

5
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
"ZARAGOZA"

**CARACTERIZACION DE FRACCIONES DE PETROLEO
PARA LA DETERMINACION DE SUS PROPIEDADES
TERMODINAMICAS**

T E S I S

Que para obtener el Título de:
INGENIERO QUIMICO

Presentan:

**PEDRO ANTONIO LIMA GONZALEZ
JESUS FILIBERTO LOPEZ VARGAS
JUAN ZITO REYES ARCE**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

México, D. F. 1988





Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

INDICE

CAPITULO I	INTRODUCCION	1
CAPITULO II	GENERALIDADES	4
CAPITULO III	TIPOS DE CURVAS Y FACTORES DE CARACTERIZACION	12
	-CURVA TBP	13
	-CURVA ASTM O TIPO ENGLER	14
	-CURVA EFV	18
	-CONVERSIONES ENTRE CURVAS EFV, TBP, ASTM	21
	FACTORES DE CARACTERIZACION	32
	-FACTOR DE CARACTERIZACION DE WATSON	32
	-FACTOR DE CARACTERIZACION DE HUANG	33
	-FACTOR DE CARACTERIZACION DE RIAZI	36
CAPITULO IV	METODOS DE CARACTERIZACION	43
	-METODO DE CARACTERIZACION DE WATSON	44
	-METODO DE CARACTERIZACION DE CAVETT	56
	-METODO DE CARACTERIZACION DE HOPKE-LIN	68
	-METODO DE CARACTERIZACION DE LEE-KESLER	73
	-METODO DE CARACTERIZACION DE BERGHAN	82
	-METODO DE CARACTERIZACION DE HUANG	87
	-METODO DE CARACTERIZACION DE RIAZI	91
	-METODO DE CARACTERIZACION DE TWU	100
CAPITULO V	ANALISIS DE RESULTADOS	112
CAPITULO VI	CONCLUSIONES	139
CAPITULO VII	BIBLIOGRAFIA	143
APENDICE A	COMPOSICION DEL PETROLEO	153
APENDICE B	ESTRUCTURA TERMODINAMICA	166
APENDICE C	ECUACIONES DE ESTADO	185
APENDICE D	TABLA DE DATOS PARA EL METODO DE HUANG	218
APENDICE E	TABLAS DE DATOS PARA EL METODO DE RIAZI	222

LISTA DE FIGURAS

1.- DIAGRAMA DE FLUJO DE REFINERIA Y SUS PRODUCTOS CARACTERIS- TICOS.	6
2.- CURVA DE DESTILACION.	8
3.- CURVA TBP DE UNA MEZCLA BINARIA.	15
4.- CURVA TBP DE UNA MEZCLA COMPLETA.	15
5.- COMPARACION DE TBP Y ENGLER PARA UNA MEZCLA DE 3 COMPONENTES.	17
6.- COMPARACION DE TBP Y ENGLER PARA UNA MEZCLA COMPLEJA.	17
7.- CURVAS TBP DE PRODUCTOS LIQUIDOS Y VAPOR DE UNA VAPORIZACION INSTANTANEA DEL 50% DE LA ALIMENTACION.	19
8.- CURVA TBP DE 10% DE VAPORIZACION.	19
9.- CURVAS TBP DEL 80% DE VAPORIZACION.	20
10.- CURVA EFV COMPARADA CON LAS CURVAS TBP Y ENGLER.	20
11.- TEMPERATURA TBP 50% CONTRA TEMPERATURA EFV 50%.	24
12.- DIFERENCIA DE TEMPERATURAS TBP CONTRA DIFERENCIA DE TEMPERATURAS EFV.	25
13.- TEMPERATURA ASTM 50% CONTRA TEMPERATURA EFV 50%.	26
14.- DIFERENCIA DE TEMPERATURAS ASTM CONTRA DIFERENCIA DE TEMPERATURAS EFV.	26
15.- TEMPERATURA TBP 50% A 10 mm Hg CONTRA TEMPERATURA EFV 50% A LA MISMA PRESION.	28
16.- DIFERENCIA DE TEMPERATURAS TBP A 10 mm Hg CONTRA LAS DIFERENCIAS DE TEMPERATURAS EFV A 10 mm Hg.	29
17.- TEMPERATURA ASTM-D1160-50% A 10 mm Hg CONTRA TEMPERATURA EFV 50% A 10 mm Hg.	29
18.- DIFERENCIA DE TEMPERATURAS ASTM-D1160 A 10 mm Hg CONTRA DIFERENCIA DE TEMPERATURAS EFV A 10 mm Hg.	30
19.- EFECTO DE LA PRESION EN LAS TEMPERATURAS EFV EN LOS PUNTOS 30 Y 50%.	30
20.- COMPARACION DE LOS FACTORES DE CARACTERIZACION.	41
21.- RELACION DE LOS PROMEDIOS DE LOS PUNTOS DE EBULLICION.	47

22.- PESOS MOLECULARES EN FUNCION DE K.	49
23.- PESOS MOLECULARES EN FUNCION DE °API.	49
24.- TEMPERATURAS CRITICAS DE FRACCIONES DE PETROLEO.	51
25.- PRESIONES CRITICAS DE FRACCIONES DE PETROLEO.	53
26.- CP DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K = 11.8.	55
27.- CP DE GASES A P = 1 ATM CON K = 11.8.	57
28.- GRAFICA DE K PARA DIFERENTES PROPIEDADES.	76
29.- ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K = 10 (DE 0 A 600 °F).	77
30.- ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K = 10 (DE 600 A 1200 °F).	78
31.- ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K = 11 (DE 0 A 600 °F).	79
32.- ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K = 11 (DE 600 A 1200 °F).	79
33.- ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K = 11.8 (DE 0 A 600 °F).	80
34.- ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K = 11.8 (DE 600 A 1200 °F).	80
35.- ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K = 12.5 (DE 0 A 600 °F).	81
36.- ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K = 12.5 (DE 600 A 1200 °F).	81
37.- TEMPERATURAS CRITICAS DE FRACCIONES DE PETROLEO.	108
38.- PRESION CRITICA DE FRACCIONES DE PETROLEO.	109
39.- VOLUMEN CRITICO DE FRACCIONES DE PETROLEO.	110
40.- PESO MOLECULAR DE FRACCIONES DE PETROLEO.	111
41.- DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA DE COMPUTO.	114
42.- DIAGRAMA DE METODOS DE CARACTERIZACION.	116

LISTA DE TABLAS

1.- CONVERSIONES MAS USUALES ENTRE CURVAS CON SUS RESPECTIVAS REFERENCIAS.	23
2.- CONSTANTES DEL METODO DE CAVETT.	60
3.- CONSTANTES DE LA NUEVA CORRELACION DE CAVETT.	63
4.- CONSTANTES PARA EL METODO DE BERGMAN.	88
5.- CONSTANTES PARA LA ECUACION (145), FRACCIONES VISCOSAS.	94
6.- CONSTANTES PARA LA ECUACION (148), FRACCIONES LIGERAS.	96
7.- CONSTANTES PARA LA ECUACION (151).	98
8.- CONSTANTES PARA LA ECUACION (152).	99
9.- CONSTANTES PARA EL CALCULO DE C_p DE LAS ECUACIONES (153 Y 154).	99
10.- CONSTANTES PARA LA ECUACION (152), CUANDO SE TIENE EL ANALISIS PNA.	101
11.- CONSTANTES PARA LA ECUACION (153), CUANDO SE TIENE EL ANALISIS PNA.	102
12.- CONSTANTES PARA LA ECUACION (154), CUANDO SE TIENE EL ANALISIS PNA.	103
13.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 1, COMPUESTOS PUROS.	117
14.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 2, FRACCIONES DE PETROLEO.	119
15.- DATOS DE LOS EJEMPLOS 3, 4 Y 5.	120
16.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 3.	121
17.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 4.	122
18.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 5.	123
19.- DATOS DEL EJEMPLO 6.	125
20.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 6.	126
21.- DATOS DEL EJEMPLO 7.	127
22.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 7.	128
23.- DATOS DEL EJEMPLO 8.	129
24.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 8.	130
25.- PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPUESTOS Y FRACCIONES DE PETROLEO MANEJADOS EN LOS EJEMPLOS 3 AL 8.	131

26.- PORCENTAJES DE ERROR PROMEDIO Y MAXIMO DE LOS METODOS DE CARACTERIZACION POR RANGO DE PESOS MOLECULAR, DE COMPUESTOS PUROS.	134
27.- PORCENTAJES DE ERROR PROMEDIO Y MAXIMO DE LOS METODOS DE CARACTERIZACION POR RANGO DE PESO MOLECULAR, DE FRACCIONES DE PETROLEO.	136
28.- PORCENTAJES DE ERROR PROMEDIO DE LAS ECUACIONES DE ESTADO.	138
A.1 PRINCIPALES TIPOS DE HIDROCARBUROS DEL PETROLEO.	155
A.2 COMPUESTOS DE AZUFRE EN EL PETROLEO Y EN CORRIENTES DE REFINACION.	158
A.3 COMPUESTOS CON NITROGENO EN EL PETROLEO.	160
A.4 COMPUESTOS CON OXIGENO PRESENTES EN EL PETROLEO.	162
A.5 COMPUESTOS METALICOS ENCONTRADOS EN ALGUNOS PETROLEOS.	165
D.1 PROPIEDADES DE COMPUESTOS PUROS.	219
E.1 PROPIEDADES FISICAS DE HIDROCARBUROS LIGEROS.	223
E.2 VISCOSIDADES CINEMATICAS DE HIDROCARBUROS LIGEROS.	226
E.3 VISCOSIDADES CINEMATICAS DE HIDROCARBUROS PESADOS.	228
E.4 CONSTANTES DE LA ECUACION DE ENTALPIA DE GAS IDEAL DE HIDROCARBUROS (EC. 149).	230
E.5 CAPACIDADES CALORIFICAS DE HIDROCARBUROS.	232
E.6 PROPIEDADES FISICAS DE HIDROCARBUROS PESADOS (PM > 200).	235

CAPITULO I INTRODUCCION

I INTRODUCCION

El diseño de la mayoría de los equipos de proceso, involucrados en la refinación de petróleo y procesos relacionados, depende en gran parte del conocimiento de las propiedades físicas, térmicas y termodinámicas de los fluidos manejados (hidrocarburos, fracciones de petróleo, etc.).

Las propiedades físicas y térmicas pueden ser obtenidas en forma experimental, pero, debido al alto consumo de tiempo y costo, no es comúnmente utilizado. Por consiguiente, es importante contar con correlaciones (métodos de caracterización) que predigan en la forma más precisa tales propiedades.

Las propiedades termodinámicas son evaluadas mediante modelos (ecuaciones de estado), los cuales utilizan como datos las propiedades físicas y térmicas.

En la realización del presente trabajo se analizan los métodos de caracterización de fracciones de petróleo, así como la obtención de sus propiedades termodinámicas mediante ecuaciones de estado.

Para llevar a cabo lo anterior, se han fijado los siguientes objetivos:

- a) Análisis de los métodos de caracterización de fracciones de petróleo.

- b) Evaluación de las propiedades físicas y térmicas de las fracciones de petróleo a partir de las propiedades básicas (punto de ebullición, densidad relativa, etc.).
- c) Determinación de las propiedades termodinámicas de las fracciones de petróleo para sistemas con fases en equilibrio por medio de las ecuaciones de estado.
- d) Integración de los métodos de caracterización y las ecuaciones de estado en un programa de cómputo.

La caracterización de fracciones de petróleo parte de una curva de destilación que representa las propiedades de vaporización de la mezcla, por lo que es importante efectuar un estudio de los diferentes tipos de curvas.

Una vez conocidas las propiedades básicas de las fracciones de petróleo, se procede a evaluar las propiedades físicas y térmicas por medio de los métodos de caracterización. Algunos de éstos métodos hacen uso de los factores de caracterización, los cuales están definidos en función de las propiedades básicas. Estos factores describen el comportamiento molecular de la mezcla, por lo que se hace necesario un estudio de ellos.

La integración de los métodos de caracterización y las ecuaciones de estado en un programa de cómputo, nos permite realizar su comparación, por medio de la simulación de un equipo de proceso.

CAPITULO II GENERALIDADES

II GENERALIDADES

El petróleo es una mezcla no homogénea de sustancias tales como hidrocarburos, compuestos de azufre, oxígeno, nitrógeno, gases disueltos y pequeñas cantidades de compuestos metálicos. Siendo los hidrocarburos los principales componentes. El apéndice A muestra los diferentes componentes aislados por el API (American Petroleum Institute) con sus respectivas fórmulas y porcentajes en que se presentan, para un cierto petróleo. El petróleo es una fuente de energía cuya importancia es indiscutible, ya que en la actualidad no hay otro producto del que dependa tanto una economía. Más de tres mil productos diferentes se obtienen a partir de éste, desde combustibles para motores a los lubricantes, y desde caucho sintético, plásticos, fibras artificiales a los explosivos, etc. Una representación general de los productos que se obtienen a partir del petróleo es mostrada en la figura 1, en la cual se observa que el petróleo es dividido (por medio de destilaciones) en cortes denominados fracciones de petróleo.

El petróleo rara vez se utiliza directamente, ya que requiere un proceso de refinación, el cual ocupa un lugar importante en la economía energética. Un buen diseño y operación de los equipos que se emplean en tal refinación depende fundamentalmente de la disponibilidad de valores confiables de las propiedades físicas, térmicas y termodinámicas de los fluidos manejados.

