

Modelamiento de la viscosidad líquida de las mezclas ciclohexano -n-alcános y ciclohexano-benceno a alta presión

Ramos Mendoza Jesús Arturo, Cortés Martínez Alejandro, Hernández Galván Miguel Ángel*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: mnhg@azc.uam.mx

Recibido:

17/julio/2019

Aceptado:

04/agosto/2019

Palabras clave:

ecuaciones de estado,
volumen libre viscosidad,
mezclas de hidrocarburos

Keywords:

equations of state,
free volume viscosity,
mixtures of hydrocarbons

RESUMEN

En un trabajo previo, se reportan las viscosidades líquidas de los sistemas benceno-ciclohexano y ciclohexano-tetradecano, las cuales fueron determinadas experimentalmente en el intervalo de temperatura de 313 a 393 K y hasta 60 MPa en presión. Estos datos, junto con los reportados en la literatura para los sistemas ciclohexano-n-octano, ciclohexano-n-dodecano y ciclohexano-n-hexadecano han sido utilizados en el presente trabajo para la evaluación del desempeño de cinco diferentes modelos de viscosidad aplicables a hidrocarburos. Aun cuando no representan mezclas complejas como lo es un fluido real de petróleo, los sistemas de estudio del presente trabajo son de interés para la evaluación de modelos de viscosidad para su potencial aplicación a la simulación de fluidos complejos.

ABSTRACT

In a previous work, were reported the liquid viscosities of the benzene-cyclohexane and cyclohexane-tetradecane systems, which were experimentally determined in the temperature range of 313 to 393 K and up to a pressure of 60 MPa. These data, together with those reported in the literature for the cyclohexane-n-octane, cyclohexane-n-dodecane and cyclohexane-n-hexadecane systems have been used in the present work for the evaluation of the performance of five different viscosity models applicable to hydrocarbons. Although they do not represent complex mixtures as is a real oil fluid, the study systems of the present work are of interest for the evaluation of viscosity models for their potential application to the simulation of complex fluids.

Introducción

En la industria del petróleo, los datos experimentales de viscosidades de líquidos de hidrocarburos puros y sus mezclas a altas presiones son importantes para simular el comportamiento de los fluidos petroleros a condiciones de pozo. Además, los datos de viscosidad a altas presiones en un amplio intervalo de temperatura y presión para una composición dada, pueden ser utilizados para probar la capacidad de modelos empíricos y semiteóricos de viscosidad. Desafortunadamente, los estudios experimentales de viscosidad para un amplio intervalo de composiciones a diferentes temperaturas y presiones son costosos y consumen tiempo. Una alternativa para solventar este problema es utilizar modelos predictivos; sin embargo, la confiabilidad de estos modelos depende en gran medida de la precisión y disponibilidad de los datos experimentales.

Actualmente, existe un número importante de modelos reportados en la literatura para correlacionar y predecir la viscosidad de componentes puros y sus mezclas. En el caso de la viscosidad de gases, se describe satisfactoriamente por la teoría cinética de los gases (Hirschfelder et al., 1954); sin embargo, para líquidos, no existe una descripción teórica aceptable de la viscosidad debido al pobre entendimiento del estado líquido, a pesar del enorme esfuerzo dedicado a entender el mecanismo de transferencia de momentum molecular en líquidos. Por lo que la interpretación de las propiedades de transporte con bases moleculares es extremadamente difícil principalmente debido al problema de las interacciones de varias moléculas.

Con respecto a los modelos de viscosidad de líquidos puros reportados en la literatura, éstos han sido ampliamente revisados y evaluados por Reid et al. (1987), Monnery et al. (1995), Przewdziecki y Sridhar (1985), Mehrotra et al. (1996) y por Poling et al. (2000). En general, esta revisión reveló que los modelos empíricos y semiempíricos para el cálculo de viscosidades de líquidos puros que reciben mayor atención, son aquellos modelos con funciones exponenciales en temperatura. En este caso, el principio de estados correspondientes junto con la teoría de velocidad absoluta de Eyring es el más ampliamente utilizado para representar la viscosidad de los líquidos puros. Otros modelos de viscosidad basados en la similitud geométrica entre las superficies presión-volumen-temperatura ($P-v-T$) y temperatura-viscosidad-presión ($T-\eta-P$), también han sido propuestos. Estos modelos hacen uso de ecuaciones de estado para el cálculo de las propiedades termodinámicas requeridas y son aplicables en el cálculo de la viscosidad de las fases líquida y gas en un amplio intervalo de presión. El cálculo de la viscosidad es una de

