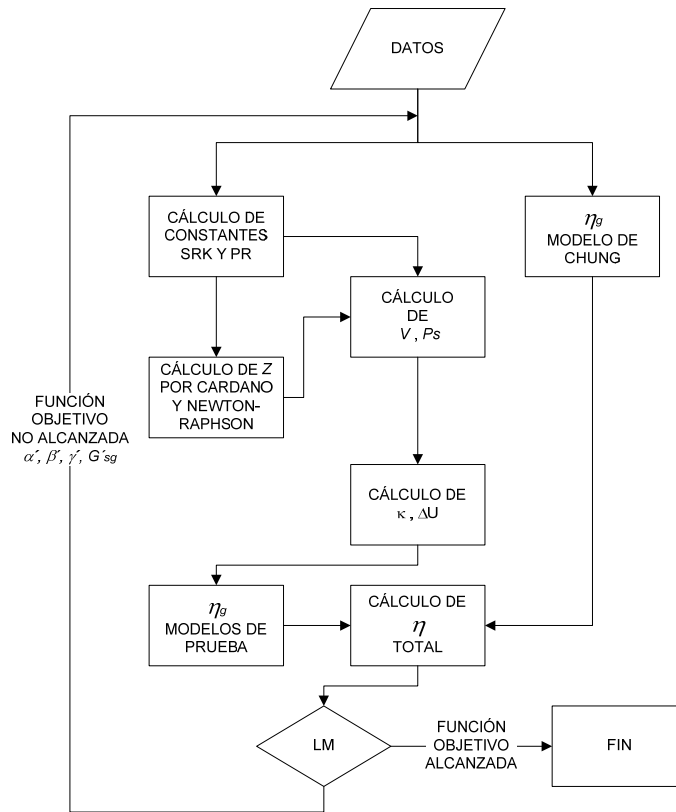


Figura 3.2 Esquema del Método de la Zona de Saturación.

El proceso a seguir junto con las ecuaciones empleadas se describe a continuación:

A) Datos requeridos por el programa:

Nombre del compuesto.

Peso molecular.

Factor acéntrico.

Presión crítica.

Temperatura crítica.

Volumen crítico.

Momento dipolar.

Ecuación de estado a ocupar.

B) Lectura de datos:

Temperatura.

Viscosidad gas.

Viscosidad liquido.

Inicialización de parámetros ajustables ($\alpha, \beta, \gamma, G_{sg}$)

C) Generación de las constantes a y b de las ecuaciones de SRK y PR.

SRK

$$a = a_c \cdot \alpha(T) \quad (3.11)$$

$$a_c = 0.42784 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.12)$$

$$\alpha(T) = \left(1 + m \left(1 - \sqrt{T/T_c}\right)\right) \quad (3.13)$$

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (3.14)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.15)$$

PR

$$a = a_c \cdot \alpha(T) \quad (3.16)$$

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.17)$$

$$\alpha(T) = \left(1 + m \left(1 - \sqrt{T/T_c}\right)\right) \quad (3.18)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (3.19)$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.20)$$

D) Y se procede a adimensionar para cada ecuación de estado (SRK, PR).

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (3.21)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.22)$$

E) Lo siguiente es el cálculo de los volúmenes molares por el método analítico de Cardano o el método numérico de Newton-Raphson (ambos se explicaran con mayor detalle en el apéndice B). El criterio de selección para uno u otro método es el siguiente:

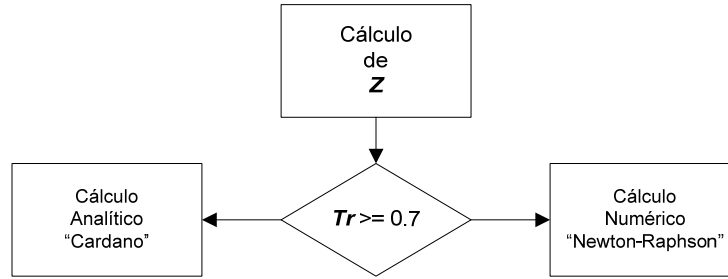


Figura 3.3 Criterio de Selección de Cálculo de Z.

F) Una vez calculado el factor de compresibilidad de ambas fases se procede la obtención de la presión de saturación P_s y volúmenes molares V_l y V_g . Se hace un estimado inicial de la presión de saturación vía la ecuación de Lee-Kesler(1975).

$$P_s = P_c \exp(\ln \pi_1 + \omega \ln \pi_2) \quad (3.23)$$

Con:

$$\ln \pi_1 = 5.92714 - \left(\frac{6.09648}{T_r} \right) - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 T_r^6 \quad (3.24)$$

$$\ln \pi_2 = 15.2518 - \left(\frac{15.6875}{T_r} \right) - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 T_r^6 \quad (3.25)$$

Donde:

P_s es la Presión de saturación.

P_c es la Presión crítica.

π_1 y π_2 son funciones que solo dependen de la temperatura reducida T_r .

ω es el factor acéntrico.

G) Con esto se procede a la corrección de la presión mediante el cálculo de los coeficientes de fugacidad de cada fase de la siguiente manera:

Tabla 3.2. Constantes de la EdE General de Dos Parámetros.

	r_1	r_2
SRK	0	-1
PR	$-1 - \sqrt{2}$	$-1 + \sqrt{2}$

$$\phi = \exp\left(Z - 1 - \ln(Z - B) + \frac{A}{B(r_1 - r_2)} * \ln\left(\frac{Z - (r_1 * B)}{Z - (r_2 * B)}\right)\right) \quad (3.26)$$

Donde:

r_1 y r_2 son constantes numéricas de las ecuaciones de SRK y PR que se emplean de la generalización de la ecuación cúbica de dos parámetros, Z es el factor de compresibilidad.

H) Una vez calculado hacemos la corrección de presión mediante iteraciones que hacemos converger mediante el método del punto fijo.

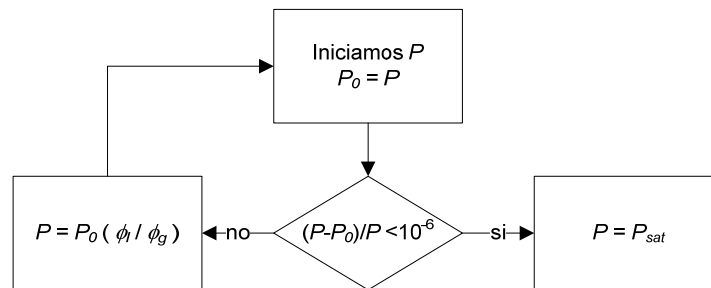


Figura 3.4 Criterio de Convergencia de P .

Con P_{sat} y ambos $Z_{g,l}$ obtenidos, se procede al cálculo de $V_{g,l}$ y ΔU .

$$V = Z \frac{RT}{P_{sat}} \quad (3.27)$$

$$\Delta U = \ln\left(\frac{V + r_2 * b}{V + r_1 * b}\right) * \left(\frac{a + (a_c m \sqrt{\alpha} / \sqrt{T_c * T}) * T}{bRT(r_1 - r_2)}\right) \quad (3.28)$$

Donde a, b, a_c, α, r_1 y r_2 dependen de la EdE empleada.

I) Se obtienen las proporciones para las moléculas parecidas al gas y parecidas al sólido de la ecuación (34).

J) En este punto es donde podemos realizar el cálculo de la contribución parecida al gas por el modelo de Chung de la ecuación (36).

K) El siguiente paso a realizar es aplicar uno de los modelos modificados de la Tabla 3.1.

L) Y así obtener la viscosidad total del fluido.

Los resultados de las pruebas realizadas se mostraran en el siguiente capítulo.

3.2.2 Ajuste en Intervalos Amplios de Presión y Temperatura

Este método de ajuste es básicamente y en esencia el mismo al anterior, es por ello que solo se mostraran las diferencias y entre ellos así como los puntos más destacables en el uso de este método.

Empezamos por su representación esquemática:

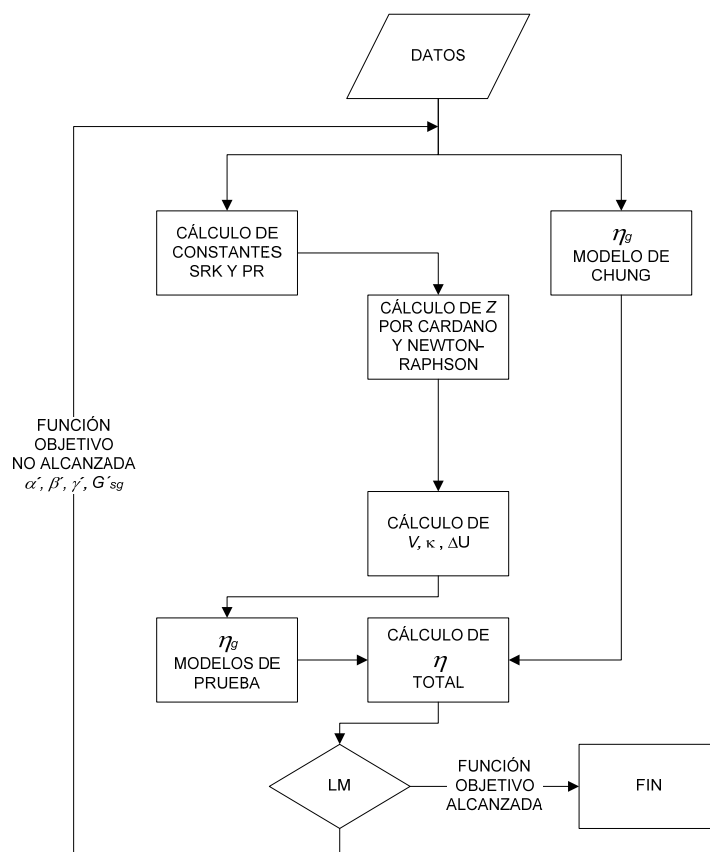


Figura 3.5 Esquema del Método de Amplios Intervalos.

Este método ofrece casi los mismos pasos a seguir, salvo por el cálculo de la presión de saturación P_s , ya que cada punto experimental al cual se ajusta el modelo tiene sus propios valores de presión P y temperatura T .

Además de contar con un mayor número de datos de referencia, este método ha demostrado predecir y representar bien el cambio de fase que se presenta en los compuestos puros.

El comparativo y la discriminación para la selección del modelo elegido se presenta en el capítulo siguiente, sin embargo en este mismo se desarrolla brevemente cual es el modelo elegido dentro de las modificaciones propuestas.

En ambos métodos de ajuste se obtuvieron los parámetros óptimos para cada compuesto puro en particular, el siguiente paso en las pruebas que se realizaron consistió en el caso del método de ajuste de la zona de saturación en realizar una extrapolación y predicción de la viscosidad en amplios intervalos de presión y temperatura. Mientras que en el caso del ajuste llevado a cabo en amplios intervalos se utilizan los parámetros optimizados para ver que tan bien ajustan en la línea de saturación de cada compuesto de estudio.

3.3 Parámetros Ajustables

Una revisión rápida de trabajos previos se muestra en este apartado, de forma que se vea reflejado el avance que ha tenido el desarrollo del presente modelo ante sus antecesores y sirva como marco de referencia a posibles futuros trabajos sobre el mismo.

Tabla 3.3. Lista de parámetros utilizados en diferentes versiones de la TES.

AÑO	AUTOR(ES)	PARAMETROS	OBSERVACIONES
1958	<i>Eyring et al.</i>	n_h y a/n_h	El primero nos da la relación de los espacios vacantes y está en función del volumen, mientras el segundo es una expresión de la energía requerida para el salto de una molécula a una nueva posición de equilibrio.
1964	<i>T. Ree et al.</i>	λ_1, λ_2 y λ_3	Las tres λ son referidas a distancias intermoleculares. La primera entre dos capas sucesivas de moléculas, mientras que las otras representan la distancia entre moléculas adyacentes.
1993	<i>Hildwein et al.</i>	$a^\#, n^\#, b^\#; d_0, S_0$	Los primeros tres son parámetros ajustables a datos de viscosidad para la contribución sólida. Mientras las siguientes representan al diámetro de esferas-rígidas y a la constante de Sutherland's respectivamente, ambas específicas para cada sustancia en la contribución parecida al gas.
2005	<i>Cruz et al.</i>	$\alpha, \beta, \gamma; \omega, \mu$	α, β y γ son parámetros ajustables donde las primeras dos son solo constantes de regresión y γ representa la frecuencia de salto. Los parámetros ω y μ son específicos de cada compuesto puro.
2009	<i>Macías et al.</i>	$\alpha, \gamma_0, \gamma, \sigma_0, \sigma_1$	Como en el caso del trabajo del 2005, se tienen a α y γ con el mismo significado, β fue reemplazado por dos parámetros σ_0 y σ_1 con el fin de mejorar la representación en amplios intervalos de P y T , además γ_0 es otro parámetro ajustable que contribuye a la variación de la frecuencia de salto con respecto a la temperatura.
2013	Trabajo actual	$\alpha, \beta, \gamma_0, \gamma_1, G_{sg}$	El aporte principal es la introducción del parámetro de interacción entre moléculas parecidas al sólido y al gas G_{sg} y la reducción de parámetros complementarios como σ_0 y σ_1 del modelo anterior.