Las propiedades físicas y térmicas se pueden obtener de dos formas:

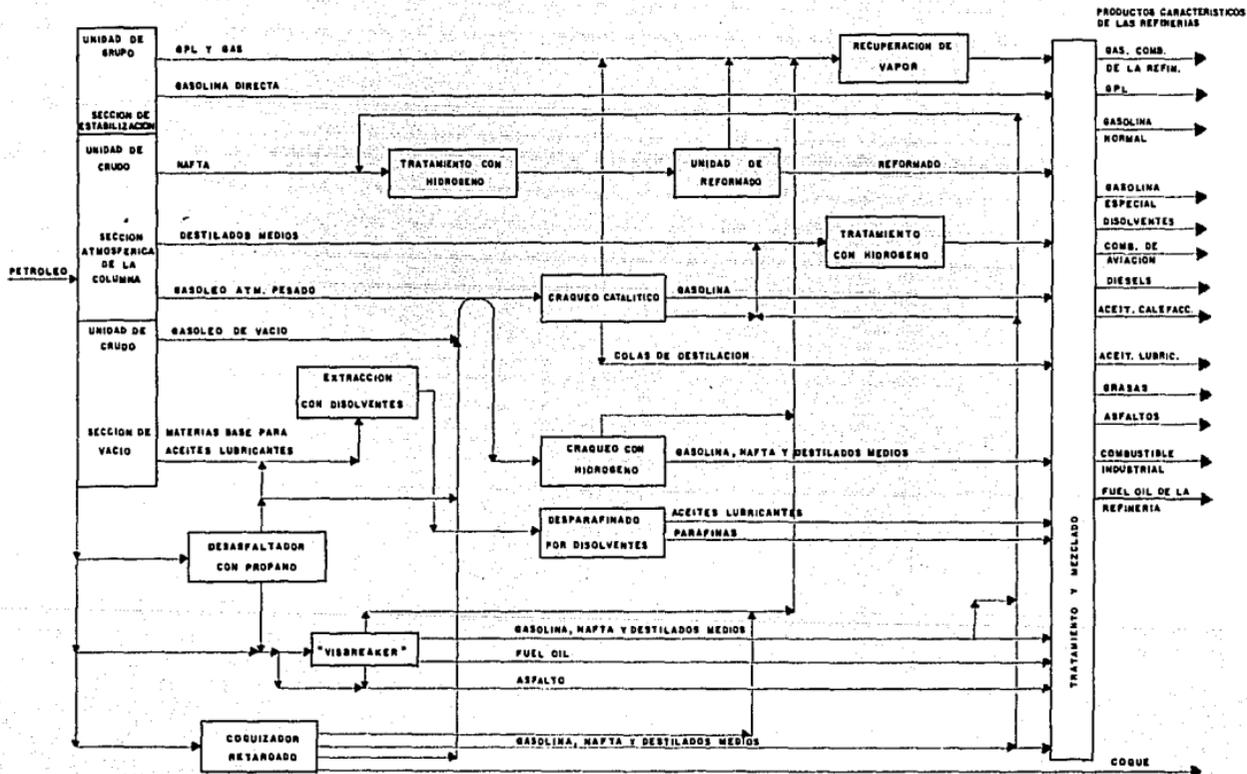


FIG. 1 DIAGRAMA DE FLUJO DE REFINERIA Y SUS PRODUCTOS CARACTERISTICOS

a) Mediante un análisis completo, el cual consiste en determinar todos los componentes de la mezcla.

b) A través de la caracterización.

El análisis completo resulta tedioso e incosteable, debido a la complejidad de las mezclas que se analizan. Por lo que ha surgido la necesidad de desarrollar métodos de caracterización, entendiéndose como caracterización el determinar correlaciones entre las propiedades físicas y térmicas con propiedades medibles de la mezcla (generalmente la densidad relativa y la temperatura de ebullición).

Dado que el petróleo o una fracción del mismo son mezclas complejas, - presentan un amplio rango de temperaturas de ebullición. Esto puede ser observado en la figura 2, en la cual se muestra la temperatura de ebullición contra por ciento de volumen destilado de la mezcla. La predicción de las propiedades físicas y térmicas de la mezcla original se determinan seccionando la curva en un número arbitrario de segmentos - de rango finito, lo cual representa dividir la mezcla en pseudocomponentes. A cada pseudocomponente se le aplica la caracterización.

Dentro de las propiedades físicas y térmicas que en general son necesarias para la caracterización, así como para las propiedades termodinámicas se encuentran:

- Grados API ($^{\circ}$ API)

Una manera de caracterizar las fracciones de petróleo es mediante los

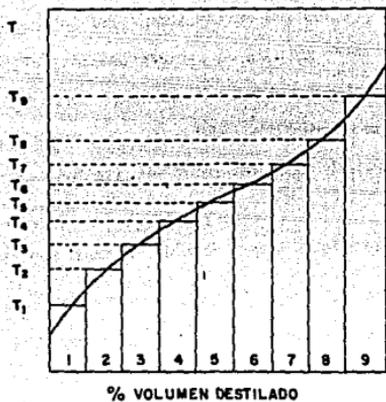


FIG. 2 CURVA DE DESTILACION

grados API, los cuales a su vez se encuentran relacionados a la densidad relativa de una mezcla ó fracción, de acuerdo a:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{GE}} - 131.5 \quad (1)$$

$$\text{GE} = \frac{141.5}{^{\circ}\text{API} + 131.5} \quad (2)$$

- Densidad Relativa (GE)

Es la relación entre dos densidades; la de interés A (ρ_A), y la correspondiente de referencia B (ρ_B), así:

$$\text{GE} = \rho_A / \rho_B \quad (3)$$

La densidad relativa es una cantidad adimensional y se tienen dos temperaturas: una a la que se midió la densidad de A y otra a la que se midió la densidad de referencia B y se expresa como:

$$\text{GE} (T \rho_A / T \rho_B) = \rho_A \rho_B \quad (4)$$

La sustancia de referencia para líquidos y sólidos es el agua líquida y para gases es el aire.

- Peso molecular (PM)

Es la masa contenida en un mol de partículas o moléculas de una sustancia.

- Temperatura normal de ebullición (TNE).

Se dice que es la temperatura a la cual la presión de vapor de una --- sustancia en su fase líquida alcanza la presión de 760 mm. Hg.

- Presión crítica (Pc).

Es la presión máxim a la que coexisten las fases líquida y vapor de - una sustancia y las propiedades en tal punto son idénticas para ambas fases.

- Temperatura crítica (Tc).

Es la temperatura máxima a la cual coexisten las fases líquida y vapor de una sustancia y las propiedades en tal punto son idénticas para am bas fases.

- Factor acéntrico (W).

Describe la desviación de la presión de vapor reducida de una sustancia en particular comparada con moléculas simples (esféricas).

Fué definido por Pitzer (dentro del principio de estados correspondientes) como:

$$W = -1 - \log (Pv)_{Tr} = 0.7 \quad (5)$$

donde el argumento del logaritmo es la presión de vapor reducida ---- (Pv/Pc)_{Tr} evaluada a una temperatura reducida (Tr) de 0.7.

- Capacidad calorífica (C_p ó C_v).

Capacidad calorífica representa la cantidad de energía para aumentar la temperatura de una sustancia en un grado. Se han distinguido dos tipos de capacidad calorífica: una a presión constante (C_p) y otra a volumen constante (C_v).

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

donde:

H : entalpía

T : temperatura

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (7)$$

donde:

U : energía interna

Las propiedades termodinámicas (definidas en el apéndice B) se determinan a partir de las propiedades físicas por medio de las ecuaciones de estado (definidas en el apéndice C).

CAPITULO III TIPOS DE CURVAS Y FACTORES DE CARACTERIZACION

III TIPOS DE CURVAS Y FACTORES DE CARACTERIZACION

Una fracción de petróleo es definida como una mezcla con un gran número de componentes que no es posible identificar o determinar la composición de la misma en términos de componentes puros, siendo necesario caracterizalo para determinar sus propiedades. Para efectuar lo anterior se parte de una curva de destilación que caracteriza las propiedades de vaporización de fracciones de petróleo. Dentro de las curvas que pueden utilizarse para tal fin se tienen: la de punto de ebullición verdadero (TBP), la de vaporización en equilibrio instantáneo (EFV) y la de destilación (ASTM) ó tipo Engler; las cuales muestran la relación que existe entre la temperatura y el porcentaje de volumen destilado. A continuación se describen cada una de las curvas mencionadas, así como conversiones entre las mismas.

- Curva TBP.

La curva TBP se obtiene por medio de una destilación intermitente realizada en una columna de 15 a 100 platos teóricos con relaciones de reflujo relativamente altas (5:1 o mayores). Cuando el peso molecular y la densidad son determinados para toda la mezcla, se le llama análisis parcial y cuando para cada pseudocomponente se reportan sus propiedades corresponde a un análisis completo. El sistema es capaz de efectuar separaciones muy estrechas, de tal forma que los compuestos presentes en la mezcla son separados cada uno a sus respectivas temperaturas de ebullición y en la cantidad presente en la mezcla original.

La figura 3 representa una curva de destilación TBP obtenida de un fraccionamiento intermitente de una mezcla con 30% en volumen de A y 70% en volumen de B. Los componentes A y B ebulen a las temperaturas T_A y T_B respectivamente y a la presión total de la destilación.

La línea continua representa la relación TBP teórica con una fracción perfecta, mientras que la línea punteada indica la curva TBP real con fraccionamiento imperfecto. La curva TBP para una mezcla compleja se muestra en la figura 4 en donde el número de componentes es grande y el porcentaje de volumen de cualquiera de ellos es muy pequeño. Si esta curva es determinada bajo condiciones de fraccionamiento perfecto, describe los puntos de ebullición de los porcentajes de volumen destilados que son característicos de la mezcla. La curva representa a las temperaturas de ebullición de los componentes a la presión de destilación. Por lo cual cualquier punto sobre la curva de presión de vapor es un pseudocomponente. Entonces, el material representado por un punto sobre la curva puede ser caracterizado como parafina, nafténico, etc. (en el caso de hidrocarburos), o puede pertenecer a una familia de compuestos representados por una carta de presión tipo Cox.

- Curva ASTM ó Tipo Engler.

Las características de vaporización de hidrocarburos y algunas mezclas de compuestos orgánicos, son determinadas por una destilación simple intermitente en donde ocurre un mínimo fraccionamiento, a esta destilación se le llama ASTM ó Tipo Engler. Existen varios métodos de destilación ASTM, los cuales se describen a continuación.

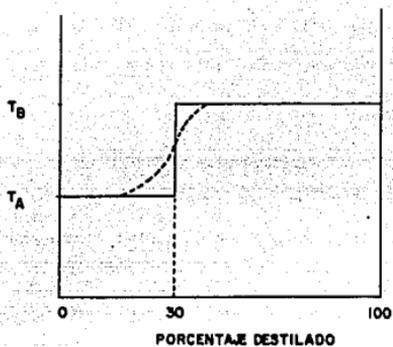


FIG. 3 CURVA TBP DE UNA MEZCLA BINARIA

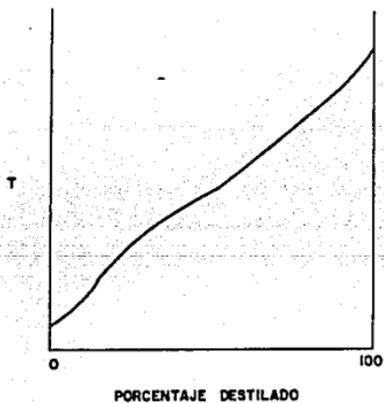
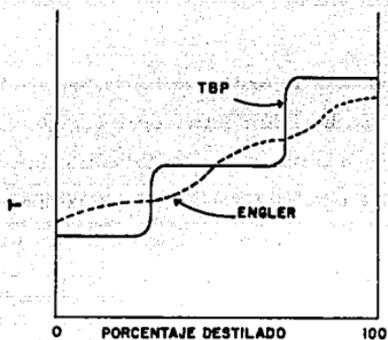


FIG. 4 CURVA TBP DE UNA MEZCLA COMPLEJA

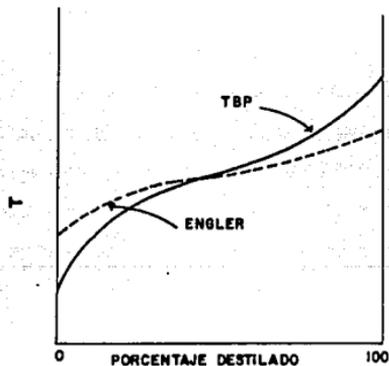
- a) ASTM D-86. Este es utilizado para la destilación de gasolinas para motores y aviones, combustibles para turbinas, naftas, querosenos, aceite y productos similares.
- b) ASTM D-158. Este es empleado para determinar propiedades de vaporización del petróleo, en donde una muestra de 100 - 200 cm³. son destilados intermitentemente con un equipo de una simple etapa y sin reflujo, los puntos de ebullición son tomados generalmente a 7 diferentes puntos (comienzo, 10%, 30%, 50%, 70%, 90% y final).
- c) ASTM D-216. Este es utilizado para la destilación de gasolina natural y se efectúa a presión atmosférica.
- d) ASTM D-1160. Es empleado para productos pesados del petróleo los cuales pueden ser vaporizados parcial ó completamente a una temperatura máxima de líquido de 750°F y a una presión absoluta que va de 760 hasta 1 mm Hg, condensando como líquido a la presión de prueba.

