



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

REPRESENTACION RACIONAL DE FRACCIONES DE PETRÓLEO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
PRESENTA
JUAN ZAVALETA PADILLA
MEXICO, D. F. 1979



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. TESIS 1979
ADN. M.T. ~~371~~ 371
FECHA _____
PREC. _____



JUAN ZAVALA TABILIA

Jurado asignado originalmente
según el tema

PRESIDENTE	DR. FRANCISCO BARNES DE C.
VOCAL	DR. ALEJANDRO RAMIREZ G.
SECRETARIO	ING. ENRIQUE BRAVO MEDINA
1er. SUPLENTE	ING. JOSE MANUEL LOPEZ A.
2do. SUPLENTE	ING. ALEJANDRO SUAREZ M.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: FACULTAD DE QUIMICA,
U.N.A.M.

SUSTENTANTE:

Juan Zavaleta Padilla

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Francisco Barnes de Castro

SUPERVISOR TECNICO:

Dr. Alejandro Ramírez G.

A MIS PADRES

A TODAS AQUELLAS PERSONAS QUE ME
AYUDARON A TERMINAR ESTE TRABAJO

A MIS PARIENTES Y AMIGOS

AGRADEZCO PROFUNDAMENTE A LOS DOC-
TORES FRANCISCO BARNES Y ALEJANDRO -
RAMIREZ SU VALIOSA AYUDA Y AL INGENIE
RO JOSE LUIS FLORES POR HABERME PER-
MITIDO UTILIZAR SU SIMULADOR DE PROCE
SOS.

I N D I C E

	Pag.
CAPITULO I - Introducción	I-1
CAPITULO II - Método Actual de Representación	II-1
CAPITULO III - Método Propuesto	III-1
CAPITULO IV - Resultados y conclusiones	IV-1
APENDICES	A-I
REFERENCIAS	

I . 1

CAPITULO I

I N T R O D U C C I O N

El petróleo es en nuestros días un recurso natural de tan vital importancia que se hace necesario buscar diversos métodos que nos permitan aprovecharlo en forma más eficiente. Este aprovechamiento será mayor conforme se encuentren soluciones adecuadas a los problemas que la explotación de este recurso plantea.

Uno de los principales problemas se tiene en la destilación del petróleo, ya que se manejan mezclas complejas donde el número de componentes es tan grande que la única forma de definir la composición es a través de métodos empríricos.

Uno de los métodos más comunmente utilizados en la actualidad para representar las fracciones de petróleo se basa en la creación de pseudocomponentes. En este tipo de representación, la curva de punto de ebullición experimental se subdivide en un número arbitrario de intervalos, asociándole a cada uno de ellos un comportamiento hipotético, cuyas propiedades son calculadas a través de relaciones empríricas, en base a la información de punto de ebullición y densidad experimentales normalmente disponibles.

Esta forma de representación puede conducir a errores considerables en el cálculo de procesos de separación, lo que la hace poco confiable. En el siguiente capítulo se describe más ampliamente este método.

En el presente trabajo se propone un método de representación más racional de las fracciones de petróleo sustituyendo el uso de pseudocomponentes por componentes reales. El método se basa en el desarrollo de un modelo matemático que exprese fielmente el procedimiento experimental seguido, el cual consiste en encontrar una mezcla hipotética de componentes puros co-

munmente presentes en las fracciones de petróleo, cuya concentración es ajustada en forma tal que al ser llevada a una destilación intermitente, se obtenga una curva de destilación similar a la experimental.

De este modo se logra tener una representación más racional de las fracciones de petróleo a través de una mezcla de componentes identificables, lo que permitirá una mayor confiabilidad en la predicción de propiedades y, en consecuencia, en el cálculo de procesos de separación.

Para llevar a cabo el trabajo fué necesario plantear primero el problema de diferente forma para evitar caer en los mismos errores de concepción y cálculo de propiedades y en segundo lugar, fué necesario utilizar otros instrumentos para hacer más eficiente el proceso de cálculo, tal como el uso de una computadora digital y un programa simulador de procesos a ella integrado.

La forma concisa en que se efectuó lo anterior se describe en el capítulo III . Por último en el capítulo IV se analizan los resultados, se llega a las conclusiones finales y se hacen las recomendaciones pertinentes .

CAPITULO II

METODO ACTUAL DE REPRESENTACION

INTRODUCCION

El método de pseudocomponentes no es nada nuevo, de hecho fue descrito ya por Katz y Brown en 1933. Las discusiones más recientes al respecto han sido hechas por Hariu y Sage (1969), Cavett (1962) y Edmister (1961). El método de pseudocomponentes es un método empírico que permite caracterizar mezclas complejas como las de crudos o fracciones de petróleo. La razón de la aceptación que ha tenido este método se debe principalmente a lo tedioso de los cálculos del tipo ensayo y error para vaporizaciones flash multicomponentes.

El método consiste principalmente en lo siguiente: La curva experimental de porcentaje destilado contra temperatura, se subdivide en un número determinado de intervalos y cada uno de ellos es manejado como si se tratara de un componente puro al hacer el cálculo de propiedades. Existen tres tipos de curvas experimentales que son comunmente utilizadas para la caracterización de fracciones de petróleo. Estas son, la curva TBP (True Boiling Point), la curva A.S.T.M. (American Society for Testing Materials) y la curva EFV (Equilibrium Flash Vaporization).

La curva TBP se obtiene de la destilación por lote del crudo o la fracción de petróleo que se desea caracterizar, llevada a cabo en una columna que contenga hasta 100 etapas de equilibrio y una relación de reflujo alto, del orden de 100.

En la figura (2.1) se muestra la curva TBP de una fracción de petróleo conocida como Nafta Jet combustible y la forma de dividirla en los diferentes intervalos o pseudocomponentes.

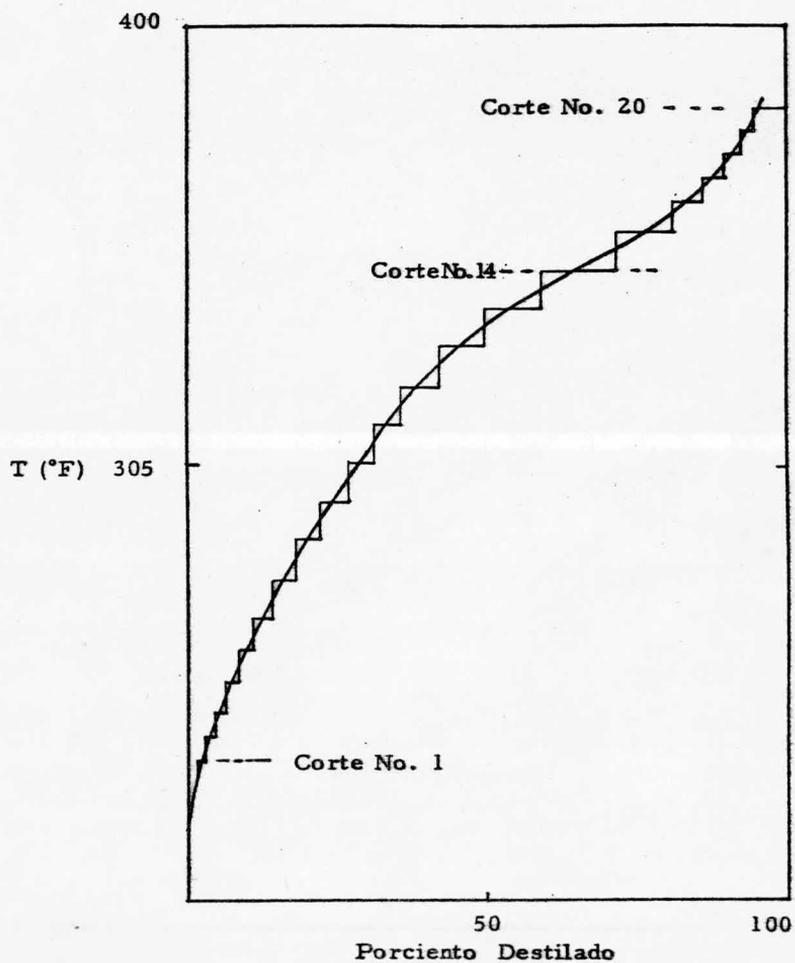


Fig. 2.1 - Curva TBP de una Nafta Jet combustible dividida en 20 cortes o pseudocomponentes.

La curva A.S.T.M. se obtiene de una destilación simple, usando equipo y procedimientos rigurosamente especificados en el A.S.T.M. Book Standards (American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1960). El equipo de destilación allí especificado consiste básicamente en un matraz de destilación de determinadas dimensiones, un refrigerante en baño de hielo, un termómetro y una probeta para medir el volumen destilado. Se cargan 100 ml. de la mezcla en el matraz y se empieza a calentar hasta que la primera gota de destilado se forma (entre 5 y 10 minutos), se continúa con el proceso a una velocidad de 4 a 5 ml. de destilado por un minuto, tomando el volumen destilado y la temperatura correspondiente para diferentes intervalos.

A causa de que la destilación A.S.T.M. tiene una sólo etapa de equilibrio y reflujo muy pequeño, la separación lograda no es tan buena como en la destilación TBP, por tal motivo cuando se emplea una destilación TBP el punto inicial tiene lugar a una temperatura menor y el punto final a una temperatura mayor que cuando se utiliza una destilación A.S.T.M., como puede verse en la figura (2.2). Por otro lado, las destilaciones A.S.T.M. son más rápidas de efectuar y cuestan menos dinero que las TBP, pero son menos precisas en cuanto a la definición de las características de la fracción del petróleo a que se refiere.

En la destilación EFV, el vapor y el líquido obtenidos a una temperatura dada permanecen juntos hasta que se alcanza el equilibrio entre fases y posteriormente se separa la cantidad vaporizada; el experimento se repite para diferentes temperaturas. Esta destilación produce una separación más pobre que en el caso de una destilación A.S.T.M.

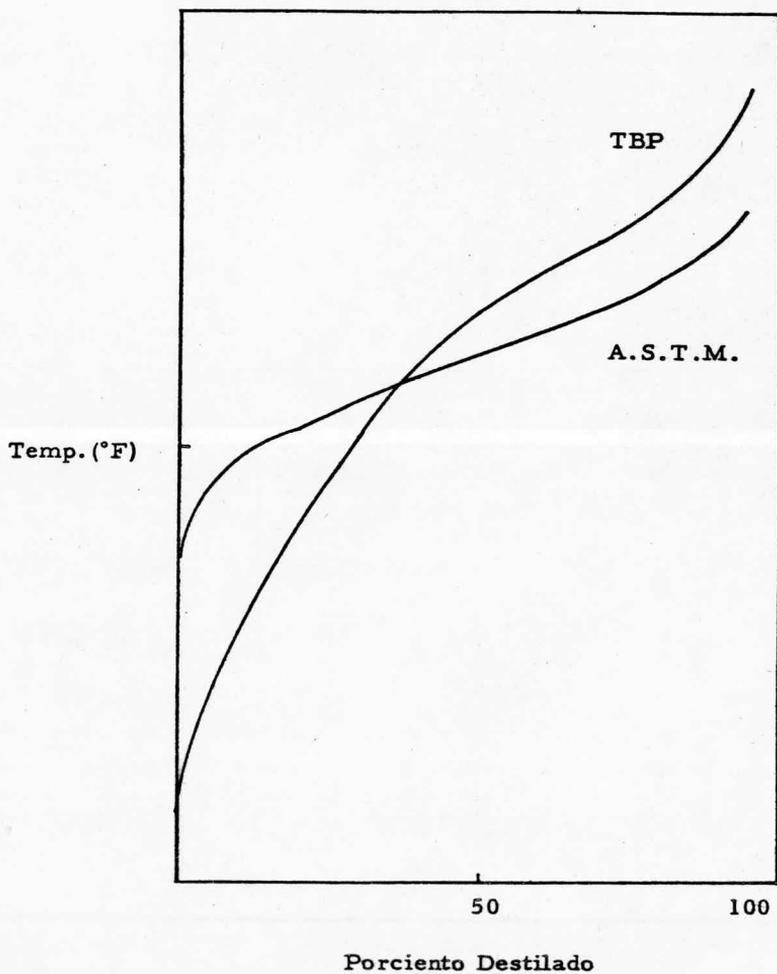


Fig. 2.2 - Curva TBP comparada con la curva A.S.T.M.

Las condiciones de equilibrio entre fases de fracciones o crudos de petróleo, necesarias para el diseño del equipo de proceso, pueden ser obtenidas a partir de los datos de destilaciones EFV. Sin embargo este procedimiento generalmente requiere cantidades considerables de tiempo y dinero, de tal modo que los datos EFV no se encuentran con frecuencia en la literatura. Por esta razón han sido desarrolladas correlaciones empíricas que permiten predecir los datos EFV a partir de destilaciones analíticas TBP ó A.S.T.M. A continuación se presentan algunas de las correlaciones usadas con más frecuencia.

ALTERNATIVAS

Existen diferentes métodos alternativos, que parten del mismo principio de dividir la curva de porcentaje destilado en pseudocomponentes, pero que calculan las constantes necesarias de cada uno en forma diferente.

Dentro de los métodos más comunmente utilizados en la actualidad se encuentra el de Edmister (1961). El método propuesto por este autor permite predecir los datos EFV a partir de datos TBP ó A.S.T.M. por medio de correlaciones gráficas. Ejemplos de las destilaciones analíticas utilizadas por Edmister para el desarrollo de sus correlaciones son las siguientes:

A.S.T.M.:

- D 86 Para productos de petróleo ligeros
- D 158 Para gosolinas
- D 1160 a 760 mm Hg para aceites medianos
- D 1160 a 10 mm Hg para aceites pesados

TBP:

Columna Oldershaw

De Polea o Banda

Es necesario mencionar aquí las ecuaciones siguientes propuestas por este autor debido a su importancia y aplicación. Para el cálculo del factor acéntrico por ejemplo, propone la siguiente relación:

$$W = \frac{3}{7} \left[\frac{\log \left(\frac{P_c}{14.7} \right)}{\frac{T_c}{T_b} - 1.0} \right] - 1.0 \quad (2.1)$$

Dónde:

W = Factor acéntrico

Pc= Presión crítica

Tc= Temperatura crítica

Tb= Temperatura normal de ebullición

Esta ecuación es aplicable para mezclas de Hidrocarburos así como para fracciones de petróleo, las condiciones críticas y el punto de ebullición en algunos casos pueden obtenerse de tablas. La figura (2.3) por ejemplo, permite conocer el valor de la Presión crítica para fracciones de petróleo. Otro modo de calcular estas constantes, es por medio de correlaciones empíricas empleando las densidades API y el punto de ebullición promedio como datos.

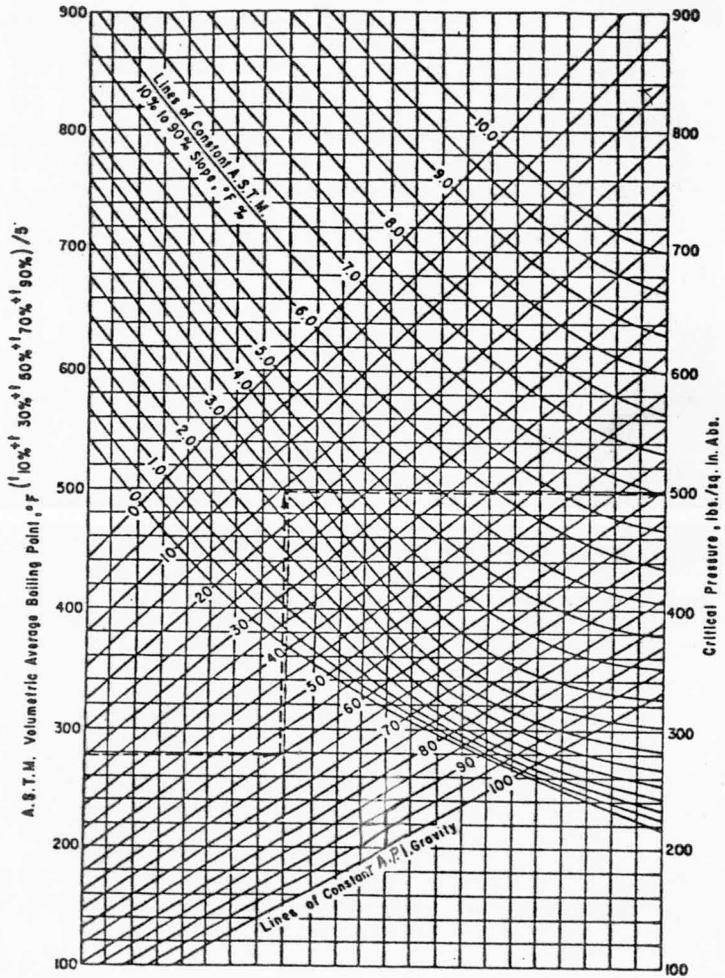


Fig. 2.3 - Presión crítica de fracciones de Petróleo

Otra relación importante propuesta por Edmister, se refiere al cálculo del volúmen molal del líquido mediante la siguiente relación:

$$V_l = V_w (5.7 + 3.0 T_r) \quad (2.2)$$

Dónde:

V_l = Volúmen molal del líquido, ml/g-mol

V_w = Factor de expansión del líquido

T_r = Temperatura reducida

Esta ecuación permite el cálculo del volúmen del líquido como una función de la temperatura, su eficiencia depende de los valores apropiados del factor de expansión, para lo cual se pueden utilizar las propiedades a 25°C - (Cuando éstas estén disponibles) y calcular hacia tras V_w , esto asegura que el volúmen del líquido será exacto a esa temperatura y muy cercano al correcto a cualquier otra .

El método de Edmister es bastante popular, sin embargo el hecho de depender de correlaciones gráficas limita considerablemente su aplicación, esto impide por otro lado abundar más respecto a él en este trabajo.

Ultimamente con el uso de computadoras electrónicas el método de pseudocomponentes se ha vuelto más práctico. Cavett (1962) desarrolló un programa de computación que permite calcular las propiedades de los pseudocomponentes, que se hacen necesarias para efectuar los cálculos de equilibrio líquido-vapor, por medio de polinomios que utilizan las temperaturas de ebullición, el peso molecular y las densidades API como datos.

La primer constante por calcular según este método corresponde a la temperatura de ebullición promedio para lo cual se propone la siguiente ecuación:

$$\overline{T_E} = \frac{\overline{T_{EC}} + \overline{T_{EM}}}{2} \quad (2.3)$$

Dónde:

$\overline{T_E}$ = Temperatura de Ebullición promedio, °F

$\overline{T_{EC}}$ = Temperatura de Ebullición Cúbica promedio, °F

$\overline{T_{EM}}$ = Temperatura de Ebullición Molal promedio, °F

Si se conoce la densidad API (dato generalmente conocido para las fracciones de petróleo), se puede conocer la densidad relativa (Sp.G. 60°F/60°F) y calcular después la densidad a la temperatura deseada a través de la ecuación:

$$\rho_{25} = (0.98907) (\text{Sp.G. } 60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}) \quad (2.4)$$

Dónde:

S_{25} = Densidad a 25°C, gr/ml
 Sp.G. (60°F/60°F) = Densidad relativa (Líquido a 60°F referido a H₂O a 60°F)

Conocida la densidad se puede obtener el volumen molal del líquido a 25°C con la ecuación:

$$V_l = \frac{PM}{S_{25}} \quad (2.5)$$

Dónde:

V_l = Volúmen molal del líquido, ml/g-mol
 PM = Peso Molecular

La temperatura crítica puede calcularse mediante el siguiente polinomio:

$$T_c = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 \lambda T + a_4 T^3 + a_5 \lambda T^2 + a_6 T^4 \lambda^2 \quad (2.6)$$

Dónde:

T_c = Temperatura crítica, °R
 T = Temperatura de ebullición molal promedio (\overline{TEM}), °F
 λ = Densidad API

$a^0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ = Constantes.

Así también para calcular la presión crítica Cavett propone un polinomio:

$$\log \overline{P}_c = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 + b_3 \lambda T + b_4 T^3 + b_5 \lambda T^2 + b_6 \lambda^2 T + b_7 \lambda^2 T^2 \quad (2.7)$$

Dónde:

P_c = Presión crítica, Psia

T = Temperatura de ebullición promedio (\overline{TE}), °F

A = Densidad API

$b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6, b_7$ = Constantes.

Las ecuaciones (2.6) y (2.7) se pueden usar para el cálculo de las constantes críticas en mezclas de hidrocarburos así como de fracciones de petróleo, estas ecuaciones tienen la ventaja de estar en función de datos normalmente disponibles para las fracciones como son la temperatura de ebullición promedio y la densidad API, de aquí su uso frecuente en este campo.