De la recopilación obtenida se muestra de una manera cronológica los avances realizados en la búsqueda de una representación confiable de la viscosidad mediante el uso de la TES.

Es en parte a lo anteriormente expuesto que se presenta el modelo en su versión final que presento las mayores ventajas, cumplió en mayor parte con los objetivos específicos planteados al inicio del trabajo y además representa una contribución a considerar para futuros trabajos en los cuales se llegue a requerir del uso de un modelo para ambas fases de manera simultánea.

3.4 Versión Final del Modelo

Como se mencionó anteriormente los por menores de las pruebas realizadas, los análisis, comparaciones y decisiones que llevaron a la selección de esta versión final son presentadas en el capítulo 4, así como las conclusiones, recomendaciones y posibles contribuciones a futuro serán descritas al final del mismo.

De entre las múltiples pruebas realizadas a los distintos compuestos y tomando en cuenta los métodos de ajuste de los puntos 3.2.1 y 3.2.2 de este trabajo, se tomo como versión final para la contribución de moléculas parecidas al sólido a la siguiente ecuación:

$$\eta_s = \frac{RT}{V - V_s} \cdot \frac{1}{\gamma} \exp\left(-\alpha \frac{U}{RT}\right) \cdot \exp(Z^\beta/\beta) \quad (3.29)$$

Añadiendo a la ecuación (2.30) las modificaciones del apartado número 6 de la Tabla 3.1 tenemos el modelo final en su forma compacta como se muestra en la ecuación (3.2). En la cual sustituimos η_g por la ecuación (3.3) y η_s por la ecuación (3.29) obtendremos el modelo final de forma desarrollada.

$$\eta = x_g \left(40.785 \frac{\sqrt{MWT}}{V_c^{(2/3)} \Omega^*} F_c \right) + x_s \left(\frac{RT}{V - V_s} \cdot \frac{1}{\gamma} \exp\left(-\alpha \frac{U}{RT}\right) \cdot \exp(Z^\beta/\beta) \right) + \frac{x_s}{x_g} G_{sg} \quad (3.30)$$

con $\gamma = (\gamma_0 + \gamma_1 \cdot P_r) 10^{12}$

Teniendo un total de cuatro parámetros ajustables α, β, γ y G_{sg} , los cuales fueron optimizados a través de una minimización de tipo LM, y probados en amplios intervalos de P y T , en la zona de saturación, para compuestos polares y no polares, en las regiones del gas diluido y liquido comprimido, con los resultados presentados en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO IV

Aplicación y Validación del Modelo

Este capítulo consta como ya se mencionó en los anteriores de las pruebas a detalle realizadas a los distintos modelos modificados en busca de aquel que demuestre presentar las mejores características para la representación de viscosidades de compuestos puros en amplios intervalos de presión y temperatura.

Para tal fin los modelos fueron probados en una recopilación de datos de referencia de distintos compuestos puros en los que se incluyen polares, no polares y asociantes, aplicando primeramente la técnica descrita en el punto 3.2.1 y una vez obtenido el que presentó un mejor desempeño, poder llevarlo a una extrapolación en la que se puedan ver las capacidades predictivas del mismo en amplios intervalos de presión y temperatura.

Bajo esta misma forma de proceder se estudió el método de ajuste en amplios intervalos descrito en la sección 3.2.2 y una vez seleccionado el mejor de los modelos, obtener los parámetros optimizados de cada compuesto puro para poder así realizar una interpolación a los datos de referencia en la zona de saturación para poder comprobar sus capacidades correlativas. En ambos casos los modelos fueron probados en su desempeño mediante el uso de la desviación absoluta promedio (DAP), con la siguiente ecuación como referencia:

$$\%DAP = \frac{100}{np} \sum_i^{np} \left| 1 - \frac{\eta_i^{cal}}{\eta_i^{exp}} \right| \quad (4.1)$$

Y como referente adicional se utilizó la desviación relativa alrededor del cero; i.e.

$$bias = \frac{100}{np} \sum_i^{np} \left(1 - \frac{\eta_i^{cal}}{\eta_i^{exp}} \right) \quad (4.2)$$

4.1 Compuestos Puros Empleados en la Zona de Saturación

En la primer parte de este trabajo se empleó una base de datos de viscosidad de compuestos puros que tuvieran como características el que se tuvieran los datos de referencia a lo largo de la curva de saturación, lo cual incluya las zonas de gas diluido, gas denso y líquido comprimido además de que tenga conocimiento del punto crítico o de sus cercanías.

Los compuestos puros contemplados se enlistan en la siguiente Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Compuestos y sus características.

NOMBRE	FORMULA	PESO MOLECULAR [g/mol]	FACTOR ACENTRICO [-]	PRESIÓN CRITICA [bar]	TEMPERATURA CRITICA [K]	VOLUMEN CRITICO [cm ³ /mol]	MOMENTO DIPOLAR [debye]
METANO	CH ₄	16.042	0.011	45.99	190.55	99.025	0.0
ETANO	C ₂ H ₆	30.068	0.099	49.13	305.50	141.83	0.0
PROPANO	C ₃ H ₈	44.096	0.152	42.49	369.83	202.90	0.0
BUTANO	C ₄ H ₁₀	58.122	0.199	37.96	425.12	255.00	0.0
DECANO	C ₁₀ H ₂₂	142.28	0.489	21.10	617.70	624.00	0.0
DODECANO	C ₁₂ H ₂₆	170.33	0.574	18.17	658.10	754.00	0.0
MONOXIDO DE CARBONO	CO	28.010	0.066	34.99	132.91	93.00	0.0
DIOXIDO DE CARBONO	CO ₂	44.010	0.239	73.75	304.14	94.00	0.0
OXÍGENO	O ₂	31.998	0.025	50.43	154.59	73.00	0.0
NITROGENO	N ₂	28.013	0.039	33.90	126.21	90.00	0.0
AGUA	H ₂ O	18.015	0.345	220.55	647.13	56.00	1.85
R-134a	C ₂ H ₂ F ₄	102.00	0.327	40.56	374.18	200.85	2.058

Los intervalos de los datos de referencia empleados se presentan a continuación.

Tabla 4.2. Intervalos de P y T de los compuestos usados.

NOMBRE	# DATOS	PRESION [bar]	TEMPERATURA [K]	VISCOSIDAD [μPa*s]	AUTOR
METANO	100	0 a 45.99	90.69 a 190.56	3.64 a 204.52	<i>Younglove et al. 1987</i>
ETANO	102	0 a 49.13	90.35 a 305.33	3.04 a 1277.80	<i>Friend et al. 1991</i>
PROPANO	102	0 a 42.29	85.48 a 369.83	2.64 a 10737.00	<i>Vogel et al. 1998</i>
BUTANO	102	0 a 37.96	134.90 a 425.12	3.32 a 2304.30	<i>Vogel et al 1999</i>
DECANO	102	0 a 21.10	243.50 a 617.70	4.34 a 2433.60	<i>Huber et al. 2004</i>
DODECANO	102	0 a 18.17	263.60 a 658.10	3.83 a 2892.50	<i>Caudwell et al 2003</i>
MONOXIDO DE CARBONO	102	0 a 34.99	68.16 a 132.91	4.64 a 274.18	<i>McCarty et al 1989</i>
DIOXIDO DE CARBONO	102	0 a 73.75	216.59 a 304.14	10.95 a 256.70	<i>Fenghour et al. 1998</i>
OXÍGENO	102	0 a 50.43	54.36 a 154.59	4.02 a 909.27	<i>Laesecke et al 1990</i>
NITROGENO	102	0 a 33.90	63.15 a 126.21	4.37 a 308.36	<i>Span et al. 2000</i>
AGUA	108	0 a 220.55	273.16 a 647.13	9.59 a 1138.60	<i>IAPWS 1997</i>
R-134a	102	0 a 40.56	169.85 a 374.18	6.83 a 2153.60	<i>Tillner-Roth et al 1994</i>

A continuación se presentan una tabla de resultados para mostrar un panorama general del desempeño de cada uno de los modelos y de ahí se procedió a un análisis por compuesto o familia de compuestos resaltando las ventajas y desventajas que presenta algún modelo en particular para dicho compuesto.

4.2 Método de Ajuste en Saturación

Este método consiste en tomar los datos de referencia de un compuesto desde el punto triple hasta el punto crítico a lo largo de la curva de saturación, por lo que se tienen que realizar el ajuste a dos fases de manera simultánea.

En la Tabla 4.3 se presentan las Desviaciones Absolutas Promedio de cada uno de los modelos utilizando la EdE de SRK para hacernos una visión global de su desempeño en la correlación de los datos de referencia.

De este primer análisis se logra una discriminación primaria de los modelos, explicando las razones del porque dejan de ser considerados para un mayor estudio.

Tabla 4.3 %DAP - SRK ZS Primera Parte.

MODELO=>	1		2		3		4	
	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g
COMPUESTO								
METANO	6.86	4.74	0.60	4.35	3.85	6.93	4.88	5.86
ETANO	10.29	16.55	1.34	1.63	2.26	2.56	2.84	2.37
PROPANO	10.23	2.62	2.11	2.38	2.47	2.75	2.99	2.98
BUTANO	11.41	0.88	1.30	1.10	1.98	1.89	2.65	1.82
DECANO	21.57	5.91	3.80	6.19	4.44	8.02	6.99	7.92
DODECANO	21.31	28.67	2.97	2.46	1.63	2.65	2.13	2.56
MONÓXIDO DE CARB.	3.08	17.26	2.09	11.02	8.25	18.34	10.16	14.80
DIÓXIDO DE CARB.	4.25	3.72	2.03	3.45	3.52	4.23	3.49	2.85
OXÍGENO	12.76	13.64	2.73	5.51	7.32	10.45	9.35	9.96
NITRÓGENO	6.80	6.69	1.37	6.13	4.92	8.98	6.02	7.68
AGUA	19.56	6.44	11.03	5.60	14.00	4.89	15.76	4.94
R134a	5.20	5.71	5.11	6.17	4.61	4.82	8.83	5.26
PROMEDIO	11.11	9.40	3.04	4.67	4.94	6.38	6.34	5.75

Tabla 4.3 %DAP - SRK ZS Segunda Parte.

MODELO=>	5		6		7		8	
COMPUESTO	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g
METANO	1.82	5.58	0.66	4.35	5.65	8.00	19.47	4.88
ETANO	2.18	1.98	1.33	1.63	10.44	3.56	11.85	3.99
PROPANO	2.27	2.51	2.16	2.39	9.81	3.28	13.40	4.43
BUTANO	1.72	1.40	1.53	1.08	4.53	2.80	18.38	4.52
DECANO	1.28	6.26	3.94	6.20	14.03	10.29	28.41	11.52
DODECANO	2.94	2.49	2.96	2.45	12.29	3.50	25.30	4.51
MONÓXIDO.DE CARB.	4.76	16.43	2.08	11.01	8.63	2.20	16.61	21.76
DIÓXIDO DE CARB.	2.10	4.15	2.20	3.43	11.43	4.38	10.52	5.84
OXÍGENO	3.71	8.01	2.91	5.52	7.96	10.37	12.29	11.85
NITRÓGENO	1.82	7.58	1.53	6.11	14.77	7.63	11.19	10.28
AGUA	4.43	3.12	11.10	5.67	19.41	6.68	17.58	6.30
R134a	1.89	6.24	5.14	6.22	10.03	4.67	7.94	5.11
PROMEDIO	2.58	5.48	3.13	4.67	10.75	5.61	16.08	7.92

Tabla 4.3 %DAP – SRK ZS Tercera Parte.

MODELO =>	9		10		11		12	
COMPUESTO	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g
METANO	18.39	9.58	4.44	4.11	3.32	2.09	3.83	2.20
ETANO	10.54	2.94	10.27	16.45	1.77	1.30	2.87	1.37
PROPANO	6.82	2.59	10.12	2.70	2.12	2.32	2.77	2.40
BUTANO	14.34	4.42	5.44	1.89	1.71	0.76	2.37	0.84
DECANO	26.66	11.34	22.10	6.65	4.79	4.99	6.77	5.05
DODECANO	26.39	4.45	17.62	4.60	1.33	1.94	2.30	1.93
MONÓXIDO.DE CARB.	20.84	24.37	5.93	16.30	2.53	6.91	2.84	2.56
DIÓXIDO DE CARB.	16.01	9.19	3.45	3.74	2.71	1.52	2.88	1.52
OXÍGENO	7.90	8.08	8.04	14.54	8.85	4.79	9.48	6.26
NITRÓGENO	12.75	7.07	6.98	6.56	3.82	3.23	4.38	3.39
AGUA	19.78	6.85	20.88	5.86	13.60	5.32	15.83	4.77
R134a	5.25	5.36	5.04	6.28	4.70	4.16	6.35	4.26
PROMEDIO	15.47	8.02	10.03	7.47	4.27	3.28	5.22	3.05

Tabla 4.3 %DAP – SRK ZS Cuarta Parte.