La figura 5 muestra una curva típica de destilación intermitente tipo-Engler de una mezcla de 3 componentes comparada con la curva TBP para la misma mezcla. Los dos tipos de curvas son comparadas para una mezcla compleja en la figura 6.

Este tipo de curva (ASTM) es también utilizada en modelos para operaciones en procesos de refinación tales como destilación, reformación catalítica, hidrotratamiento, etc.



**FIG. 5 COMPARACION DE TBP Y ENGLER PARA UNA
MEZCLA DE 3 COMPONENTES**



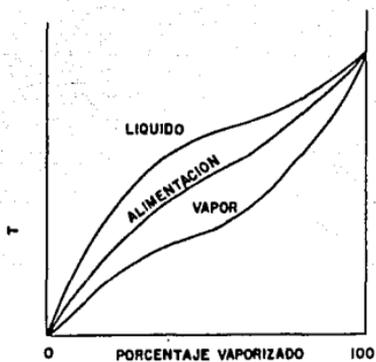
**FIG. 6 COMPARACION DE TBP Y ENGLER PARA UNA
MEZCLA COMPLEJA**

- Curva EFV.

Las curvas de vaporización en equilibrio instantáneo se obtienen de datos de operación de un destilador intermitente con recirculación o de un vaporizador de flujo continuo. Los destiladores intermitentes con recirculación u otros tipos similares, mantienen presión y temperatura constantes, y el vapor y el líquido son puestos en contacto por tiempo suficiente para que el sistema alcance el equilibrio. En un vaporizador de flujo continuo a condiciones de estado estacionario de velocidad de flujo constante, la temperatura y presión son mantenidas con las dos fases en contacto, tal que el equilibrio sea alcanzado.

El término equilibrio instantáneo probablemente se originó en la industria del petróleo, en donde los crudos del petróleo conteniendo cantidades apreciables de materiales ligeros fueron enviados a separadores a baja presión, pasando por una válvula reductora de presión provocando una vaporización instantánea. Por otro lado, el término equilibrio implica que todos los componentes de la mezcla original aparecen tanto en la fase líquida como en el vapor bajo condiciones de vaporización intermitente, y ya que el material original es una mezcla compleja cuyas características de vaporización son descritas analíticamente mediante las curvas Engler o TBP, las características del líquido y vapor pueden ser descritas por el mismo tipo de curvas.

Las figuras 7, 8 y 9 ilustran las curvas TBP del material alimentado, el vapor y el líquido de una vaporización instantánea bajo condiciones de temperatura y presión tal que el 50%, 10% y 80%, respectivamente, -



**FIG. 7 CURVAS TBP DE PRODUCTOS LIQUIDOS Y VAPOR
DE UNA VAPORIZACION INSTANTANEA DEL 50% DE LA ALIMENTACION**

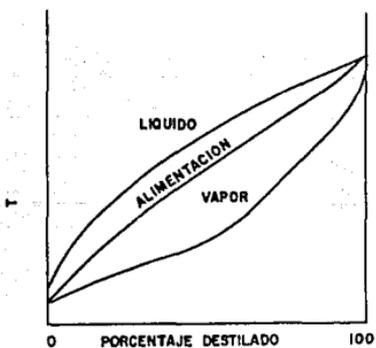


FIG.8 CURVAS TBP DE 10% DE VAPORIZACION

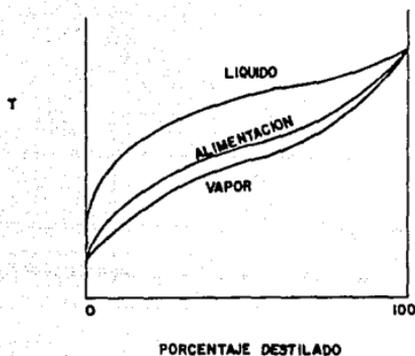


FIG. 9 CURVAS TBP DEL 80% DE VAPORIZACION

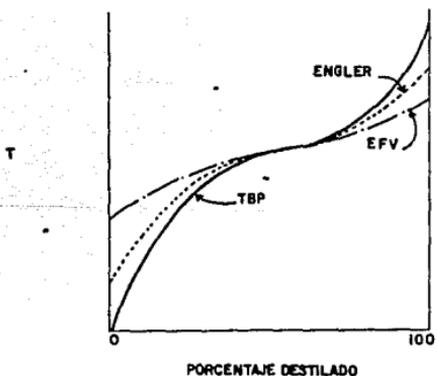


FIG.10 CURVA EFV COMPARADO CON LAS CURVAS TBP Y ENGLER

del material alimentado fué vaporizado.

Si un número de muestras de un mismo material son vaporizadas instantáneamente a una misma presión pero a distintas temperaturas, entre la temperatura de rocío y la de burbuja, del material alimentado, una curva EFV es obtenida.

Esta curva es útil ya que la cantidad relativa vaporizada, cuando una mezcla compleja está sujeta a una destilación en equilibrio instantánea a una presión y temperatura dadas, puede ser obtenida directamente de la curva.

La figura 10, indica que la pendiente 10-70% de la curva EFV es menor que la pendiente ASTM la cual a su vez es menor que la pendiente de la curva TBP. Esto se debe a que la operación EFV no involucra fraccionación y la curva TBP presenta un completo fraccionamiento, produciendo una mejor separación. La determinación experimental de la curva EFV es costosa y requiere de mucho tiempo, ya que con un equipo de flujo continuo es difícil de alcanzar las condiciones de equilibrio. Esto trae como resultado el desarrollo de correlaciones de las curvas EFV, TBP y Tipo Engler, las cuales se describen a continuación.

- Conversiones entre curvas EFV, TBP y ASTM.

Debido a la dificultad de disponer de los datos de un tipo de curva a ciertas condiciones de presión las conversiones han sido desarrolladas para:

- a) Obtener datos de un tipo de curva a una presión deseada a partir del mismo tipo de curva a otra presión.
- b) Obtener datos de un tipo de curva a partir de otra curva.

Existen dos formas de realizar las conversiones, gráfico y analítico. En la tabla 1 se muestra un resumen de las conversiones más usuales con sus respectivas referencias.

A continuación se describen, como ejemplos, un método gráfico y uno analítico.

Mediante el método gráfico de Edmister (Van Winkle, 1967) se determina la curva de destilación atmosférica EFV cuando es conocida la curva de destilación atmosférica TBP. El método consiste de los siguientes pasos:

- 1.- Leer de las figuras 11 y 12 la temperatura de la curva EFV de 50% de volumen destilado correspondiente a la temperatura TBP del 50% de volumen destilado y determinar las diferencias de temperatura EFV para las pendientes 30-50%, 50-70%, etc., de las correspondientes diferencias de temperatura TBP. Las temperaturas reales EFV son calculadas de estas diferencias.
- 2.- Si se tienen los datos ASTM atmosféricos el mismo procedimiento puede ser seguido, como en el paso 1, excepto que las figuras a utilizar son la 13 y 14.

TABLA 1. CONVERSIONES MAS USUALES ENTRE CURVAS CON SUS
RESPECTIVAS REFERENCIAS

Datos disponibles		Datos deseados		Método de Conversión
tipo*	presión	tipo	presión	
ASTM-D86**	atm.	TBP	atm.	API fig. 3A1.1
ASTM-D1160	10mm Hg	TBP	10 mmHg.	API fig. 3A2.1
ASTM-D1160	10mm Hg	TBP	atm.	API fig. 3A2.1 para obtener TBP a 10mmHg y fig. - 5A1.13 sin la corrección de K para obtener TBP atm. Convertir a TBP atm. como se describe anteriormente y convertir a ASTM con la fig. 3A1.1 del API.
ASTM-D1160	10mm Hg	ASTM-D86	atm.	Convertir a TBP atm. como se describe anteriormente y convertir a ASTM con la fig. 3A1.1 del API.
ASTM-D86**	atm.	EFV	atm.	API fig. 3B1.1 y 3B1.2
ASTM-D1160	10mm Hg.	EFV	10 mmHg.	API fig. 3B2.1 y 3B2.2
EFV	atm.	EFV	supraatmosf.	API fig. 3B3.1
TBP	10mm Hg.	TBP	atm.	API fig. 5A1.13 sin la corrección de K.
TBP	atm.	EFV	atm.	API fig. 3C1.1
TBP	10mm Hg.	EFV	10 mm Hg.	API fig. 3C2.1 y 3C2.2
EFV	subatmosf.	EFV	otra subatm.	API fig. 3C2.3
ASTM	a una P	TBP	la misma P	Hoffman (1969)
TBP	a una P	ASTM	la misma P	Hoffman (1969)

* Todas las destilaciones ASTM deberán ser corregidas antes de realizar la conversión a TBP o ASTM. El porcentaje destilado a una temperatura es la suma del colectado y el perdido.

** Para las temperaturas ASTM-D86 superiores a 475°F use la siguiente corrección:

$$\log D = - 1.587 + 0.00473 T$$

donde

D: corrección a ser adicionada a la T, en °F.

T: temperatura de destilación observada, en °F.

$\Delta, ^\circ\text{F}$ (ADICIONAR A LA TBP 50% PARA OBTENER EFV 50%)

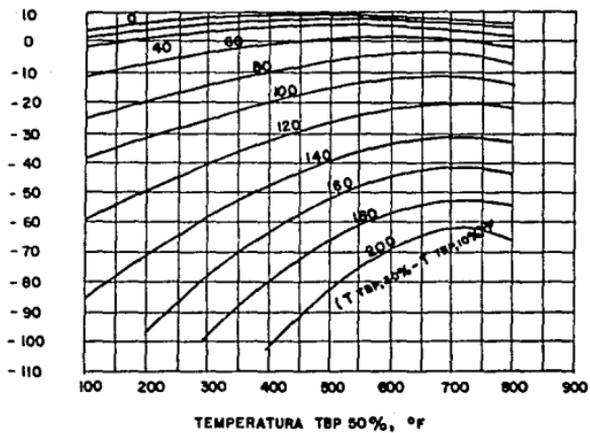


FIG. II TEMPERATURA TBP 50% CONTRA TEMPERATURA EFV 50 %

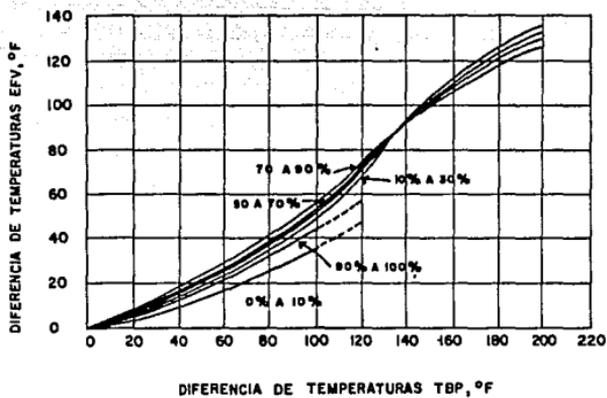


FIG 12 DIFERENCIA DE TEMPERATURAS TBP CONTRA
DIFERENCIA DE TEMPERATURAS EFV

4. °F (ADICIONAR A LA ASTM 50% PARA OBTENER EFV 50%)

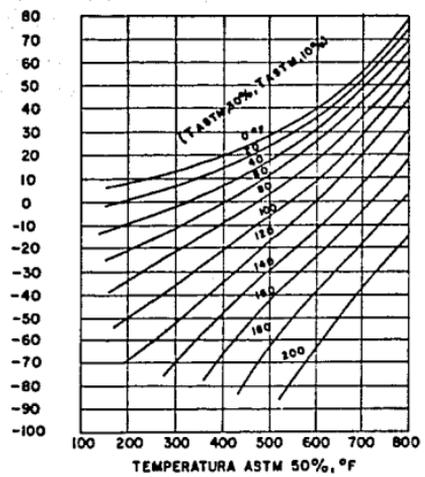


FIG.13 TEMPERATURA ASTM 50% CONTRA TEMPERATURA EFV 50%

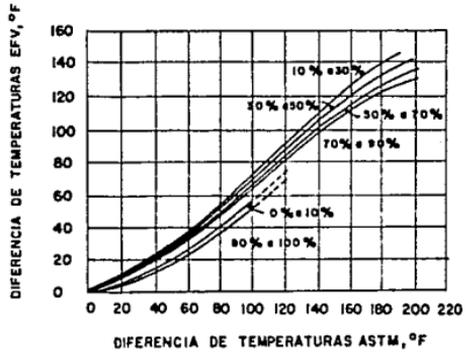
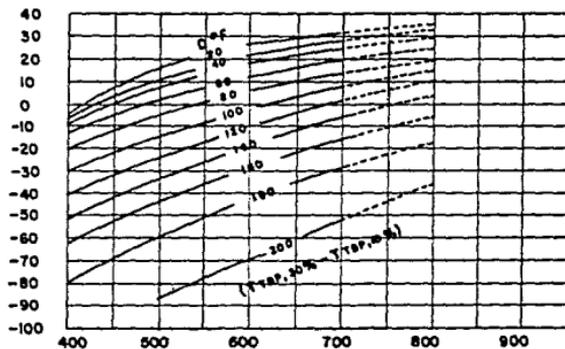


FIG.14 DIFERENCIA DE TEMPERATURAS ASTM CONTRA DIFERENCIA DE TEMPERATURAS EFV

- 3.- Cuando se tienen los datos TBP a 10 mm Hg, la curva de destilación EFV a 10 mm Hg es evaluada utilizando las figuras 15 y 16. La temperatura de 50% EFV a 10 mm Hg es evaluada utilizando la diferencia de temperaturas entre el 30% y 10% TBP a 10 mm Hg. Las diferencias entre temperaturas EFV de los distintos porcentajes de destilado son determinadas de la figura 16 y de las temperaturas reales EFV a 10 mm Hg evaluadas de las diferencias.
- 4.- Con los datos de la ASTM D-1160 a 10 mm Hg, un procedimiento similar es seguido, excepto que las figuras 17 y 18 son utilizadas para evaluar la curva de destilación EFV a 10 mm Hg.
- 5.- Para obtener la curva de destilación EFV a otras presiones diferentes a 10 mm Hg, la figura 19 es utilizada. Cuando la temperatura 50% EFV a 10 mm Hg, por ejemplo, se tiene disponible, la temperatura al 50% de la curva EFV a la presión deseada es determinada localizando la temperatura sobre la abscisa, entonces subiendo verticalmente hasta la línea de presión de 10 mm Hg, y se sigue esta intersección a un valor de temperatura constante (ordenada) hasta la línea de presión deseada, obteniendo la nueva temperatura EFV al 50% sobre la abscisa. Construir el resto de la curva suponiendo que la diferencia de temperaturas al 50% es la misma para todos los otros puntos sobre las curvas. Si la temperatura al 30% EFV se tiene disponible más no al 50%, se sigue el mismo procedimiento, utilizando las temperaturas al 30% en la misma forma como las temperaturas al 50% fueron utilizadas anteriormente.