Otras ecuaciones de importancia que propone este método son las siguientes:

$$V_w = \frac{V_l}{5.7 + 3.0 \left(\frac{596.69}{T_c} \right)} \quad (2.8)$$

Dónde:

V_w = Factor de expansión del líquido

V_l = Volúmen molal del líquido, ml/g-mol

T_c = Temperatura crítica, °R

Esta ecuación puede obtenerse de la propuesta por Edmister (ec. 2.2) cuando se resuelve para V_w , esto puede hacerse aquí dado que V_l es conocido de la ecuación (2.5).

Para el cálculo del factor acéntrico se utiliza la siguiente relación, la cual fue propuesta por Pitzer, et al (1955) como una función de la presión.

$$\omega = - \log_{10} P_r^* - 1.0 \quad (2.9)$$

Dónde:

w = Factor acéntrico

$$P_r^* = \text{Presión de vapor reducida} = \left[\frac{P^*}{P_c} \right]_{T_r=0.7}$$

La relación $(P^*/P_c)_{T_r=0.7}$ en la ecuación anterior corresponde a una presión de vapor reducida cuando la temperatura reducida es de 0.7.

Otro parámetro que es de importancia para el cálculo de las constantes de equilibrio por este método, es el parámetro de solubilidad, definido por la ecuación:

$$S = \left[\frac{(H^* - H) - RT}{v} + P \right] \quad (2.10)$$

Dónde:

S = Parámetro de solubilidad

H* = Entalpía del gas ideal, Cal/g-mol

H = Entalpía del componente puro, Cal/g-mol

RT = 592.4439

P = Presión, Psia.

Para conocer el valor de H se utiliza un programa que calcula H como $H^* - (H^* - H)$ dado que normalmente la diferencia de entalpía $(H^* - H)$ del líquido con el gas ideal está disponible. Para el cálculo de H^* se utiliza la siguiente ecuación:

$$H^* = H_a + (H_b)(T) + (H_c)(T^2) + (H_d)(T^3) \quad (2.11)$$

Dónde:

H^* = Entalpía del gas ideal, BTU/lb-mol

T = Temperatura, °F

$$H_a = PM [c_0 + c_1 A + c_2 A^2 + c_3 A^3 + c_4 K + c_5 K^2 + c_6 K^3 + c_7 AK]$$

$$H_b = PM [c_7 + c_8 A + c_9 A^2 + c_{10} A^3 + c_{11} K + c_{12} K^2 + c_{13} K^3]$$

$$H_c = PM [c_{14} + c_{15} A]$$

$$H_d = PM [c_{16} + c_{17} A]$$

A = Densidad API

K = Factor de caracterización del pseudocomponente

$c_0, c_1, c_2, c_3, \dots, c_{17}, c_{18}$ = constantes.

Es necesario hacer notar que aún cuando la ecuación (2.11) proporciona el valor de H^* en BTU/lb-mol, en la ecuación (2.10) debe de usarse en Cal/g-mol.

Los valores de las constantes en la ecuación anterior (2.11), así como las de las ecuaciones (2.6) y (2.7) se presentan en el apéndice I.

Para evaluar la constante de equilibrio (K_i), que es lo que finalmente se pretende conocer para poder proceder con la evaluación del punto de burbuja y de rocío y con los cálculos flash, este método propone la siguiente relación:

$$K_i = \frac{\gamma_i^L \phi_i^L}{\bar{\phi}_i^V} \quad (2.12)$$

Dónde:

- K_i = Constante de equilibrio para el pseudocomponente i
- γ_i^L = Coeficiente de actividad del líquido para el pseudocomp. i
- ϕ_i^L = Coeficiente de fugacidad del liq. para el pseudocomp. i
- $\bar{\phi}_i^V$ = Coeficiente de fugacidad molal parcial del vapor para el pseudocomponente i .

Los coeficientes de la ecuación anterior γ_i^L , $\bar{\phi}_i^V$ y ϕ_i^L están en función de T_c , P_c , V_w , w y \mathcal{S} , de tal forma que las ecuaciones (2.3) a (2.11) quedan relacionadas necesariamente con la ecuación (2.12), las ecuaciones mediante las cuales puede hacerse esto quedan fuera del contexto de este trabajo, sin embargo, se presentan en el apéndice II.

Otro método que se presenta como alternativa para representar a las fracciones de petróleo a través de pseudocomponentes fue desarrollado más recientemente por Hariu y Sage (1969), los cuales elaboraron un programa de computación que permite predecir los datos EFV (Equilibrium Flash Vaporitation), a partir de la curva True Boiling Point. Las ecuaciones que ellos proponen utilizan también polinomios en función de las temperaturas normales de ebullición y las densidades API para poder efectuar el cálculo

de las propiedades de los pseudocomponentes. La temperatura se obtiene directamente de la curva experimental, esta temperatura es en realidad una temperatura de ebullición promedio, la densidad puede calcularse si se conoce la densidad relativa de cada pseudocomponente, mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Sp. G. (60°F/60°F)} = (\overline{TE})^{\frac{1}{2}} / F_c \quad (2.13)$$

Dónde:

Sp.G. = Densidad relativa (Líquido a 60°F referido a H₂O a 60°F)

\overline{TE} = Temperatura de ebullición promedio del pseudocomponente (°R)

F_c = Factor de caracterización.

Conocida la densidad se procede a transformar el volúmen del pseudocomponente (en porcentaje del total destilado) a peso y posteriormente mediante el peso molecular a moles, finalmente con el número de moles y los valores apropiados de K (constantes de equilibrio) se puede proceder a la evaluación del punto de burbuja y de rocío y los cálculos flash necesarios.

Para el cálculo del peso molecular, utilizan la relación siguiente:

$$\log P_H = \frac{\sum_{j=1}^n}{\sum_{i=1}^n} A_{ij} x^i y^j \quad (2.14)$$

Dónde:

X = Temperatura de ebullición promedio (°F)

Y = Factor de caracterizacion

$$A_{00} = + 0.6670202$$

$$A_{01} = + 0.4583705 \times 10^{-2}$$

$$A_{20} = - 2.698693 \times 10^{-6}$$

$$A_{02} = + 0.3552531 \times 10^0$$

$$A_{11} = - 3.755585 \times 10^{-4}$$

$$A_{12} = + 3.875950 \times 10^{-7}$$

$$A_{03} = - 3.978496 \times 10^{-3}$$

$$A_{13} = + 2.500584 \times 10^{-5}$$

$$A_{22} = - 1.566228 \times 10^{-8}$$

Esta ecuación es válida incluso para el cálculo del peso molecular de componentes cuyo punto de ebullición es muy alto.

Para conocer los valores de K_i (constantes de equilibrio) de los pseudocomponentes, estos autores utilizan la siguiente ecuación:

(2.15)

$$\log_{10} P = \sum_{i=0}^6 A_i \left[\frac{T_b^i/T - 0.0002867 T_b^i}{748.1 - 0.2145 T_b^i} \right]^6$$

Dónde:

P° = Presión de vapor (mm Hg)

T'_b = Temperatura normal de ebullición ($^\circ R$)

T = Temperatura del sistema ($^\circ R$)

$$A_0 = + 6.769296$$

$$A_1 = - 2.567042$$

$$A_2 = + 1.654060 \times 10^6$$

$$A_3 = - 4.538994 \times 10^8$$

$$A_4 = - 1.588281 \times 10^{10}$$

$$A_5 = + 5.061961 \times 10^{12}$$

$$A_6 = - 5.487287 \times 10^{15}$$

El término entre paréntesis de esta ecuación fue dado por Maxwell y Bonnell (1957), los valores de A_i (para $i=1,6$) fueron desarrollados por Hariu y Sage (1969). La temperatura normal de ebullición (T'_b) corresponde en realidad a una temperatura corregida por la presión y el factor de caracterización mediante la relación siguiente:

$$T'_b = T_b - 2.5 (F_c - 12.0) \log_{10} (P/760) \quad (2.16)$$

Una vez conocida la presión de vapor, el valor de la constante de equilibrio (K) correspondiente se encuentra dividiendo P entre la presión total, es decir:

$$K_i = P_i/P_t \quad (2.17)$$

Donde:

K_i = Constante de equilibrio del pseudocomponente i

P_i = Presión de vapor del pseudocomponente i

P_t = Presión Total.

Esta correlación es recomendada en un rango de 20 a 200 psig.

El punto de burbuja puede ser encontrado ajustando la temperatura hasta que la función siguiente sea igual a cero.

$$f(\tau) = 1.0 - \sum_{i=1}^n x_i K_i \quad (2.18)$$

Dónde:

x_i = Fracción mol del pseudocomponente i en el líquido.

La K de cada componente es expresada como función de la temperatura, de igual forma el punto de rocío corresponderá a la temperatura donde la siguiente función sea cero.

$$f(\tau) = 1.0 - \sum y_i / K_i \quad (2.19)$$

Dónde:

y_i = Fracción mol del pseudocomponente i en el vapor.

Cuando el punto de burbuja y de rocío han sido establecidos, los cálculos de flash son hechos a intervalos de temperatura definidos entre estos dos límites.

Finalmente en la tabla (2.1) que se presenta a continuación se han calculado algunas de las propiedades de la Nafta Jet combustible de la figura (2.1), cuando la curva es dividida en 20 pseudocomponentes.

TABLA 2.1

PROPIEDADES DE UNA NAFTA JET COMBUSTIBLE REPRESENTADA CON
20 PSEUDOCOMPONENTES

Componentes -----	PM -----	TC -----	PC -----	W -----
Corte 1	113.13	1021.6	405.28	0.36457
Corte 2	113.59	1027.3	410.27	0.36659
Corte 3	113.97	1032.9	415.44	0.36858
Corte 4	114.35	1041.5	423.54	0.27152
Corte 5	114.35	1059.8	443.47	0.37714
Corte 6	114.71	1076.6	457.23	0.38518
Corte 7	116.47	1084.9	454.13	0.39311
Corte 8	119.50	1092.2	442.73	0.40357
Corte 9	123.80	1098.1	423.21	0.41743
Corte 10	126.72	1104.0	412.51	0.52758
Corte 11	128.19	1110.0	410.40	0.43308
Corte 12	126.68	1116.0	408.31	0.43849
Corte 13	131.19	1122.2	406.27	0.44379
Corte 14	132.36	1127.0	404.74	0.44780
Corte 15	133.19	1130.4	403.73	0.45058
Corte 16	134.02	1133.8	402.73	0.45332
Corte 17	134.86	1137.1	401.74	0.45604
Corte 18	136.75	1142.5	397.49	0.46190
Corte 19	139.74	1149.8	390.02	0.47092
Corte 20	138.56	1178.5	424.13	0.47060

*

PM = Peso molecular, calculado con la ecuación (2.14)

Tc = Temperatura crítica, calculada con la ecuación (2.6)

Pc = Presión crítica, calculada con la ecuación (2.7)

W = Factor acéntrico, calculado con la ecuación (2.1)

CONCLUSIONES

El método de pseudocomponentes presenta varios problemas y limitaciones, entre las que se pueden mencionar las siguientes:

En primer lugar, los datos TBP y A.S.T.M. en la literatura actual son extremadamente inconsistentes, debido principalmente a las diferencias entre las técnicas y los aparatos utilizados en los experimentos.

Por otro lado, las correlaciones de los diferentes métodos alternativos, predicen apropiadamente la misma curva EFV en algunos casos, pero difieren bastante en otros. Esta diferencia es mayor cuando se trata de mezclas cuyos puntos de ebullición son altos.

Además, la forma de asociar componentes a fracciones destiladas presupone que el experimento consiste en una serie independiente de condiciones de equilibrio simple de componentes hipotéticos puros. Sin embargo el experimento consiste en realidad en una destilación intermitente donde se encuentran en equilibrio dos fases multicomponentes, por lo que la temperatura de ebullición de la mezcla es superior a la del componente puro más volátil y la temperatura final, debido al tiempo de respuesta de los aparatos de medición, es normalmente menor que la que correspondería al componente puro más pesado. Esto elimina la influencia que puedan tener los componentes más ligeros y los más pesados en la predicción de la composición de la mezcla.

Este método, como se puede ver, resulta ser una forma de representación poco confiable, ya que puede conducir a errores considerables en el cálculo de procesos de separación.

III. 1

CAPITULO III

METODO PROPUESTO

INTRODUCCION

En este capítulo se describe la forma en que surgió y se desarrolló el método propuesto, así como las herramientas que fue necesario utilizar para llevarlo a cabo.

La idea de desarrollar algún método que sustituyera a los usados actualmente para representar fracciones de petróleo, nace de la necesidad de superar los errores a que pueden conducir los métodos existentes. Primeramente debería partir de diferentes consideraciones para no incurrir en los mismos errores de concepción y de cálculo de propiedades. Además se deseaba representar las fracciones ya no a través de componentes ficticios sino de componentes reales.

En el método propuesto no se utiliza la curva de temperatura de ebullición como punto de partida tal como en el método actual, sino más bien como patrón de comparación. El método equivale a mezclar hipotéticamente componentes puros comunmente presentes en las fracciones de petróleo, en número y en cantidades tales, que la mezcla así obtenida al ser llevada a una destilación intermitente se comporte en forma similar a la experimental. Además el peso molecular, el punto de burbuja y de rocío así como la predicción de entalpía para diferentes temperaturas y presiones deben de coincidir también con los datos experimentales. Para la comparación se utilizaron los datos experimentales de fracciones del petróleo obtenidos por Lenoir y Hipkin (1973) consistentes principalmente en naftas parafínicas y aromáticas.

Esta forma de representación permitirá tener una mayor confiabilidad en la predicción de propiedades y se puede esperar también que la mezcla se comporte en forma equivalente a la fracción de petróleo, no sólo para diseño de

procesos de separación similares a la representada sino también para operaciones diferentes.

La mezcla propuesta debe poseer características especiales para que pueda imitar el comportamiento experimental que tiene la fracción de petróleo bajo las mismas condiciones de presión y temperatura. Obtener una mezcla con tales propiedades efectuando físicamente el experimento hubiera requerido de mucho tiempo para probar diferentes mezclas, puesto que el número de componentes y la cantidad de cada uno de ellos podía variarse hasta obtener un número casi infinito de mezclas posibles. Más aún existía la posibilidad de que una mezcla con las características deseadas no pudiera obtenerse ó que varias mezclas pudieran representar una misma fracción. Esto convertía al método en poco práctico ya que se hubiera requerido de mucho tiempo para poder representar una sola fracción de petróleo y se desea llegar a representar un gran número de ellas en forma rápida. Fue necesario utilizar otros instrumentos que permitan probar gran cantidad de mezclas diferentes, pero para hacer uso de ellos era necesario plantear el problema en forma diferente.

Puesto que las posibilidades de mezcla eran muchas y sólo se deseaba obtener aquella mezcla capaz de comportarse de igual modo que la fracción de petróleo y con el menor número de componentes posibles, el problema se reducía en realidad a lograr una mezcla óptima. Planteado entonces como un problema de optimización, cuyo objetivo era encontrar la mezcla más adecuada entre un gran número de mezclas factibles, se hizo necesario poder representar lo más fielmente posible la mezcla real a través de algún

modelo capaz de reproducirla; es decir, que simulara el proceso experimental que se pretendía seguir físicamente. El modelo debería ser lo más simple posible, puesto que sería utilizado un gran número de veces y, sin embargo, debería poder reproducir con bastante aproximación los resultados experimentales. Más adelante se describe este modelo en la parte de simulación.

No era suficiente el poder probar una sólo mezcla a través del modelo, sino que era necesario contar con algún instrumento que modificara la composición de la mezcla en base a la comparación con el comportamiento experimental de la fracción de petróleo, aumentando o disminuyendo la cantidad y aún el número de los componentes iniciales hasta lograr la mezcla óptima. Esto se refiere a la selección y adaptación del método de búsqueda descrito en la parte correspondiente a optimización. Fue necesario utilizar una computadora digital, ya que el número de cálculos involucrados en la búsqueda del valor óptimo era demasiado grande para realizarlos a mano.

Esto trajo consigo grandes ventajas, ya que la rapidez con que la máquina hace cálculos permitía probar gran cantidad de mezclas para más de una fracción de petróleo que se deseaba representar.

ORGANIZACION DEL TRABAJO

Tratar de ajustar la composición para que la predicción de propiedades fuera igual a la real, pretendiendo igualar simultáneamente tanto el peso molecular, como la curva de punto de ebullición, la temperatura de burbuja y de rocío y la entalpía, era poco razonable, puesto que a pesar de contar con la computadora, tratar de encontrar una mezcla que presentara una buena aproxima-

mación en los valores de todas las propiedades antes mencionadas requería de demasiado tiempo de máquina y podía restringir de tal modo el método que no le permitiría la suficiente movilidad para que la búsqueda fuera más ágil.

Por esta razón se pensó en dividir el trabajo en dos partes.

En la primera de ellas se centraría la búsqueda en encontrar el mejor ajuste posible de la curva de punto de ebullición y del peso molecular al mismo tiempo. En la segunda parte, se trataría de encontrar el mejor ajuste en la temperatura de burbuja y de rocío. Si al evaluar las desviaciones que se tenían en los parámetros de la segunda parte, utilizando la composición obtenida por el ajuste hecho en la primera, éstas resultaban ser poco significativas, no sería necesario llevar a cabo un ajuste adicional.

De otro modo, si las desviaciones eran considerables, se tomaría la composición obtenida por el ajuste de la primera parte para iniciar la búsqueda en la segunda. Posteriormente se volverían a evaluar las desviaciones que produjeran en los parámetros de la primera parte la composición obtenida en la segunda, para que, en caso de existir desviaciones considerables, volver a repetir el proceso de búsqueda. La figura 3.1 es la representación gráfica de la forma en que se llevó a cabo el trabajo.

Las predicciones de entalpía no fueron incluidas en los parámetros de comparación para dirigir la búsqueda en ninguna de las dos partes anteriores, debido a que el número de datos que hubiera sido necesario comparar era demasiado grande y la evaluación de las desviaciones producidas requeriría de un tiempo de computadora no disponible normalmente, sin embargo, a pesar de que no se incluyeron para la búsqueda estos datos, si se evaluaron

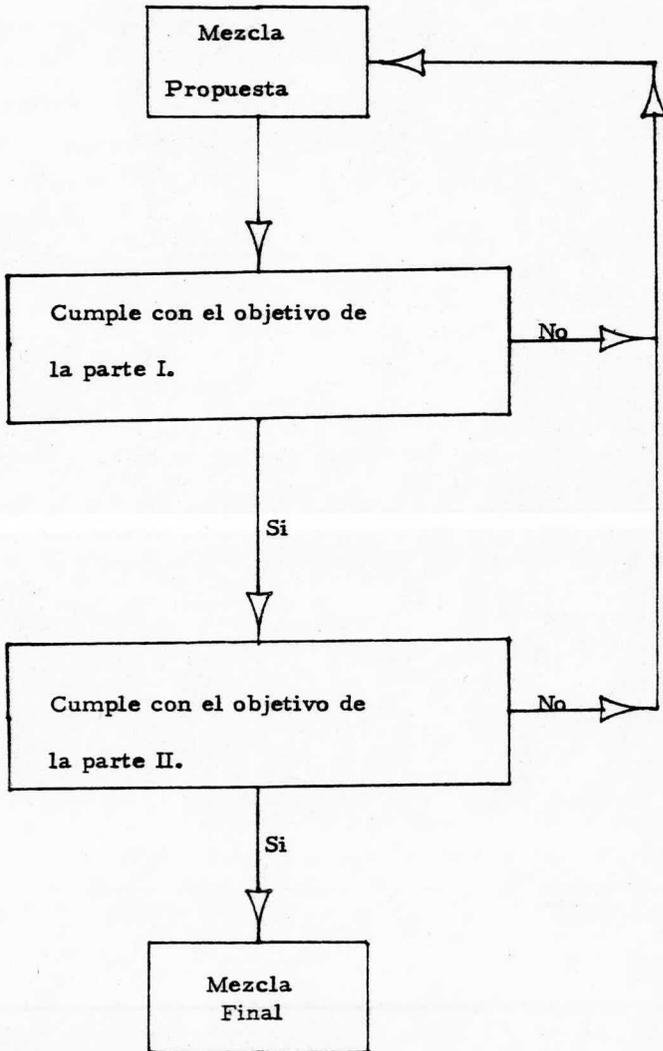


Fig. 3.1 Diagrama de Bloques para la secuencia de Búsqueda

las desviaciones producidas y se utilizaron para la comparación final.

SIMULACION

Es el modelo matemático el que permitiría simular el proceso que se deseaba seguir en cada una de las partes en que se dividió el trabajo.