MODELO =>	13		14		15		16	
COMPUESTO	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g
METANO	0.93	2.63	4.36	6.64	6.17	9.24	11.17	4.16
ETANO	1.35	1.33	8.40	1.83	11.81	3.92	9.63	2.36
PROPANO	2.03	2.33	13.63	3.58	7.98	3.03	5.89	2.57
BUTANO	1.42	0.82	19.24	4.24	17.50	4.35	19.70	4.72
DECANO	0.95	5.58	15.62	12.31	25.31	10.74	15.62	12.31
DODECANO	2.89	2.56	19.60	13.62	22.50	2.36	25.57	3.48
MONÓXIDO.DE CARB.	2.73	6.95	15.85	18.22	19.57	19.12	10.58	8.07
DIÓXIDO DE CARB.	1.90	1.90	4.14	18.35	6.74	7.76	7.86	6.76
OXÍGENO	4.36	4.51	12.05	2.59	8.71	10.02	9.73	3.85
NITRÓGENO	1.63	3.68	11.07	6.50	6.96	8.70	7.29	8.61
AGUA	3.07	3.21	20.03	8.12	17.14	6.37	17.65	7.34
R134a	1.81	3.51	6.18	9.01	8.07	5.09	6.37	6.97
PROMEDIO	2.09	3.25	12.51	8.75	13.21	7.56	12.26	5.93

4.2.1 Modelo 1 $\alpha = 0.2$

Esta propuesta surgida de los estudios realizados por Macías-Salinas sugiere que de hacer el parámetro α una constante de valor 0.2 el modelo puede hacerse más simple, disminuir el esfuerzo computacional y explorar la posibilidad de dar un sentido físico a dicho parámetro dada su influencia en los distintos compuestos puros. En este mismo trabajo se podrá observar la tendencia de este parámetro y su proximidad a dicho valor.

De este modelo podemos deducir que aunque haya tenido desempeños regularmente buenos como el caso del Etano, Dióxido de Carbono y el R134a en su mayoría presento DAP mayores al 5% ya sea en el líquido, el gas o ambos. Dicho comportamiento es de esperarse ya que en aquellos compuestos donde mediante un ajuste se llegó a un valor de α cercano o igual a 0.2 se pueden esperar resultados aceptables.

4.2.2 Modelo 2 $\exp(\beta Z)$

El modelo 2, compuesto de un cambio de funcionalidad a la ley de potencias del modelo original el cual era compuesto de un producto y una potencia de dos parámetros ajustables independientes busca una funcionalidad más sencilla suprimiendo el parámetro de potencia.

Aunque este modelo presenta una mejora significativa al anterior, es bueno notar que esté presenta una DAP mayor 5% sobre todo en los compuestos polares y los mejores resultados son presentados en los alcanos de menor peso molecular siendo el decano en su fase gas el único en el que se presenta una desviación mayor a 6%.

4.2.3 Modelo 3 $\exp(Z^\beta)$

Como se pudo observar en el modelo anterior se hizo una simplificación de la funcionalidad original $\exp(\sigma_0 Z^{\sigma_1})$. En este caso se suprime el término del producto conservando el de la potencia y así explorar sus capacidades de manera individual.

El modelo 3 no presento grandes mejoras con respecto a los dos anteriores, sin embargo si se pueden destacar aspectos que sirven como guía en el estudio de modelos con base en su forma geométrica, las mayores desviaciones presentadas fueron en el monóxido de carbono y en el agua, en los cuales se puede notar solo por la forma de la curva que presentan sus datos de referencia que hay pendientes muy pronunciadas las cuales el modelo de potencia no es capaz de seguir de manera satisfactoria, sin embargo en aquellos como el Etano, Propano, Butano, Decano e incluso el R134a con curvatura un tanto mayor el modelo tiene mejores resultados.

4.2.4 Modelo 4 $\exp(\beta Z^\beta)$

Para este modelo se utiliza la misma funcionalidad que en el original, salvo con la diferencia de solo utilizar un parámetro tanto para el termino potencia como el producto y así ver si es posible tener una relación apropiada que brinde el mejor desempeño con la reducción de un parámetro.

Salvo por los compuestos que se encuentran en la región de 250 a 450 K la curvatura que adquiere el modelo es aceptable para ajustarse a los datos de referencia de sus compuestos, el R134a que también se encuentra en ese intervalo sin embargo presenta una desviación mayor, adjudicadle debido a su polaridad.

4.2.5 Modelo 5 $\exp(Z^\beta/\beta)$

Muy parecido al modelo anterior pero con la variante que en lugar de un producto se tiene un cociente, el cual brinda una nueva forma de relación con el parámetro potencia, ya que en el anterior se tenía la desventaja de que al aumentar uno el otro hacía lo propio y como resultado teníamos un incremento aun mayor de lo esperado lo cual limitaba en cierta forma el intervalo de efectividad del mismo, como pudo mostrarse anteriormente.

Con este modelo se pretende mejorar lo antes mencionado en busca de poder lograr una curvatura más apropiada sobretodo en el área del líquido la cual presenta mayores desviaciones en los modelos estudiados hasta el momento.

Según lo esperado, se obtuvieron mejores representaciones de los datos de referencia con esta combinación cociente-potencia sobretodo en el desempeño de la fase líquida, sin embargo trajo consigo una ligera variación en la fase gas la cual no se había presentado en los modelos anteriores.

4.2.6 Modelo 6 $(x_s/x_g)G_{sg}$

Dentro de los modelos propuestos este en particular tiene una función fija que es ayudar al modelo (cualquiera de ellos) a compensar la subestimación o sobrestimación del mismo con respecto a la influencia directa que brindan las fracciones x_s y x_g de cada fase. Como aclaración se hace notar que la funcionalidad de la ley de potencias empleada en este modelo junto al 1 y el 10 es $\exp(\beta Z)$ la cual corresponde al modelo 2, por tratarse de la más simple.

Los resultados esperados para este modelo son visiblemente obvios, sin embargo la dualidad del modelo en general para predecir simultáneamente ambas fases representa un punto a considerar ya que mientras una de las fases puede ser subestimada la otra podría encontrarse en un caso contrario, es así que se buscara que ambas fases tengan la misma tendencia para poder obtener mejores resultados al momento de ocupar este modelo ya sea solo en combinación de algún otro.

Los aspectos a resaltar de este modelo son que en comparación directa al modelo 2 del cual es básicamente la misma estructura, se obtienen mejores resultados en una escala muy pequeña prácticamente imperceptibles, lo cual se puede atribuir a que el valor numérico que arroja el modelo para la ganancia es muy pequeño y no afecta en gran medida la viscosidad final de alguna de las fases.

El estudio se extendió hasta las diferentes combinaciones de los modelos 1 al 6 con el propósito de poder entender los beneficios y/o limitaciones que podrían traer dichas combinaciones.

4.2.7 Modelos con combinación $\alpha = 0.2$

En estos modelos se obtuvieron resultados similares a los del Modelo 1, los cuales dependen de la cercanía del parámetro ajustable α en cada uno de los compuestos al de la constante 0.2. Es por esta razón que los modelos 7, 8, 9, 10, 14, 15 y 16 han sido descartados para un estudio más a fondo.

4.2.8 Modelos con combinación $(x_s/x_g)G_{sg}$

De forma general los modelos con esta contribución presentan una mejora con respecto a aquellos que no tienen este parámetro, aun así esta mejora no parece ser significativa con respecto al incremento en el uso de un parámetro adicional en el modelo.

Dentro de estos modelos los que resaltan son los Modelos 6 y 13 los cuales se llevaron a la siguiente etapa de desarrollo del trabajo para ser analizados en los aspectos de parámetros y funcionalidad de cada uno de ellos.

Las tablas de datos de referencia empleados en la tesis se obtuvieron en el NIST webbook.

Las tablas presentadas son aquellas que utilizaron la EdE de SRK ya que no hubo una diferencia considerable a las que utilizaron PR, estas últimas se presentan en el [Anexo B](#).

Con estos resultados se puede ver que el Modelo 13 es el que en promedio presenta las desviaciones menores con respecto a los datos de referencia en el mayor número de compuestos puros.

Lo siguiente es con los parámetros obtenidos de cada compuesto puro hacer la extrapolación a amplios intervalos de presión y temperatura, para poder ver las capacidades predictivas del modelo.

4.3 Compuestos Puros Empleados en Amplios Intervalos de P y T

Para poder realizar las pruebas se requiere de una base de datos en amplios intervalos de P y T los que se presentan en la siguiente Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Base de datos de referencia en amplios intervalos.

NOMBRE	# DATOS	PRESION [bar]	TEMPERATURA [K]	VISCOSIDAD [μ Pa s]	AUTOR
METANO	426	0.1 a 1000.0	95.00 a 625.00	3.80 a 242.60	<i>Younglove et al. 1987</i>
ETANO	378	0.1 a 700.0	95.00 a 625.00	5.00 a 1357.40	<i>Friend et al 1991</i>
PROPANO	411	0.1 a 1000.0	100.00 a 500.00	5.40 a 2778.80	<i>Vogel et al. 1998</i>
BUTANO	356	0.1 a 690.0	135.00 a 575.00	5.60 a 2442.60	<i>Vogel et al. 1999</i>
DECANO	333	0.1 a 1000.0	254.00 a 675.00	6.60 a 2085.70	<i>Huber et al. 2004</i>
DODECANO	331	0.1 a 1000.0	265.00 a 695.00	6.30 a 2823.70	<i>Huber et al. 2004</i>
MONOXIDO DE CARBONO	347	0.1 a 1000.0	70.00 a 500.00	4.70 a 251.90	<i>McCarty et al. 1989</i>
DIOXIDO DE CARBONO	468	0.1 a 1000.0	220.00 a 1090.00	11.10 a 297.30	<i>Fenghour et al.1998</i>
OXÍGENO	382	0.1 a 820.0	55.00 a 995.00	5.70 a 877.10	<i>Laesecke et al. 1990</i>
NITROGENO	389	0.1 a 1000.0	65.00 a 1985.00	4.50 a 284.00	<i>Span et al. 2000</i>
AGUA	391	0.1 a 1000.0	333.20 a 1273.20	10.90 a 1791.10	<i>IAPWS 1997</i>
R-134a	223	0.1 a 700.0	170.00 a 450.00	8.40 a 2143.30	<i>Perkins et al. 2000</i>

Al hacer el cálculo de viscosidades en intervalos amplios de T y P se presentó un error sistemático el cual muestra que al irse incrementando la presión el error relativo va creciendo y de manera acumulativa, es por esta razón que no se presentan los resultados obtenidos de dicho intento. Sin embargo el análisis exploratorio del punto 4.2 del presente trabajo arrojó la información necesaria para hacer una comparación crítica con respecto al segundo método de ajuste que se presenta a continuación.

4.4 Método de Ajuste en Intervalos Amplios de T y P

Partiendo de la premisa del análisis realizado en el punto 4.2 se realiza un análisis similar para hacer la comparación con aquellos que se encontraron anteriormente como los modelos con mejor desempeño por sus características en la zona de saturación.

Por esta razón se presenta una Tabla análoga a la 4.3, en la que se presentan los %DAP de los ajustes realizados en intervalos amplios de P y T utilizando los 16 modelos presentados en la sección 3.1.2.

Tabla 4.5 %DAP - SRK IA Primera Parte.

MODELO=>	1	2	3	4	5	6	7	8
COMPUESTO								
METANO	2.72	2.71	1.92	2.08	1.78	2.45	1.97	2.08
ETANO	6.47	3.91	4.06	3.86	5.02	2.27	5.98	3.86
PROPANO	5.70	3.29	5.41	4.75	6.17	1.70	6.16	4.75
BUTANO	5.21	3.73	6.27	5.58	7.12	2.79	5.04	5.58
DECANO	10.19	3.07	5.60	5.16	6.26	2.36	9.43	5.16
DODECANO	13.85	3.17	8.12	7.43	8.84	2.44	13.40	7.43
MONÓXIDO DE CARB.	7.22	7.16	7.06	7.00	7.23	5.70	7.20	7.00
DIÓXIDO DE CARB.	2.34	2.22	2.01	2.08	1.92	1.91	2.08	2.08
OXÍGENO	3.14	3.04	2.61	2.73	2.73	1.70	2.69	2.74
NITRÓGENO	2.74	2.72	2.90	2.81	3.45	4.86	2.90	2.82
AGUA	16.28	10.20	12.40	10.71	13.20	10.13	16.50	10.72
R134a	4.08	4.11	4.35	4.24	4.72	3.76	4.57	4.24
PROMEDIO	6.66	4.11	5.23	4.87	5.70	3.51	6.49	4.87

Tabla 4.5 %DAP - SRK IA Segunda Parte.