$\Delta, ^\circ\text{F}$ (ADICIONAR A LA TBP 50% PARA OBTENER EFV 50%)



TEMPERATURA TBP 50%, °F

FIG.15 TEMPERATURA TBP 50% A 10 MM H_g CONTRA
TEMPERATURA EFV 50% A LA MISMA PRESION

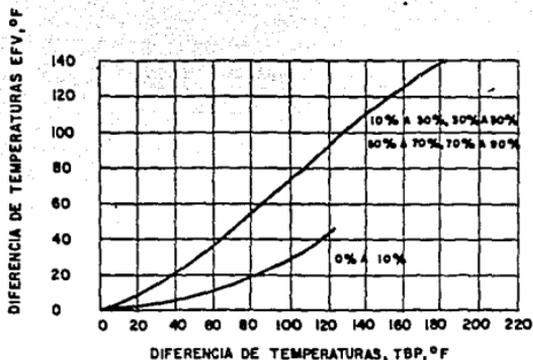


FIG.16 DIFERENCIA DE TEMPERATURAS TBP A 10 MM Hg
CONTRA LAS DIFERENCIAS DE TEMPERATURAS EFV A 10 MM Hg

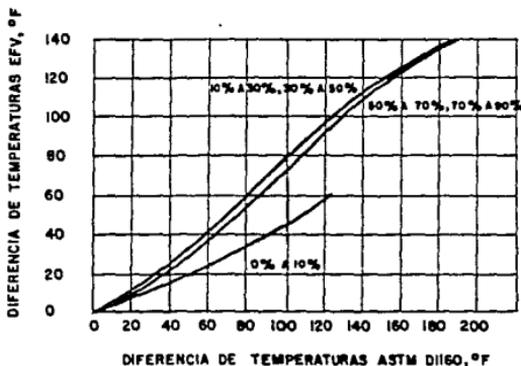


FIG.17 TEMPERATURA ASTM-D1180 - 50% A 10 MM Hg
CONTRA TEMPERATURA EFV 50% A 10 MM Hg

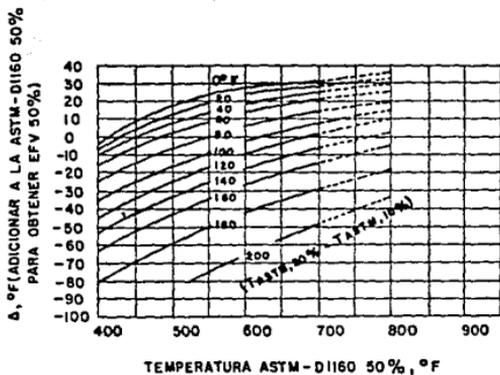


FIG.18 DIFERENCIA DE TEMPERATURAS ASTM-D1160 A 10 MM Hg
CONTRA DIFERENCIA DE TEMPERATURAS EFV A 10 MM Hg

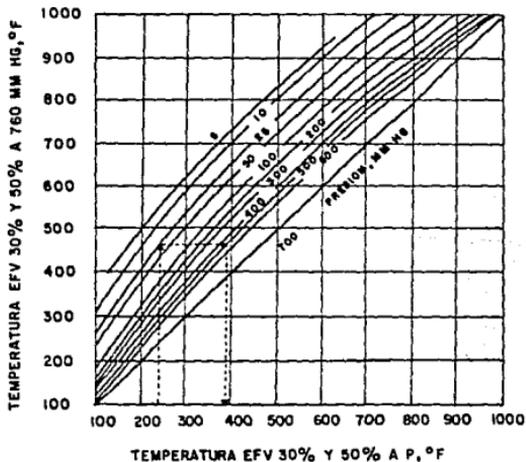


FIG. 19 EFECTO DE LA PRESION EN LAS TEMPERATURAS
EFV EN LOS PUNTOS 30 Y 50 %

El método de conversión analítico de Gandbhir (1971) relaciona las curvas de destilación TBP y ASTM. A diferencia de otros métodos propuestos para este propósito, los cuales relacionan las pendientes de cada una de las curvas para una misma mezcla y el valor de la temperatura - al punto medio, el presente método realiza una transformación de coordenadas mediante un papel con escala "estadística" convirtiendo las -- curvas en rectas y relacionando las desviaciones estándares, de esta -- forma elimina errores al relacionar las pendientes por la curvatura -- que éstas presentan. El método consiste de las siguientes etapas:

- 1.- Graficar los datos ASTM o TBP en papel con escala "estadística".
- 2.- Trazar la mejor línea recta posible a través de los puntos.
- 3.- A partir de la recta trazada, leer las temperaturas correspondientes a 16%, 50% y 84% de volumen destilado: T_{16} , T_{50} y T_{84} respectivamente.
- 4.- Evaluar la desviación estándar α_a mediante:

$$\alpha_a = (T_{84} - T_{16})/2$$

- 5.- Evaluar la desviación estándar α_1 a partir de:

$$\alpha_1 = 1.16 \alpha_a + 10.2$$

- 6.- Evaluar las temperaturas TBP o ASTM a 16% y 84% de volumen destilado:

$$T_{16}^* \text{ y } T_{84}^*$$

$$T_{84}^* = \sigma_1 + T_{50} \quad (10)$$

$$T_{16}^* = T_{50} - \sigma_1 \quad (11)$$

donde T_{16}^* y T_{84}^* serán las temperaturas evaluadas de la curva - TBP o ASTM según sea el caso.

7.- Trazar la línea recta ASTM o TBP en papel con escala estadística - con T_{16}^* , T_{84}^* y T_{50} .

FACTORES DE CARACTERIZACION.

Los factores son utilizados dentro de los métodos de caracterización - de fracciones de petróleo, como un índice de la composición y están de finidos en base a propiedades físicas medibles de la mezcla.

La aplicación de los factores de caracterización en correlacionar las - propiedades físicas y térmicas no es muy satisfactoria. Esto se debe - a que estos factores son cantidades definidas y no sostienen una rela - ción adecuada con las características moleculares. Debido a que apro - ximadamente todas las propiedades físicas y termodinámicas son goberna das por las fuerzas intermoleculares, un factor de caracterización - efectivo será aquel que represente lo mejor posible dichas fuerzas. - Dentro de los factores de caracterización tenemos:

- Factor de caracterización de Watson (K o UOP).

Watson (1933) definió su factor de caracterización mediante.

$$K = \frac{TE}{GE}^{1/3} \quad (12)$$

donde

TE : temperatura de ebullición, °R

La temperatura de ebullición y la densidad relativa describen aproximadamente el tamaño molecular y el tipo molecular respectivamente.

Cabe aclarar que Van Winkle (1955) al factor de caracterización de Watson lo definió de igual manera como en la ecuación (12), sólo que lo llamó factor de caracterización UOP (Universal Oils Products).

- Factor de caracterización de Huang (I).

Huang (1977) definió su factor de caracterización (I) en función del índice de refracción fijando un estado de referencia del líquido a 20°C y 1 atmósfera. El factor I está definido por:

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (13)$$

donde

n : índice de refracción medido con luz monocromática del espectro visible (tal como el sodio D-line) como un estado de referencia de líquido a 20°C y 1 atm.

El factor I también se puede expresar como:

$$I = \bar{R}/\bar{V}_a \quad (14)$$

donde

\bar{R} : refracción molar

\bar{V}_a : volumen molar aparente

\bar{R} representa el volumen molar real con el cual el factor I representa la fracción de volumen molecular ocupado. Desde el punto de vista de fuerzas intermoleculares, la fracción de volumen molecular ocupado, es un índice de la intensidad de la fuerza de atracción entre moléculas.

El factor I varía de la siguiente forma:

Para una fuerte atracción molecular: I tiende a 1

Para una débil atracción molecular: I tiende a 0

Para una mezcla I está definido como:

$$I_{mez} = \sum X_{v_i} I_i \quad (15)$$

donde

I_{mez} : factor de caracterización de la mezcla

X_{v_i} : fracción de volumen del componente i

I_i : factor de caracterización del componente i

I también puede expresarse como:

$$I_{mez} = \bar{R}_{mez} / \bar{V}_{mez} \quad (16)$$

donde

\bar{R}_{mez} : refracción molar de la mezcla

\bar{V}_{mez} : volumen molar de la mezcla

Los términos \bar{R}_{mez} y \bar{V}_{mez} están definidos por:

$$\bar{R}_{mez} = \sum X_i \bar{R}_i \quad (17)$$

$$\bar{V}_{mez} = \sum X_i \bar{V}_i \quad (18)$$

donde

X_i : fracción molar del componente i

\bar{R}_i : refracción molar del componente i

\bar{V}_i : volumen molar del componente i

La ecuación (15), la cual es también una regla de mezclado para el índice refracción, puede ser usada para especificar generalmente su composición si la mezcla está compuesta de componente con diferentes valores de I. Este factor es también un parámetro efectivo para correlacionar propiedades físicas y termodinámicas.

- Factor de caracterización de Riazi (1979).

Para determinar la composición de las fracciones de petróleo con un buen grado de exactitud, Riazi dividió las fracciones en dos rangos de peso molecular: fracciones viscosas ($200 < PM < 500$) y ligeras ($PM < 200$). Para cada rango definió su respectivo factor de caracterización.

- Fracciones viscosas ($200 < PM < 500$).

Para fracciones viscosas; Riazi utilizó como factores de caracterización la constante densidad-viscosidad VGC (obtenida por Hill y Coats en 1928, quienes establecieron una relación empírica entre la viscosidad en segundo saybolt universal (SSU) y la densidad relativa y la refracción interceptada RI (definida por Kurtz y Ward en 1936 basados en la observación de que existe una relación lineal entre el índice de refracción y la densidad en cualquier grupo de hidrocarburos homólogos).

La constante densidad-viscosidad está definida por:

$$VGC = \frac{10 GE - 1.0752 \log (\mu_1 - 38)}{10 - \log (\mu_1 - 38)} \quad (19)$$

$$VGC = \frac{GE - 0.24 - 0.022 \log (\mu_2 - 35.5)}{0.755} \quad (20)$$

donde

μ_1 : viscosidad en SSU a 100°F.

μ_2 : viscosidad en SSU a 210°F.

La refracción interceptada RI está definida por:

$$RI = n - \frac{\rho}{2}$$

donde ρ se da a 20°C, 1 atm. y en g/cm³.

Para fracciones de petróleo, libre de olefinas, RI y VGC son determinadas utilizando las reglas de mezclado de Kay, mediante:

$$RI = RI_p X_p + RI_n X_n + RI_a X_a \quad (21)$$

$$VGC = VGC_p X_p + VGC_n X_n + VGC_a X_a \quad (22)$$

donde

RI_p : refracción interceptada promedio de parafinas

RI_n : refracción interceptada promedio de naftenos

RI_a : refracción interceptada promedio de aromáticos

X_p : composición de parafinas

X_n : composición de naftenos

X_a : composición de aromáticos

VGC_p : constante densidad-viscosidad de parafinas

VGCn : constante densidad -viscosidad de naftenos
 VGCa : constante densidad -viscosidad de aromáticos

Valores de RI y VGC de algunos hidrocarburos pesados de parafinas, naftenos y aromáticos son mostrados en la tabla E-6 (apéndice E) y valores promedios se dan a continuación:

Grupo	RI (prom.)	VGC (prom.)
parafinas	1.0486	0.7426
naftenos	1.022	0.9
aromáticos	1.11	1.112

Por lo que las expresiones de RI y VGC para mezclas quedan:

$$RI = 1.0486 X_p + 1.022 X_n + 1.11 X_a \quad (23)$$

$$VGC = 0.7426 X_p + 0.9 X_n + 1.112 X_a \quad (24)$$

Un ajuste de mezclas definidas de hidrocarburos presentan una variación de aproximadamente 2%.