las propiedades importantes en la simulación de procesos y de yacimientos petroleros en la que gobierna el movimiento de los fluidos. La viscosidad es también relevante en diferentes aplicaciones dentro del área de ingeniería química tales como el diseño de equipos en procesos de transferencia de masa, calor, etc. En todo este tipo de aplicaciones es más conveniente el uso de modelos matemáticos para predecir la viscosidad de los fluidos involucrados.

Para la determinación de la viscosidad de componentes puros o mezclas líquidas existen varios modelos reportados en la literatura para su correlación y predicción, en su mayoría solo aplicables a bajas temperaturas. En los que se encuentran aquellos modelos que al predecir la viscosidad se obtienen desviaciones muy grandes, en algunos casos del orden de un 50%, por lo que comúnmente en la literatura se considera aceptable una desviación del 5%. Estas desviaciones altas se deben principalmente a la dificultad en la medición de la viscosidad y a una deficiente descripción teórica de la viscosidad de líquidos, por un pobre entendimiento del mismo estado líquido. De entre las teorías aproximadas para correlacionar la viscosidad de líquidos reportados en la literatura, la Teoría de la Velocidad Absoluta presentada por Eyring, es una de las aproximaciones más exitosas para representar la relación viscosidad-temperatura de un fluido puro, por lo que resulta atractivo aplicarla a sistemas binarios y multicomponentes.

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio comparativo de cinco diferentes modelos de viscosidad para determinar su capacidad predictiva o de correlación de la viscosidad como función de la presión, la temperatura y la composición, para su posterior aplicación a fluidos complejos.

Metodología

Para la representación de los sistemas binarios ciclohexano-n-tetradecano y ciclohexano-benceno (Hernandez Galvan, 2008) y de los sistemas ciclohexano-n-octano, ciclohexano-n-dodecano y ciclohexano-n-hexadecano (Tanaka, Y; et. Al, 1991), en el intervalo de presión atmosférica hasta 60 MPa y temperatura de 313 a 393 K, se utilizaron los siguientes modelos de viscosidad: modelo de esfera dura de (Assael et al., 1992a), modelo de volumen libre de Allal et al. (2001) Ec. (4) y el modelo extendido Teoría de Eyring-Ecuación de Estado (1) basado en el modelo de (Macías-Salinas et al. 2003). Adicionalmente, se utilizaron las correlaciones reportadas por (Grunberg- Nissan, 1949) y por (Katti-Chaudhri, 1964) para representar este tipo de mezclas binarias. A continuación, se da una breve descripción de los modelos y correlaciones empleadas.

Dos de las correlaciones clásicas mejor conocidas son la de Grunberg-Nissan para una mezcla binaria:

$$\ln \eta = x_1 \ln(\eta_1) + x_2 \ln(\eta_2) + x_1 x_2 g_{12}^{GN} \quad (1)$$

y la de Katti-Chaudhri

$$\ln(\eta_m v_m) = x_1 \ln(\eta_1 v_1) + x_2 \ln(\eta_2 v_2) + x_1 x_2 g_{12}^{KC} \quad (2)$$

donde η es la viscosidad, x la fracción mol y $v = M_w / \rho$ es el volumen molar, M_w es la masa molecular y ρ es la densidad.

El modelo de viscosidad de esfera dura fue desarrollado para la correlación del coeficiente de difusión de masa, la viscosidad y la conductividad térmica de los fluidos. Este modelo, basado en consideraciones de la mecánica estadística (Assael et al. 1992a), ha sido principalmente aplicados a n-alcanos y sus mezclas (Assael et al. 1992a, 1992b), pero también a hidrocarburos aromáticos (Assael et al. 1992c), n-alcoholes (Assael et al. 1994) y refrigerantes (Assael et al. 1995). La suposición básica en este método es que el coeficiente de transporte (viscosidad) de los fluidos densos reales es directamente proporcional al coeficiente de esfera dura lisa, η_{SHS} , y un factor de proporcionalidad, R_η , para cuantificar la no esfericidad de las moléculas; siendo este factor independiente de la temperatura y la densidad.