MODELO=>	9	10	11	12	13	14	15	16
COMPUESTO								
METANO	31.83	2.51	1.92	2.08	1.76	2.02	2.13	1.98
ETANO	133.05	2.34	2.83	2.53	3.27	2.95	2.73	3.20
PROPANO	280.48	1.80	1.84	1.71	2.17	2.02	1.91	2.21
BUTANO	288.84	2.78	3.26	3.06	3.59	3.45	3.21	3.81
DECANO	572.02	2.92	2.35	17.70	2.85	2.87	4.98	3.29
DODECANO	718.24	2.96	2.96	2.71	3.43	3.23	3.00	3.66
MONÓXIDO DE CARB.	35.45	6.07	6.18	6.14	6.07	6.86	6.80	6.82
DIÓXIDO DE CARB.	16.25	1.90	1.88	1.89	1.88	1.87	1.88	1.87
OXÍGENO	20.53	1.91	1.71	1.70	1.70	1.85	1.89	1.83
NITRÓGENO	9.60	4.85	3.22	2.64	3.22	3.23	3.23	3.02
AGUA	132.89	11.55	12.33	10.80	10.50	12.69	11.51	13.18
R134a	198.84	4.09	3.59	3.63	3.54	4.25	4.17	4.52
PROMEDIO	203.17	3.81	3.68	4.72	3.67	3.94	3.95	4.12

En comparación de las tablas 4.3 y 4.5 se logra confirmar que los modelos 6 y 13 son los que presentan los mejores resultados en cuanto a un promedio de los %DAP. Salvo por el Modelo 9 el cual presentó desviaciones muy altas los distintos modelos se encuentran en un muy aceptable margen de desviación absoluta promedio.

Algo de lo más destacable de la tabla anterior que es digno de mencionar es que las mayores desviaciones en todos los casos fueron presentadas al tratar de ajustarse a los datos de referencia del agua, es por eso que se realizara un análisis por separado de dicho compuesto.

Tomando los comportamientos de los alcanos del C₁ al C₄ como similares, el C₁₀ el C₁₂ y el R134a como los de mayor peso molecular y mayor viscosidad, y al CO, CO₂, O₂ y N₂ como compuestos mayormente gaseosos, es así como se dividió su estudio.

En la Figura 4.1, 4.2 Y 4.3 se presentan de manera gráfica las desviaciones relativas de cada uno de los grupos de estudio.

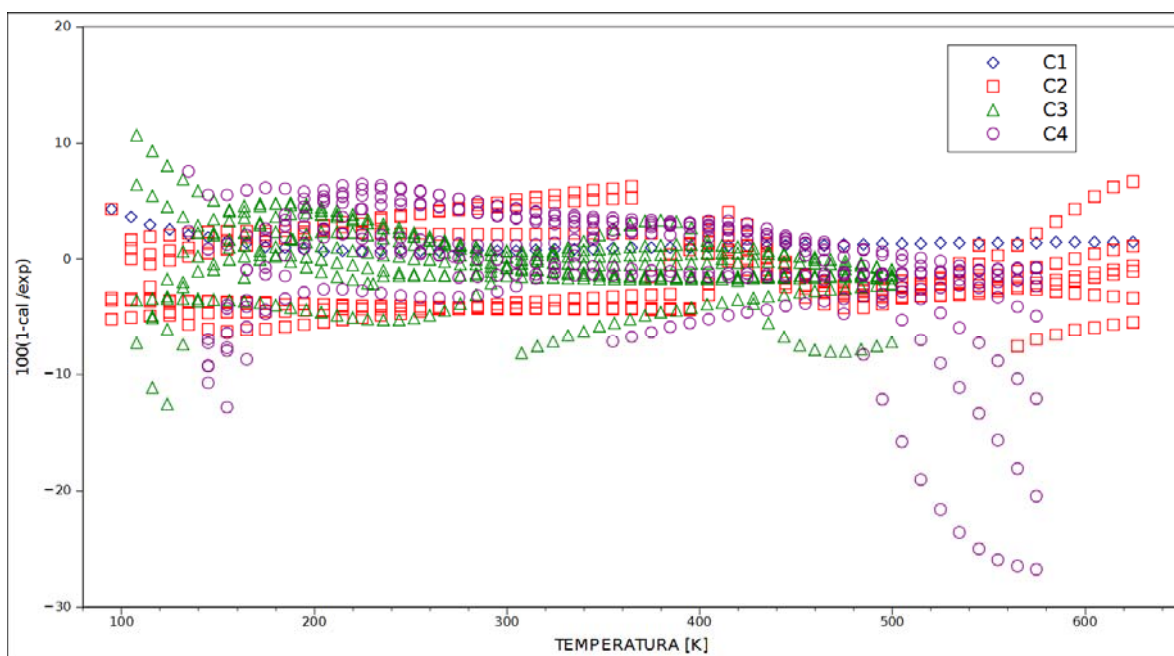


Figura 4.1 Desviaciones relativas obtenidas alcanos ligeros modelo 13.

Como se puede observar en la Figura 4.1 los primeros tres compuestos presentan muy buenas representaciones dentro del intervalo de -10% a +10%, mientras el butano muestra una sobreestimación entre las temperaturas de 500 a 600 K.

La Figura 4.2 por su parte muestra que el comportamiento de los tres compuestos siguen la misma tendencia con una subestimación a temperaturas bajas y al ir subiendo la temperatura se acerca a los datos de referencia y vuelve hacia la subestimación.

En lo que corresponde a los gases diatómicos y los gases del carbono, se observa claramente en la Figura 4.3 que solo el monóxido de carbono presenta un comportamiento altamente desordenado sobre todo a temperaturas bajas y va acercándose a los datos de referencia al incrementar la temperatura.

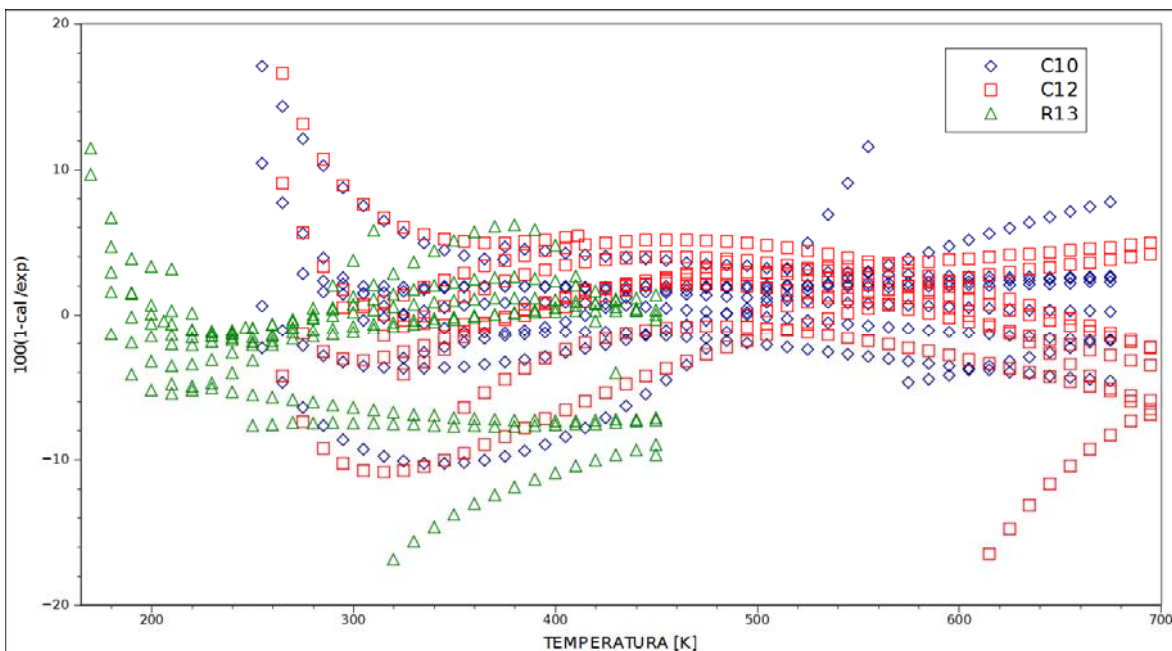


Figura 4.2 Desviaciones obtenidas de compuestos pesados modelo 13.

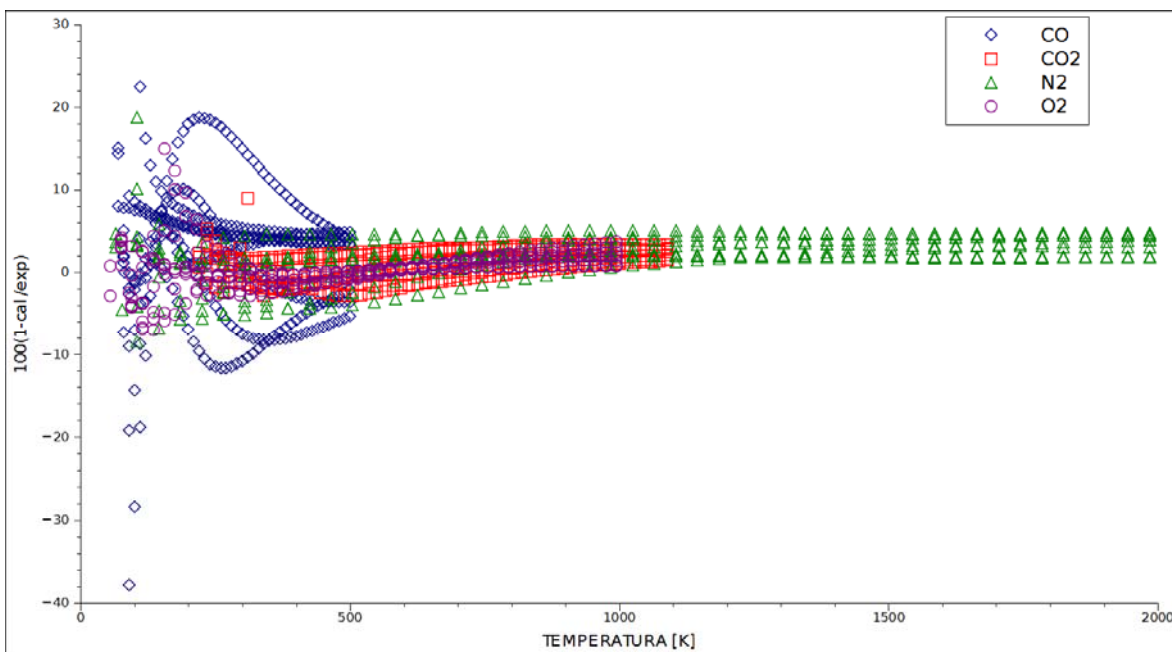


Figura 4.3 Desviaciones obtenidas de compuestos mayormente gaseosos modelo 13.

Las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 obtenidas del modelo se comparan con las obtenidas por el modelo 6, para un análisis de sobre el comportamiento de ambos modelos. Las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 son análogas a las tres anteriores.

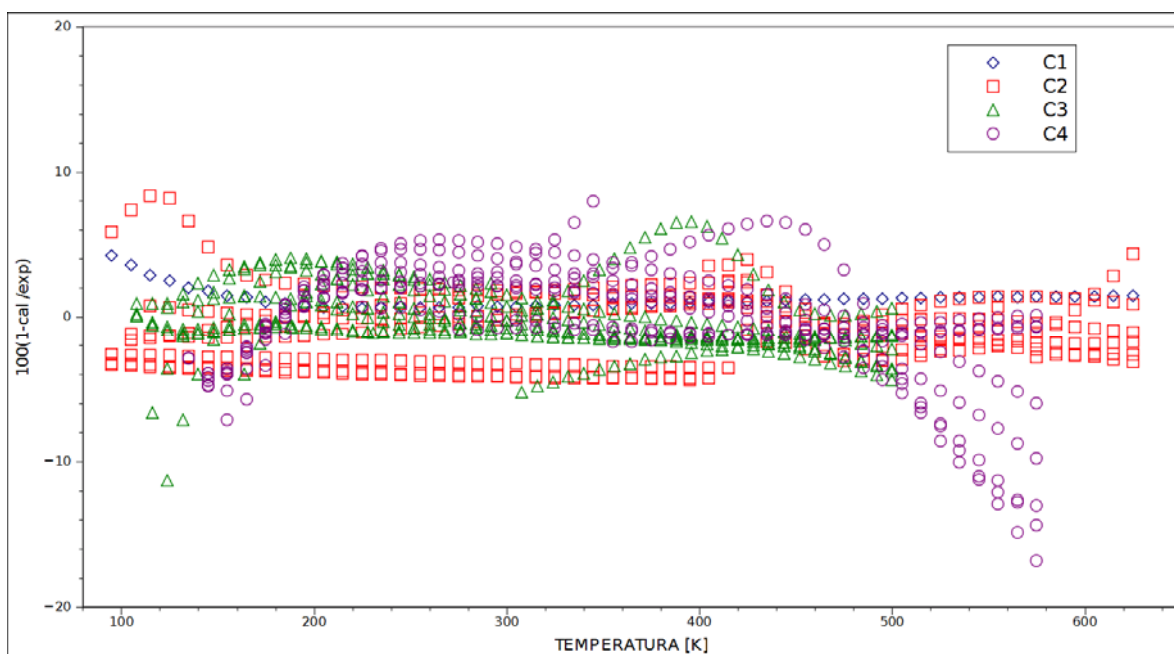


Figura 4.4 Desviaciones relativas obtenidas alcanos ligeros modelo 6.