- Fracciones ligeras ($PM < 200$).

El factor VGC no puede ser utilizado en fracciones ligeras, por lo que Riazi define un nuevo factor función densidad-viscosidad VGF, el cual está definido mediante:

$$VGF = a + b GE + c \ln \nu_{100} \quad (25)$$

donde

ν_{100} : viscosidad cinemática a 100°F

a, b, c : constantes numéricas

Las densidades relativas para naftenos y parafinas presentan una relación casi lineal con respecto al logaritmo natural de sus viscosidades cinemáticas a 100°F, Tabla E-2 (apéndice E).

Las siguientes expresiones representan las líneas para los grupos mencionados:

$$\text{naftenos} \quad GE = 0.0332 \ln \nu_{100} + 0.7336 \quad (26)$$

$$\text{parafinas} \quad GE = 0.0332 \ln \nu_{100} + 0.7853 \quad (27)$$

las ecuaciones (26) y (27) pueden reproducir datos con una desviación menor al 2%.

Valores de 0.74 y 0.92 han sido seleccionados como el promedio de VGF para parafinas y naftenos, respectivamente. De tal manera que sustituyendo las ecuaciones (26) y (27) en la ecuación (25), las constantes a, b y c pueden ser determinadas y la ecuación de VGF queda:

$$VGF = - 1.816 + 3.484 GE - 0.1156 \ln \nu_{100} \quad (28)$$

La ecuación (28) da el valor de VGF para cualquier hidrocarburo ó fracción de petróleo cuando se conocen GE y ν_{100} .

Siguiendo el mismo procedimiento, una relación de VGF respecto a GE y ν a 210°F puede ser obtenida:

$$\text{VGF} = - 1.948 + 3.535 \text{ GE} - 0.1613 \ln \nu_{210} \quad (29)$$

donde

ν_{210} : viscosidad cinemática a 210°F, en centistokes

Utilizando las ecuaciones (28) y (29), valores promedios de VGF de 0.74, 0.92 y 1.12 han sido encontrados para hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos respectivamente. Valores promedio de Ri para parafinas, naftenos y aromáticos son 1.046, 1.040 y 1.066 respectivamente. Por lo tanto Ri y VGF para fracciones de petróleo pueden ser estimadas mediante:

$$R_i = 1.046 X_p + 1.040 X_n + 1.066 X_a \quad (30)$$

$$\text{VGF} = 0.74 X_p + 0.92 X_n + 1.12 X_a \quad (31)$$

Una comparación entre los factores de caracterización se representa en la figura 20, mostrándose para cada factor los rangos de valores que describen a los grupos parafínicos, nafténicos y aromáticos.

Tipo de Hidrocarburos	PM	RI	VGC	K	I
Parafinas	337-535	1.045-1.05	0.74-0.75	13.1-13.5	0.267-0.273
Naftenos	248-429	1.03-1.046	0.89-0.94	10.5-13.2	0.275-0.308
Aromáticos	180-395	1.07-1.105	0.95-1.13	9.5-12.53	0.298-0.362

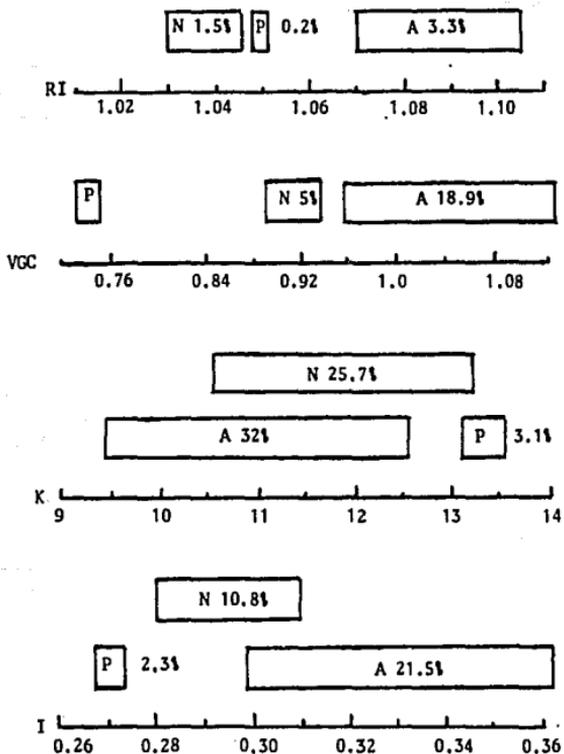


FIG. 20 COMPARACION DE LOS FACTORES DE CARACTERIZACION

Notese que K e I presentan un traslape al representar los grupos. Por ejemplo, K en el rango de 10.5 a 12.53 los aromáticos y naftenos se so breponen, provocando dificultad para caracterizar las fracciones, pues to que no se sabe si se maneja un grupo u otro. Esto implica que un - buen factor de caracterización es aquel que en un rango determinado re presenta uno y solo uno de los grupos de hidrocarburos.

CAPITULO IV METODOS DE CARACTERIZACION

IV METODOS DE CARACTERIZACION

METODO DE WATSON (1933).

Como se mencionó el factor de caracterización de Watson, K , está en función de GE y TE la cual puede tomar diferentes valores. El utilizar una determinada TE implica variaciones en el factor. Existen relaciones entre K y PM , $^{\circ}API$, P_c , T_c , C_p las cuales se ilustran en las figuras 23 a la 28.

- Descripción de las distintas temperaturas que pueden actuar como numerador en la ecuación (12):

. Promedio volumétrico de las temperaturas de ebullición (TEV).

Es obtenido en los datos de destilación atmosférica ASTM, existiendo tres métodos para el punto de ebullición.

a) Método exacto: este método utiliza la integración gráfica de la curva de destilación ASTM tomando incrementos a lo largo del porcentaje recuperado (normalmente incrementos del 10%) y determina el área bajo la curva. El área es dividida entre el porcentaje total incluido en la sumatoria para obtener la temperatura media. El método es mostrado en la figura 2 y puede ser expresado como:

$$TEV = TE_1 Xv_1 + TE_2 Xv_2 + \dots + TE_n Xv_n \quad (32)$$

NOTA: Las figuras de este método estan en WATSON, 1933.

donde

X_{v_i} : fracción volumen de los componentes ($i=1, \dots, n$)

- b) Método aproximado: el promedio volumétrico de las temperaturas de ebullición es evaluado por adición conjunta de las temperaturas correspondientes a los 10, 30, 50, 70 y 90% del recuperado de los datos de destilación ASTM dividiendo el resultado entre el número de temperaturas utilizadas. Así:

$$TEV = TE_{10\%} + TE_{30\%} + TE_{50\%} + TE_{70\%} + TE_{90\%} \quad (33)$$

- c) Temperatura del 50% de recuperado ASTM: si la curva de destilación ASTM es aproximadamente simétrica, el promedio volumétrico de las temperaturas de ebullición puede ser considerado como la temperatura del 50% del recuperado ASTM.

. Promedio molar de las temperaturas de ebullición (TEM).

Se define como:

$$TEM = X_1 TE_1 + X_2 TE_2 + \dots + X_n TE_n \quad (34)$$

donde

X_i : fracción mol del componente i ($i=1, \dots, n$)

Para determinarlo es necesario tomar cortes pequeños de ebullición (a 760 mm Hg una temperatura de ebullición puede ser asignada a cada-corte), evaluando el peso molecular de cada corte y el de la mezcla total (para obtener la fracción mol representada en cada corte).

Este procedimiento utiliza la figura 21 la cual correlaciona el promedio molar de las temperaturas de ebullición (y otros promedios de temperatura de ebullición) con el promedio volumétrico de las temperaturas de ebullición y la pendiente de la curva de destilación ASTM en el rango de 10% al 90% de recuperado, estos últimos como datos. La pendiente se define como:

$$10\text{-}90\% \text{ pendiente} = \frac{90\% \text{ ASTM} - 10\% \text{ ASTM}}{80} = \% \quad (35)$$

. Promedio cúbico de las temperaturas de ebullición (TEC).

Este es definido como:

$$\text{TEC} = X_{v_1} \text{TE}_1^{1/3} + X_{v_2} \text{TE}_2^{1/3} + \dots + X_{v_n} \text{TE}_n^{1/3} \quad (36)$$

puede también obtenerse de la figura 21 .

. Promedio másico de las temperaturas de ebullición (TEW).

Se presenta por:

$$\text{TEW} = X_{m_1} \text{TE}_1 + X_{m_2} \text{TE}_2 + \dots + X_{m_n} \text{TE}_n \quad (37)$$

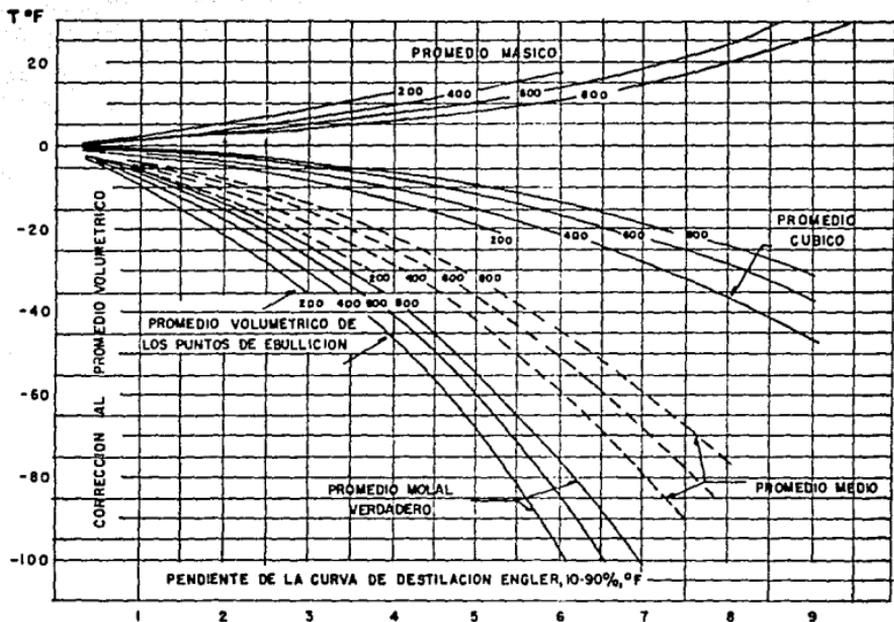


FIG. 21 RELACION DE LOS PROMEDIOS DE LOS PUNTOS DE EBULLICION

donde

X_{m_i} : fracción másica del componente i ($i=1, \dots, n$)

puede obtenerse de la figura 21 .

. Promedio medio de las temperaturas de ebullición (TMA).

Es el promedio de la media aritmética del promedio molar de las temperaturas de ebullición y del promedio cúbico de las temperaturas de ebullición. Así:

$$TMA = \frac{TEM + TEC}{2} \quad (38)$$

De todos los promedios antes descritos el más adecuado es el promedio molar de las temperaturas de ebullición (Watson, Nelson, 1933) y se utiliza en las correlaciones del presente método.

- Propiedades del petróleo correlacionadas por K.

Mediante K se pueden predecir propiedades físicas y térmicas de fracciones de petróleo:

1.- Peso molecular.

El peso molecular de una mezcla de petróleo se puede relacionar con otras dos propiedades, tales como GE y TE. Tal relación se presenta en la figura 22 la cual utiliza TEM y maneja distintos valores de K. Como se mencionó, otra forma de caracterizar el petróleo es a tra-

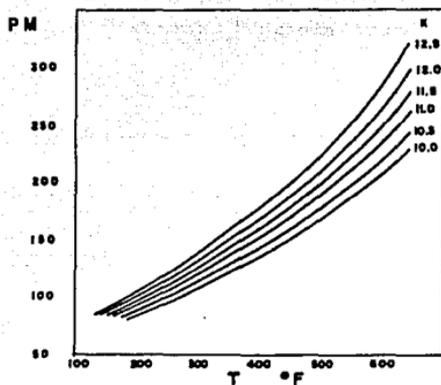


FIG. 22 PESOS MOLECULARES EN FUNCION DE K

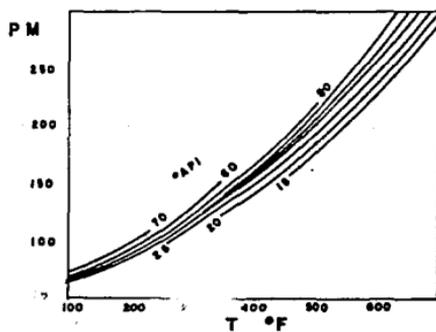


FIG. 23 PESOS MOLECULARES EN FUNCION DE °API

vés de °API y así conjuntamente con TEM se obtiene el peso molecular promedio, como se muestra en la figura 23 .

2.- Temperatura crítica.

Correlaciones con las propiedades físicas de los hidrocarburos, especialmente a temperaturas y presiones elevadas con funciones de Tc y Pc, han sido desarrolladas.

Para compuestos puros se ha propuesto la siguiente relación entre Tc, ρ y una temperatura del equilibrio:

$$\frac{T_e}{T_c} = 0.283 \left[\frac{PM}{\rho} \right]^{0.18} \quad (39)$$

donde

T_e : temperatura absoluta a la cual la sustancia está en equilibrio con su vapor saturado a una concentración de 1 gramo-mole en 22.4 litros.