A continuación se hace la descripción del modelo utilizado y del proceso que se pretendía simular a través de él.

El modelo matemático utilizado en este trabajo, se basa en el empleo de la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, la cual es una modificación a la ecuación original de Redlich y Kwong (1949), ecuación (3.1), propuesta por Soave en 1972, con las reglas de mezclado de Barnés (1973). Esta ecuación, a pesar de su simplicidad, predice con una considerable exactitud las propiedades termodinámicas y las constantes de equilibrio en sistemas de hidrocarburos ligeros y fracciones de petróleo. En este trabajo no se abundará más respecto a la aplicabilidad y validez de esta ecuación, ya que éste fue probado en un trabajo anterior (José Luis Flores Luna, 1976).

$$P = \frac{RT}{v} - \frac{A/T^2}{v(v+B)} \quad *(3.1)$$

* Los términos de la ecuación anterior, se analizan en el apéndice III.

La forma de alimentar el modelo a la computadora para que efectúe los cál

culos necesarios es a través de un programa elaborado para tal efecto, el cual además leerá los datos e imprimirá resultados. En este caso el programa utilizado es un simulador general de procesos, el cual contiene la ecuación de estado antes descrita. Este programa, escrito en lenguaje FORTRAN, consta de un paquete de subrutinas, capaz de simular diferentes procesos (Flores Luna, 1976). En esta primera parte del trabajo, se deseaba simular la destilación intermitente de una mezcla de hidrocarburos saturados. La figura 3.2 esquematiza este proceso. Esto proporcionaría los datos necesarios de temperatura de ebullición contra por ciento evaporado de la mezcla propuesta, para poder compararlos con los datos experimentales de la fracción de petróleo. Puesto que cada temperatura obtenida de este modo representa un punto en la curva de temperatura de ebullición, es de suponerse que a mayor número de puntos se tendrá una mejor aproximación. Sin embargo, ya que para cada mezcla propuesta será necesario simular el proceso, el número de puntos no podrá ser muy grande y, en consecuencia, el número de etapas de destilación será limitada; en la práctica se utilizaron un máximo de 12 y un mínimo de 10 etapas ó destilaciones sucesivas.

MODIFICACIONES AL PROGRAMA

El programa original incluye el uso de un Block Data que contiene las propiedades físicas de 25 compuestos diferentes necesarias para poder efectuar la simulación. La subrutina REPROP extrae las constantes necesarias del block data y establece las unidades para los cálculos internos. Puesto que los componentes que permitieran representar la fracción de petróleo elegida podían no estar incluidos en el Block Data (los únicos hidrocarburos saturados incluidos en él, están comprendidos entre el metano y el octano) y, además, el -

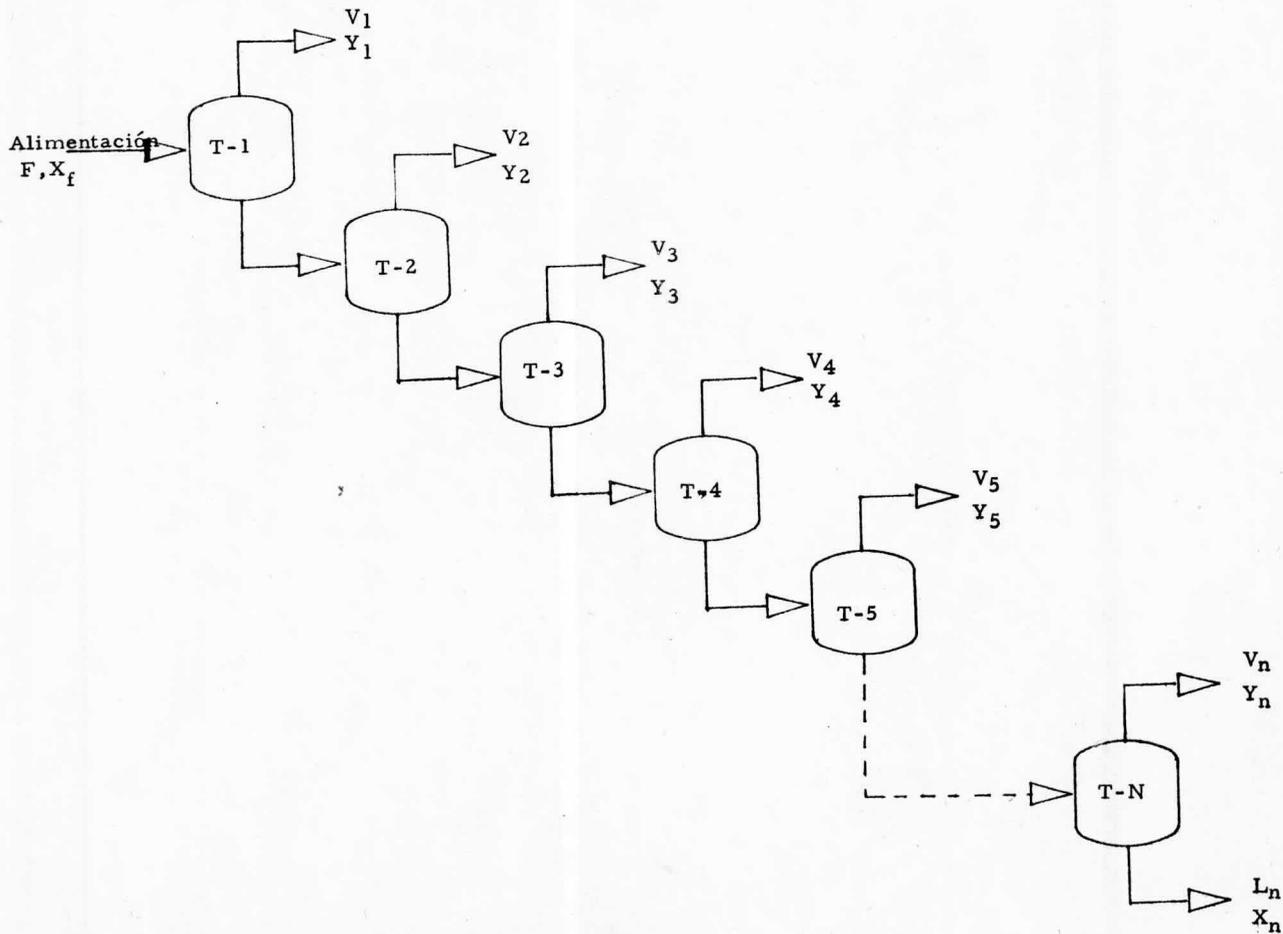


Fig. 3.2 Proceso simulado en la parte I.

volumen ocupado por éste era una carga considerable para la ejecución del programa, se decidió sustituirlo por ecuaciones apropiadas que permitieran evaluar las constantes físicas que eran indispensables. Las ecuaciones 3.2 a 3.5 proporcionan el valor de las constantes necesarias como el peso molecular, presión crítica, temperatura crítica y factor acéntrico, en base a la información del número de carbonos de cada componente. Estas ecuaciones forman parte de la subrutina REPROP modificada, la cual además establece como, en la original, las unidades con que se llevan a cabo los cálculos.

El utilizar ecuaciones que calcularan las constantes físicas de los componentes, implicaba el idealizar éstos componentes. Esto, a pesar de restar cierta precisión, proporciona una mayor simplicidad al método y, puesto que se pretende dar mayor importancia a la metodología propuesta y no tanto a la exactitud obtenida, lo anterior queda justificado. Por otro lado, sería más fácil afinar posteriormente la exactitud si el método resultaba ser el adecuado para resolver el problema.

$$W = 0.5 (N_c) \quad (3.2)$$

Dónde:

W = Factor Acéntrico

$$P_u = (N_c) (14.02695) + 2.0158 \quad (3.3)$$

III.11

Dónde:

N_c = Número de carbonos

$$T_c = \frac{1.8 F_n}{0.569 + [0.02 N_c - 0.0004 N_c^2]} \quad (3.4)$$

Dónde

$$F_n = 4 (2 + (8 N_c))^{\frac{1}{2}} - 223.9$$

$$P_c = \frac{68.065 T_c}{[(0.5153 N_c) + 14.5188] N_c + 14.556} \quad (3.5)$$

Dónde:

T_c = Temperatura crítica

Dónde:

P_c = Presión crítica

Otra modificación necesaria fue el ajuste de los datos reportados por Passut y Danner (1972) para el cálculo de las propiedades termodinámicas de los gases ideales, como entalpía, capacidad calorífica y entropía, hecha a través de cinco coeficientes; en lugar de utilizar estos datos directamente y puesto que se pretendía eliminar el uso de Block Data que los contenía, se ajustó un polinomio mediante métodos de regresión, utilizando el criterio de mínimos cuadrados para predecirlos. El reporte correspondiente a este ajuste ya fue hecho en un trabajo anterior (Luis Puente Moreno, 1978) por lo que solamente se presenta a continuación las ecuaciones recomendadas.

$$H^* = BT + CT^2 + ET^4 + FT^5 \quad (3.6)$$

$$C_p^* = B + 2CT + 3DT^2 + 4ET^3 + 5FT^4 \quad (3.7)$$

$$S^* = B \ln T + 2CT = 3/2 DT^2 + 4/3 ET^3 + 5/4 FT^4 \quad (3.8)$$

Dónde:

H * = Entalpía del Gas Ideal

C_p = Capacidad Calorífica a presión constante del Gas Ideal

S * = Entropía del Gas Ideal

$$B = -0.024924 + 0.051906 / N$$

$$C = 4.6089 \times 10^{-4} - 1.6777 \times 10^{-5} / N$$

$$D = -1.0888 \times 10^{-7} + 2.7003 \times 10^{-8} / N$$

$$E = 3.1522 \times 10^{-11} + 5.2541 \times 10^{-12} / N$$

$$F = -0.6027 \times 10^{-16} - 3.486 \times 10^{-15} / N$$

T = Temperatura, °R

N = Número de Carbonos

Además de las modificaciones anteriores se añadieron al programa algunas subrutinas extras, cuya descripción se hace en el apéndice IV.

OPTIMIZACION

No sólo era necesario poder simular el proceso como se mencionó anteriormente, sino modificar también la composición de la mezcla óptima. Esta parte del trabajo se refiere al método de búsqueda utilizado y a la forma de evaluar el óptimo. Antes de continuar es indispensable definir cual será el óptimo al que se pretende llegar. Para esta parte del trabajo se considerará - como óptimo aquella mezcla capaz de aproximarse lo mejor posible al peso molecular experimental y de reproducir lo más fielmente el comportamiento experimental de la curva de punto de ebullición de la fracción de petróleo que se pretende caracterizar. Además es deseable que esta representación se logre con el menor número de componentes posible. Definido el objetivo, es requisito disponer de los medios adecuados para alcanzarlo. Uno de ellos se refiere a la elección del método de búsqueda apropiado, el cual necesita alguna forma de evaluar lo distante que se encuentra del óptimo, es decir, se hace necesario definir una función objetivo.

FUNCION OBJETIVO

La función objetivo es la forma de expresar matemáticamente el óptimo definido anteriormente.

Esta función permitirá evaluar las desviaciones que en el peso molecular y en la curva de punto de ebullición producirán los cambios de composición de mezcla. Esta función debe tener la suficiente sensibilidad para ajustar paralelamente los dos parámetros de comparación mencionados arriba. En el óptimo exacto la función objetivo deberá ser igual a cero, pero ya que ésta es

una situación ideal, bastante difícil de lograr, lo que se hace normalmente es fijar un cierto valor de tolerancia mínimo y, cuando la función objetivo alcanza este valor, se considera estar en el óptimo. Las ecuaciones utilizadas para evaluar la función objetivo son las siguientes:

$$F_{PM} = \left[\frac{PM_c}{PM_{exp}} - 1 \right]^2 \quad (3.9)$$

Dónde:

PM_c = PM calculado

PM_{exp} = PM Experimental

$$F_T = \sum_{i=1}^n \left[\frac{T_{ca_i}}{T_{exp_i}} - 1 \right]^2 \quad (3.10)$$

Dónde :

T_{ca_i} = Temperatura calculada para la corriente de vapor i.

$$F_{oa} = F_{PM} + F_T \quad (3.11)$$

Dónde:

T_{exp_i} = Temperatura experimental de la misma corriente.

Deben ser establecidos también dos puntos que en adelante serán mencionados a menudo. El primero de ellos se refiere a las variables que podrá manejar el método y el segundo a las restricciones a que estará sujeto dicho -

método. Por variable se entenderá en adelante a la cantidad de cada componente en la mezcla; dicha cantidad, representada por X_i ($i=1$, hasta n componentes), está dada en libras mol.

La primera restricción hecha al método es que X_i fuera mayor o igual de cero, ($X_i \geq 0$) ya que no tendría sentido manejar composiciones netativas. El método se encontraba también imposibilitado para incluir por sí mismo nuevos componentes, sólo podría modificar los datos en la mezcla inicial; - sin embargo, si podría eliminar algunos de ellos (hacer $X_i = 0$) en su búsqueda del óptimo. Este tipo de restricción se manejó haciendo un cambio de variable, para transformar un problema con restricciones a uno sin restricciones; es decir si ahora se designa la cantidad de cada componente como Y_i , y se iguala X_i con el valor absoluto de ella, es decir $X_i = |Y_i|$, X_i siempre será positivo. El hecho de hacer éste cambio de variable facilita la búsqueda y no altera la solución, ya que el óptimo sigue siendo el mismo.

La parte del programa que hace este cambio de variable se llama traductor; la forma en que este traductor queda integrado al resto del programa se muestra en la figura 3.3.

Debe enfatizarse que si la función objetivo depende de n variables y existen también n restricciones, linealmente independientes, sólo existe una solución y no problema de optimización; es necesario que el número de restricciones sea menor que el número de variables para que existan grados de libertad y por lo tanto un problema de optimización.

METODO DE BUSQUEDA

Los problemas en optimización suelen ser tan diversos y pretender a solucio

nar situaciones tan diferentes, que en ocasiones no se dispone de un método apropiado; cuando el problema es muy específico implica el desarrollo de un método de búsqueda especial para solucionarlo. Afortunadamente muchos de los problemas siguen un cierto patrón de comportamiento, lo que permite utilizar métodos de búsqueda generales encaminados a solucionar problemas con características comunes. Existen por ejemplo algoritmos de programación lineal que solucionan problemas de tipo lineal; algunos - otros más sofisticados pueden resolver problemas muy complicados y con gran número de restricciones, garantizando de antemano llegar al óptimo en un mínimo de evaluaciones de la función. La mayoría de los métodos considerados como sofisticados necesitan para su funcionamiento la evaluación de derivadas. Para resolver el problema que nos atañe se pensó elegir algún método que no utilizara derivadas, ya que las características del proceso que se pretendía optimizar hacía demasiado lenta la evaluación de la función objetivo y esto requeriría de un tiempo de computadora que no resultaba conveniente. El método más adecuado debería de ser un método de búsqueda directa que no utilizara derivadas, eligiéndose debido a sus características, el método de búsqueda desarrollado por Hooke y Jeeves (1). Tanto la simulación como la optimización forman parte de un mismo programa, los resultados obtenidos en la simulación se evalúan en la optimización. La figura 3.3 ilustra la forma en que fluye la información a través del programa.

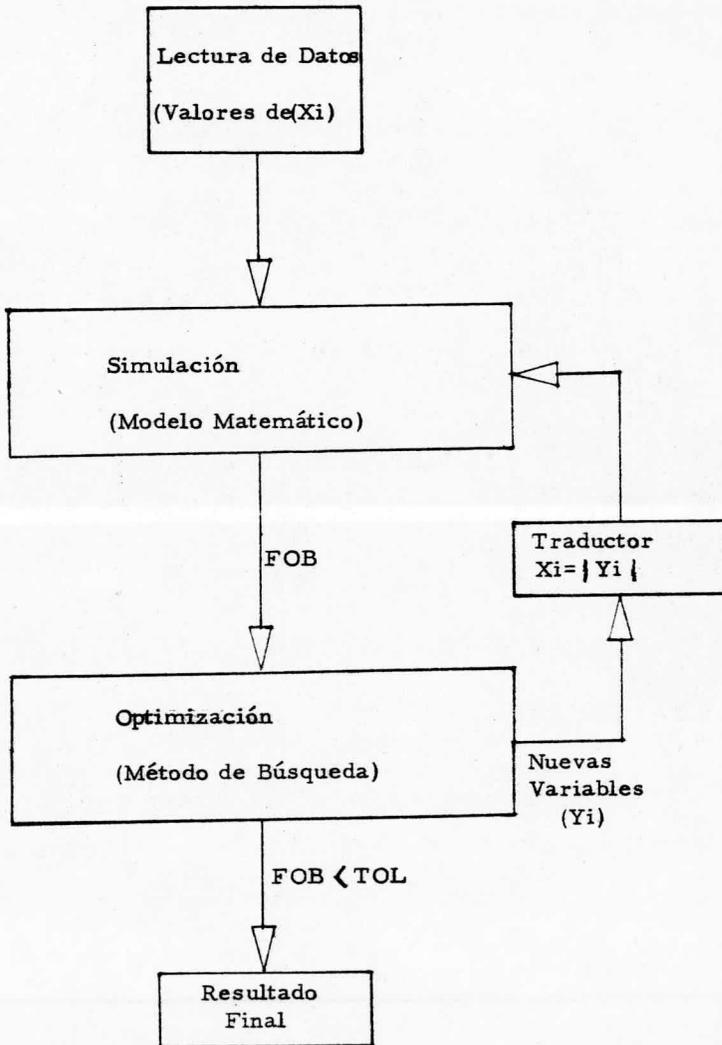


Fig. 3.3 Diagrama de bloques para el flujo de información en el programa.

DATOS NECESARIOS

En base a la figura 3.2 la información inicial necesaria de la corriente de entrada es en primer lugar la que se refiere a los componentes y condiciones de operación. De los componentes era necesario alimentar al programa el número de ellos, el número de carbonos respectivo y la cantidad de cada uno. De las condiciones de alimentación, es necesario conocer cuando menos dos propiedades para poder calcular las restantes bajo las siguientes posibilidades:

- 1.- Presión y Temperatura conocidos
- 2.- Presión y Relación de Vaporización conocidos
- 3.- Presión y Entalpía conocidos
- 4.- Presión y Entropía conocidos
- 5.- Temperatura y Relación de vaporización conocidos
- 6.- Temperatura y Entalpía conocidos
- 7.- Temperatura y Entropía conocidos.

La forma en que se seleccionaron el número de componentes y la composición es la siguiente:

Para elegir los componentes una vez seleccionada la fracción que se deseaba representar, se procedió a examinar el rango de temperatura en el que variaba su curva de ebullición, es decir, si IBP = Temperatura inicial y EP = Temperatura final, se supuso entonces que el componente puro de menor peso molecular debería tener una temperatura normal de ebullición cercana a IBP y el componente puro más pesado debería tener una temperatura cercana a EP. - Además se tomó en cuenta el valor del peso molecular reportado para la fracción de petróleo, ya que era de esperarse que el componente que quedara entre el más ligero y el más pesado tendría un peso molecular cercano al experimental. En la tabla 3.1 se presentan los datos en base a los cuales se hizo

III. 19

TABLA 3.1 SELECCION DE LOS COMPONENTES INICIALES

NAFTA DE BAJO PUNTO DE EBULLICION

%Evap.	T (°F)	Componentes Seleccionados.		*T.N.E.(°F)	** P.M.
IBP	106	Butano Pentano	(C-4) (C-5)	31.2 96.9	58.124 72.150
5	152	Hexano	(C-6)	155.7	86.18
10	172				
20	204	Heptano	(C-7)	209.2	100.2
30	226				
40	247	Octano	(C-8)	254.0	114.25
50	260				
60	290	Nonano	(C-9)	289.0	128.26
70	311	Decano	(C-10)	324.0	149.29
80	339				
90	364				
95	381	Undecano	(C-11)	392.0	156.31
		Dodecano	(C-12)	421.4	170.34
EP	395	Tridecano	(C-13)	436.0	184.37

Notas:

* T.N.E. Temperatura Normal de Ebullición.

** P.M. Peso Molecular

la selección de los componentes que se deberían incluir para representar una nafta de bajo punto de ebullición.

Como se ve en esta tabla los componentes más ligeros cercanos a IBP son butano y pentano y los más cercanos a EP son undecano y dodecano. Se decidió en base al criterio anterior tomar desde butano (C-4) hasta tridecano (C-13), ya que con esto quedaban incluidos 10 componentes, dejando como componentes centrales a octano (C-8) y nonano (C-9), cuyos pesos moleculares respectivos, 114.26 y 128.26, eran los más cercanos al peso molecular experimental de 120 para la nafta de bajo punto de ebullición. Esta forma de selección, hasta cierto punto arbitraria, fue hecha solamente para tener una idea de los componentes que deberían ser incluidos inicialmente, pero el método de búsqueda fue el que en realidad produjo la mezcla final. Sin embargo, salvo en algunos casos, la selección final no fue muy lejana a la hecha inicialmente por el método descrito.