$$\eta_{exp} = R_\eta \eta_{SHS} \quad (3)$$

El coeficiente de transporte de la esfera dura para la viscosidad está dado por el producto del valor de la viscosidad calculado a partir de la teoría de Enskog, η_E , y la corrección calculada a partir de simulaciones de Dinámica Molecular a la teoría de Enskog, $(\eta/\eta_E)_{MD}$,

$$\eta_{HS} = \eta_E (\eta/\eta_E)_{MD} \quad (4)$$

La teoría de Enskog para esferas duras fue derivada para gases densos, y relacionada a los conceptos de la teoría cinética de los gases al considerar sólo colisiones de dos cuerpos y que el diámetro de las moléculas es significativo comparado a la distancia entre las moléculas. Assael et al. (1992a) expresaron la viscosidad en cantidades reducidas de la forma

$$\eta^* = \frac{\eta_{exp}^*}{R_\eta} = 6.035 \times 10^8 \left(\frac{1}{M_w RT} \right) \frac{\eta V^{2/3}}{R_\eta} \quad (5)$$

donde V es el volumen molar, M_w la masa molecular, R la constante de los gases y T la temperatura. Estos autores determinaron los valores del volumen de esfera dura

empacado V_0 necesarios para calcular el término η_{exp}^* / R_η y los correspondientes de R_η , mediante un ajuste simultáneo de datos de propiedades de transporte (viscosidad, conductividad térmica y coeficientes de difusión de masa) de diferentes hidrocarburos. Los resultados obtenidos por estos autores fueron expresados en términos del volumen reducido $V_r = V/V_0$ de la forma

$$\log_{10} \left[\frac{\eta_{exp}^*}{R_\eta} \right] = \sum_{i=0}^7 a_{ni} \left(\frac{1}{V_r} \right)^i \quad (6)$$

donde los coeficientes a_i son: $a_0 = 1.0945$, $a_1 = -9.26324$, $a_2 = 71.0385$, $a_3 = -301.9012$, $a_4 = 797.69$, $a_5 = -1221.9770$, $a_6 = 987.5574$, $a_7 = -319.4636$.

Assael et al. (1992b) extendieron el modelo de esfera dura a mezclas suponiendo que la mezcla en cuestión se comporta como un componente líquido único, expresando el volumen de esfera dura empacado, $V_{o,m}$, y el factor de rugosidad, $R_{\eta,m}$, de la mezcla, de la forma

$$V_{o,m} = \sum_{i=1}^{nc} x_i V_{o,i} \quad (7)$$

$$R_{\eta,m} = \sum_{i=1}^{nc} x_i R_{\eta,i} \quad (8)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i . Oliveira y Wakeham (1992) reportan que la estimación de la correlación de Assael et al. (1992a) es de $\pm 5\%$.

En el caso del modelo de viscosidad del volumen libre se tiene la siguiente expresión:

Allal et al. (2001a,b) propusieron una aproximación basada en los conceptos del volumen libre para el cálculo de la viscosidad de fluidos newtonianos en la fase densa ($\rho > 200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) en un amplio intervalo de presión y temperatura, donde la viscosidad se obtiene como el

producto del módulo del fluido $\rho RT/M_w$ y el tiempo promedio de relajación de la molécula, definido por $N_A L^2 \zeta / RT$, de manera que la viscosidad puede expresarse como

$$\eta = \frac{\rho N_A L^2 \zeta}{M_w} \quad (9)$$

donde N_A es el número de Avogadro, ζ es el coeficiente de fricción de la molécula y L^2 es una longitud característica molecular cuadrática promedio.

Por otra parte, el modelo de volumen libre de Doolittle (1951) expresó la viscosidad a través de la siguiente correlación

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{f_v}\right) \quad (10)$$

donde $f_v = (v - v_o) / v_o$ es la fracción del volumen libre, definida por (Allal et al., 2001) de la forma

$$f_v = \left(\frac{2RT}{E}\right)^{3/2} \quad (11)$$

En esta ecuación, (Allal et al., 2001a) propusieron la relación $E = E_o + PM_w / \rho$ para la energía E , donde el término PM_w / ρ está relacionado a la energía necesaria para formar un espacio libre disponible para una molécula que se difunde y E_o es la barrera de energía que debe vencer la molécula para difundirse.