La relación Tc y Te se presenta en la figura 24, la cual se hizo combinando la figura 23 con la ecuación (39), así como con un coeficiente de expansión térmica, basado en la publicación de Watson (1933). Esta figura 24 relaciona Tc, TEM y °API de los hidrocarburos. De la misma se puede determinar K ya que de la ecuación (1) se obtiene GE y sustituyendo este resultado, junto con TEM, en la ecuación (12).

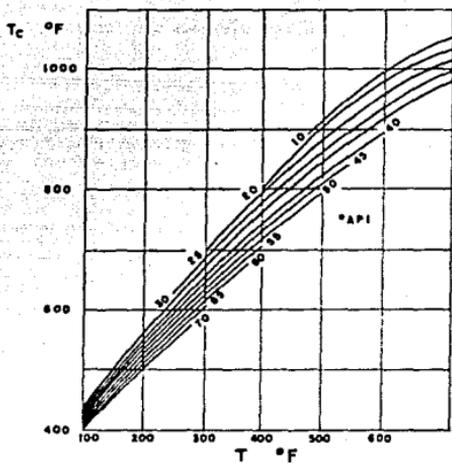


FIG.24 TEMPERATURAS CRITICAS DE FRACCIONES
DE PETROLEO

3.- Presión crítica.

Hasta el año de 1933 no se contaba con un método de predicción, confiable, para presión crítica, sin embargo existen datos para mezclas de hidrocarburos. Se muestra a continuación un método de presión de vapor el cual se maneja con las tablas de Cox (Watson, 1933), ofrece una buena estimación para P_c de hidrocarburos para los cuales su T_c es conocida, como se muestra en la figura 25. En la parte superior se indica el número de carbonos que pueda tener un hidrocarburo (nafténicos, aromáticos o parafínicos). La utilización es la siguiente: la línea-FC es la abscisa de T_c a 517°F . La línea AB es el promedio de la temperatura de ebullición la cual parte desde el punto promedio de temperatura de ebullición atmosférica, A, a 241°F y el punto de convergencia de hidrocarburos. El punto D es localizado a lo largo de la línea AB a una distancia igual a 2.2 veces la distancia de AC. El punto E es el punto al 10% de una curva ASTM. Así T_c y P_c son representadas por el punto F, correspondiente a una temperatura de 571°F y una presión absoluta de 530 Psia.

4.- Calor específico.

Una expresión cuantitativa entre K y el calor específico fue estimada de datos de calor específico de hidrocarburos puros, de series de parafinas, naftenos y aromáticos estimados para una $GE = 0.88$ y temperatura de 75°F , fueron graficados contra K . De la pendiente de esta curva se obtiene una función para datos de calor específico, para $K = 11.8$, produciendo una variación como función de K :

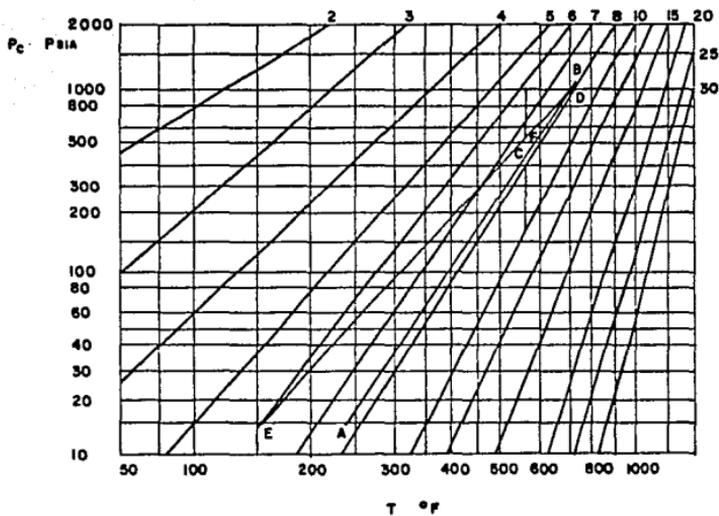


FIG. 25 PRESIONES CRITICAS DE FRACCIONES DE PETROLEO

$$f(K) = 0.055 K + 0.35 \quad (40)$$

esta función fué seleccionada para ser igual a la unidad, donde $K=11.8$, de manera que no se hizo corrección sobre los calores específicos convencionales cuando fué necesario trabajar con fracciones de petróleo árabe.

Sobre las bases mencionadas se ha propuesto una ecuación general de los datos de calor específico de fracciones líquidas del petróleo:

$$C_p = \left[0.6811 - 0.308GE + T (0.000815 - 0.000306 GE) \right] \cdot (0.055K + 0.35) \quad (41)$$

donde GE está a 60/60°F y T en °F.

La figura 26 se utiliza para cálculos gráficos, basandose en °API.

5.- Calor específico (fase vapor).

En caso de que las fracciones de petróleo estén en fase vapor se tiene también una función (Watson, 1933):

$$f(K) = 0.12 K - 0.41 \quad (42)$$

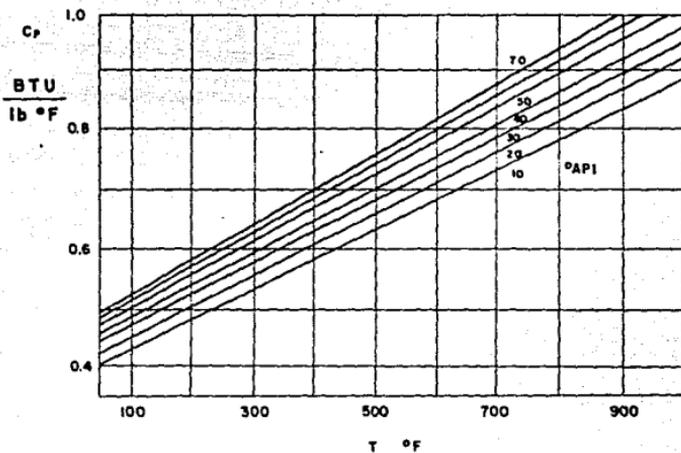


FIG.2.6 C_p DE FRACCIONES DE PETROLEO CON $K=11.8$. PARA OTRAS CARGAS MULTIPLICAR POR $(0.055 K + 0.35)$

la cual se ajustó a la unidad para fracciones de petróleo árabe con $K = 11.8$. La ecuación propuesta por Bahke y Kay (Watson, 1933) es modificada para aplicar a otras cargas por medio de la multiplicación de la función obtenida en la ecuación (42):

$$C_p = \frac{4.0 - GE}{6450} (T + 670) (0.12K - 0.41) \quad (43)$$

la figura 27 muestra la ecuación (43).

METODO DE CAVETT (1962).

El método de Cavett predice las propiedades físicas y térmicas de una fracción de petróleo. Se ha realizado una corrección a este método y se ha propuesto una nueva correlación.

El método propone que si una fracción es relativamente grande, por ejemplo que tenga un amplio rango de temperaturas, es recomendable dividirla en 25 ó menos componentes. Lo anterior se ilustra en la figura 2, en la cual cada división representa un componente.

Los datos requeridos, para cada fracción de petróleo son: PM, GE ó °API, TEM, TEC: estos dos últimos datos se utilizan para conocer TMA (recomendable utilizar), en caso de no conocer TEC se utiliza TEM.

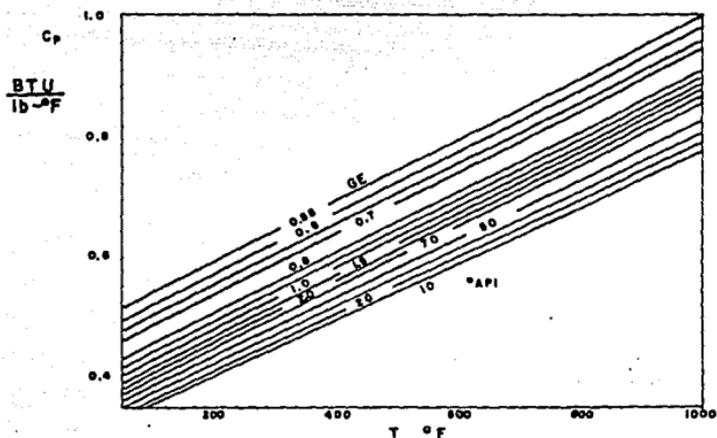


FIG. 27 C_p DE GASES A $P = ATM$. CON $K = 11.8$. PARA OTRAS CARGAS

MULTIPLICAR POR (0.12K-0.41)

- Método original de Cavett:

1.- Cálculo del promedio medio de los puntos de ebullición, a través -
de la ecuación (38),

2.- GE a 60/60°F se cálcula con la ecuación (2), la densidad es ajusta
da a 25°C de acuerdo a:

$$\rho_{25} = 0.98907 * GE \quad (44)$$

3.- El volumen molar del líquido (\bar{V}) a 25°C es:

$$\bar{V} = \frac{PM}{\rho_{25}} \quad (45)$$

4.- K se evalua con la ecuación (12)

5.- Cálculo de la temperatura crítica, en °R:

$$T_c = a_0 + a_1 TE + a_2 TE^2 + a_3 A TE + a_4 TE^3 \\ + a_5 A TE^2 + a_6 A^2 TE^2 \quad (46)$$

donde

A : °API

TE : TMA & TEM, °F.

6.- Cálculo de la presión crítica, en Psia:

$$\begin{aligned} \log P_c = & b_0 + b_1 TE + b_2 TE^2 + b_3 ATE + b_4 TE^3 \\ & + b_5 ATE^2 + b_6 A^2 TE + b_7 A^2 TE^2 \end{aligned} \quad (47)$$

las constantes a_1 y b_1 se encuentran en la tabla 2.

7.- Cálculo del factor acéntrico (W), se realiza con la ecuación (5).

8.- Cálculo de las constantes HA, HB, HC, HD. Para entalpía de gas ideal (H) en BTU/lb mol.:

$$H = HA + HBT + HCT^2 + HDT^3 \quad (48)$$

$$\begin{aligned} HA = PM (c_0 + c_1 A + c_2 A^2 + c_3 A^3 + c_4 K + c_5 K^2 + c_6 K^3 \\ + c_{18} AK) \end{aligned} \quad (49)$$

$$\begin{aligned} HB = PM (c_7 + c_8 A + c_9 A^2 + c_{10} A^3 + c_{11} K \\ + c_{12} K^2 + c_{13} K^3) \end{aligned} \quad (50)$$

TABLA 2.- CONSTANTES DEL METODO DE CAVETT.

Subindice	a	b	c
0	7.6807121 E 2	2.8290404	3.1130335 E 2
1	1.7133693	9.4120109 E-4	3.5442502
2	-1.0834003 E-3	-3.0474749 E-6	-5.2716944 E-2
3	-8.9212579 E-3	-2.0876110 E-5	3.5353777 E-4
4	3.8890584 E-7	1.5184103 E-9	4.3401618 E-2
5	5.3094920 E-6	1.1047899 E-8	-8.9530784
6	3.2711600 E-8	-4.8271599 E-8	3.5118581 E-1
7	-.-	1.3949619 E-10	-8.1862040 E-1
8	-.-	-.-	-2.8568658 E-5
9	-.-	-.-	1.7024654 E-6
10	-.-	-.-	-1.4886832 E-8
11	-.-	-.-	8.839565 E-2
12	-.-	-.-	4.2934703 E-3
13	-.-	-.-	-3.0836492 E-4
14	-.-	-.-	3.1073165 E-4
15	-.-	-.-	-5.8323815 E-8
16	-.-	-.-	-5.6334748 E-8
17	-.-	-.-	9.1745019 E-11
18	-.-	-.-	-5.9563889 E-3

$$HC = PM (c_{14} + c_{15} A) \quad (51)$$

$$HD = PM (c_{16} + c_{17} A) \quad (52)$$

donde T está en °F.

las constantes c_i están dadas en la tabla 2.

- Corrección al método Cavett

La corrección al método, difiere del original en la forma de calcular W en el paso 7:

7'.- El factor acéntrico es calculado con la ecuación de Edmister (1958):

$$W = 3/7 \frac{(\log Pc/14,7)}{(Tc/(TE+459,6)) - 1} - 1 \quad (53)$$

- Nueva correlación del método de Cavett.

Esta predice las propiedades basandose en PM y GE. El método consta de los siguientes pasos:

1.- Cálculo del promedio molar de las temperaturas de ebullición

$$\begin{aligned}
 TEM &= (a_0 + a_1 PM + a_2 PM^2 + a_3 PM^3 + a_4 PM^4) \\
 &+ (a_6 + a_7 PM + a_8 PM^2 + a_9 PM^3 + a_{10} PM^4) * (GE-0.6) \quad (54)
 \end{aligned}$$

Si $GE > 0.86$ a la ecuación (54) se le suman otros términos quedando:

$$\begin{aligned}
 TEM' &= TEM + \exp (a_{12} + a_{13} PM + a_{14} PM^2 + a_{15} PM^4) \\
 &* (GE - 0.86) \quad (55)
 \end{aligned}$$

las constantes a_i se encuentran en la tabla 3.

2.- Cálculo de GE_j ($j = 1, 2, 3$)

$$GE_j = b_{0+i} + b_{1+i} TEM + b_{2+i} TEM^2 + b_{3+i} TEM^3 \quad (56)$$

donde

$i : 0$	para parafinas	($j=1$)
$i : 4$	para aromáticos	($j=2$)
$i : 8$	para naftenos	($j=3$)

TABLA 3.- CONSTANTES DE LA NUEVA CORRELACION DE CAVETT.