En comparación a la Figura 4.1 la 4.4 muestra una tendencia similar en C₁, C₂ y C₃ con un mismo grado de irregularidad para C₄ con una desviación máxima cercana al -20%.

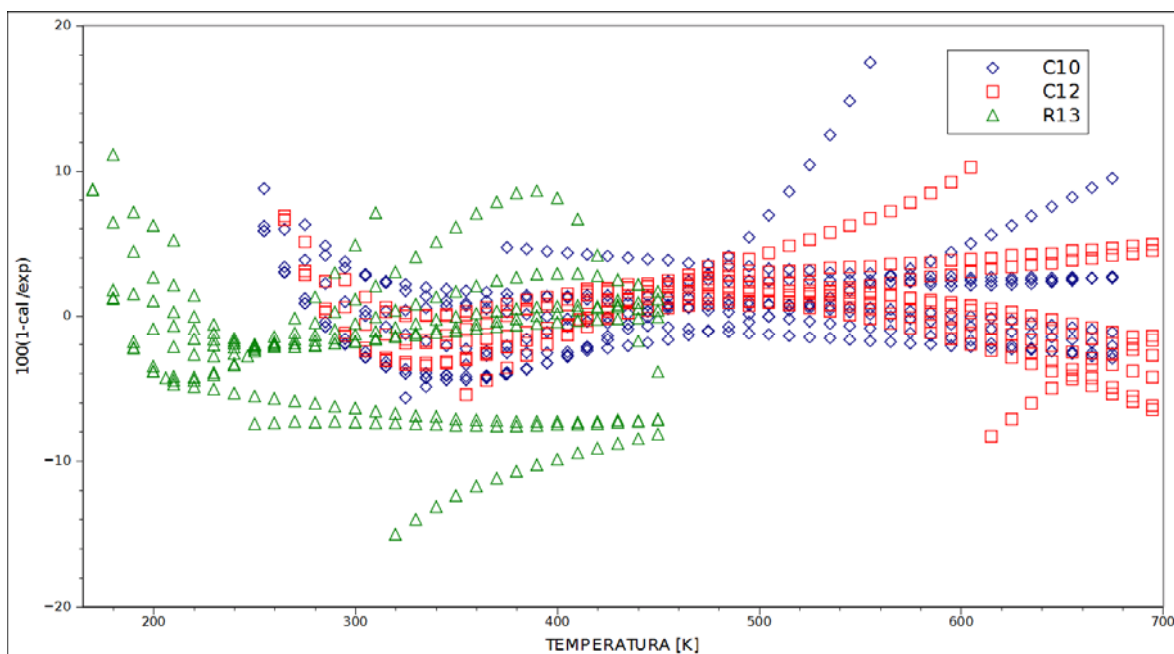


Figura 4.5 Desviaciones obtenidas de compuestos pesados modelo 6.

Las diferencias entre las Figuras 4.2 y 4.5 son mínimas salvo en el caso del decano donde se muestra un mayor orden.

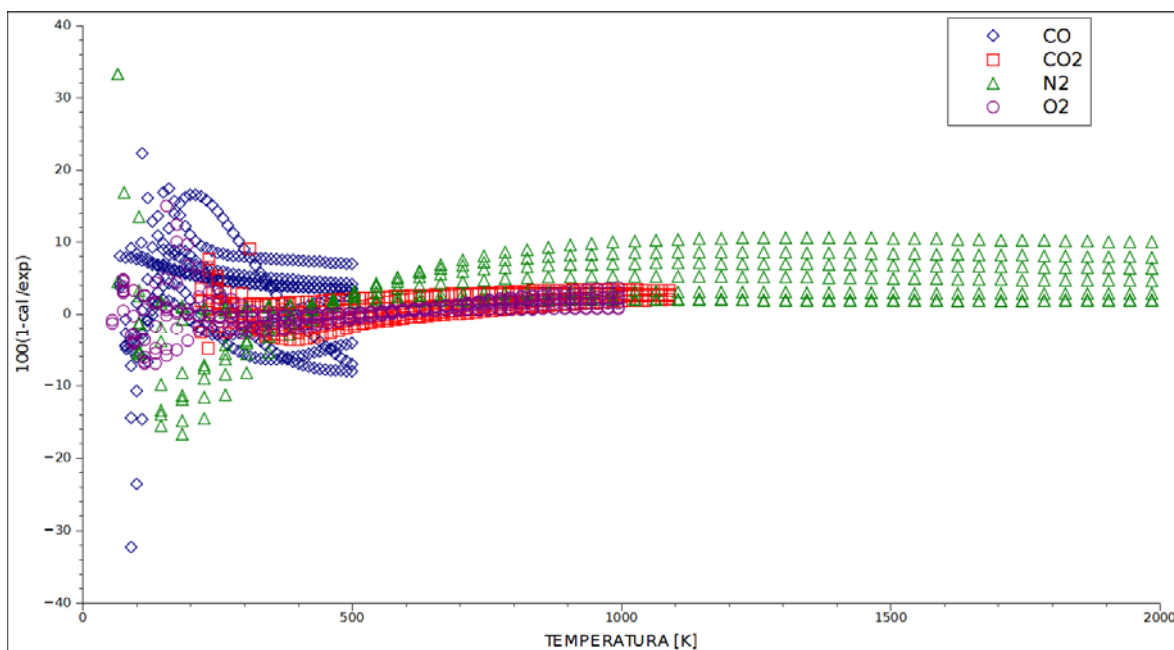


Figura 4.6 Desviaciones obtenidas de compuestos mayormente gaseosos modelo 6.

La más clara diferencia entre las Figuras 4.3 y 4.6 es el nitrógeno que en esta última se ve incrementada la subestimación.

Ahora, enfocando el análisis a los modelos 6 y 13, se procede a ver sus capacidades de interpolación dentro de la zona de saturación empleando los parámetros optimizados en intervalos amplios de T y P .

Como referencia complementaria se presentan los mejores y peores resultados de los modelos 6 y 13 en IA de P y T . Para el caso del modelo 6 se presentan el propano como el mejor y el monóxido de carbono. Por su parte el modelo 13 se mostraran los casos del oxígeno y el agua.

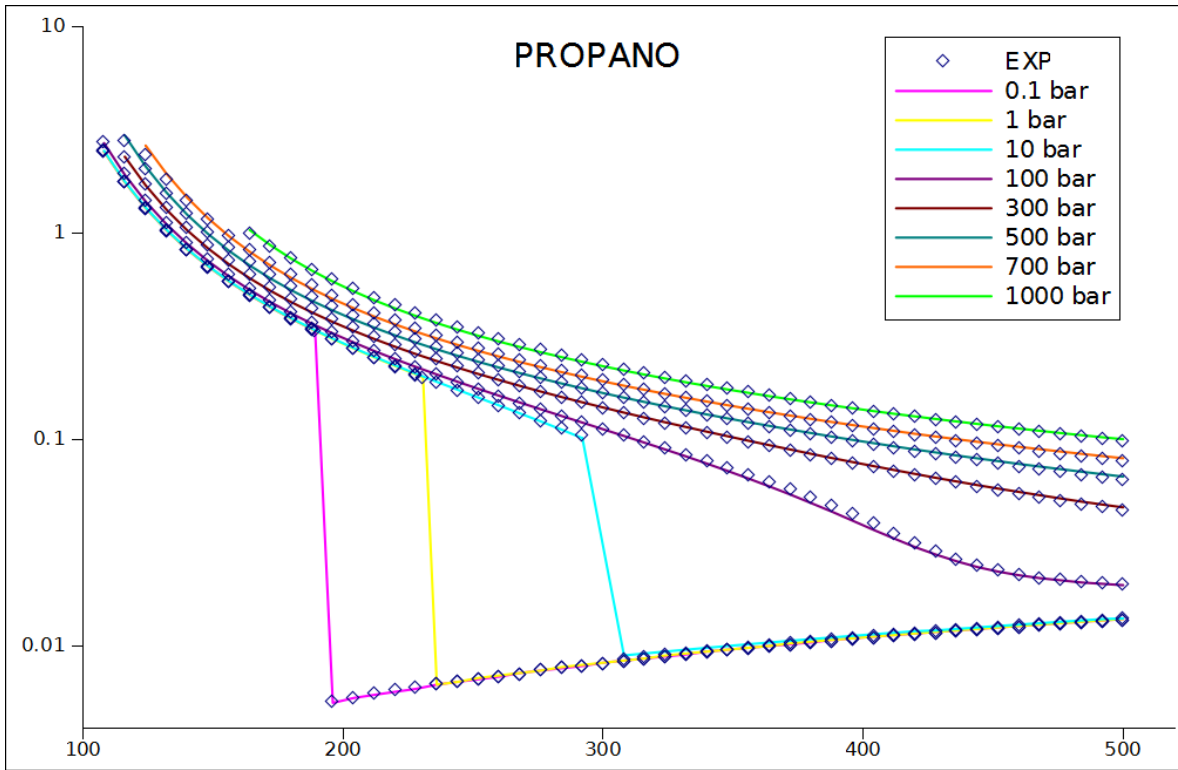


Figura 4.7 Viscosidades Propano Modelo 6 SRK.

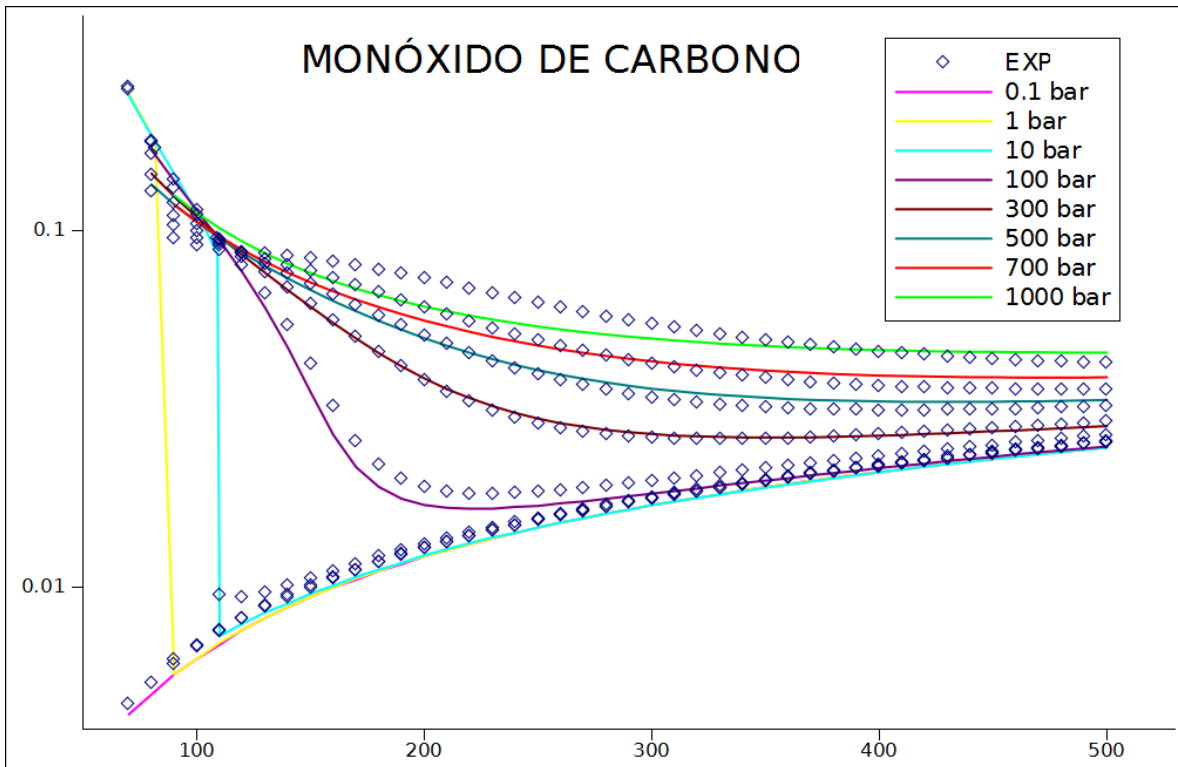


Figura 4.8 Viscosidades Monóxido de Carbono Modelo 6 SRK.