Expresando el coeficiente de fricción de la molécula ζ de manera similar a la Ec. (10),

$$\zeta = \zeta_o \exp\left(\frac{B}{f_v}\right) \quad (12)$$

donde

$$\zeta_o = \frac{E}{N_A b_f} \left(\frac{M_w}{3RT}\right)^{1/2} \quad (13)$$

y combinando estas expresiones con la Ec. (9), se obtiene la siguiente expresión general del modelo de viscosidad del volumen libre

$$\eta = \rho l \frac{(E_o + PM_w / \rho)}{(3RT M_w)^{1/2}} \exp\left(B \frac{(E_o + PM_w / \rho)}{2RT}\right) \quad (14)$$

donde la energía E_o , el coeficiente B y la longitud $l = L^2 / b_f$, son los tres parámetros característicos del modelo para cada fluido puro, los cuales se obtienen a partir del ajuste de los valores de viscosidad del componente puro.

Para aplicar el modelo de volumen libre a mezclas, (Zéberg-Mikkelsen et al., 2004) propusieron las siguientes reglas de mezclado

$$M_w = \sum_{i=1}^n x_i M_{w,i} \quad (15)$$

$$E_o = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{E_{o,i} E_{o,j}} \quad (16)$$

$$\frac{1}{B} = \sum_{i=1}^n x_i \frac{1}{B_i} \quad (17)$$

$$l = \sum_{i=1}^n x_i l_i \quad (18)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i . (Boned et al., 2001) reportan que de 8 componentes puros que incluyen gases y líquidos, el modelo reproduce los datos de viscosidad con una desviación absoluta promedio menor a 3.5% y desviaciones máximas menores a 19.5% en todos los componentes puros.

El modelo extendido TE-EE (Teoría de Eyring-Ecuación de Estado) presentado en este trabajo, fue desarrollado a partir del modelo presentado por (Macías-Salinas et al., 2003a). Este modelo conjunta la teoría de Eyring de viscosidad y una ecuación de estado para el cálculo de propiedades termodinámicas. Una descripción detallada de la teoría de Eyring se presenta en el Anexo C.

El modelo de viscosidad basado en la expresión de viscosidad de Eyring para mezclas líquidas puede expresarse de la forma

$$\eta = \frac{(\eta v)^{id}}{v_m} \exp\left(\frac{G^{\neq, E}}{RT}\right) \quad (19)$$

donde $(\eta\nu)^{id}$ es la viscosidad cinemática de una solución ideal dado por

$$(\eta\nu)^{id} = \exp\left[\sum_{i=1}^N x_i \ln(\eta_i^0 \nu_i^0)\right] \quad (20)$$

La energía de activación de exceso de flujo $G^{\neq,EX}$ en la ecuación (19) dependiente de la temperatura, presión y composición, puede expresarse como

$$\frac{G^{\neq,E}}{RT} = \frac{G^E}{RT} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j g_{ij}, \quad g_{ii} = 0, \quad g_{ij} = g_{ji} \quad (21)$$

la cual, para una mezcla binaria, es

$$\frac{G^{\neq,E}}{RT} = \frac{G^E}{RT} + x_1 x_2 g_{12} \quad (22)$$

donde g_{12} es un parámetro de interacción que caracteriza la mezcla binaria formada por los componentes 1 y 2, cuyo valor puede estimarse a partir de datos de viscosidad de la mezcla binaria a diferentes condiciones de temperatura, presión.

El valor de G^E en la ecuación (22) puede calcularse directamente a partir de una ecuación de estado, de acuerdo a la relación

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G^{E,EE}}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i (\ln \phi_i - \ln \phi_i^0) \quad (23)$$

En este caso, el uso de una ecuación de estado permite determinar simultáneamente el coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla $\phi_i(T, p, \mathbf{x})$, el volumen molar de la mezcla líquida $v_m(T, p, \mathbf{x})$, el coeficiente de fugacidad del fluido puro $\phi_i^0(T, p)$ y el volumen molar del fluido líquido puro $v_i^0(T, p)$. En este trabajo, estas propiedades fueron obtenidas utilizando la ecuación de estado PR (Peng y Robinson, 1976),