Subíndice	a	b	c
0	-2.6165726 E 2	5.7248636 E-1	7.2717150 E 2
1	6.2374923	6.9481030 E-4	1.2626579
2	2.1451518 E-2	7.5728178 E-7	1.5330572 E-4
3	4.3992405 E-2	3.2077360 E-10	1.2321700 E-7
4	3.4384500 E-8	9.1610329 E-1	8.3951553 E-2
5	0.0	2.5011792 E-4	1.0776683
6	3.649632	3.5706705 E-7	-1.7253000 E-4
7	-4.7591610	-1.6631820 E-10	2.8135443 E-7
8	4.9749270 E-2	1.9082378	1.5219287 E-3
9	-1.3157213 E-4	-3.4097612 E-3	-1.5416102
10	1.4310113 E-7	4.3083811 E-6	3.3237800 E-3
11	0.0	1.8517300 E-9	1.6598400 E-6
12	7.4561411	.-.	.-.
13	2.0384277 E-2	.-.	.-.
14	1.0124047 E-4	.-.	.-.
15	7.5315100 E-8	.-.	.-.

	d	e	f
0	5.9311935 E 2	45.19165	1.2083079 E 2
1	-1.1655109	0.26993166	-8.8941530 E-2
2	1.2108270 E-3	-8.805269 E-5	1.4647354 E-4
3	6.9287800 E-7	3.58456 E-7	-7.8911140 E-8
4	1.1281580 E-3	14.93085	3.3662594 E-1
5	-2.8264468	0.407469	1.8651769 E-1
6	-2.8014571 E-3	-4.228928 E-4	-2.0973380 E-4
7	-9.7222500 E-7	5.85848 E-6	8.2999000 E-8
8	2.7484395 E 3	4.825517	-5.6355199 E-1
9	-9.519013	0.13158172	6.503459 E-1
10	1.2696024 E-2	4.2669638 E-4	-7.9633725 E-4
11	-5.9743900 E-6	-1.49796 E-7	3.3972350 E-7

TABLA 3.- (CONTINUACION)

Subíndice	g		h		k	
0	3.7240189	E-1	2.6653977	E-4	-1.2381028	E-6
1	-5.5989140	E-5	3.7561909	E-8	-5.9983248	E-11
2	7.7444269	E-8	3.4814894	E-11	6.70311	E-14
3	-4.49892	E-11	1.183666	E-14	-2.99985	E-17
4	1.3380162	E-1	2.161012	E-4	-2.898186	E-8
5	5.0131746	E-4	7.2454837	E-8	4.9751273	E-11
6	-4.019699	E-7	-3.0262159	E-11	5.731611	E-14
7	9.5188	E-11	2.043353	E-14	-3.961468	E-17
8	-1.5510318	E-1	-1.466233	E-5	5.299315	E-8
9	2.145353	E-3	1.4357772	E-6	-8.23798	E-11
10	-2.5012805	E-6	-1.6741937	E-9	-2.8529181	E-13
11	9.8025	E-10	6.43853	E-13	3.52431	E-16

las constantes b_i se encuentran en la tabla 3.

3.- El volumen molar del líquido es calculado de la misma forma que en el método original.

4.- Fracción peso y fracción mol. Dependiendo de GE , la fracción es dividida en aromáticos-parafínicos o en aromáticos-nafténicos.

Para aromáticos-parafínicos, cuando $GE \leq GE_2$:

$$V_1 = \frac{GE - GE_2}{GE_1 - GE_2} \quad (57)$$

$$V_2 = 1 - V_1 \quad (58)$$

$$V_3 = 0.0 \quad (59)$$

Para aromáticos-nafténicos, cuando $GE > GE_2$:

$$V_2 = \frac{GE - GE_3}{GE_2 - GE_3} \quad (57')$$

$$V_3 = 1 - V_2 \quad (58')$$

$$V_1 = 0.0 \quad (59')$$

donde V_i es la fracción volumen e $i=1, 2, 3$ para parafinas, aromáticos y nafténicos, respectivamente.

Por medio de las densidades de cada fracción (evaluadas con ec. 56) y con las fracciones volumen se obtienen las fracciones peso de cada grupo.

Para fracción mol, se evalúa el peso molecular de cada grupo de acuerdo a:

$$PMp = e_0 + e_1 TEM + e_2 TEM^2 + e_3 TEM^3 \quad (60)$$

$$PMa = e_4 + e_5 TEM + e_6 TEM^2 + e_7 TEM^3 \quad (61)$$

$$PMn = e_8 + e_9 TEM + e_{10} TEM^2 + e_{11} TEM^3 \quad (62)$$

con tales ecuaciones y con las fracciones peso se pueden evaluar las fracciones mol. Las constantes e_i se encuentran en la tabla 3.

5.- Cálculo de Tc_j

$$Tc_j = c_{0+i} + c_{1+i} TEM + c_{2+i} TEM^2 + c_{3+i} TEM^3 \quad (63)$$

$$Tc = \sum X_j Tc_j \quad (j=1,2,3 \text{ y } i=0,4,8) \quad (64)$$

las constantes c_i se dan en la tabla 3.

6.- Cálculo de Pc_j

$$Pc_j = d_{0+i} + d_{1+i} TEM + d_{2+i} TEM^2 + d_{3+i} TEM^3 \quad (65)$$

$$Pc = \sum X_j Pc_j \quad (j=1,2,3 \text{ y } i=0,4,8) \quad (66)$$

las ctes. d_i se encuentran en la tabla 3.

7.- Cálculo de W , se hace a través de la ecuación (53). Considerando-
TE=TEM.

8.- Constantes de la ecuación de Entalpfa.

$$HA_j = f_{0+i} + f_{1+i} TEM + f_{2+i} TEM^2 + f_{3+i} TEM^3 \quad (67)$$

$$HB_j = g_{0+i} + g_{1+i} \text{TEM} + g_{2+i} \text{TEM}^2 + g_{3+i} \text{TEM}^3 \quad (68)$$

$$HC_j = h_{0+i} + h_{1+i} \text{TEM} + h_{2+i} \text{TEM}^2 + h_{3+i} \text{TEM}^3 \quad (69)$$

$$HD_j = k_{0+i} + k_{1+i} \text{TEM} + k_{2+i} \text{TEM}^2 + k_{3+i} \text{TEM}^3 \quad (70)$$

$$HA = \sum X_j HA_j \text{ PM} \quad (71)$$

$$HB = \sum X_j HB_j \text{ PM} \quad (72)$$

$$HC = \sum X_j HC_j \text{ PM} \quad (73)$$

$$HD = \sum X_j HD_j \text{ PM} \quad (74)$$

$$(j = 1, 2, 3 \quad \text{y} \quad i = 0, 4, 8)$$

las ctes. f_i , g_i , h_i , k_i se encuentran en la tabla 3.

METODO DE HOPKE-LIN (1974).

Estos autores presentan gráficas para evaluar el volumen crítico (Vc), Tc y W de parafinas, naftenos y aromáticos. Las gráficas fueron ajustadas a ecuaciones empíricas para facilitar su uso con las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong ó Peng-Robinson.

El método se extendió para evaluar P_c utilizando la relación entre el factor de compresibilidad crítico (Z_c) y W .

Este método se basa en el análisis de parafinas, naftenos y aromáticos (PNA), el cual si no es especificado es calculado en base molar de la siguiente forma:

$$X_p + X_n + X_a = 1 \quad (75)$$

donde

- X_p : fracción mol de parafinas
- X_n : fracción mol de naftenos
- X_a : fracción mol de aromáticos

Suponiendo que el volumen del líquido es aditivo:

$$\frac{1}{GE} = \frac{X_p}{GE_p} + \frac{X_n}{GE_n} + \frac{X_a}{GE_a} \quad (76)$$

donde

- GE_p : GE de parafinas
- GE_n : GE de naftenos
- GE_a : GE de aromáticos

Las densidades relativas son evaluadas utilizando las siguientes correlaciones:

$$GEp = 0.625 + 0.0003 (TNE) \quad (77)$$

$$GEn = 0.732 + 0.00018 (TNE) \quad (78)$$

$$GEa = 0.860 + 0.0006 (TNE) \quad (79)$$

El contenido de aromáticos se relaciona con K de la siguiente forma:

$$Xa = 0.595 - 0.55 (K - 11) \quad (80)$$

Las ecuaciones de la (75) a la (80) se resuelven simultáneamente para obtener Xp , Xn y Xa . En los cálculos el contenido de aromáticos y naftenos se restringe al valor máximo de 0.55 y 0.70 respectivamente. Si el contenido de naftenos y aromáticos es máximo el contenido de parafinas se supone 0.1 y el contenido de naftenos y aromáticos se distribuye en la relación 55:70.

Las propiedades críticas de parafinas, naftenos y aromáticos son evaluadas utilizando las correlaciones obtenidas por el ajuste de las gráficas de Hopke-Lin:

$$CNp = 2.335 + 0.022222 (TNE) \quad (81)$$

$$CNn = CNp - 0.222 \quad (82)$$

$$CNa = CNp - 0.400 \quad (83)$$

$$T_{cp} = 555 + 60 (C_{Np}) \quad \text{para } C_{Np} < 7 \quad (84)$$

$$T_{cp} = 660 + 45 (C_{Np}) \quad \text{para } 7 \leq C_{Np} \leq 8 \quad (85)$$

$$T_{cp} = 375 + 75 (C_{Np}) \quad \text{para } 8 < C_{Np} < 11 \quad (86)$$

$$T_{cp} = 830 + 30 (C_{Np}) \quad \text{para } C_{Np} \geq 11 \quad (87)$$

$$T_{cn} = 710 + 45 (C_{Nn}) \quad \text{para } C_{Nn} \leq 7 \quad (88)$$

$$T_{cn} = 680 + 50 (C_{Nn}) \quad \text{para } C_{Nn} > 7 \quad (89)$$

$$T_{ca} = 685 + 55 (C_{Na}) \quad (90)$$

$$V_{cp} = 0,10 + 0,95 (C_{Np}) \quad (91)$$

$$V_{cn} = -0,90 + 0,95 (C_{Nn}) \quad (92)$$

$$V_{ca} = -0,95 + 0,85 (C_{Na}) \quad (93)$$

$$W_p = 0,05 (C_{Np}) \quad (94)$$

$$W_n = 0,05 (C_{Nn}) \quad (95)$$

$$W_a = 0,05 (C_{Na}) - 0,1 \quad (96)$$

donde

CN_p : número de carbonos de parafinas

CN_n : número de carbonos de naftenos

CN_a : número de carbonos de aromáticos

T_{cp} : Tc de parafinas

T_{cn} : Tc de naftenos

T_{ca} : Tc de aromáticos

V_{cp} : Vc de parafinas

V_{cn} : Vc de naftenos

V_{ca} : Vc de aromáticos

W_p : W de parafinas

W_n : W de naftenos

W_a : W de aromáticos

Las propiedades de mezcla se evalúan de la siguiente forma:

$$T_c = X_p T_{cp} + X_n T_{cn} + X_a T_{ca} \quad (97)$$

$$V_c = X_p V_{cp} + X_n V_{cn} + X_a V_{ca} \quad (98)$$

$$W = X_p W_p + X_n W_n + X_a W_a \quad (99)$$

Pc se determina utilizando las siguientes relaciones:

$$Z_c = 1/(1.28 W + 3.41) \quad (100)$$

$$P_c = Z_c R_{Tc}/V_c \quad (101)$$

METODO DE LEE KESLER (1976).

Este método presenta un mejoramiento con respecto a los anteriores para la evaluación de la entalpía.

Las ecuaciones para la obtención de las propiedades son:

$$T_c = 341.7 + 811 \text{ GE} + (0.4244 + 0.1174 \text{ GE}) \text{ TNE} + \\ (0.4669 - 3.2623 \text{ GE}) 10^5 / \text{TNE} \quad (102)$$

$$\ln P_c = 8.3634 - 0.0566/\text{GE} - (0.24244 + 2.2898/\text{GE} + \\ 0.11857/\text{GE}^2) 10^{-3} \text{ TNE} + (1.4685 + 3.648/\text{GE} + \\ 0.47227/\text{GE}^2) 10^{-7} \text{ TNE}^2 - (0.42019 + 1.6977/\text{GE}^2) 10^{-10} \text{ TNE}^3 \quad (103)$$

NOTA: Las figuras de este método estan en LEE-KESLER 1976.

$$\begin{aligned}
 PM = & - 12\,276.6 + 9486.4\,GE + (4.6523 - 3.3287GE)\,TNE \\
 & + (1 - 0.77084GE - 0.02058GE^2) (1.3437 - 720.77/TNE) \cdot 10^7/TNE \\
 & + (1 - 0.80882GE + 0.02226GE^2) (1.8828 - 181.98/TNE) 10^{12} \\
 & /TNE^3 \qquad \qquad \qquad (104)
 \end{aligned}$$

donde TNE está en °R.