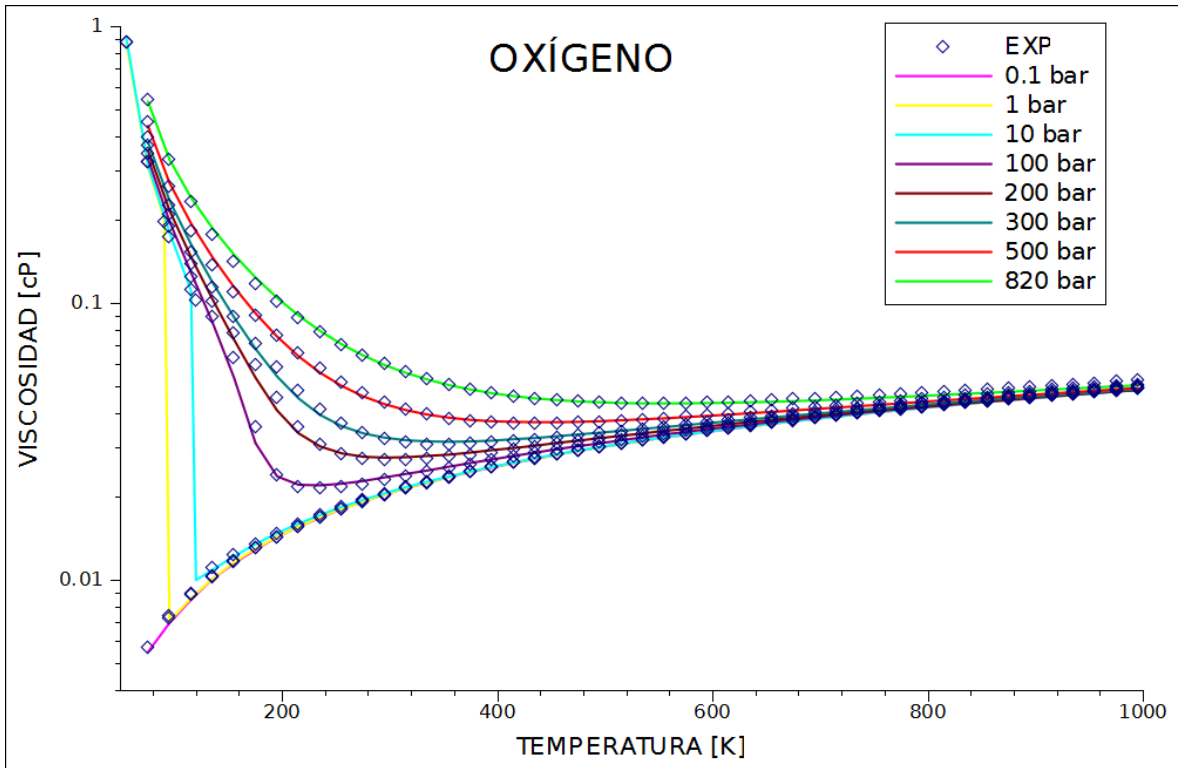


Figura 4.9 Viscosidades Oxígeno Modelo 13 SRK.

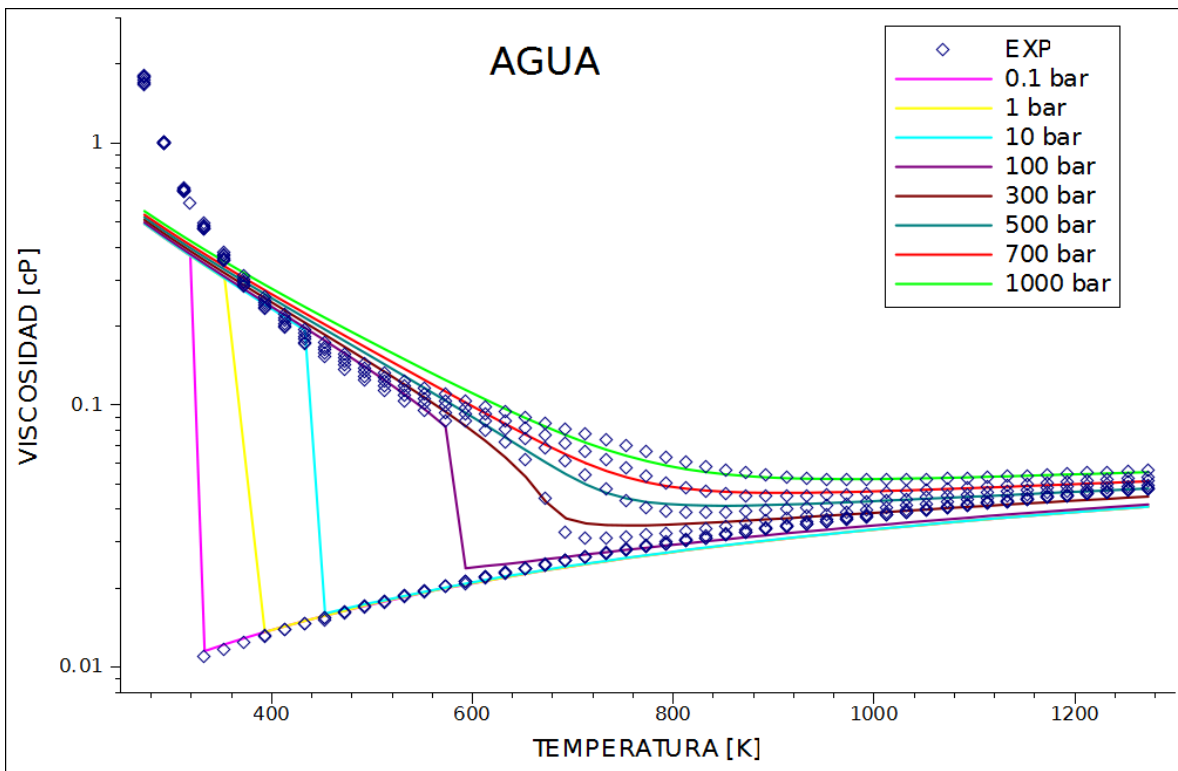


Figura 4.10 Viscosidades Agua Modelo 13 SRK.

4.5 Pruebas con Parámetros Optimizados

A continuación se presentan de forma grafica los resultados obtenidos al aplicar los parámetros optimizados obtenidos a través de la regresión realizada en intervalos amplios de Presión y Temperatura utilizados en la zona de saturación. De los resultados obtenidos para los modelos 13 y 6 se muestra en las Tablas 4.4 y 4.5 respectivamente los %DAP para cada compuesto.

Tabla 4.6 %DAP – SRK en ZS con Parámetros Ajustados en IA de P y T modelo 13.

COMPUESTO	η_l	η_g	COMPUESTO	η_l	η_g
METANO	5.66	4.22	MONÓXIDO DE CARB.	9.28	12.66
ETANO	4.08	13.50	DIÓXIDO DE CARB.	3.74	7.81
PROPANO	5.28	12.00	OXÍGENO	7.77	6.37
BUTANO	4.61	13.27	NITRÓGENO	5.68	4.31
DECANO	8.52	6.61	AGUA	14.10	18.49
DODECANO	7.19	15.57	R134a	5.15	22.60
PROMEDIO				6.75	11.45

Tabla 4.7 %DAP – SRK en ZS con Parámetros Ajustados en IA de P y T modelo 6.

COMPUESTO	η_l	η_g	COMPUESTO	η_l	η_g
METANO	6.93	4.68	MONÓXIDO DE CARB.	11.82	13.47
ETANO	4.30	10.20	DIÓXIDO DE CARB.	5.32	10.00
PROPANO	3.36	10.02	OXÍGENO	7.39	6.35
BUTANO	5.98	10.18	NITRÓGENO	12.53	12.27
DECANO	8.67	4.99	AGUA	25.53	10.71
DODECANO	4.84	13.13	R134a	6.45	21.27
PROMEDIO				8.34	10.60

Como puede observarse en la Tabla 4.6 las menores desviaciones se obtuvieron en metano, decano, dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno. Mientras que los %DAP mayores además del agua fueron los de monóxido de carbono, Dodecano y el refrigerante R134a.

Mientras que el comportamiento del modelo 6 mostrado en la Tabla 4.7 a diferencia del 13 tiene un mejor desempeño en el decano y dodecano, sin embargo tiene un aumento no muy significativo en la parte de la viscosidad del líquido.

Retomando lo que se menciona en el capítulo 3 de este trabajo, se optó por el modelo 6 como el modelo final por ser el que presentó un mejor comportamiento en lo general para una mayor cantidad de compuestos.

Lo siguiente a considerar es un estudio a los parámetros del modelo final en busca de una relación o anomalía en alguno de los comportamientos mostrados en las Figuras 4.1 a 4.6.

Tabla 4.8 Parámetros Optimizados Modelo 13.

PARAMETRO =>	α		β		γ_0		γ_1		G_{sg}	
	SRK	PR	SRK	PR	SRK	PR	SRK	PR	SRK	PR
METANO	0.189	0.191	0.577	0.606	0.999	1.033	0.404	0.365	0.004	0.003
ETANO	0.239	0.179	0.593	0.596	4.451	1.211	2.615	0.494	0.035	0.019
PROPANO	0.212	0.234	0.544	0.570	1.526	2.45	0.873	1.185	0.031	0.034
BUTANO	0.220	0.239	0.516	0.536	1.538	2.311	0.867	1.115	0.032	0.035
DECANO	0.182	0.199	0.468	0.485	0.616	0.902	0.268	0.345	0.027	0.030
DODECANO	0.190	0.209	0.462	0.480	0.762	1.203	0.340	0.475	0.031	0.035
MON. DE CAR.	0.115	0.089	0.001	0.355	0.841	0.357	0.116	0.259	0.013	0.010
DIO. DE CAR.	0.203	0.197	0.682	0.721	0.804	0.948	0.333	0.339	0.013	0.019
OXÍGENO	0.410	0.201	0.616	0.614	30.516	1.128	18.912	0.463	0.048	0.025
NITRÓGENO	0.255	0.239	0.008	0.001	2.793	2.828	0.071	0.067	0.018	0.019
AGUA	-0.832	0.138	1.038	0.813	0.628	1.139	0.563	0.313	0.054	-0.054
R134a	0.278	0.338	0.640	0.714	1.687	4.696	0.686	1.456	0.052	0.063

Lo primero destacable en el análisis de los parámetros es como se mencionó la proximidad del parámetro α al valor de 0.2, sin embargo esto solo es aplicable a los alcanos y el dióxido de carbono.

Así mismo la diferencia entre los parámetros de SRK y PR es regular y mantiene la misma tendencia, salvo por el etano, el oxígeno y el agua. Es por esta razón que a continuación se muestra de forma gráfica las diferencias entre dichos parámetros.

En las Figuras 4.11 a 4.13 se utilizan rombos para representar los datos de referencia empleados, mientras la línea continua representa a los datos que se predicen con los datos optimizados del método de ajuste en intervalos amplios de P y T utilizando la EdE de PR, así como la línea discontinua es la que predice utilizando la EdE de SRK.

La Figura 4.11 muestra la gráfica del Etano en la zona de saturación donde se observa como el modelo empleando la EdE de SRK tiene una ligera mejora en lo que respecta al líquido a temperaturas bajas, mientras que al ir aumentando la temperatura el modelo empieza a subestimar el líquido y a sobrestimar el gas. Analizando los parámetros se observa que en β casi no hay diferencia, mientras que la α tiene un valor mayor en SRK por una diferencia del orden de 0.04 la cual de manera casi imperceptible es la que hace que la curva sea más estrecha a lo largo de la viscosidad. La diferencia en los parámetros γ_0 y γ_1 son mayores en un orden entre 3.24 y 2.121 respectivamente lo que provoca esa ligera curvatura. Y el último parámetro G_{sg} es también un poco mayor para SRK lo cual sugiere que el modelo requiere de una mayor ganancia sobretodo en el líquido sin afectar demasiado al gas, lo cual era de esperarse ya que dicho efecto viene heredado del ajuste realizado en intervalos amplios de P y T .

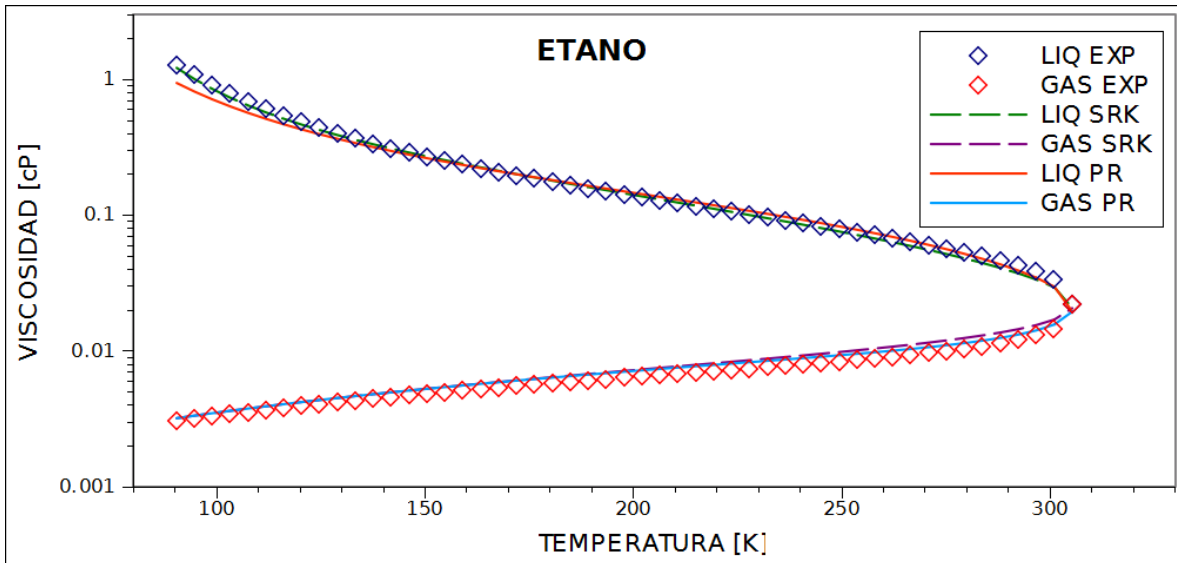


Figura 4.11 Viscosidad del Etano en ZS con Parámetros Optimizados en IA de P y T .