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (24)$$

donde las constantes a y b para los componentes puros están relacionados por

$$a = 0.45724 \frac{RT_c}{p_c} \alpha(T_r) \quad (25)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{p_c} \quad (26)$$

donde

$$\alpha(T_r) = \left[1 + (0.37464 + 1.5422 \omega - 0.26992 \omega^2)(1 - T_r^{1/2})\right]^2 \quad (27)$$

Para mezclas, las constantes a y b están dadas por las siguientes reglas de mezclado

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (28)$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (29)$$

donde el término cruzado a_{ij} es calculado a través de la regla de combinación geométrica

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (30)$$

La Ec. (20) puede ser escrita en términos del factor de compresibilidad Z de la forma

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (31)$$

donde $A = ap/(RT)^2$ y $B = bp/(RT)$.

La expresión del coeficiente de fugacidad del componente i está dado por

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2\sum_{j=1}^N x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B} \right) \quad (32)$$

Combinando las Ecs. (3.1.24), (3.1.26) y (3.1.28), se obtiene la expresión final del modelo de viscosidad extendido TE-EE,

$$\eta = \frac{(\eta^v)^{id}}{v_m} \exp \left[\sum_{i=1}^N x_i (\ln \varphi_i - \ln \varphi_i^0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j g_{ij} \right]$$

$$g_{ii} = 0, \quad g_{ij} = g_{ji} \quad (33)$$

donde g_{ij} es el parámetro de interacción para cada par binario con el fin de caracterizar el comportamiento de la viscosidad de una mezcla multicomponente a diferentes condiciones de presión, temperatura y composición.

El cálculo de la viscosidad cinemática de una solución ideal $(\eta^v)_{ID}$, Ec. (20), requiere de los valores de viscosidad de los componentes puros η_i^0 a la temperatura y presión de estudio. Para los compuestos considerados en este estudio (benceno, ciclohexano y n-tetradecano), sus viscosidades experimentales fueron reportadas en el Capítulo 2 de este trabajo. Sin embargo, en caso de no disponer de datos experimentales, es posible evaluar satisfactoriamente estas viscosidades a través del modelo de Macías-Salinas et al. (2003b) para componentes puros.

La determinación del valor del parámetro de interacción g_{ij} se lleva a cabo minimizando la desviación entre la viscosidad experimental y la calculada con el modelo, suponiendo que para cada mezcla el valor de g_{ij} es constante en todo el intervalo de temperatura y presión considerado; i. e.,

$$\min f = \sum_i^{N_p} \left[\frac{\eta_{i,exp}(x,T,P) - \eta_{i,cal}(x,T,P)}{\eta_{i,exp}(x,T,P)} \right]^2 \quad (34)$$

donde la suma es en todo el intervalo de composición, N_p es el número de datos experimentales y η^{exp} y η^{cal} son las viscosidades experimentales y calculadas de la mezcla binaria, respectivamente.

Resultados y discusión

A las condiciones especificadas en el apartado anterior, Los modelos considerados son aplicables a hidrocarburos y van desde correlaciones clásicas de viscosidad como la reportada por (Grunberg-Nissan, 1949) y la de (Katty-Chaudhri, 1964) a las aproximaciones con un respaldo teórico, tales como el modelo de esfera dura de (Assael et al., 1992), modelo de volumen libre de (Allal et al., 2001) y el modelo basado en la Teoría de Eyring-Ecuación de Estado(1). Estas

aproximaciones, excepto las correlaciones clásicas representan diferentes formas de modelar la viscosidad

La tabla 1 muestra que el modelo de esfera dura predice resultados de viscosidad razonables para los sistemas ciclohexano-n-alcano; sin embargo, los resultados para el sistema benceno-ciclohexano son menos satisfactorios, debido a las fuertes interacciones que existen entre el benceno y el ciclohexano, lo que implica que las reglas de mezclado lineales dadas por las ecuaciones (7) y (8), no son capaces de reproducir el comportamiento real de viscosidad que presenta este sistema.

También en esta tabla muestra que el modelo del volumen libre genera valores de desviaciones absolutas promedio (DAP %) y desviaciones máximas (DM %) muy grandes en comparación de la incertidumbre experimental (~2%), lo que indica no es adecuado para representar viscosidades de sistemas binarios cuyas masas moleculares difieren considerablemente entre sí.