Se deseaba poder representar cinco fracciones de petróleo seleccionadas de las 8 probadas por Lenoir y Hipkin (1973) en su trabajo. Por tal motivo el programa debería tener la información de cinco pesos moleculares y cinco curvas de temperatura de ebullición. La primer información podría alimentarse directamente, ya que se trataba de valores constantes de peso molecular, pero para poder comparar la curva fue necesario ajustar un polinomio mediante métodos de regresión, utilizando el criterio de mínimos cuadrados para predecir las temperaturas. Esto implicaba introducir de 6 a 10 coeficientes de regresión, dependiendo del caso, para cada fracción.

Las fracciones elegidas para ser representadas son: nafta jet, nafta de bajo punto de ebullición, kerosina, gasoleo y aceite combustible, cuyas propiedades sujetas a comparación se muestran en la tabla 3.2. Sólo se muestran en esta tabla los datos experimentales de las cinco fracciones elegidas, como la curva de punto de ebullición y el peso molecular que servirán de referencia - para evaluar las desviaciones que se produzcan en la primera parte. En ella, IBP (Initial Boiling Point) y EP (End Point) corresponden como en la tabla 3.1 a la temperatura inicial y final de ebullición respectivamente.

TABLA 3.2 DATOS EXPERIMENTALES COMPARADOS EN LA PARTE I

TEMPERATURA DE EBULLICION VS. PORCIENTO EVAPORADO

Fracción de Petróleo	%	IBP	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	EP	PM
Nafta de Bajo Punto de Ebullición		106	152	172	204	226	247	260	290	311	339	364	381	395	120
Nafta Jet Combustible		286	299	304	308	313	317	321	325	329	334	341	346	361	144
Kerosina		330	342	350	366	380	390	395	417	433	450	469	482	500	162,3
Gasoleo		477	497	503	512	518	527	535	543	553	567	585	602	621	214
Aceite Combustible		434	463	490	510	526	537	547	558	569	583	604	622	634	227,5

ANALISIS PRELIMINAR DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos hasta esta parte se presentan en forma condensada en la tabla 3.3. Como se puede ver, las predicciones tanto de la curva de punto de ebullición, el peso molecular (PM), la temperatura de burbuja (TB) y de rocío (TR), así como de la entalpía obtenidas, son lo suficientemente buenas en la mayoría de los casos. De ellos, el ajuste logrado para representar a la kerosina resultó ser el mejor, ya que posee una buena aproximación en la predicción de entalpía, la cual representa gran número de puntos comparados (31 puntos), y tiene el segundo mejor valor de FOB (sólo el gasoleo tiene mejor valor de función objetivo) y de ΔTB y ΔTR , (sólo la nafta jet la supera en la predicción de TB y TR).

Por otro lado, el peor ajuste resultó ser el obtenido para representar a la nafta de bajo punto de ebullición, cuyos valores de FOB, ΔTB , ΔTR ,

H son los más altos de todos. Por tal motivo se decidió que para esta fracción si sería necesario llevar a cabo la segunda parte del trabajo; además era de esperarse que al tratar de lograr valores más altos de TB y TR ya que los obtenidos hasta aquí estaban todos por abajo de los experimentales, el método tendería a hacer más pesada la mezcla, con lo cual también el peso molecular mejoraría.

TABLA 3.3 RESULTADOS OBTENIDOS EN LA PARTE I

Fracción de Petróleo	F P M ($\times 10^{-3}$)	F T ($\times 10^{-4}$)	F O B ($\times 10^{-3}$)	$\overline{\Delta TB}$ (1) (°F)	$\overline{\Delta TR}$ (2) (°F)	$\overline{\Delta H}$ (3) Btu/lb)	No. de Puntos	Componentes Incluidos	No.
Nafta de bajo pun to de ebullición	22.29	2.429	22.5329	48.185	59.45	13.02	80	de C-4 a C-13	(10)
Nafta Jet Combustible	8.427	0.12707	8.4397	19.87	21.15	3.8	62	de C-5 a C-11	(7)
Kerosina	2.403	0.102327	2.4132	39.20	29.24	0.765	31	de C-7 a C-15	(9)
Gasoleo	0.068723	0.11431	0.080154	--	--	--	--	de C-10 a C-19	(10)
Aceite Combustible	4.955	4.063	5.3613	--	--	--	--	de C-10 a C-19	(10)

- (1) Error relativo promedio en la predicción de temperatura de burbuja
(2) Error relativo promedio en la predicción de temperatura de rocío
(3) Error relativo promedio en la predicción de entalpía.

SEGUNDA PARTE

En esta segunda parte del trabajo se utilizó el mismo modelo matemático y el mismo método de búsqueda descrito en la parte anterior; sin embargo, fue necesario hacer algunas modificaciones al programa, debido a que se pretendía efectuar un ajuste diferente.

MODIFICACIONES PARA LA 2a. PARTE

En primer lugar, y ya que no sería necesario comparar la curva de punto de ebullición, el proceso descrito en la figura 3.2 no sería necesario simularlo. Además se adicionaron otras subrutinas al programa tal como TB y TR, cuya función es calcular la temperatura de burbuja y de rocío de la mezcla, para evaluar las desviaciones producidas con los datos experimentales reportados. En el apéndice IV se describen estas subrutinas.

Más que la simulación de un proceso determinado, esta parte corresponde a la predicción de propiedades como temperatura de burbuja y temperatura de rocío a través del modelo. Fue necesario también plantear una nueva función objetivo, capaz de evaluar en forma apropiada las desviaciones que de TB y TR se producían. La función objetivo para esta parte quedó como sigue:

$$F_{TB} = \left[\frac{T_{bc} - T_{bexp}}{T_{bc}} \right]^2 \quad (3.12)$$

Dónde:

T_{Bc} = Temperatura de Burbuja calculada

T_{Bexp}: Temperatura de Burbuja Experimental

$$F_{TR} = \left[\frac{T_{RC} - T_{REXP}}{T_{RC}} \right]^2 \quad (3.13)$$

Dónde:

T_{RC} = Temperatura de Rocío Calculada

$$F_{OD} = F_{RE} + F_{TR} \quad (3.14)$$

Dónde:

T_{REXP} = Temperatura de Rocío Experimental

La función objetivo planteada de la forma anterior demostró ser lo suficientemente sensible a los cambios de composición de la mezcla. Es de esperarse por otro lado que el método llegue al óptimo en un tiempo menor de lo que se requirió en la parte anterior, debido a que la función objetivo era más simple de evaluar.

Como punto inicial para esta parte se tomaron los datos que aparecen en la tabla 3.3, es decir, el punto óptimo de la parte anterior.

Los resultados logrados hasta aquí se presentan en la tabla 3.4. Al comparar éstos con los de la 3.3 y la desviación de peso molecular anterior y actual, se puede verificar que estos dos parámetros mejoraron considerablemente. Sin embargo, no sucedió lo mismo con la curva de punto de ebullición; en la figura 3.4 se muestra el ajuste logrado en la primera parte y la desviación producida después de la segunda.

Otro parámetro de comparación que, como se mencionó anteriormente, no

TABLA 3.4

RESULTADOS OBTENIDOS

Nafta de Bajo Punto de Ebullición

	Parte I	Parte II
FPM	22.29×10^{-3}	6.42×10^{-8}
FT	2.429×10^{-4}	0.10135460
FOB	22.529×10^{-3}	0.10135466
$\overline{\Delta TB^*}$ (°F)	48.19	14.27
$\overline{\Delta TR^*}$ (°F)	59.45	3.96
$\overline{\Delta H^*}$ (Btu/lb)	13.02	2.34
Número de Puntos	80	82
Componentes Finales	C-4, C-5, C-6, C-7, C-8, C-9, C-10, C-11, C-12, C-13.	C-4, C-5, C-6, C-7, C-8 C-9, C-10, C-11, C-12, C-13.

*Errores promedio de la desviación en la

predicción de TB, TR y Entalpía.

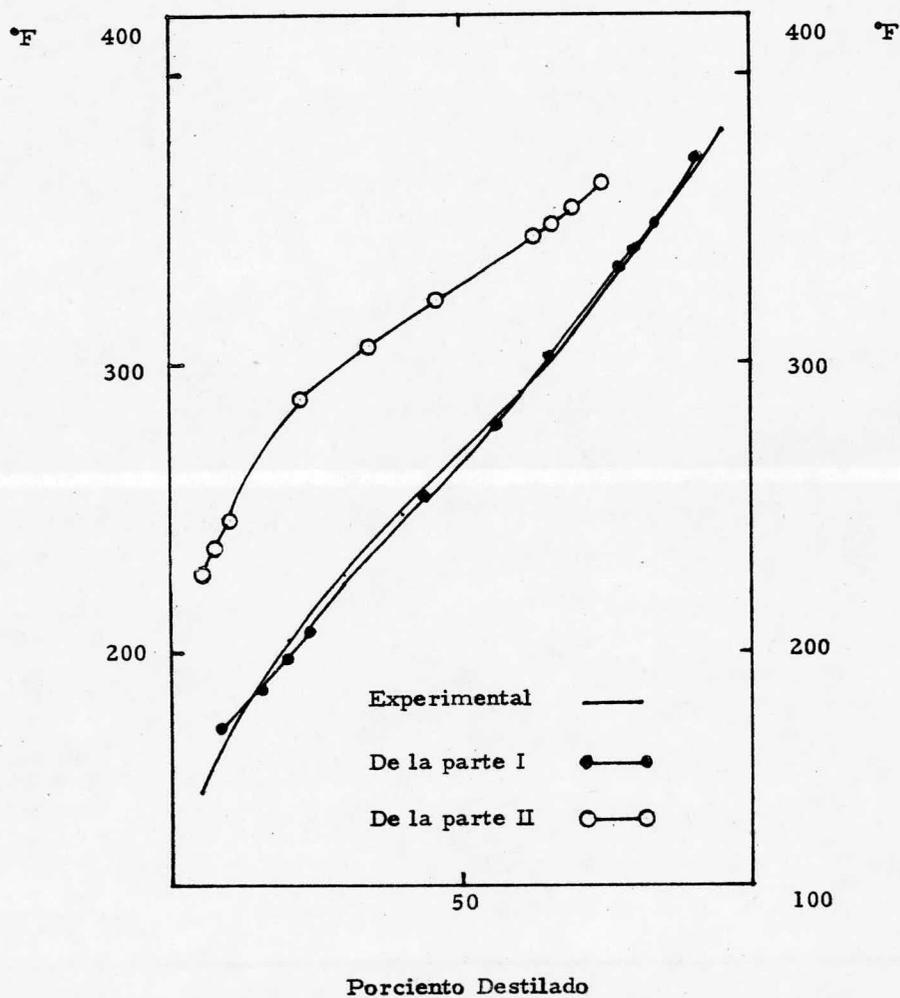


Fig. 3.4 Predicción de la curva de punto de ebullición para un Nafta de bajo punto de ebullición.

resultaba práctico incluirlo dentro de la función objetivo, pero que por ser de suma importancia si sería objeto de evaluación, se refiere a las desviaciones de entalpía; estos resultados corresponden ya a un análisis más profundo como el del siguiente capítulo.

CONCLUSIONES

De lo anterior se puede llegar a dos conclusiones importantes:

La primera de ellas, que sí es factible representar fracciones de petróleo a través de componentes reales y obtener buenos valores en la predicción de propiedades con tales mezclas, desechando así la necesidad de utilizar pseudocomponentes para la representación.

La segunda es que después de evaluar los resultados de la tabla 3.4, queda justificado el tiempo empleado en la segunda parte, ya que mejoraron considerablemente las predicciones de TB, TR y ΔH , además este tiempo resultó ser mucho menor que el empleado para alcanzar el objetivo de la primera parte, por tal razón se recomendaría en adelante la siguiente secuencia para llegar al óptimo:

Tratar de ajustar TB y TR (e inclusive PM) primero y dejar el ajuste de la curva de punto de ebullición para una segunda parte. Esto ahorraría gran cantidad de tiempo y permitirá representar mayor cantidad de fracciones de petróleo ó de casi cualquier mezcla desconocida, cuyos datos experimentales de TB, TR, PM, ΔH y curva de punto de ebullición estén disponibles.

IV.1

CAPITULO IV

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

IV.2

Para poder hacer la evaluación de los resultados se utilizaron los datos experimentales de fracciones de petróleo obtenidos por Lenoir y Hipkin (1973), consistentes principalmente de naftas parañicas y aromáticas. Esto permitirá conocer el error producido en la predicción de propiedades.

Además se compararon los datos obtenidos con el modelo desarrollado con los datos obtenidos por Flores Luna (1976), quien llevó a cabo los mismos cálculos representando las fracciones por medio del método de pseudocomponentes. Esta comparación permitirá saber cual de los dos métodos de representación es el más apropiado.

RESULTADOS

El primer parámetro sujeto a comparación es la predicción de la curva de punto de ebullición, para lo cual se presentan a continuación las figuras 4.1 a 4.5. En ellas se han graficado las temperaturas de ebullición experimentales para diferentes porcentajes de destilado y la curva predicha por el método aquí propuesto.

De las cinco figuras solamente la correspondiente a la nafta de bajo punto de ebullición no presenta una aproximación tan buena como las otras (ver Fig. 4.5), pero es necesario recordar que con esta fracción fue necesario llevar a cabo el trabajo en dos partes, dado que a pesar de haber obtenido una buena predicción de la curva de punto de ebullición en la parte I del trabajo, los otros parámetros como la entalpía, la temperatura de burbuja y de rocío y el peso molecular estaban aún lejos de los

IV.3

experimentales. Fue necesario entonces sacrificar un poco la aproximación a la curva de ebullición para mejorarlos. Sin embargo los resultados finales obtenidos para esta fracción justifican ampliamente este sacrificio, tal como se puede apreciar en la tabla 3.4 del capítulo anterior.

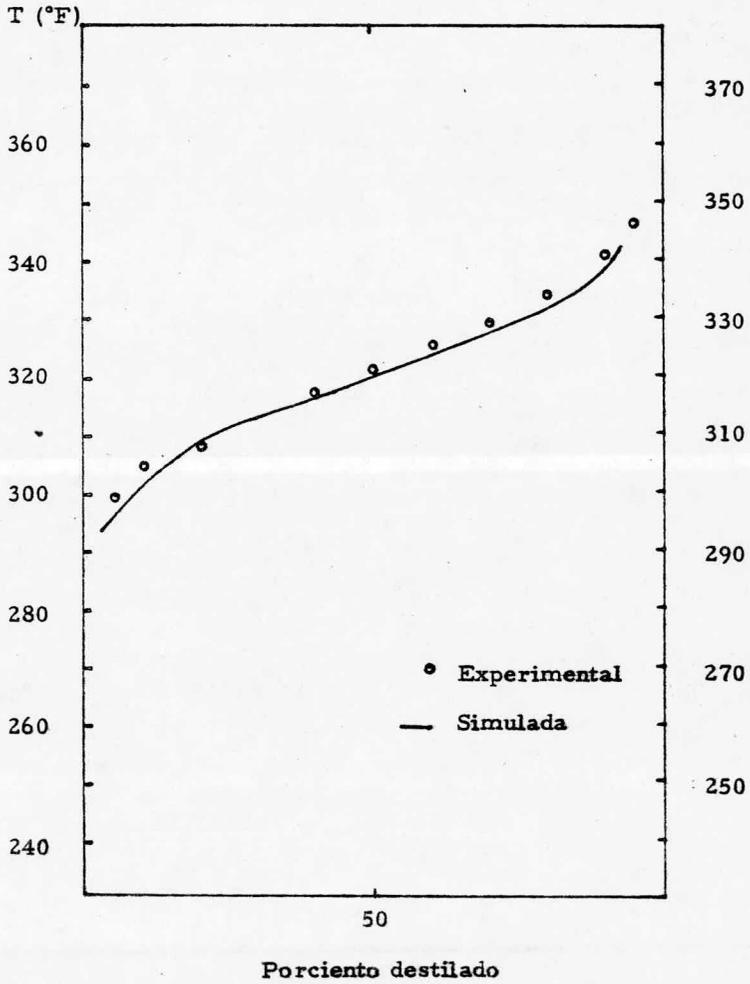


Fig. 4.1 Curva de punto de ebullición de una Nafta Jet.