El caso del oxígeno presentado en la Figura 4.12 tiene un comportamiento similar al del etano donde la EdE de SRK tiene una mejor representación a bajas temperaturas y al acercarse a mayores temperaturas el modelo empieza a subestimar la viscosidad líquida y a sobrestimar el gas. Mientras que la EdE de PR presenta un comportamiento no muy bueno para el líquido donde las discrepancias entre los parámetros son las siguientes, el parámetro α es mayor en SRK por 0.2 lo cual como se discutió anteriormente tiene un efecto hacer la curvatura más cerrada sobre el eje de la viscosidad siendo más perceptible a altas temperaturas; la β es prácticamente la misma y en el caso de las gammas es muy drástico ya que la diferencia por la cual son mayores en SRK son γ_0 mayor por 29.388 y γ_1 por 18.449 además de que la relación de proporciones es distinta en el modelo empleando PR es de tener una γ_0 2.44 veces mayor a γ_1 , y en SRK γ_0 1.61 veces el valor de γ_1 .

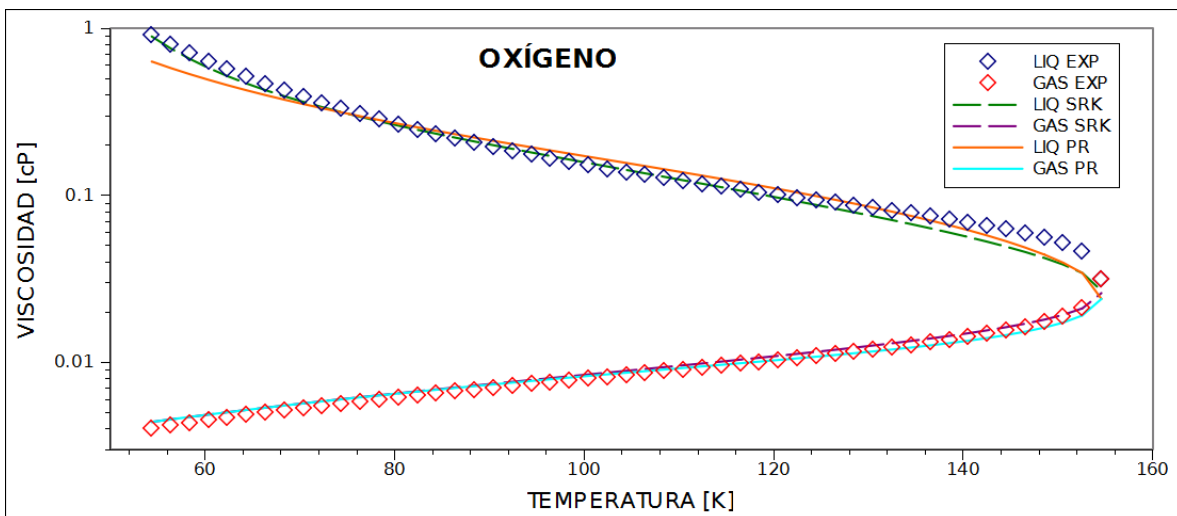


Figura 4.12 Viscosidad del Oxígeno en ZS con Parámetros Optimizados en IA de P y T .

El agua como ya se menciona anteriormente es un caso particular por tener el peor de los desempeños en todos los modelos, aun así en este punto hay un factor muy característico que no ha presentado ningún modelo una α de valor negativa en los parámetros de SRK como es evidente en la Figura 4.12 la parte SRK es extremadamente recta y cerrada (visualmente ya que la escala es logarítmica) lo cual también influye los comportamientos de los demás parámetros como γ_0 y γ_1 son casi iguales lo que desemboca en la parte sin curvatura para SRK mientras que en PR se nota una clara distorsión tanto en liquido como en gas cosa que no había sido perceptible en otros casos la relación de las gammas es γ_0 3.64 mayor que γ_1 a lo cual se puede atribuir dicha tendencia, la β que en todos los compuestos se comporta por los alrededores de 0.5 ahora está en un valor casi inverso al que se tiene en PR, lo cual es de esperarse dada la naturaleza del parámetro pues se encuentra implícito en una función $(z/\beta)^\beta$. Por último el parámetro de ganancia G_{sg} también presenta un valor negativo en PR debido mayormente a la parte gaseosa que se subestima.

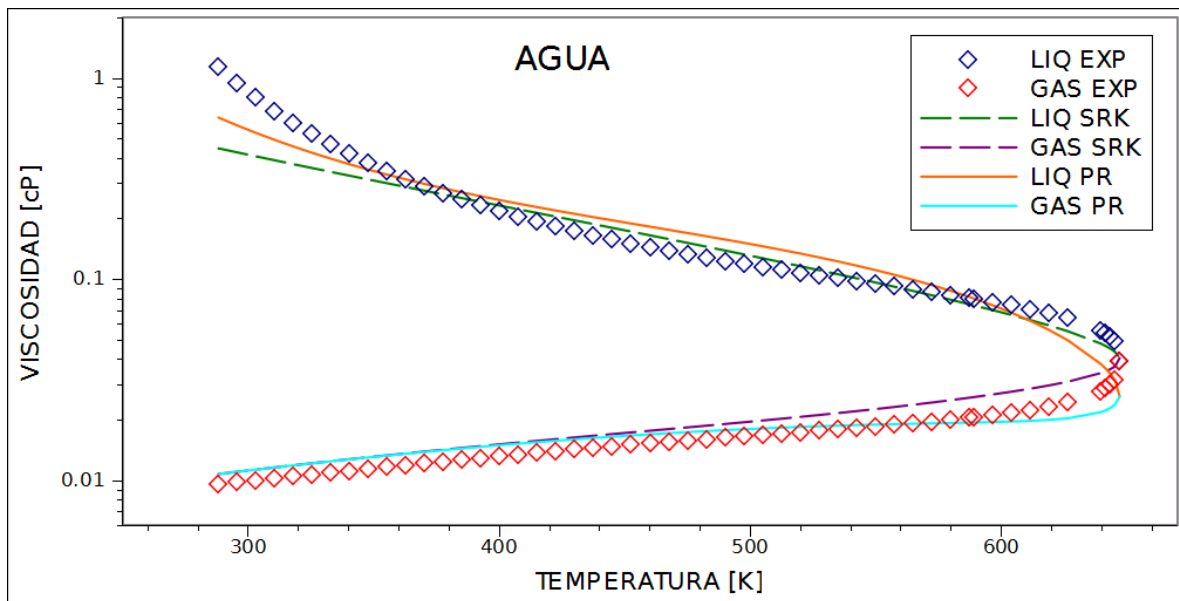


Figura 4.13 Viscosidad del Agua en ZS con Parámetros Optimizados en IA de P y T .

De lo anterior discutido se pueden tomar las características primordiales de los parámetros del modelo final resultante.

Es con este análisis final de los parámetros que concluye el análisis y discusiones de los resultados

Conclusiones y Recomendaciones

En este trabajo se desarrolló un modelo para representar viscosidades de compuestos puros en intervalos amplios de Presión y Temperatura, de manera simultánea para la fase líquida y la fase gas. Este modelo ha sido desarrollado con base a la Teoría de la Estructura Significante de Eyring. Se emplearon dos métodos de ajuste a través de los cuales se obtuvieron los mejores resultados en el mayor número de compuestos y a su vez en las diferentes zonas de una manera conjunta. Además de aplicar diferentes tipos de modificaciones a la TES original en busca de sus fortalezas, debilidades, alcances y limitaciones en las distintas propuestas exploradas. Los alcances correlativos del modelo fueron verificados con valores de referencia de los compuestos puros desde el punto triple al punto crítico para la zona de saturación y en presiones de 0.1 a 1000 bar para intervalos amplios de Presión y Temperatura. Del trabajo realizado y los resultados obtenidos se desprenden las siguientes conclusiones:

- Los modelos aplicables a ambas fases de manera simultánea son pocos.
- El método de ajuste de empleado en la zona de saturación no tuvo buenos resultados al ser extrapolado a intervalos amplios de Presión y Temperatura.
- A pesar del punto anterior del método de ajuste en la zona de saturación se obtuvieron buenos resultados como en los modelos 6 y 13 los cuales se comprobaron en a su vez con el método de ajuste en intervalos amplios de P y T como los que dan mejores resultados globales.
- El análisis del parámetro α como una constante no es viable salvo en los caso de los alcanos donde el valor ajustado de la constante varia poco.
- La contribución del parámetro de ganancia G_{sg} tuvo poca contribución a la mejora del cálculo de viscosidades.
- La funcionalidad optima para β obtenida en este trabajo es la dada por $(z/\beta)^\beta$ que da las mejores relaciones para las viscosidades de líquidas principalmente.

- En conjunto con el parámetro β los parámetros γ_0 y γ_1 contribuyen en la curvatura. Como se mostró en el capítulo anterior una relación de γ_0 mayor que γ_1 contribuye en una mejor captura de los datos de referencia en los que se tiene un decrecimiento muy elevado en la parte del líquido.
- El método de ajuste en intervalos amplios de presión y temperatura presenta mejores resultados que el método de la zona de saturación, sin embargo presenta la desventaja de que no se cuenta con datos experimentales es por eso que se utilizaron datos de referencia para realizar el ajuste.

Dentro de las recomendaciones propuestas para mejorar y continuar con el trabajo están:

- Ampliar los compuestos puros a estudiar.
- Hacer un ajuste al modelo de Chung et al. para mejorar la correlación del gas.
- Probar nuevas funcionalidades al parámetro G_{sg} como una regla de mezclado simple para hacer más versátil su dependencia de la fracción molar.

Bibliografía

Caudwell, D.R.; Trusler, J.P.M.; Vesovic, V.; Wakeham, W.A., “The viscosity and density of n-dodecane and n-octadecane at pressures up to 200 MPa and temperatures up to 473K”, paper presented at 15th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder CO, June 003, (2003).

Chapman, S.; Cowling, T. G. “The Mathematical Theory of Nonuniform Gases”; Cambridge, New York, (1939).

Chung, T.-H.; Ajlan, M.; Lee, L. L.; Starling, K. E. “Generalized Multiparameter Correlation for Nonpolar and Polar Fluid Transport Properties”. *Ind. Eng. Chem. Res.* (1988).

Cruz-Reyes G., Luna-Bárceñas G., Javier Alvarado J.F., Sánchez I. C., and Macías-Salinas R. “Simultaneous Correlation of Saturated Viscosities of Pure Gases and Liquids Using the Significant Structure Theory”. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2005).

Eyring, H.; Ree, T.; Hirai, N. “Significant Structures in the Liquid State I”. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* (1958).

Eyring, H.; Ree, T. “Significant Structures in the Liquid State II”. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* (1961).

Eyring, H.; Ree, T., S.; Ree, T. “Recent developments in the significant structure theory of liquids”, *International Journal of Engineering Science*, Volume 3, Issue 3, August (1965).

Fenghour, A.; Wakeham, W.A.; Vesovic, V., "The Viscosity of Carbon Dioxide", J. Phys. Chem. Ref. Data, 27, 31-44, (1998).

Friend, D.G.; Ingham, H.; Ely, J.F., "Thermophysical properties of ethane", J. Phys. Chem. Ref. Data, 20(2), 275-347, (1991).

Glasstone, S., Laidler, K. J. And Eyring, H., "The theory of rate process", McGraw-Hill, New York. (1941).

Guo, X.-Q.; Wang, L.-S.; Rong, S.-X.; Guo, T.-M, "Viscosity model based on equations of state for hydrocarbon liquids and gases", Fluid Phase Equilibria, (1997).

Hildwein, H.; and Stephan, K. "Equation of state and equations for viscosity and thermal conductivity of non-polar and polar pure fluids based on the significant-liquid-structure theory", Chemical Engineering Science, vol 48, No. 11, (1993).

Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. And Bird, R. B.; "Molecular theory of gases and liquids", forth Printing. Wiley, New York, (1967).

Hu Ying, Liu Honglai, and Prausnitz John M. "Equation of state for fluids containing chainlike molecules", J. Chem. Phys. 104, 396 (1996).