Tabla 1. Resultados de la representación de los datos de viscosidad para los sistemas binarios con el modelo de esfera-dura y volumen libre.

Binary Sistema	DAP%	DM%
Modelo de esfera-dura		
Ciclohexano + Benceno	7.3	18.3
Ciclohexano + n-Octano	3.0	6.9
Ciclohexano + n-Dodecano	2.1	5.1
Ciclohexano + n-Tetradecano	4.0	8.9
Ciclohexano + n-Hexadecano	2.3	7.2
Modelo del volumen-libre		
Ciclohexano + Benceno	4.8	14.1
Ciclohexano + n-Octano	14.5	37.3
Ciclohexano + n-Dodecano	29.3	40.3
Ciclohexano + n-Tetradecano	26.1	41.8
Ciclohexano + n-Hexadecano	41.7	54.0

Es interesante notar en la tabla 2 que aun cuando se utiliza información adicional en la correlación de Katti-Chaudhri; i.e., inclusión de los volúmenes molares de los componentes puros y de la mezcla, los resultados de la representación son menos satisfactorios que los obtenidos a partir de la correlación de Grunberg-Nissan. Esto puede atribuirse a que la correlación de Katti-Chaudhri considera los volúmenes molares de los componentes puros y de la mezcla, cuyos valores se incrementan a medida que aumenta la masa molecular de uno de los componentes. Esto muestra que la correlación de Katti-Chaudhri no es adecuada para predecir viscosidades líquidas de fluidos cuyas masas moleculares difieren de manera considerable; e.g., para

la mezcla benceno ($M_w=78$) n-tetradecano ($M_w=198$), la DAP es 19.0%, mientras que para la mezcla benceno ($M_w=78$)–ciclohexano ($M_w=84$), la DAP es 6.1, la cual es menor a la DAP obtenida con la correlación de Grunberg-Nissan.

En el caso del modelo extendido Teoría de Eyring-Ecuación de estado la Tabla 2 muestra desviaciones absolutas promedio (DAP) satisfactorias para los cinco sistemas de estudio. La mayor DAP y DM es para el sistema benceno-ciclohexano.

Tabla 2. Resultados de la correlación de datos de viscosidad para los sistemas binarios ciclohexano (1) + benceno (2) y ciclohexano (1) + n-alcano (2) con los modelos de viscosidad Grunberg-Nissan, Katti-Chaudhri, y Teoría de Eyring-Ecuación de estado (TE–EE).

Sistema	ξ_{12}	DAP/%	DM/%
Grunberg-Nissan			
Ciclohexano + Benceno	-0.365	3.1	11.0
Ciclohexano + n-Octano	-0.525	3.3	7.4
Ciclohexano + n-Dodecano	0.031	2.2	6.6
Ciclohexano + n-Tetradecano	0.441	3.4	8.9
Ciclohexano + n-Hexadecano	0.746	1.8	5.2
Katti-Chaudhri			
Ciclohexano + Benceno	-0.293	3.0	9.8
Ciclohexano + n-Octano	-0.437	3.3	7.2
Ciclohexano + n-Dodecano	0.254	2.9	7.8
Ciclohexano + n-Tetradecano	0.803	3.8	11.3
Ciclohexano + n-Hexadecano	1.237	2.8	8.4
TE-EE			
Ciclohexano + Benceno	-0.336	4.0	12.6
Ciclohexano + n-Octano	-0.365	3.3	8.0
Ciclohexano + n-Dodecano	0.215	2.3	7.6
Ciclohexano + n-Tetradecano	0.897	3.5	9.1
Ciclohexano + n-Hexadecano	1.155	2.7	8.5

Conclusiones

Los resultados de la representación utilizando los diferentes modelos de viscosidad indicaron que la correlación de Katti-Chaudhri y el modelo del volumen libre son inadecuados para el cálculo de viscosidades de sistemas binarios líquidos cuando los componentes difieren de manera considerable en sus masas moleculares.

El modelo extendido TE–EE, fue capaz de representar las viscosidades de estos sistemas en todo el intervalo de temperatura, presión y composición de estudio con desviaciones absolutas promedio de 2.3 a 3.3% para los sistemas binarios ciclohexano-n-alcános y 4% para el sistema benceno-ciclohexano, utilizando un sólo parámetro de interacción binaria independiente de la temperatura y la presión por cada sistema binario.