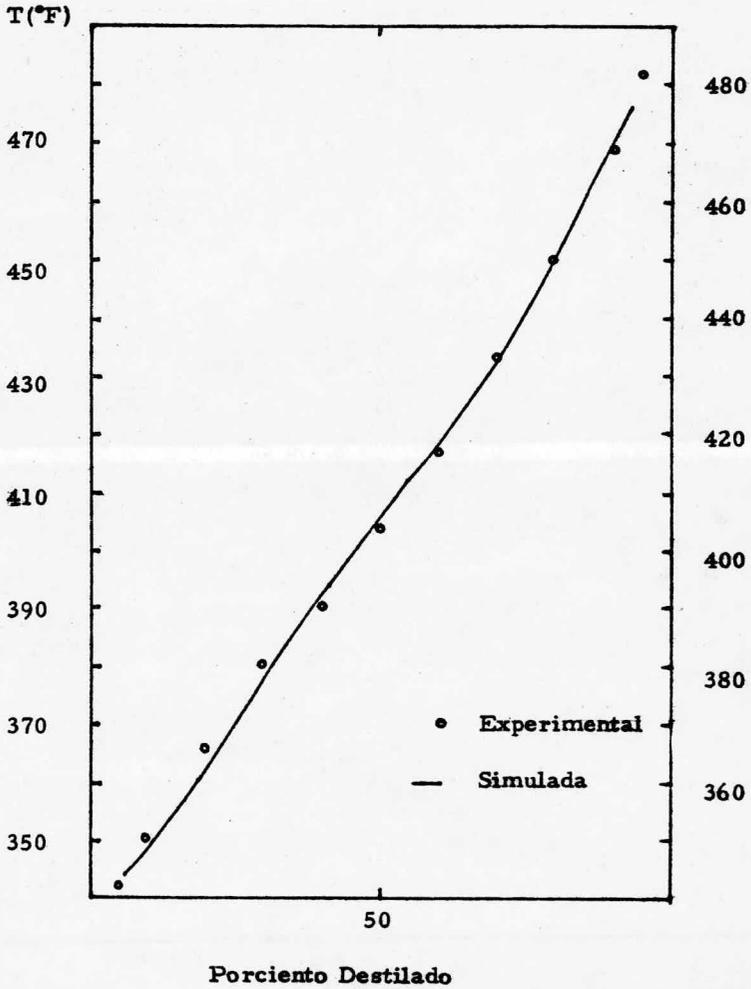


Fig. 4.2 Curva de punto de Ebullición Keroseno

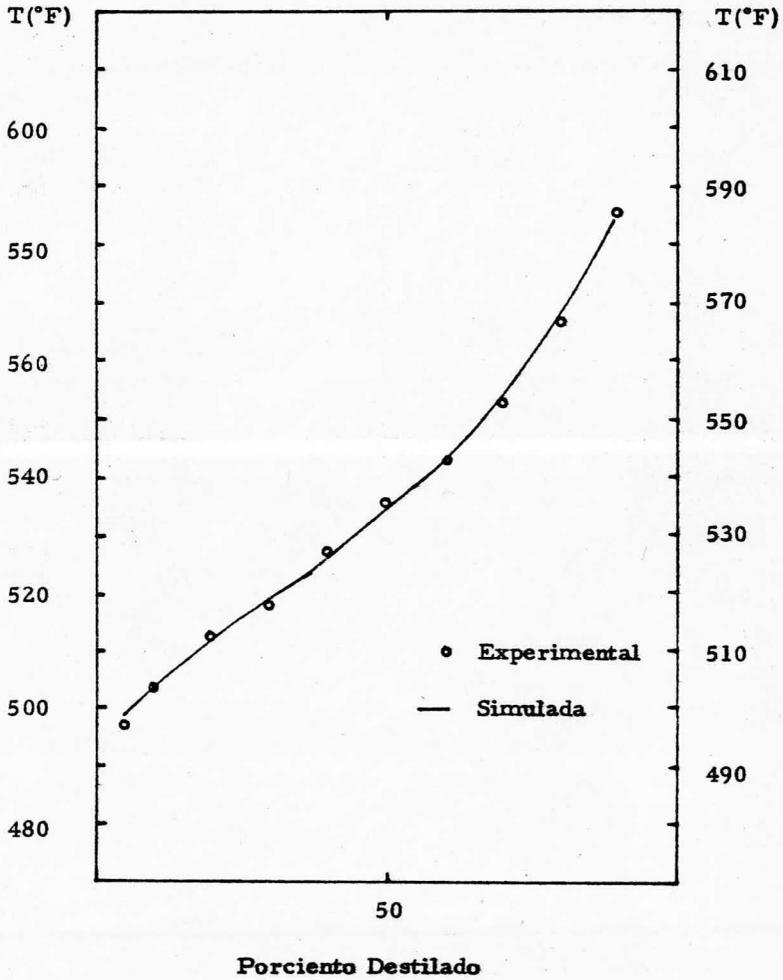


Fig. 4.3 Curva de punto de ebullición gasoleo

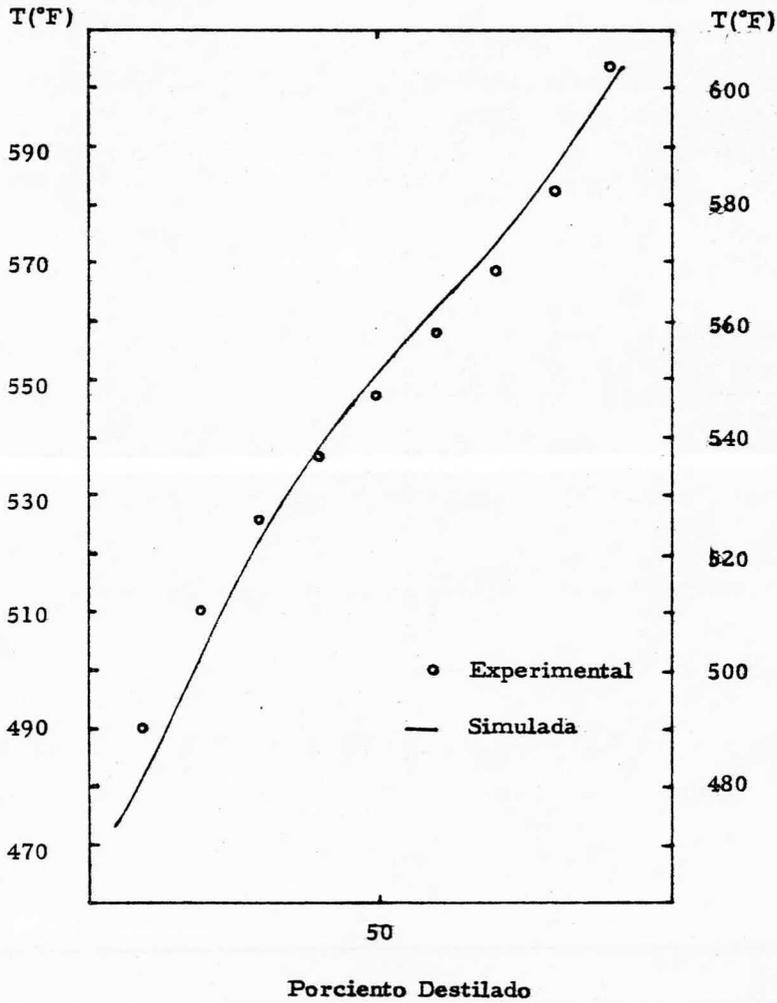


Fig. 4.4 Curva de punto de ebullición de un Aceite Combustible

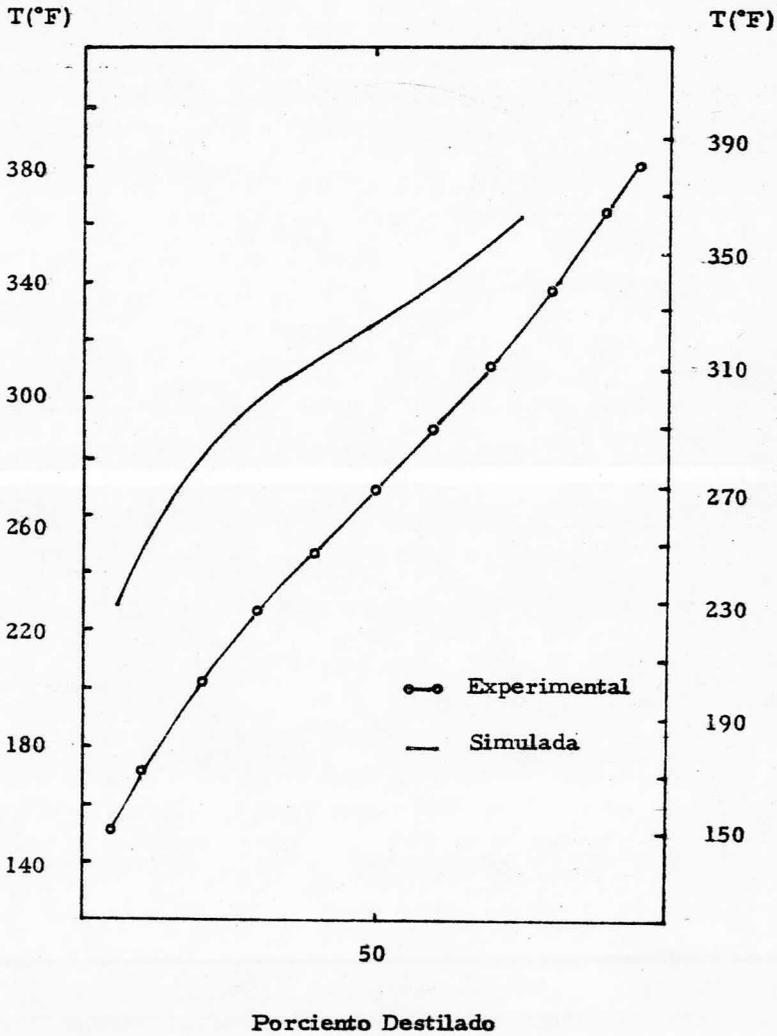


Fig. 4.5 Curva de Punto de ebullición de una Nafta de Bajo punto de Ebullición.

Por lo que respecta a la predicción de entalpía en las figuras 4.6 a 4.16 se grafican las desviaciones obtenidas de ΔH contra la temperatura - para diferentes presiones de trabajo, en este caso:

$$\Delta H = H_0^t - H_P^t \quad (4.1)$$

Dónde:

H_0^t = Entalpía a la presión cero y Temperatura T, en BUT/lb.

H_P^t = Entalpía a la presión P y la misma Temperatura, en BTU/lb.

Se comparan solamente las entalpías de tres fracciones, que son la nafta jet combustible, kerosina y nafta de bajo punto de ebullición, por no existir datos experimentales para las restantes. En la mayoría de los casos se incluyen sólo la curva experimental y la predicha por el método propuesto, a excepción de la nafta de bajo punto de ebullición, para la cual se incluye además la curva resultante de los datos de representación a través de pseudo-componentes.

En la figura 4.6 a 4.11, que corresponde a la nafta jet y a la kerosina, se puede apreciar que las predicciones mejoran con el aumento de presión y a 1400 psia son bastante buenas. Para la nafta de bajo punto de ebullición se presenta algo semejante, con la salvedad de que las predicciones se mantienen por arriba de las experimentales, ésto debido básicamente al aumento del peso molecular (ver figs. 4.13 a 4.16).

Para tener una idea más clara en cuanto a entalpía se refiere, se presenta

la tabla 4.1, donde se resumen las desviaciones de ΔH respecto de los datos experimentales, que tienen el método propuesto y el tradicional a través del error relativo promedio. Es necesario hacer notar por un lado el gran número de puntos que fué necesario comparar y por el otro, que la representación se realizó con 20 pseudocomponentes en un caso, y con un máximo de 10 componentes (incluso sólo 7 para jet nafta), en el otro. Estando limitados estos últimos, por las restricciones impuestas al método en esta etapa de desarrollo, a la familia de hidrocarburos saturados.

TABLA 4.1

ERROR RELATIVO PROMEDIO DE LAS DESVIACIONES DE ENTALPIA BUT/1b.

<u>Fracción</u>	Método Propuesto		Método de Pseudocomponentes		<u>Rango de Temp. (°F)</u>
	<u>Error Relativo</u>	<u>No. de Puntos</u>	<u>Error Relativo</u>	<u>No. de Puntos</u>	
Nafta de Bajo Punto de Ebullición	2.34	82	1.8	89	450-650
Nafta Jet	3.8	62	3.2	71	400-600
Kerosina	0.765	31	4.2	43	480-605

* La presión máxima en todos los casos fue 1400 psia.

U-A

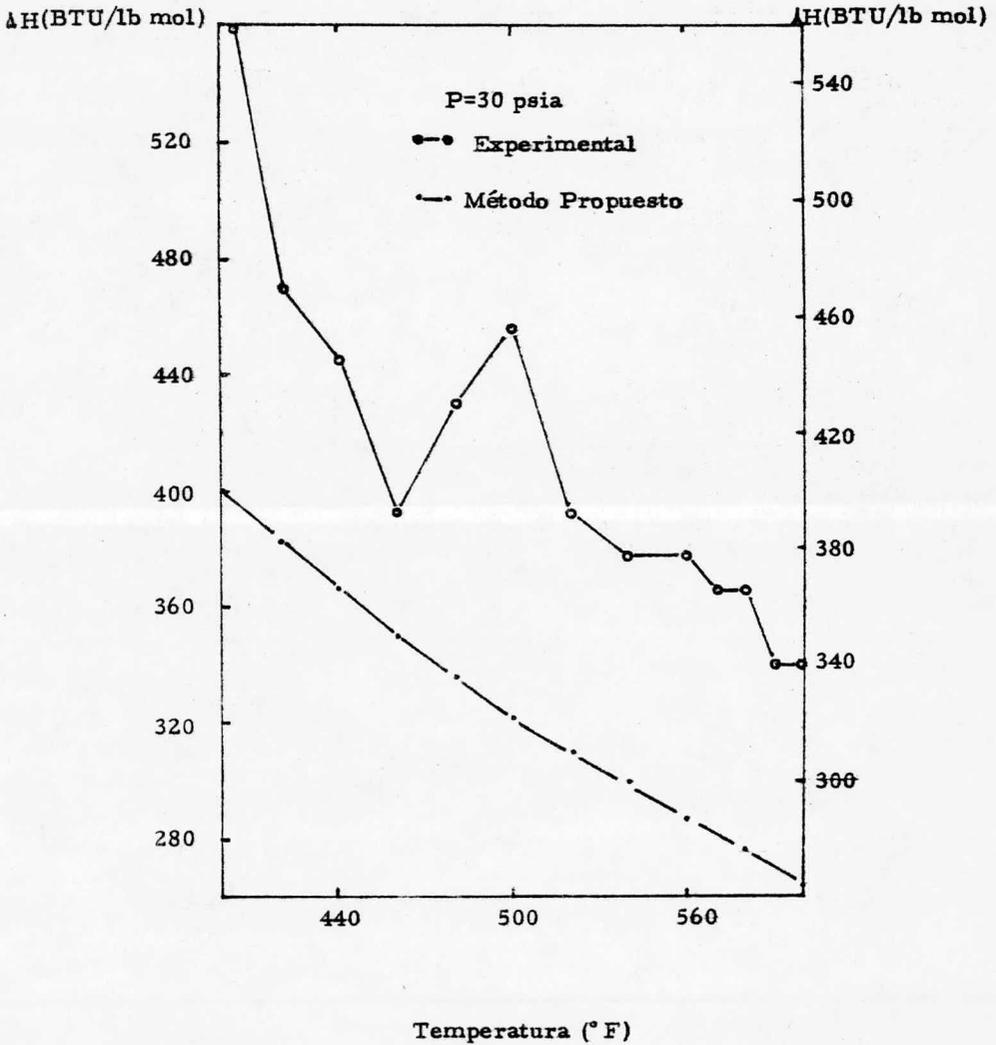


Fig. 4.6 Ajuste de entalpía de una Nafta Jet a 30 psia

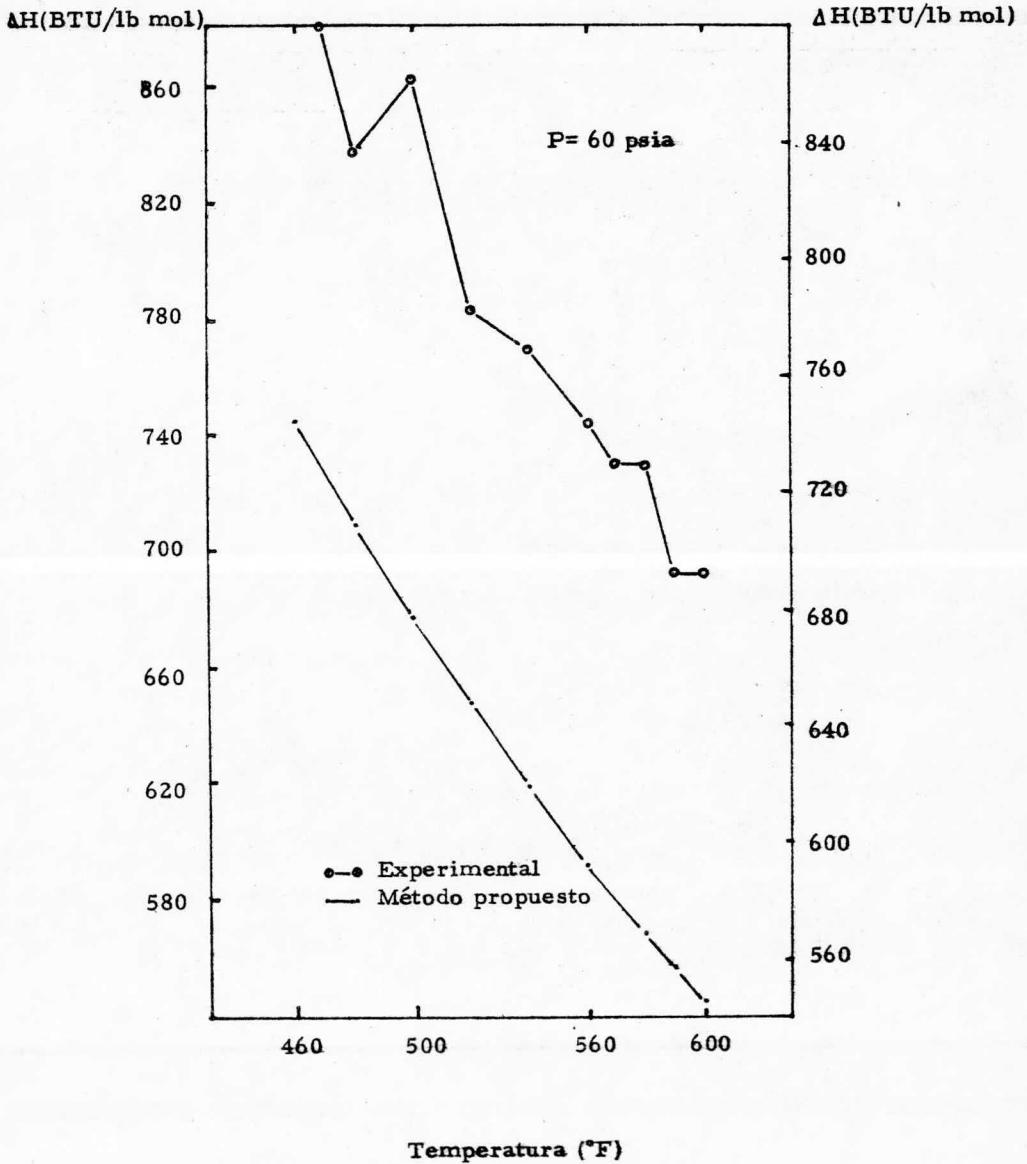


Fig. 4.7 Ajuste de entalpía de una Nafta Jet a 60 psia.

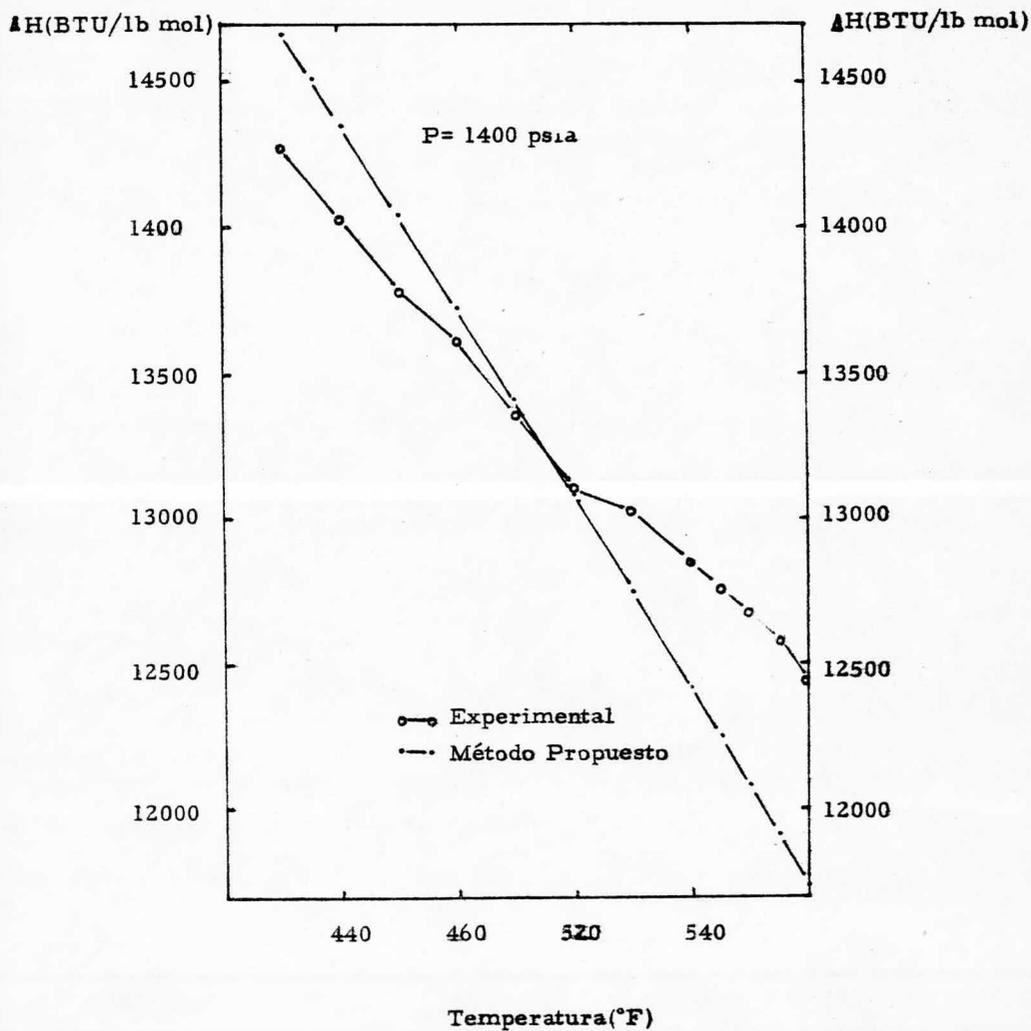


Fig. 4.8 Ajuste de entalpía de una Nafta Jet a 1400 psia.