Huber, M.L.; Laesecke, A.; Perkins, R.A., "Transport properties of n-dodecane", Energy Fuels, 18, 968-975, (2004).

Huber, M.L.; Laesecke, A.; Xiang, H.W., “Viscosity correlations for minor constituent fluids in natural gas: n-octane, n-nonane and n-decane”, *Fluid Phase Equilib.*, 224, 263-270, (2004).

IAPWS, “Revised Release on the IAPS Formulation 1985 for the Viscosity of Ordinary Water Substance”, International Association for the Properties of Water and Steam, Erlangen, Germany, 15, (1997).

Laesecke, A.; Krauss, R.; Stephan, K.; Wagner, W., “Transport Properties of Fluid Oxygen”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19, 5, 1089-1122, (1990).

Lawal A. S. “Prediction of vapor and liquid viscosities from the Lawal-Lake-Silberberg equation of state”, Society of Petroleum Engineers of AIME (1986).

Lee B.I., Kesler M.G., "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States", *AIChE J.*, 21(3), 510-527, (1975).

Little, J. E.; Kennedy, H. T. “A correlation of the viscosity of hydrocarbon systems with pressure temperature and composition”, *Soc. Pet. Eng. J.* (1968).

Macías-Salinas, R.; García-Sánchez, F.; Hernández Garduza, O. “Viscosity Model for Pure Liquids Based on Eyring Theory and Cubic EoS”. *AIChE J.* (2003).

Macías-Salinas, R.; Durán-Valencia, C. López-Ramírez, S. y Bouchot, C. “Eyring-Theory-Based model to estimate crude oil viscosity at reservoir conditions”, *Energy Fuels.* (2009).

MacKnight, A. K.; Eyring, H. “Numerical methods used in the significant structure theory

of liquids” *Journal of Computational Physics*, Volume 9, Issue 3, June (1972).

McCarty, R.D., “Correlations for the Thermophysical Properties of Carbon Monoxide”, National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO, 0, (1989).

Nowak, W., “Berechnung von thermischen Zustandsgrößen und Viscositäten reiner Fluid mit Hilfe der Eyring’schen Modelltheorie”. Dissertation, Universität Stuttgart. (1980).

Perkins, R.A.; Laesecke, A.; Ramires, M.L.V.; Gurova, A.N.; Cusco, L., “Experimental thermal conductivity values for the IUPAC round-robin sample of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a)”, NIST, Gaithersburg, MD, 0, (2000).

Quiñones-Cisneros, S., E.; Zéberg-Mikkelsen, C., K.; Stenby, E., H. “The friction theory (f-theory) for viscosity modeling”, *Fluid Phase Equilibria*, Volume 169, Issue 2, March (2000).

Qun-Fang, L.; Yu-Chun, H.; Rui-Sen, L. “Correlation of viscosities of pure liquids in a wide temperature range” *Fluid Phase Equilibria*, Volume 140, Issues 1-2, December (1997).

Ree, T. S.; Ree, T.; Eyring, H. “Significant Structure Theory of Transport Phenomena”. *J. Phys. Chem.* 68, 3262, (1964).

Span, R.; Lemmon, E.W.; Jacobsen, R.T.; Wagner, W.; Yokozeki, A., “A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 29, 6, 1361-1433, (2000).

Suzuki, K.; Sue, H.; Smith, R., L.; Inomata, H.; Arai, K.; Saito, S. “New equation of state

based on the significant structure model” Fluid Phase Equilibria, Volume 47, Issue 1, July (1989).

Tillner-Roth, R.; Baehr, H.D., “ An international standard formulation of the thermodynamic properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) covering temperatures from 170 K to 455 K at pressures up to 70 MPa”, J. Phys. Chem. Ref. Data, 23, 657-729, (1994).

Vogel, E.; Kuechenmeister, C.; Bich, E.; Laesecke, A., “Reference Correlation of the Viscosity of Propane”, J. Phys. Chem. Ref. Data, 27, 5, 947-970, (1998).

Vogel, E.; Kuechenmeister, C.; Bich, E., “Viscosity for n-Butane in the Fluid Region, High Temp. - High Pressures”, 31, 2, 173-186, (1999).

Wang, L.; Guo, T. “A Unified Viscosity Model for Hydrocarbon Gases and Liquids Based on Transposed Patel-Teja Equation of State”. J. Chem. Ind, Eng. (China), 6, 38, (1991).

Xuan, A.; Wu, Y.; Peng, C.; Ma, P. “Correlation of the viscosity of pure liquids at high pressures based on an equation of state” Fluid Phase Equilibria, Volume 240, Issue 1, 10 February (2006).

Younglove, B.A.; Ely, J.F., “Thermophysical properties of fluids. II. Methane, ethane, propane, isobutane and normal butane”, J. Phys. Chem. Ref. Data, 16, 577-798, (1987).

Anexo A

Método de Levenberg-Marquardt

Este método proporciona una solución numérica a los problemas de minimización de una función multivariable, generalmente no lineal. Este método, el cual interpola entre el algoritmo de Gauss-Newton y el método del gradiente de descenso, ha llegado a ser una técnica estándar para los problemas no lineales de mínimos cuadrados. La base del método es una aproximación lineal de $f(p + \delta_p)$ por medio de una expansión en series de Taylor se obtiene:

$$f(p + \delta_p) \approx f(p) + J\delta_p \quad (\text{A.1})$$

donde J es la Matriz Jacobiana. Como todos los modelos de optimización no lineales, el método de LM es iterativo. Iniciando en el punto p_0 , el método produce una serie de vectores p_1, p_2, \dots , que convergen a un mínimo local p^+ en f . por consiguiente, se requiere en cada paso encontrar los incrementos de los parámetros δ_p que minimice la cantidad:

$$\|x - f(p + \delta_p)\| \approx \|x - f(p) - J\delta_p\| = \|\epsilon - J\delta_p\| \quad (\text{A.2})$$

donde ϵ es el vector de errores residuales del ajuste.

Teniendo a δ_p como la solución para el problema lineal de mínimos cuadrados, alcanzando el mínimo cuando $\epsilon - J\delta_p$ es ortogonal a la columna de J . Teniendo que $J^T(J\delta_p - \epsilon) = 0$ quedando:

$$J^T J\delta_p = J^T \epsilon \quad (\text{A.3})$$

Agregando una discriminación propuesta por Levenberg se tiene:

$$(J^T J + \lambda I)\delta_p = J^T \epsilon \quad (\text{A.4})$$

donde I es la matriz identidad, $J^T J$ es la aproximación de la Hessiana (una aproximación a la matriz de las derivadas parciales de segundo orden de la función) y λ es el factor de discriminación, el cual se va ajustando con cada iteración. Cuando la solución actual está lejos de ser correcta, el algoritmo se comporta como un gradiente de descenso más inclinado con lo que asegura convergencia aunque de manera lenta. Mientras que al acercarse a la solución se comporta como un método de Gauss-Newton.

Marquardt probó la idea de que se puede escalar cada uno de los componentes del gradiente en función de la curvatura de manera que exista mayor movimiento a lo largo de la dirección donde el gradiente es más pequeño. Esto evita la convergencia lenta en dirección del gradiente pequeño. Por lo tanto, Marquardt sustituye la matriz identidad I con la diagonal de la matriz Hessiana, resultando:

$$(J^T J + \lambda \text{diag}(J^T J))\delta_p = J^T \epsilon \quad (\text{A.5})$$

Anexo B

Tabla Resultados PR

Tablas de resultados con el uso de la ecuación de PR.

Tabla B.1 %DAP - PR Primera Parte.

MODELO=>	1		2		3		4	
	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g
COMPUESTO								
METANO	191.39	8.05	1.96	3.95	4.13	4.66	57.59	9.03
ETANO	341.01	10.24	1.72	7.86	2.66	7.32	3.10	7.48
PROPANO	379.00	9.12	2.48	7.33	3.06	6.61	3.60	6.83
BUTANO	388.08	11.03	1.82	8.64	2.64	8.18	3.23	8.36
DECANO	97.32	7.21	4.64	4.62	5.11	4.04	89.90	7.27
DODECANO	790.31	9.94	3.06	8.89	1.71	8.47	2.56	8.50
MONÓXIDO DE CARB.	199.46	9.14	2.45	4.85	8.49	12.74	9.84	10.84
DIÓXIDO DE CARB.	178.79	4.21	3.46	4.56	3.99	3.54	4.11	3.76
OXÍGENO	212.22	9.35	3.75	4.06	7.88	8.23	9.63	8.12
NITRÓGENO	184.97	7.99	2.57	2.46	5.37	4.42	6.15	3.99
AGUA	363.33	10.76	10.57	13.33	13.04	11.76	14.56	11.85
R134a	367.34	15.23	6.07	15.39	5.29	14.40	6.88	14.32
PROMEDIO	307.77	9.36	3.71	7.16	5.28	7.86	17.60	8.36

Tabla B.1 %DAP - PR Segunda Parte.

MODELO=>	5		6		7		8	
	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g
COMPUESTO								
METANO	2.03	3.47	0.95	3.05	249.25	4.40	156.86	4.71
ETANO	2.34	7.35	2.81	6.57	243.80	9.42	243.74	9.41
PROPANO	2.57	7.01	3.41	5.48	254.11	9.74	254.15	9.74
BUTANO	2.14	8.18	2.56	7.00	265.40	11.14	265.43	11.14
DECANO	7.19	4.19	4.79	10.55	97.31	7.27	97.32	7.27
DODECANO	2.56	9.20	2.18	7.10	470.96	14.55	470.76	14.55
MONÓXIDO.DE CARB.	4.97	10.81	1.83	2.37	253.65	13.95	208.73	11.28
DIÓXIDO DE CARB.	2.54	4.01	1.64	2.34	190.66	3.84	164.95	8.66
OXÍGENO	4.25	5.98	1.72	4.48	471.06	7.52	190.06	6.04
NITRÓGENO	2.02	3.02	1.29	2.72	246.47	3.99	151.07	4.45
AGUA	4.95	11.20	2.72	7.97	767.18	10.67	336.22	13.45
R134a	1.91	15.73	2.16	9.09	732.03	15.84	253.93	19.83
PROMEDIO	3.29	7.51	2.34	5.73	353.49	9.36	232.77	10.04

Tabla B.1 %DAP – PR Tercera Parte.

MODELO =>	9		10		11		12	
	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g
COMPUESTO								
METANO	156.87	4.71	4.41	11.43	4.41	11.43	4.57	4.16
ETANO	243.80	9.42	262.67	14.18	2.75	7.29	3.16	7.40
PROPANO	254.11	9.74	-----	14.80	3.34	6.42	3.64	6.66
BUTANO	265.40	11.14	437.43	16.23	2.76	8.13	3.30	8.30
DECANO	492.83	6.25	14.16	12.00	14.17	12.00	4.52	9.88
DODECANO	470.95	14.55	-----	19.12	2.19	7.29	2.72	7.44
MONÓXIDO.DE CARB.	204.85	9.33	56.09	3.19	11.95	3.74	1.69	2.15
DIÓXIDO DE CARB.	164.96	8.66	7.86	21.12	4.20	3.26	4.42	3.00
OXÍGENO	189.35	5.70	12.92	6.89	9.12	5.47	10.15	5.09
NITRÓGENO	151.05	4.42	34.33	10.68	4.78	2.81	5.31	2.93
AGUA	336.26	13.45	18.14	15.39	11.90	11.56	14.39	11.64
R134a	254.06	19.83	231.37	26.09	5.58	12.26	7.43	12.36
PROMEDIO	265.37	9.77	-----	14.26	6.43	7.64	5.44	6.75

Tabla B.1 %DAP – PR Cuarta Parte.

MODELO =>	13		14		15		16	
COMPUESTO	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g	η_l	η_g
METANO	2.30	3.61	179.13	4.18	4.41	11.42	4.44	6.71
ETANO	2.78	6.89	10.09	14.58	10.09	14.58	10.09	14.58
PROPANO	3.37	5.95	19.46	15.20	19.46	15.20	19.46	15.20
BUTANO	2.71	7.59	14.24	16.96	14.24	16.98	14.24	16.96
DECANO	5.83	4.67	80.72	6.15	14.16	12.00	14.16	12.00
DODECANO	3.02	2.88	19.39	20.20	19.39	20.20	19.39	20.20
MONÓXIDO.DE CARB.	2.37	2.26	11.94	3.73	11.94	3.73	26.49	3.11
DIÓXIDO DE CARB.	2.88	2.84	179.89	4.76	7.86	21.12	2.75	10.47
OXÍGENO	4.25	4.62	232.33	4.62	12.80	6.85	12.80	6.85
NITRÓGENO	1.82	2.48	6.21	11.77	6.21	11.77	6.21	11.77
AGUA	3.79	9.34	15.73	15.33	27.10	12.46	15.72	15.33
R134a	2.96	10.58	14.39	27.76	14.39	27.76	14.39	27.76
PROMEDIO	3.17	5.31	65.29	12.10	13.50	14.51	13.35	13.41