En la correlación de los datos de viscosidad de los sistemas binarios, los parámetros de interacción binaria

de las correlaciones de Grunberg-Nissan y Katti-Chaudhri, y el modelo extendido TE–EE son positivos para los sistemas ciclohexano-n-dodecano, ciclohexano-n-tetradecano y ciclohexano+n-hexadecano, mientras que para los sistemas ciclohexano-benceno y ciclohexano-n-octano el parámetro de interacción es negativo.

Referencias

- Allal A., Boned C., Baylaucq A. (2001). Free-Volume Viscosity Model for Fluids in the Dense and Gaseous States. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 64
- Allal A., Moha-Ouchane M., Boned C.A., (2001a). New free volume model for dynamic viscosity and density of dense fluids versus pressure and temperature. *Phys. Chem. Liquids*, 39, 1–30
- Assael M.J., Dymond J. H., Papadaki M., Patterson P.M., (1992a). Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. I. n-Alkanes. *Int. J. Thermophys.* 13, 269–281
- Assael M.J., Dymond J. H., Papadaki M., Patterson P.M., (1992b). Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. III. n-Alkane mixtures. *Int. J. Thermophys.* 13, 659–669.
- Assael M.J., Dymond J.H., Patterson P.M., (1992c). Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. V. Aromatic hydrocarbons. *Int. J. Thermophys.* 13, 895–905
- Assael M. J., Dymond J. H., Polimatidou S. K., (1995). Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. VII. Refrigerants. *International Journal Thermophys.* 16, 761–772
- Doolittle A.K., (1951). Studies in newtonian flow. II–The dependency of the viscosity of liquids on free-space. *J. Appl. Phys.* 22, 1471–1475
- Eyring H. (1936). Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. *J. Chem Phys.* 4, 283.291
- Grunberg L., Nissan A.H. (1949). Mixture law for viscosity. *Nature* 164, 799–800
- Hernández-Galván, M. A. (2008). Estudio de viscosidades para los sistemas benceno-n-tetradecano, benceno-ciclohexano y ciclohexano-n-tetradecano Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.
- Hirschfelder J.O., Curtiss C.F. Bird R.B., (1954). Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley, New York.

Katti P.K., Chaudhri M.M., (1964). Viscosities of binary mixtures of benzyl acetate with dioxane, aniline, and m-cresol. *J. Chem. Eng. Data* 9, 442-443

Macías-Salinas R., García-Sánchez F., Eliosa-Jiménez. G., (2003a). An equation-of-state-based viscosity model for non-ideal liquid mixtures. *Fluid Phase Equilib.* 210, 319-334

Macías-Salinas R., García-Sánchez F., Hernández-Garduza O. (2003b). A viscosity model for pure liquids based on Eyring theory and cubic EoS. *AIChE J.* 49, 799-804

Mehrotra A.K., Monnery W.D., Svrcek W.Y. (1996). A review of practical calculation methods for the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures. *Fluid Phase Equilib.* 117, 344-355

Monnery W.D., Svrcek W.Y. Mehrotra A.K. (1995). Viscosity: a critical review of practical predictive and correlative methods. *Can. J. Chem. Eng.* 73, 3-40

Oliveira C.M.B.P., Wakeham W. (1992) The Viscosity of Five Liquid Hydrocarbons at Pressures up to 250 MPa. *Int. J. Thermophys.* 13 (5), 773-790

Peng D.-Y., Robinson D.B., (1976). A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, 59 - 64

Przedziecki J.W., Sridhar T. (1985). Prediction of liquid viscosities, *AIChE J.* 31, 333-335

Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., Mc-Graw-Hill, New York

Tanaka Y., Hosokawa H., Kubota H., Makita T. (1991). Viscosity and density of binary mixtures of cyclohexane with n-octane, n-dodecane, and n-hexadecane under High Pressure. *Int. J. Thermophys.* 12, 245-264

Zéberg-Mikkelsen C.K., Baylaucq A., Barrouhou M., Quiñones-Cisneros S.E., Boned C. (2004). Comparative study of viscosity models on the ternary system methylcyclohexane + cis-decalin + 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane up to 100 MPa. *Fluid Phase Equilib.*, 222-223: 135-148