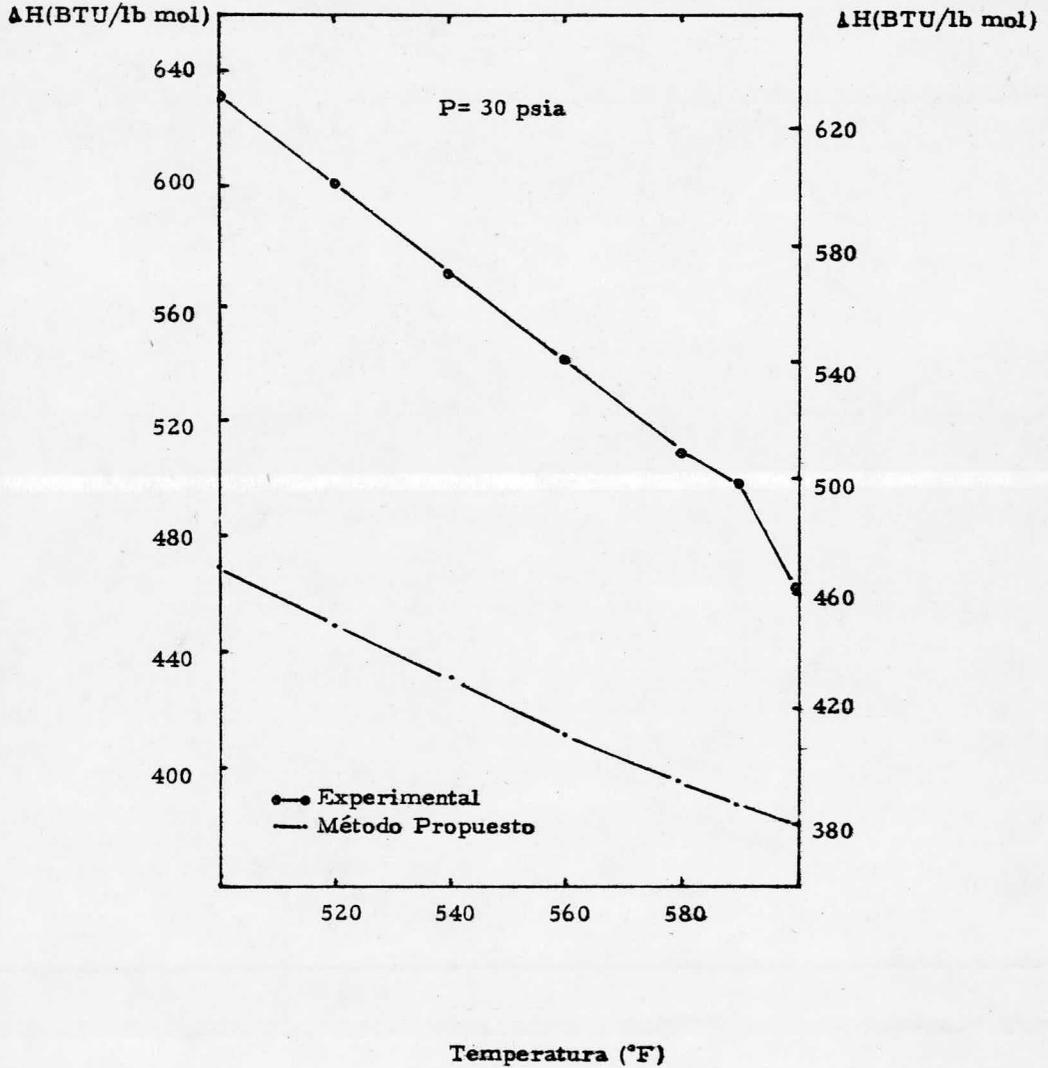


Fig. 4.9 Ajuste Entalpía de Keroseno a 30 psia.

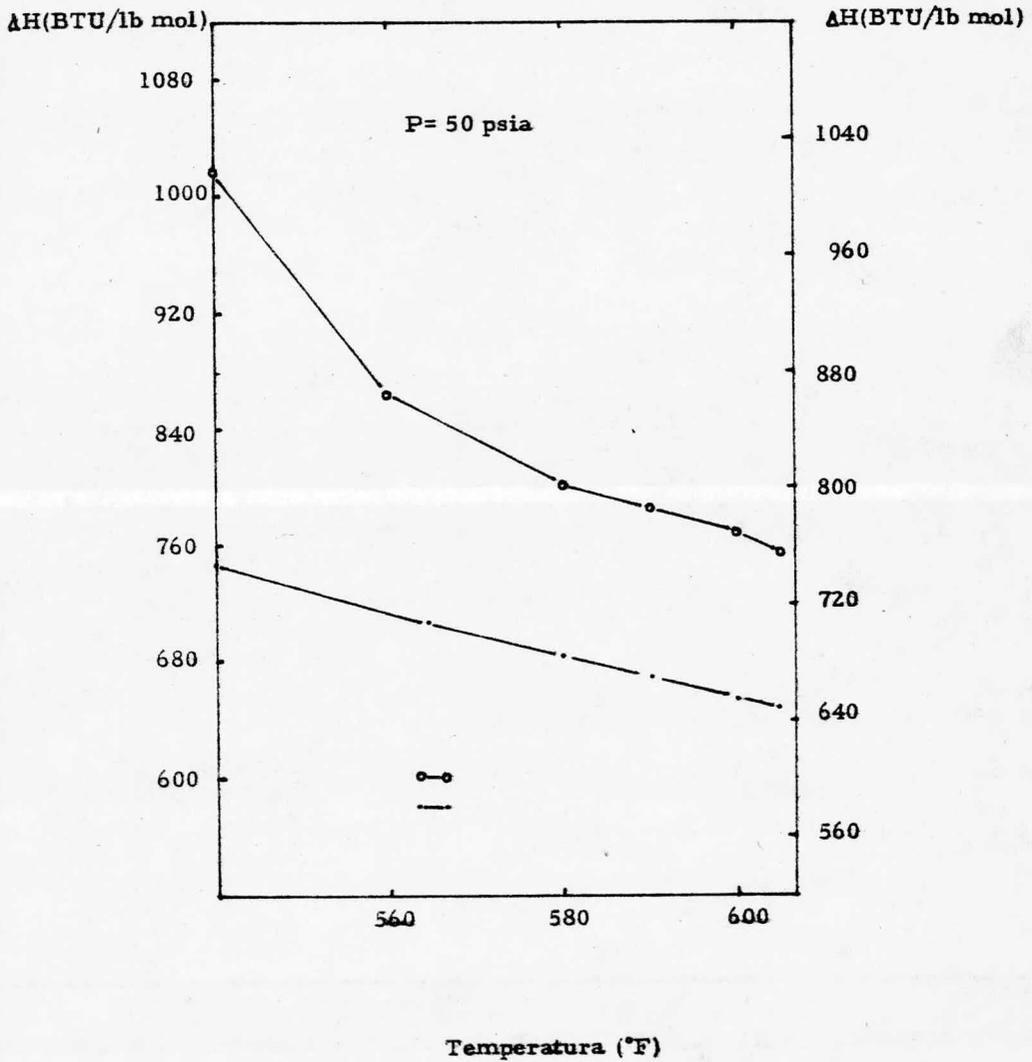


Fig. 4.10 Ajuste de Entalpía de Keroseno a 50 psia.

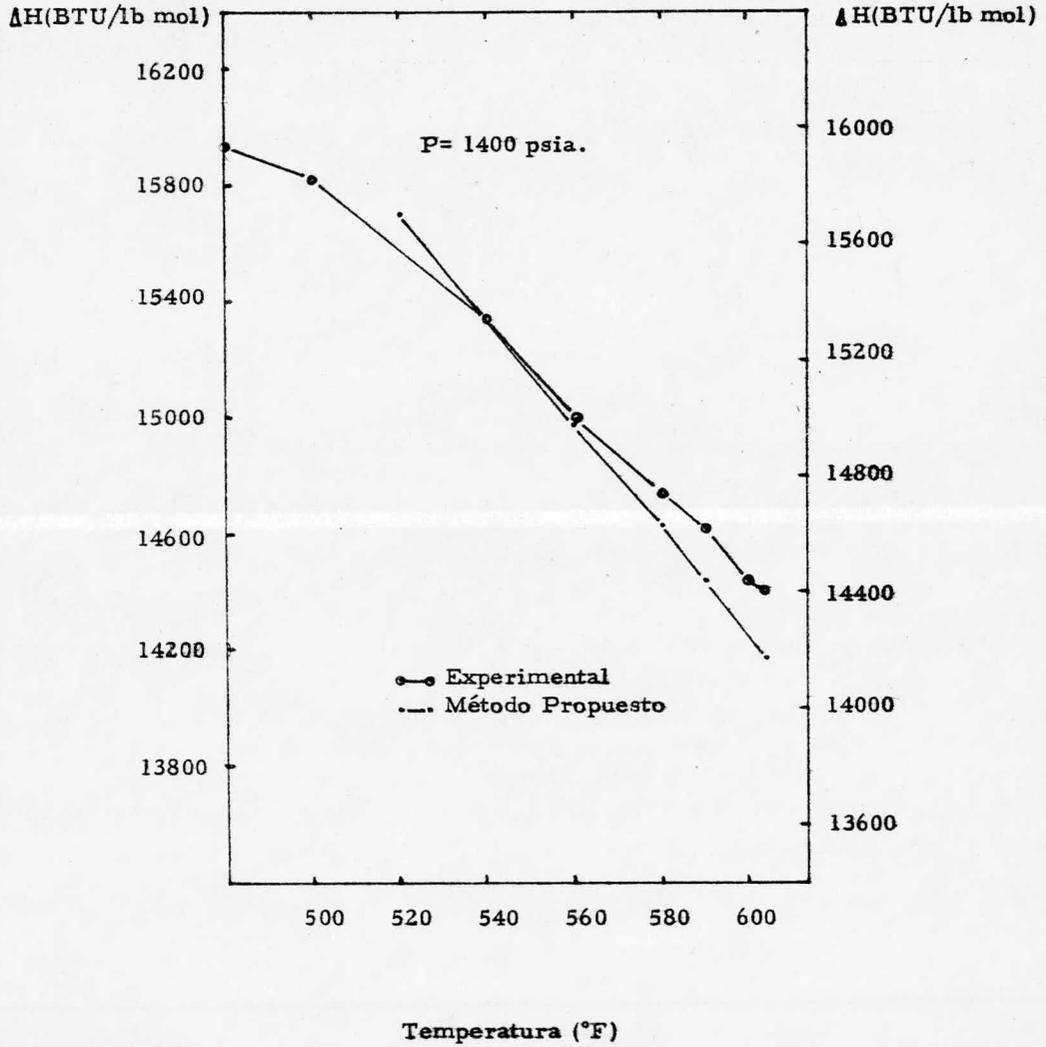


Fig. 4.11 Ajuste de Entalpía de Keroseno a 1400 psia.

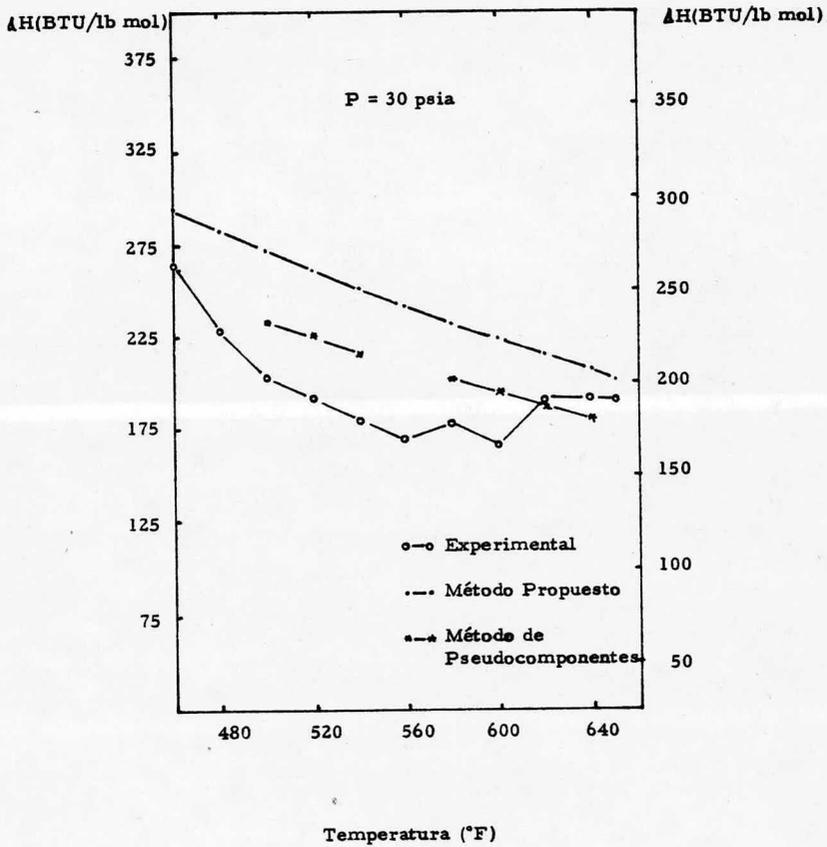


Fig. 4.12 Ajuste de Entalpía de un Nafta Jet de bajo punto de ebullición, a 30 psia

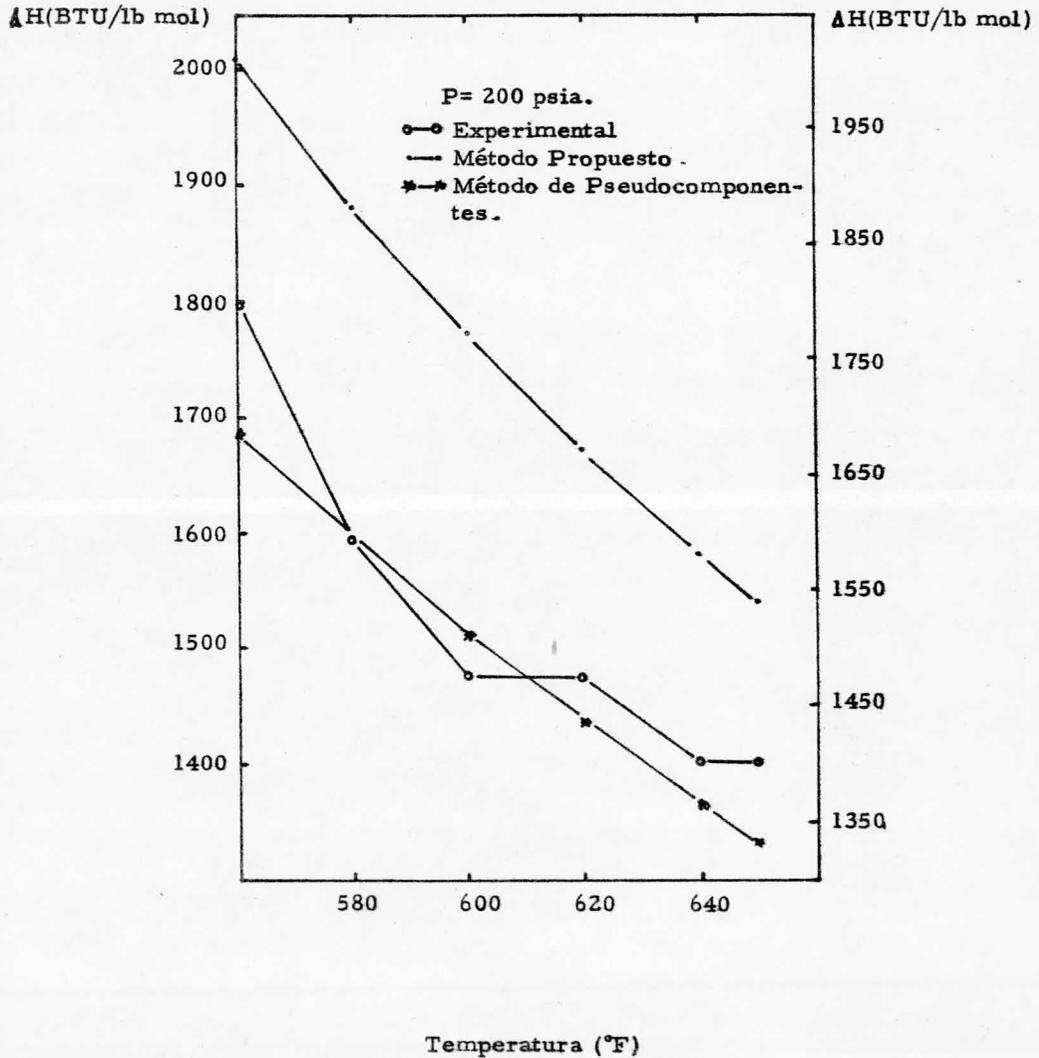


Fig. 4.13 Ajuste de Entalpía de una Nafta Jet de bajo punto de Ebullición, a 200 psia.

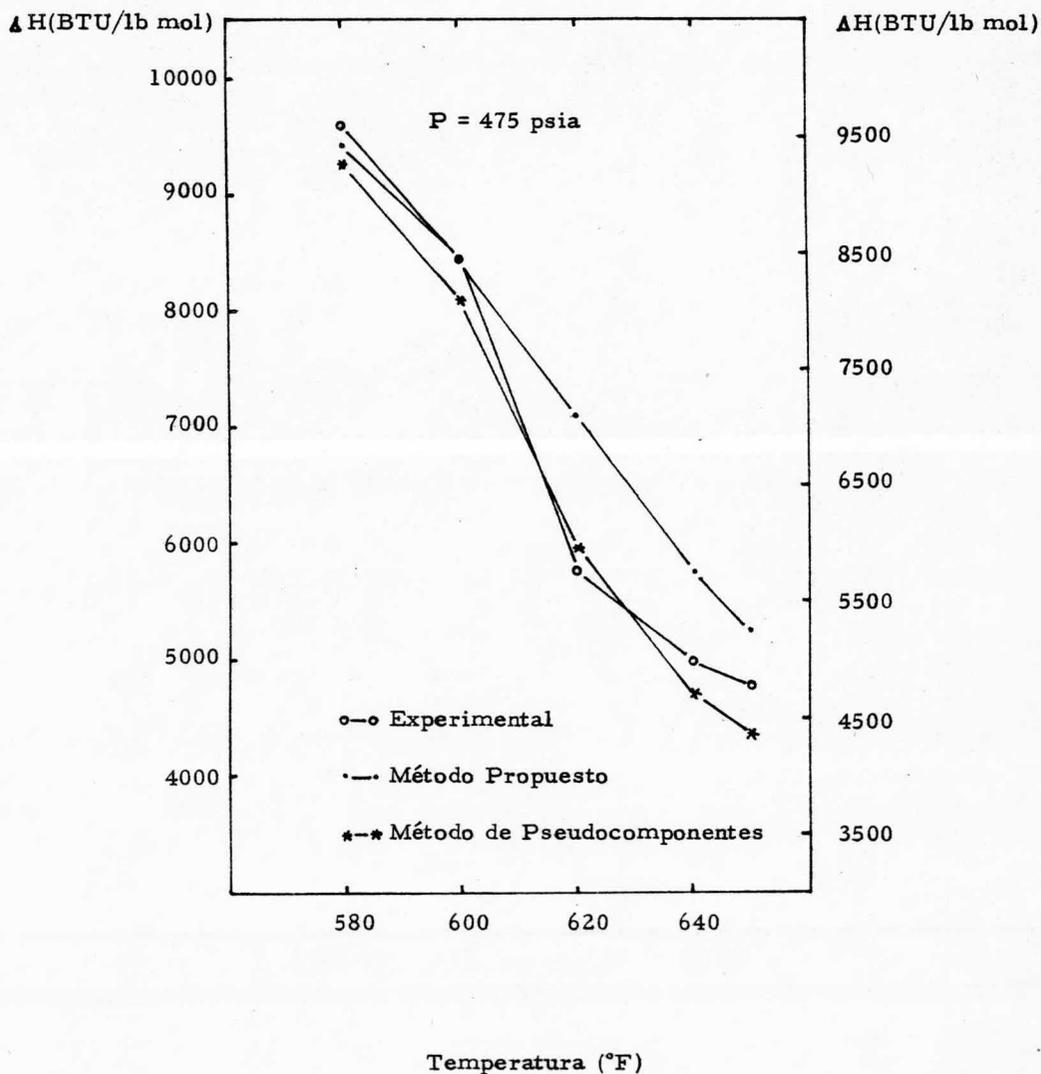


Fig. 4.14 Ajuste de Entalpía de una Nafta Jet de bajo punto de ebullición, a 475 psia.

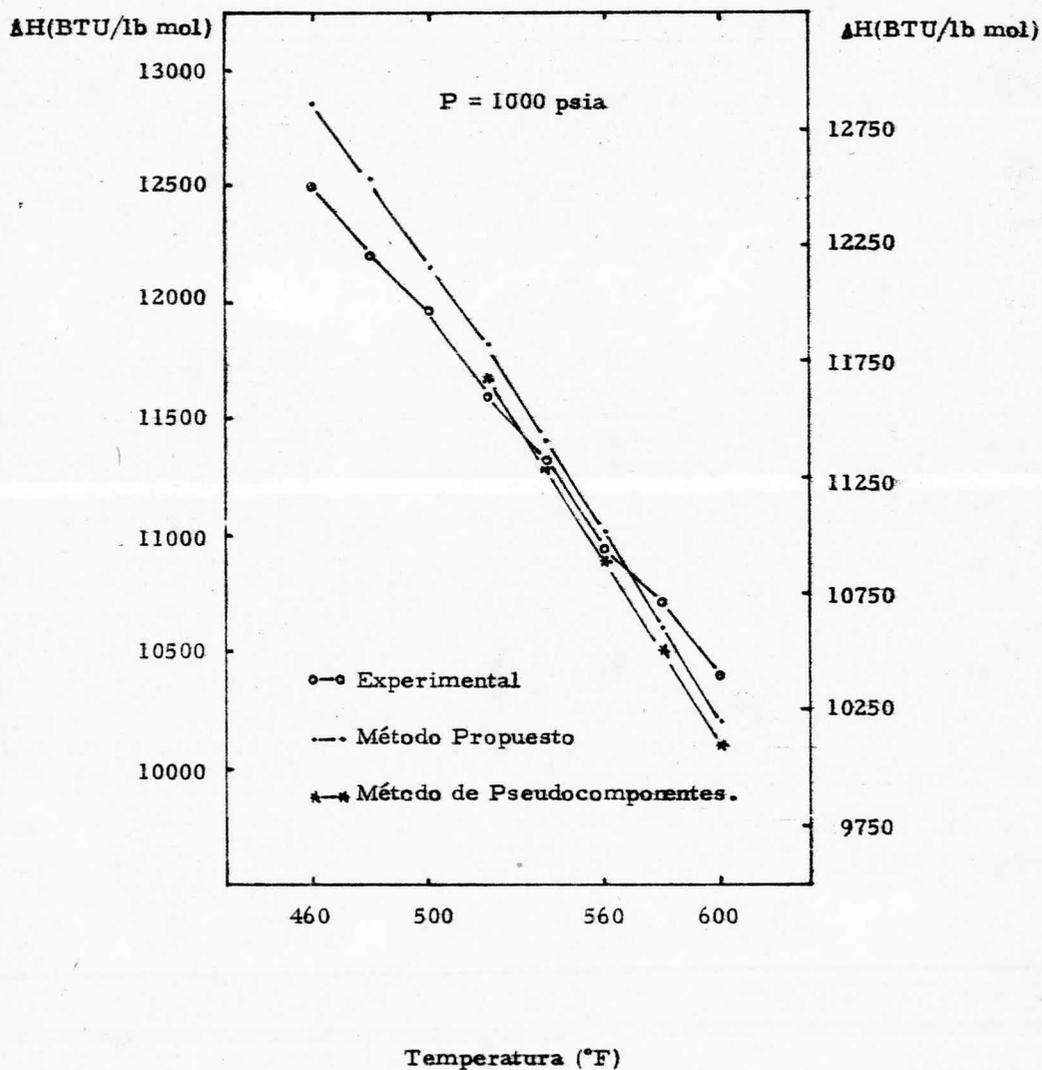


Fig. 4.15 Ajuste de Entalpía de una Nafta de bajo punto de ebullición, a 1000 psia.

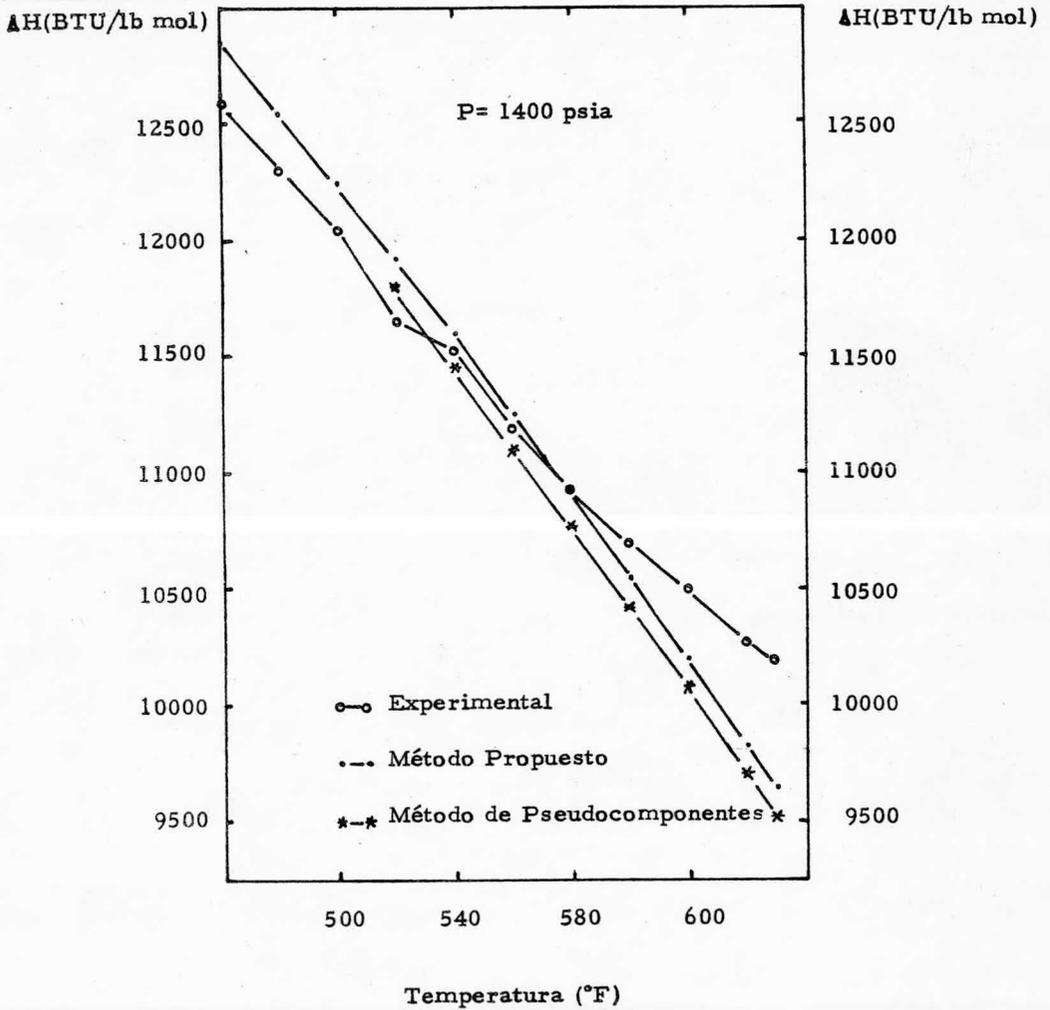


Fig. 4.15 Ajuste de Entalpía de una Nafta de Bajo punto de ebullición, a 1400 psia.

En la tabla 4.2, se presentan las desviaciones en la temperatura de burbuja y de rocío respecto de las experimentales, a través del error relativo promedio, del método propuesto contra el tradicional de pseudocomponentes. Como se puede ver en esta tabla el error en la predicción de TB y TR para la nafta de bajo punto de ebullición es menor que los correspondientes para el método de pseudocomponentes. Esto se debe principalmente a que en la parte II del trabajo efectuado con esta fracción, TB y TR formaron parte de la función objetivo, de tal modo que sería de esperarse que sucediera lo mismo con la nafta jet y la kerosina, obteniéndose errores más pequeños en la predicción de TB y TR al incluir en un segundo ajuste estos parámetros.

Finalmente el último parámetro que falta comparar es el peso molecular, para tal efecto en la tabla 4.3 se muestra el peso molecular predicho por el método propuesto y el correspondiente al método de pseudocomponentes, contra el experimental, como se aprecia en dicha tabla, el valor predicho por el método propuesto se encuentra más cerca del peso molecular experimental que el método de pseudocomponentes en la mayoría de los casos, a excepción de la kerosina para la cual, sin embargo se obtuvo un valor de peso lo suficientemente cercano al experimental.

TABLA 4.2

ERROR RELATIVO PROMEDIO EN LAS PREDICCIONES DE TB y TR (°F)

<u>Fracción</u>	<u>Método Propuesto</u>			<u>Método de Pseudocomponentes</u>			<u>Presión Máxima (Psia)</u>
	<u>▲TB</u>	<u>▲TR</u>	<u>No.de Puntos</u>	<u>▲TB</u>	<u>▲TR</u>	<u>No.de Puntos</u>	
Nafta de Bajo Punto de Ebullición	14.2	3.96	7	16.4	17.2	7	450
Nafta Jet	19.82	21.15	6	5.2	16.6	6	450
Kerosina	39.20	29.29	5	4.1	17.6	2	450

TABLA 4.3
 PREDICION DE PESO MOLECULAR

<u>Fracción</u>	<u>Método Propuesto</u>	<u>Real</u>	<u>Método de Pseudo-Componentes</u>
Nafta de Bajo Punto de Ebullición	120.03	120	120.5
Nafta Jet	130.78	144	130.1
Kerosina	154.34	162.3	159.7

CONCLUSIONES

De todo lo anterior se puede desprender lo siguiente: de los cinco parámetros comparados, el peso molecular y la curva de punto de ebullición predichos por el método propuesto son lo suficientemente buenos como para superar en algunos casos al método de pseudocomponentes, además considerando la diferencia entre el número de componentes necesarios para representarlas, se requirió un mínimo de 7 y un máximo de 10 componentes reales por el método propuesto y en el caso del método tradicional se requieren como mínimo 20 pseudocomponentes, se puede decir que el presente método posee grandes ventajas y mejores perspectivas futuras que el método actual. Es necesario hacer notar también que el método tiene varias limitaciones aún, tal como el incluir solamente hidrocarburos normales saturados, ya que esto limita considerablemente el número de componentes disponible. Por tal razón sería recomendable incluir en un análisis posterior componentes aromáticos y olefinas, lo cual permitirá imitar mejor el comportamiento experimental. Sin embargo como se dijo anteriormente el método propuesto en este trabajo tiene grandes perspectivas, ya que sus limitaciones probablemente se originan en las restricciones impuestas a la selección de componentes y no en su fundamentos, como sucede con el método actual de pseudocomponentes.

A. 1

APENDICES

A. 2

APENDICE I

Constantes necesarios para las ecuaciones (2.6), (2.7) y (2.11)

Subíndice	a	b	c
0	768.07121	2.8290406	(3.1130335) (10^2)
1	(0.17133693) (10^1)	(0.94120109) (10^{-3})	(3.5442502) (10^0)
2	(-0.10834003) (10^{-2})	(-0.30474749) (10^{-5})	(-5.2716944) (10^{-2})
3	(-0.89212579) (10^{-2})	(-0.20876110) (10^{-4})	(3.5353777) (10^{-4})
4	(0.38890584) (10^{-6})	(0.15184103) (10^{-8})	(4.3401618) (10^1)
5	(0.53094920) (10^{-5})	(0.11047899) (10^{-7})	(-8.9530784) (10^0)
6	(0.32711600) (10^{-7})	(-0.48271599) (10^{-7})	(3.5118581) (10^{-1})
7	...	(0.13949619) (10^{-9})	(-8.1862040) (10^{-1})
8	(-2.8568658) (10^{-5})
9	(1.7024654) (10^{-6})
10	(-1.4886832) (10^{-8})
11	(8.8395563) (10^{-2})
12	(4.2934703) (10^{-3})
13	(-3.0836492) (10^{-4})
14	(3.1073165) (10^{-4})
15	(-5.8323815) (10^{-8})
16	(-5.6334748) (10^{-8})
17	(9.1745019) (10^{-11})
18	(-5.9563889) (10^{-3})

APENDICE II

Ecuaciones que permiten calcular la constante de equilibrio mediante la relación (2.11) del capítulo II, conocidas las constantes proporcionadas por las ecuaciones (2.3) a (2.11) del mismo capítulo.

$$K_c = \frac{\gamma_i^L \phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (1)$$

$$\ln \gamma_i^L = \frac{V_i (S_i - \bar{S})^2}{RT} \quad (2)$$

$$\bar{S} = \frac{\sum x_j V_j S_j}{\sum x_j V_j} \quad (3)$$

$$V_i = (V_w)_i (3.7 + 3.0 T_{rci}) \quad (4)$$

$$T_{rci} = \frac{T}{T_{ci}} \quad (5)$$

$$\log \phi_i^L = \log \nu^{(0)} + \omega_i \log \nu^{(1)} \quad (6)$$

$$\log \nu^{(0)} = F_1 (T_{rci}, P_{rci}) \quad (7)$$

$$\log \nu^{(1)} = F_2 (T_{rci}, P_{rci}) \quad (8)$$

$$P_{rci} = \frac{P}{P_{ci}} \quad (9)$$

A.4

$$\ln \bar{\phi}_i = (x-1) \frac{B_i}{B} - \ln |x-BP| - \frac{\lambda^2}{B} \left[\frac{2A_i}{A} - \frac{B_i}{B} \right] \ln \left| 1 + \frac{BP}{x} \right| \quad (10)$$

$$x = \frac{1}{1-k} - \frac{\lambda^2}{B} \left(\frac{k}{1+k} \right); \quad k = \frac{BP}{x} \quad (11)$$

$$A = \bar{z} y_j A_j; \quad B = \bar{z} y_j B_j \quad (12)$$

$$A_i = \left(\frac{0.4278}{P_i T_i^{2.3}} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad B_i = \frac{0.0867}{P_i T_i} \quad (13)$$

$$\frac{\lambda^2}{B} = \psi = \frac{A_i^2}{B_i} = \frac{4.9248}{T_i^{0.5}} \quad (14)$$

$$BP = k = \frac{0.0867 P_i}{T_i} \quad (15)$$

$$x = \frac{1}{1-k} - \psi \left(\frac{k}{1+k} \right); \quad k = \frac{k}{x} \quad (16)$$

$$\ln \phi_i^v = (x-1) - \ln |x(1-k)| - \psi \ln |1+k| \quad (17)$$

$$\ln \bar{\phi}_i^v = \left(\frac{P}{RT} \right) \left[bc - \frac{a_i w_i}{RT} + \frac{\psi_i^2}{RT} \right] \quad (18)$$

$$\psi_i = (a_i \epsilon_i^0)^{\frac{1}{2}} - z \quad (19)$$

$$z = \bar{z} y_j (a_j \epsilon_j^0)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

$$w_i = \epsilon_i^0 + \frac{F'}{2} P_i + \frac{G'}{3} P_i^2 + \frac{H'}{4} P_i^3 + \frac{K}{4} \left(\frac{P_i}{P_i'} \right)^2 \quad (21)$$

$$P_{vi} = \frac{g_i P}{P_{ci}} \quad (22)$$

$$|u_{\phi_i}^v| = \frac{P_{ci}}{8 T_{ci}} \left| 3 - \frac{27 g_i'}{8 T_{ci}} \right| \quad (23)$$

$$\bar{E}_i = g_i^0 + \frac{F'}{2} P_{vi} + \frac{G'}{3} P_{vi}^2 + \frac{H'}{4} P_{vi}^3 + \frac{K}{4} \left(\frac{P}{P_{ci}} \right)^3 \quad (24)$$

$$P_{vi} = \frac{P}{P_{ci}} \quad (25)$$

En las ecuaciones anteriores:

g_i^0 , F' , G' y H' son funciones de tri

APENDICE III

En la ecuación de Redlich y Kwong (1949)

$$A = \frac{A_c}{T_r^{0.5}} \quad (26)$$

$$B = 0.08664 \frac{R T_c}{P_c} \quad (27)$$

$$A_c = 0.42747 \frac{R T_c}{P_c} \quad (28)$$

Donde:

R = Constante Universal de los gases

T_c = Temperatura crítica

P_c = Presión crítica

Para establecer la forma de la función A tanto Soave (1972) como Barrés (1973) ajustaron datos de presión de vapor para gran número de diferentes compuestos.

La ecuación propuesta por Soave es:

$$A = \frac{A_c \gamma}{T_r} \quad (29)$$

Donde:

$$\gamma^{0.5} = 1 + (0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2)(1 - T_r^{0.5}) \quad (30)$$

A. 7

Mientras que la forma propuesta por Earrés está dada por:

$$\lambda = \lambda_c F' = 4.989 b F \quad (31)$$

Donde

$$F' = 1 + (0.9 + 1.21 w) (T_v^{-1.5} - 1) \quad (32)$$

La extensión a sistemas multicomponentes es inmediata si se constituyen los términos a y b por términos similares a_m b_m , calculados de los componentes puros mediante reglas apropiadas de mezclado.

A. 8

APENDICE IV

SUBROUTINAS ADICIONADAS AL PROGRAMA

```

100 $RESET FREE                                00000100
200 $SET OMN                                  00000200
300 FILE 5=FILES,UNIT=REMOTE                 00000300
400 FILE 6=FILES,UNIT=PRINTER                00000400
500 FILE 9=FILE9,UNIT=REMOTE                 00000500
600 FILE 1=NAFTA1,UNIT=DISK                  00000600
700 C* * * * *                                00000700
800 C* * * * *                                00000800
900 C* ZAVALETA                               * 00000900
1000 C* * * * *                               * 00001000
1100 C* REPRESENTACION RACIONAL DE CRUDOS DE PETROLEO * 00001100
1200 C* * * * *                               * 7* 00001200
1300 C* PROGRAMA PRINCIPAL                    * 00001300
1400 C* * * * *                               * 00001400
1500 C* * * * *                               * 00001500
1600 COMMON/INDEX/IP,IF,NE3,DEL(25)          00001600
1700 COMMON/FRAC/AFT(11),PHEXP,VEXP         00001700
1800 COMMON/TIT/TRAB(13),FECHA(2),USU(2),IHOJA,IR,IE,LINEA 00001800
1900 COMMON/STREAM/XS(150,20),TS(150),PS(150),HS(150),SS(150), 00001900
2000 ICS(150),Zs(150),FS(150),RS(150),MC,NS 00002000
2100 DATA AFT/1,27825181E+02,5,33770377,-1,01238553E-01,1,22963696E-03, 00002100
2200 1-4,84669298E-06,0,0,0,0,0/          00002200
2300 CALL RETIT                               00002300
2400 WRITE(9,1)                               00002400
2500 READ(1,/)IF,NE3                          00002500
2600 WRITE(9,3)                               00002600
2700 READ(1,/)PHEXP,VEXP                     00002700
2800 CALL INDATA                              00002800
2900 WRITE(9,/) SUBROUTINE 1:HOOJEE, 2:TBYTR, 3:ENTALP" 00002900

3000 READ(5,/)SUBRUT                          00003000
3100 GOTO(10,20,30)SUBRUT                    00003100
3200 10 CALL HOOJEE                            00003200
3300 GOTO 40                                  00003300
3400 20 CALL TBYTR(1,2,3,263.,368,)          00003400
3500 GOTO 40                                  00003500
3600 30 CALL ENTALP(1,50,60)                  00003600
3700 40 WRITE(9,4)                            00003700
3800 1 FORMAT(" CORRIENTE DE ENTRADA Y NUM. DE ESTIMACIONES") 00003800
3900 3 FORMAT(" PESO MOLECULAR Y VOL EXP")    00003900
4000 4 FORMAT(" FIN DE LA EJECUCION")        00004000
4100 CALL EXIT                                00004100
4200 END                                       00004200
69700 SUBROUTINE REPROP(INUM)                 00069700
69800 C ESTA SUBROUTINA CALCULA Y ESCRIBE LAS CONSTANTES FISICAS NECESARIAS 00069800
69900 COMMON/STREAM/XS(150,20),TS(150),PS(150),HS(150),SS(150),CS(150), 00069900
70000 IZS(150),FS(150),RS(150),MC,NS        00070000
70100 COMMON/DATA/MC(20),TC(20),MC(20),TB(20,20),R,BH(20,5),ANOH(20),PH( 00070100
70200 120),TOL                                 00070200
70300 COMMON/TIT/TRAB(13),FECHA(2),USU(2),IHOJA,IR,IE,LINEA 00070300
70400 COMMON/INDICE/KPRINT,KU,MET             00070400
70500 DIMENSION INUM(20),BC(20),A1(5),B1(5)  00070500
70600 DATA A1/-.24923763E-01,.46089273E-03,-.1033788E-06,.11583252E-10 00070600
70700 1,-.36027157E-15/                       00070700
70800 DATA B1/.5190588E-01,-.1677668E-04,.2700303E-07,.52540868E-12, 00070800
70900 1-.11185595E-14/                        00070900

```

```

71000      GO TO(16,17,16,17),KU          00071000
71100      16 RP=1.                          00071100
71200      RT=1./ R=1.9859                 00071200
71300      GO TO 18                          00071300
71400      17 RP=1./14.7                    00071400
71500      RT=1./1.8                        00071500
71600      R=1981.7                          00071600
71700      18 DO 1 I=1,100                  00071700
71800      IN=INUM(I) ANOM(I)=IN            00071800
71900      FN=150.4*(2.+8.*IN)**(1./3.)-223.9 00071900
72000      TC(I)=1.8*FI/(0.567+0.02*IN*(1.-0.02*IN)) 00072000
72100      BC(I)=(0.5153*IN+14.5788)*IN+14.556 00072100
72200      PC(I)=58.065*TC(I)/BC(I)         00072200
72300      BC(I)=BC(I)**(1./3.)             00072300
72400      WC(I)=0.05*IN                    00072400
72500      PM(I)=IN*14.02695+2.0158        00072500
72600      DO 1 J=1,5                         00072600
72700      BH(I,J)=(A1(J)+B1(J)/IN)*TC(I)**(J-1)*PM(I)/1.9872 00072700
72800      1 CONTINUE                       00072800
72900      DO 2 I=1,100                      00072900
73000      DO 2 J=1,100                      00073000
73100      TB(I,J)=(2.*SQRT(BC(I)*BC(J))/(BC(I)+BC(J)))**3 00073100
73200      TB(I,J)=(1.-TB(I,J))             00073200
73300      TB(I,J)=SQRT(TC(I)+TC(J))*(1.-TB(I,J)) 00073300
73400      TB(J,I)=TB(I,J)                  00073400
73500      2 CONTINUE                       00073500
73600      4 GO TO(8,8,8,6)KPRINT           00073600
73700      6 RETURN                          00073700
73800      8 IF(LINEA.GE.60)CALL TITULO      00073800
73900      WRITE(IL,19) I WRITE(IE,7)       00073900
74000      LINEA=LINEA+6                     00074000

```

```

74100      DO 9 I=1,100                      00074100
74200      WRITE(IE,10) I, ANOM(I), PM(I), PC(I), TC(I), WC(I), (BH(I,J), J=1,5) 00074200
74300      LINEA=LINEA+2                      00074300
74400      IF(LINEA.GE.60)CALL TITULO        00074400
74500      9 CONTINUE                       00074500
74600      RETURN                            00074600
74700      7 FORMAT(5X,"NOMBRE",7X,"PM",8X,"PC",8X,"TC",6X,"WC", 00074700
74800      18X,"B1",11X,"B2",11X,"B3",11X,"B4",11X,"B5",/) 00074800
74900      10 FORMAT(2X,I2,2X,I4,2X,3(3X,F7.2),3X,F4.2,5(3X,F10.6)/) 00074900
75000      11 FORMAT(//,4X,"PARAMETRO DE INTERACCION BINARIO",/) 00075000
75100      14 FORMAT(11X,8(2X,I9,1X),/) 00075100
75200      15 FORMAT(5X,I1,6X,8(3X,F9.2)) 00075200
75300      19 FORMAT(//,5X,"CONSTANTES FISICAS DE LOS COMPUESTOS",/) 00075300
75400      RETURN                            00075400
75500      END                                00075500
75600      SUBROUTINE TBYTR(IF,IV,IL,TBUR,TROC) 00075600
75700      DIMENSION X(25)                    00075700
75800      COMMON/STREAM/XS(150,20),TS(150),PS(150),HS(150),SS(150), 00075800
75900      1CS(150),ZS(150),FS(150),RS(150),NC,NS 00075900
76000      COMMON/DATA/PC(20),TC(20),WC(20),TR(20,20),R,BH(20,5),ANOM(20),PM 00076000
76100      I(20),TOL                           00076100
76200      COMMON/INDICE/KPRINT,KU,INET        00076200
76300      COMMON/TIT/TRAB(13),FECHA(2),USU(2),IHOJA,IR,IE,LINEA 00076300
76400      WRITE(9,/) " DAR LAS COMPOSICIONES DE C/ COMPONENTE" 00076400
76500      READ(IR,/) (X(I),I=1,100)          00076500
76600      CALL TRANS(X)                        00076600
76700      20 WRITE(9,/) " DAR NO. DE ESTIMACIONES" I READ(IR,/)NEST 00076700
76800      IF(NEST.LE.0)RETURN                  00076800
76900      DO 30 INES=1,NEST                    00076900
77000      WRITE(9,/) " DAR T BUR Y T ROC" I READ(IR,/)TBUR,TROC 00077000
77100      WRITE(9,/) " DAR PRESION" I READ(IR,/)PS(IF) 00077100

```

77200	TS(IF)=TRUP	00077200
77300	RS(IF)=0.	00077300
77400	CALL FLASH(2,0,20,IF,IV,IL)	00077400
77500	CALL CORR5(IF,IL)	00077500
77600	TBUR=TS(IF)	00077600
77700	TS(IF)=TROC	00077700
77800	RS(IF)=1.	00077800
77900	CALL FLASH(2,0,20,IF,IV,IL)	00077900
78000	CALL CORR5(IF,IL)	00078000
78100	TROC=TS(IF)	00078100
78200	WRITE(6,/) " TEMPERATURA DE BURBUJA=",TBUR," T DE ROCIO=",TROC	00078200
78300	30 CONTINUE	00078300
78400	GO TO 20	00078400
78500	RETURN	00078500
78600	END	00078600
78700	SUBROUTINE ENTALP(IF,IV,IL)	00078700
78800	DIMENSION X(20)	00078800
78900	COMMON/STREAM/XS(150,20),TS(150),PS(150),HS(150),SS(150),	00078900
79000	ICS(150),ZS(150),FS(150),RS(150),NC,NS	00079000
79100	COMMON/DATA/PC(20),TC(20),WC(20),TB(20,20),R,BH(20,5),ANOM(20),PM	00079100
79200	I(20),TOL	00079200
79300	COMMON/INDICE/KPRINT,KU,IMET	00079300
79400	COMMON/TIT/TRAB(13),FECHA(2),USU(2),IHOJA,IR,IE,LINEA	00079400
79500	WRITE(9,/) " DAR LA COMPOSICION DE C/COMPONENTE "	00079500
79600	READ(IR,/)(X(I),I=1,NC)	00079600
79700	CALL TRANS(X)	00079700
79800	40 WRITE(9,/) " DAR NO. DE ESTIMACIONES "	00079800
79900	READ(IR,/)NEST/ IF(NEST.LE.0)GO TO 50	00079900
80000	WRITE(9,/) " PRESSION " / READ(IR,/)PS(IF)	00080000
80100	WRITE(9,/) " REL DE VAP " / READ(IR,/)RS(IF)	00080100
80200	DO 20 J=1,NEST	00080200
80300	WRITE(9,/) " TEMPERATURA EN C/OS F " / READ(IR,/)TS(IF)	00080300
80400	TS(IF)=TS(IF)+459.69	00080400
80500	CALL PKNOWN(2,1,10,IF)	00080500
80600	CALL CORR5(IF,IL)	00080600
80700	20 CONTINUE	00080700
80800	GO TO 40	00080800
80900	50 RETURN	00080900
81000	END	00081000
81100	SUBROUTINE HOOJEE	00081100
81200	DIMENSION X(150),X1(150),TOLE(25),X2(150),MOV(25),EFE(25,2)	00081200
81300	COMMON N,NPAR,NMAX,KP,KI,KD,ICONT	00081300
81400	COMMON/STREAM/XS(150,20),TS(150),PS(150),HS(150),SS(150),	00081400
81500	ICS(150),ZS(150),FS(150),RS(150),NC,NS	00081500
81600	COMMON/DATA/PC(20),TC(20),WC(20),TB(20,20),R,BH(20,5),ANOM(20),PM	00081600
81700	I(20),TOL	00081700
81800	COMMON/FRAC/AFT(11),PREXP,VEXP	00081800
81900	COMMON/INDEX/IP,IF,NES,DEL(25)	00081900
82000	N=NC/ WRITE(9,/) " DAR COMPOSICION DE C/COMPONENTE "	00082000
82100	READ(5,/)(X1(I),I=1,N)	00082100
82200	WRITE(9,/) " DAR TOL DE FUNCION,INCREH. Y TOL P/CADA VARIABLE "	00082200
82300	READ(5,/,END=30)TOLF,(DEL(I),TOLE(I),I=1,N)	00082300
82400	29 F1=FO(X1) / Kf=1	00082400
82500	17 WRITE(9,/) " DAR CRITERIO DE CONVERGENCIA " / READ(5,/,END=30)CRI	00082500
82600	IF(CRI.NE."PUNTOS")GO TO 18	00082600
82700	CR1=U/ GO TO 21	00082700
82800	18 IF(CRI.NE."ITERAC")GO TO 20	00082800
82900	CR1=I	00082900
83000	CR1=2 / GO TO 21	00083000
83100		00083100
83200	20 IF(CRI.NE."SUBDIV")GOTO 22	00083200
83300	CR1=3 / GO TO 21	00083300

83400	22 WRITE(9,/) " CRITERIO NO RECONOCIDO" ; STOP	00083400
83500	GO TO 17	00083500
83600	21 WRITE(9,/) " VALORES MAX Y PARCIAL DEL CRIT DE CONVERGENCIA"	00083600
83700	READ(5,/,END=30)NMAX,MPAR	00083700
83800	IF(NMAX,GE.1,AND,MPAR,GE.1)GO TO 27	00083800
83900	GO TO 21	00083900
84000	27 CONT=MPAR	00084000
84100	7 DO 1 I=1,N	00084100
84200	X2(I)=X1(I)	00084200
84300	1 X(I)=X1(I)	00084300
84400	F2=F1 F=F1	00084400
84500	55 DO 2 I=1,N	00084500
84600	IF(ABS(DEL(I)),GT,TOLE(I))GO TO 3	00084600
84700	2 CONTINUE	00084700
84800	IF(ABS(F1-F2),GT,TOLF)GO TO 3	00084800
84900	CALL IMPRE(-1,F1,X1)	00084900
85000	30 STOP	00085000
85100	3 F2=F1 MOV(I)=1	00085100
85200	DO 5 I=1,N	00085200
85300	BASE=X(I)	00085300
85400	DO 4 J=1,2	00085400
85500	X(I)=BASE+DEL(I)	00085500
85600	F=FO(X) ; KF=KF+1 ; EFE(I,J)=F	00085600
85700	IF(F,GE,F2)GO TO 4	00085700
85800	F2=F ; GO TO 5	00085800
85900	4 DEL(I)=-DEL(I)	00085900
86000	X(I)=BASE	00086000
86100	5 X2(I)=X(I)	00086100
86200	KI=KI+1 ; K=KI	00086200
86300	DO 10 I=1,N	00086300
86400	10 IF(X2(I),EQ,X1(I))MOV(I)=0	00086400
86500	IF(F2,LT,F1)GO TO 8	00086500
86600	DO 6 I=1,N	00086600
86700	6 DEL(I)=0,5*DEL(I)	00086700
86800	KD=KD+1	00086800
86900	IF(CRI,EQ,1)GO TO 7 ; IF(CRI,EQ,3)K=KD	00086900
87000	CALL IMPRE(K,F1,X1)	00087000
87100	GO TO 7	00087100
87200	8 DO 9 I=1,N ; X(I)=X2(I)+X2(I)-X1(I)	00087200
87300	9 X1(I)=X2(I) ; F1=F2 ; KP=KP+1	00087300
87400	WRITE(9,/) " ESTE VALOR ES DE PROYECCION"	00087400
87500	F=FO(X) ; KF=KF+1	00087500
87600	DO 14 I=1,N	00087600
87700	IF(MOV(I),EQ,0,AND,ABS(DEL(I)),GT,TOLE(I))DEL(I)=DEL(I)*0,5	00087700
87800	14 IF(MOV(I),EQ,0,AND,EFE(I,2),GT,EFE(I,1))DEL(I)=-DEL(I)	00087800
87900	IF(CRI,EQ,3)GO TO 3	00087900
88000	IF(CRI,EQ,1)K=KP	00088000
88100	IF(K,GE,NMAX)GO TO 13	00088100
88200	IF(F,LT,F1)GO TO 57	00088200
88300	GO TO 7	00088300
88400	57 CALL IMPRE(K,F,X) ; GO TO 3	00088400
88500	13 IF(F,LT,F1)CALL IMPRE(NMAX,F,X)	00088500
88600	IF(F,GT,F1)CALL IMPRE(NMAX,F1,X1) ; GO TO 3	00088600
88700	16 FORMAT(A6)	00088700
88800	44 RETURN	00088800
88900	END	00088900
89000	SUBROUTINE IMPRE(K,F,X)	00089000
89100	DIMENSION X(25)	00089100
89200	COMMON N,MPAR,NMAX,KP,KF,KI,KD,CONT	00089200
89300	IF(K,LT,0)GO TO 10	00089300
89400	IF(K,GE,NMAX)GO TO 12	00089400
89500	IF(K,LT,CONT)RETURN	00089500

89600	WRITE(6,15)KP,KI,KF,KD,F,(X(I),I=1,N)	00089600
89700	CONT=CONT+MPAR	00089700
89800	RETURN	00089800
89900	10 WRITE(6,11); GO TO 14	00089900
90000	11 FORMAT(//10X,"*** PUNTO OPTIMO ***")	00090000
90100	12 WRITE(6,13)	00090100
90200	13 FORMAT(" RRR CRITERIO DE CONVERGENCIA ALCANZADO.")	00090200
90300	14 WRITE(6,15)KP,KI,KF,KD,F,(X(I),I=1,N)	00090300
90400	15 FORMAT(" PUNTO NO. ",I5//," ITERA NO. ",I5/" EVALU NO. ",I5/ 1" SUBDIV NO. ",I5/" VALOR DE LA FUNCION: ",E12,5/ 2" COORDENADAS DEL PUNTO: ",/25(10X,E12.5//))	00090400 00090500 00090600
90700	PRINT /, 'VALORES DE LAS VARIABLES'	00090700
90800	PRINT /,(X(I),I=1,N)	00090800
90900	WRITE(9,/) " LA EJECUCION HA TERMINADO"	00090900
91000	CALL EXIT	00091000
91100	END	00091100
91200	FUNCTION FO(X)	00091200
91300	DIMENSION X(25),Y(25)	00091300
91400	COMMON/DATA/PC(20),TC(20),HC(20),TB(20,20),R,BH(20,5),ANOH(20),PM(00091400
91500	120),TOL	00091500
91600	COMMON/STREAM/XS(150,20),TS(150),PS(150),HS(150),SS(150),CS(150),	00091600
91700	1ZS(150),FS(150),RS(150),NC,NS	00091700
91800	COMMON/FAC/AFT(11),PHEXP,VEXP	00091800
91900	COMMON/INDEX/IP,IF,IES,DEL(25)	00091900
92000	DO 99 I=1,HC	00092000
92100	99 Y(I)=X(I)	00092100
92200	CALL TRANS(Y)	00092200
92300	CALL FUNOB(FO,FT,FV,FPH)	00092300
92400	T1=TIME(2)/60.	00092400
92500	IF(T1.GE.180.)GO TO 88	00092500
92600	88 WRITE(9,/)(X(I),I=1,HC),"PASOS=",(DEL(I),I=1,HC)	00092600
92700	CALL EXIT	00092700
92800	END	00092800
92900	SUBROUTINE FUNOB(FOB,FT,FV,FPH)	00092900
93000	COMMON/DATA/C(20),TC(20),HC(20),TB(20,20),R,BH(20,5),ANOH(20),	00093000
93100	1PH(20),TOL	00093100
93200	COMMON/STREAM/XS(150,20),TS(150),PS(150),HS(150),SS(150),CS(150),	00093200
93300	1ZS(150),FS(150),RS(150),NC,NS	00093300
93400	COMMON/FAC/AFT(11),PHEXP,VEXP	00093400
93500	COMMON/INDEX/IP,IF,IES	00093500
93600	CALL DBATCH	00093600
93700	IL=IF	00093700
93800	VF=FS(IL)*ZG(IL)*30402R.67*TS(IL)/PS(IL)	00093800
93900	PHF=0.	00093900
94000	DO 10 I=1,HC	00094000
94100	10 PHF=PHF+XS(IL,I)*PM(I)	00094100
94200	FT=0.	00094200
94300	DO 100 J=1,IES	00094300
94400	IL=IL+1	00094400
94500	VF=FS(IL)*ZG(IL)*30402R.67*TS(IL)/PS(IL)	00094500
94600	FVOL=VL/VF	00094600
94700	FVOL=1.0-FVOL	00094700
94800	TEXP=0.	00094800
94900	DO 30 K=1,I1	00094900
95000	TEXP=TEXP+AFT(K)*(FVOL*100.)**(K-1)	00095000
95100	30 CONTINUE	00095100
95200	TEXP=TEXP+.459.69	00095200
95300	PRINT 20,IL,TS(IL),TEXP,FVOL	00095300
95400	20 FORMAT(" CORRIENTE NO ",I2,5X," TEMPERATURA DEL LIQUIDO=",	00095400
95500	1E12,5X," TEMPERATURA EXP=",E12.5,5X," FVOL=",F15.8)	00095500
95600	FT=FT+(TS(IL)/TEXP-1.)*.2	00095600
95700	100 CONTINUE	00095700

```

95800      FV=(VF/(FS(IF)+VEXP-1.))*2      00095800
95900      FPM=(PMF/PNEXP-1.))*2      00095900
96000      FOB=FT      00096000
96100      RETURN      00096100
96200      END      00096200
96300      SUBROUTINE DBATCH      00096300
96400      COMMON/DATA/C(20),TC(20),WC(20),TB(20,20),R,BH(20,5),ANOM(20),      00096400
96500      IPH(20),TOL      00096500
96600      COMMON/INDEX/IP,IF,IES      00096600
96700      COMMON/STREAM/XS(150,20),TS(150),PS(150),HS(150),SS(150),CS(150),      00096700
96800      IZS(150),FS(150),RS(150),NC,NS      00096800
96900      COMMON/CLAVE/IK      00096900
97000      DIMENSION ALFA(20),XFL(20)      00097000
97100      IFO=IF      00097100
97200      IL=IF+1      00097200
97300      IV=IL+IES+2      00097300
97400      RS(IF)=0.      00097400
97500      CALL FLASH(2,0,20,IF,IV,IL)      00097500
97600      FSK=FS(IF)*XS(IF,IK)      00097600
97700      FVI=.2*FSK      00097700
97800      FVO=.025*FSK      00097800
97900      FVF=.0325*FSK      00097900
98000      FV=FVO      00098000
98100      DO 100 JC=1,IES      00098100
98200      IF(JC.GE.5)FV=FVI      00098200
98300      IF(JC.GE.9)FV=FVF      00098300
98400      RVK=FV/(XS(IF,IK)*FS(IF))      00098400
98500      RLK=1.-RVK      00098500
98600      FL=0.      00098600
98700      DO 10 IC=1,NC      00098700
98800      IF(XS(IL,IC).LE.1.E-06)XS(IL,IC)=0.      00098800

```

```

98900      IF(XS(IL,IC).LE.0.)GO TO 10      00098900
99000      IF(XS(IV,IK).LE.0.)IK=IK+1      00099000
99100      ALFA(IC)=XS(IV,IC)*XS(IL,IK)/(XS(IV,IK)*XS(IL,IC))      00099100
99200      XFL(IC)=XS(IF,IC)*FS(IF)*RLK**ALFA(IC)      00099200
99300      FL=FL+XFL(IC)      00099300
99400      10 CONTINUE      00099400
99500      IF=IL      00099500
99600      IL=IL+1      00099600
99700      IV=IV+1      00099700
99800      SX=0.      00099800
99900      DO 20 IC=1,NC      00099900
100000      XS(IF,IC)=XFL(IC)/FL      00100000
100100      IF(XS(IF,IC).LT.0.)XS(IF,IC)=0.      00100100
100200      SX=SX+XS(IF,IC)      00100200
100300      20 CONTINUE      00100300
100400      DO 40 IC=1,NC      00100400
100500      40 XS(IF,IC)=XS(IF,IC)/SX      00100500
100600      RS(IF)=0.      00100600
100700      FS(IF)=FL      00100700
100800      CALL FLASH(2,0,20,IF,IV,IL)      00100800
100900      100 CONTINUE      00100900
101000      IF=IFO      00101000
101100      RETURN      00101100
101200      END      00101200

```

REFERENCIAS

CAPITULO II

- 2.1 Katz, D.L., Brown, G.G., I & E C, 25, 1373, (1933).
- 2.2 Hariu, O.H., Sage, R.C., Hydrocarbon Processing, 48, (4), 143, (1969).
- 2.3 Cavett, R., 27-st Midyear Meeting, API, Division of Refining (May .1962).
- 2.4 Edmister, W., "Applied Hydrocarbon Thermodynamics", Gulf Publising Co., Houston, Texas, 1961.
- 2.5 Pitzer, K.S., Lippman, D.Z., Curl, R.F., Jr , Huggins, C.M., Patersen, D.E., J. Am. Chem. Soc., 77, P. 3427 (1955).
- 2.6 Maxwell, J.B., Bonnell, L.S., I & E C, 49, 1187 (1957).

CAPITULO III

- 3.1 Lenoir, J.M., Hipkin, H.G., J.Chem. Eng. Data, 18, 195, (1973).
- 3.2 Passut, C.A., Danner, R.P., Ind.Eng.Chem.Process Des. Develop., 11, (4), 543, (1972).
- 3.3 Puente, L., "Recuperación de Gas Disuelto en Crudos de Petróleo", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, UNAM, México, D.F. 1978.

CAPITULO IV

- 4.1 Flores, J.L., "Desarrollo de un Simulador de procesos Criogénicos", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, UNAM, México, D.F. 1976.