Con las ecuaciones (102) y (103) se obtienen valores de Tc(°R) y Pc (Psia) muy parecidos a los del API data hasta temperaturas de 1200°F. La ecuación (104) se obtuvo mediante un ajuste utilizando datos disponibles de pesos moleculares en un rango de 60 a 650. Para W se tiene:

$$\begin{aligned}
 W = & - 7.904 + 0.1352\,K - 0.007465\,K^2 + 8.359\,TNEr \\
 & + (1.408 - 0.01063K) / TNEr \qquad \qquad \qquad (105)
 \end{aligned}$$

Para TNEr < 0.8 se utiliza

$$W = \frac{\ln Pvr - 5.92714 + 6.09648/TNEr + 1.28862 \ln TNEr - 0.169347 TNEr^6}{15.2518 - 15.6875/TNEr - 13.4721 \ln TNEr + 0.43577 TNEr^6} \quad (106)$$

La ecuación (105) está dada para fracciones de petróleo pesadas teniendo una temperatura normal de ebullición reducida (TNER) mayor a 0.8. La ecuación (106) se usa para fracciones ligeras, introduciendo las propiedades críticas evaluadas con las ecuaciones (102) y (103).

En la figura 28, basada en las ecuaciones anteriores, se evalúan las propiedades físicas (conociendo K). Este método presenta un mejoramiento de las correlaciones de capacidad calorífica de gas ideal e introduce nuevas gráficas que dan una mayor exactitud en la evaluación de la entalpía. La relación para capacidad calorífica de gas ideal es:

$$C_p = -0.33886 + 0.02827K - (0.9291 - 1.1543K + 0.0368K^2) 10^{-4} T$$

$$- 1.6658 \cdot 10^{-7} T^2 - CF \left[0.26105 - 0.59332 W \right.$$

$$\left. - (4.56 - 9.48W) 10^{-4} T - (0.536 - 0.6828W) 10^{-7} T^2 \right] \quad (107)$$

donde

T : temperatura, °R.

$$CF = \left[\frac{(12.8 - K)(10 - K)}{(10W)} \right]^2$$

Con las figuras 29 a la 36 se evalúa la entalpía de gas o líquido, a una presión de cero, teniendo como parámetros a °API y K, desde una temperatura de 0 a 1200°F.

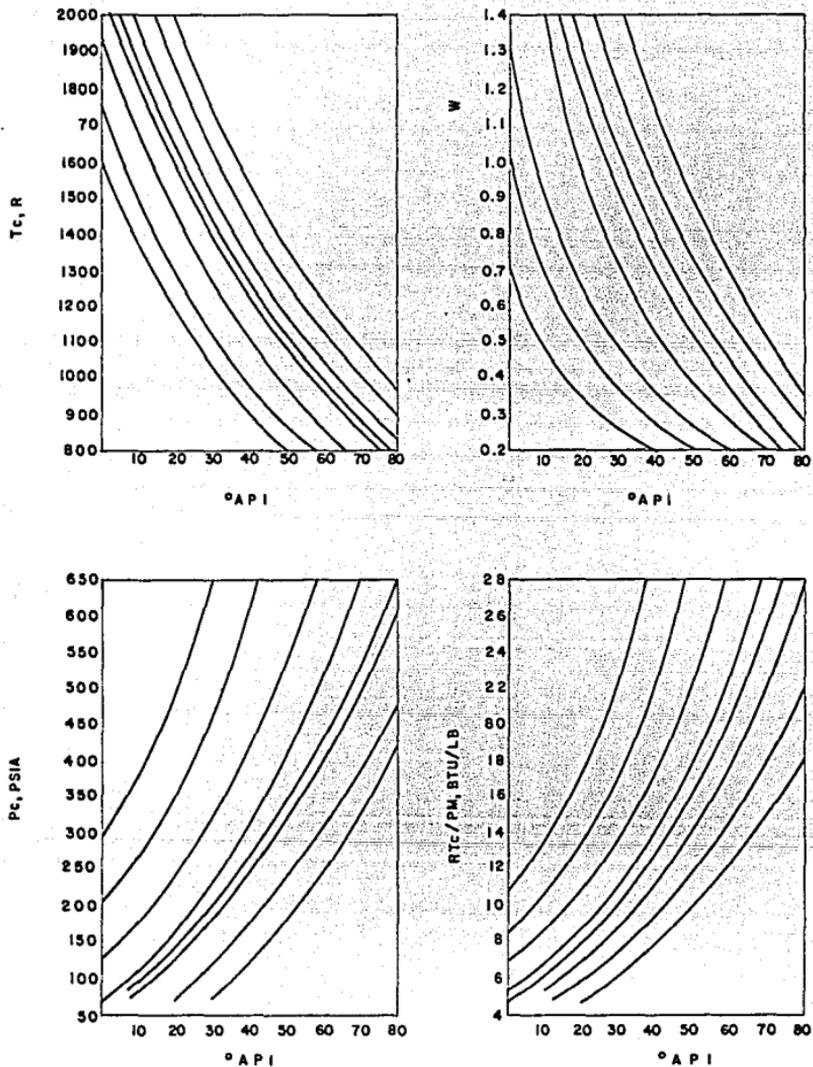


FIG.28 GRAFICA DE K PARA DIFERENTES PROPIEDADES

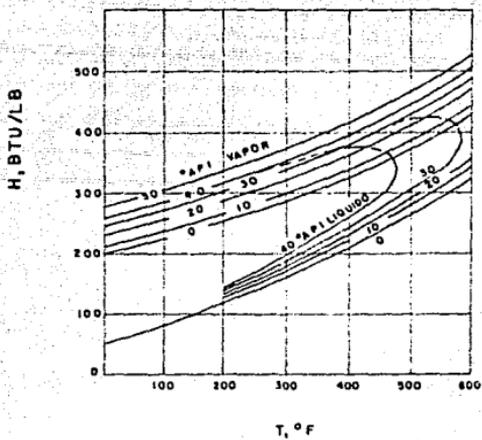


FIG. 29 ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K=10

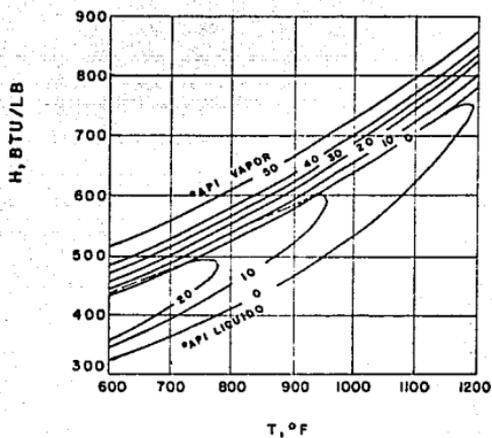
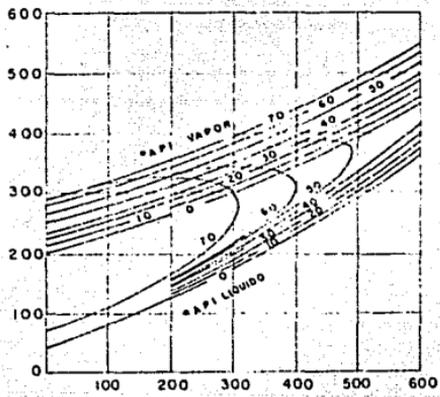


FIG. 30 ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K=10

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

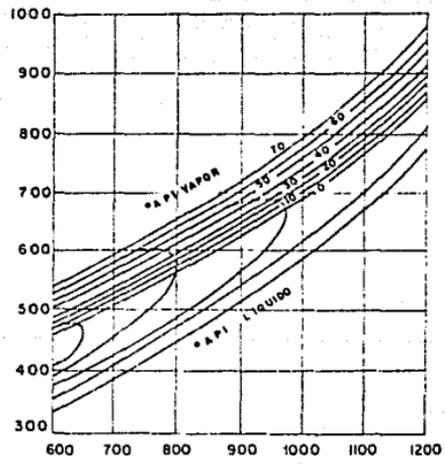
H, BTU/LB



T, °F

FIG. 31 ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K=11

H, BTU/LB



T, °F

FIG. 32 ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K=11

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

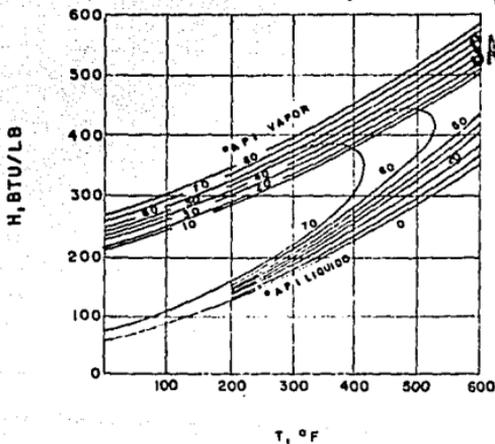


FIG. 33 ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K=11.8

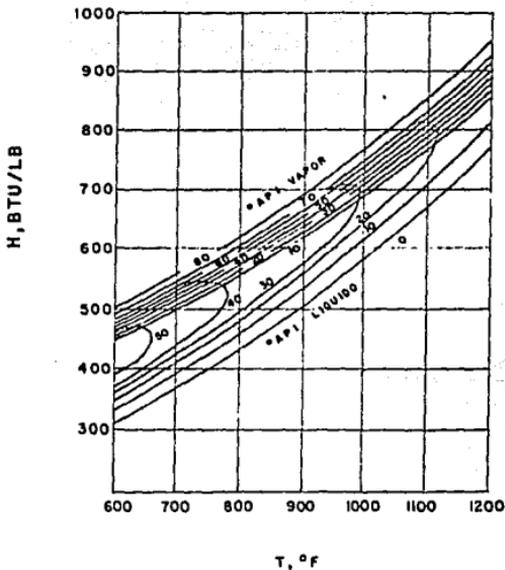


FIG. 34 ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K=11.8

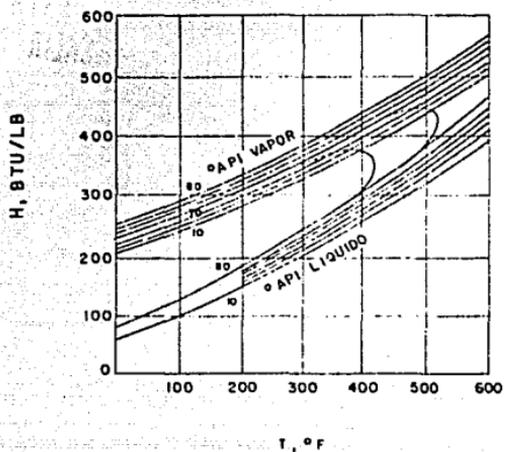


FIG. 35 ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K=12.5

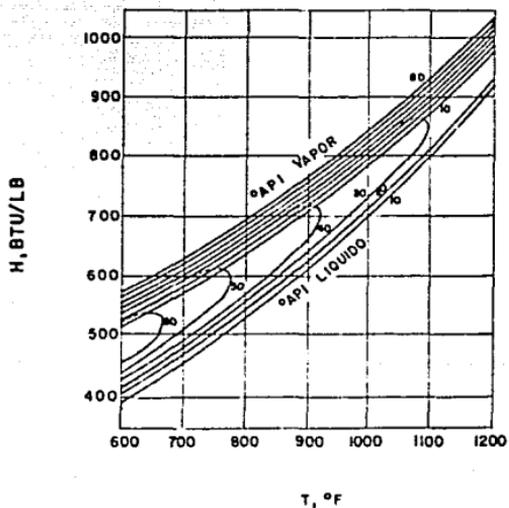


FIG. 36 ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO CON K=12.5

METODO DE BERGMAN (1976).

Este método hace uso de °API y de K, los cuales son evaluados utilizando, GE y TNE (esta última en la forma de promedios, descritos en el método de Watson) para una fracción de petróleo.

Bergman propuso una ecuación empírica para el cálculo del peso molecular a partir de TNE (°F):

$$PM = 54.389 + 0.17566 TNE + 1.2102 (TNE/100)^2 + 0.2285 (TNE/100)^3 \quad (108)$$

También propuso un método, para evaluar las propiedades críticas y factor acéntrico, basado en el análisis, de parafinas, naftenos y aromáticos de fracciones de petróleo.

Las propiedades son evaluadas usando la siguiente relación:

$$\vartheta = \vartheta_p X_p + \vartheta_n X_n + \vartheta_a X_a \quad (109)$$

donde

- ϑ : propiedad a predecir
- ϑ_p : propiedad de parafinas
- ϑ_n : propiedad de naftenos
- ϑ_a : propiedad de aromáticos

Si el análisis PNA no se especifica, es calculado en base másica como:

$$X_{mp} + X_{nn} + X_{na} = 1 \quad (110)$$

donde

X_{mp} : fracción másica de parafinas

X_{nn} : fracción másica de naftenos

X_{na} : fracción másica de aromáticos

Suponiendo que el volumen líquido es la suma de los volúmenes de los constituyentes, entonces el volumen de mezcla se calcula:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{X_{mp}}{\rho_p} + \frac{X_{nn}}{\rho_n} + \frac{X_{na}}{\rho_a} \quad (111)$$

donde

ρ : densidad de la mezcla

ρ_p : densidad de parafinas

ρ_n : densidad de naftenos

ρ_a : densidad de aromáticos

Nota: para la densidad $\rho = PM \cdot 8,597 \cdot 10^{-3} + 5,648 \cdot 10^{-6} \cdot TNE$

$$-8,303 \cdot 10^{-8} \cdot TNE^2 + 1,513 \cdot 10^{-10} \cdot TNE^3 - 8,742 \cdot 10^{-14} \cdot TNE^4 \quad (112)$$

donde

$$\rho = \text{g/cm}^3 \text{ y TNE} = ^\circ\text{F}$$

La fracción másica de aromáticos está relacionada con K de acuerdo a:

$$X_{ma} = 8.47 - 0.7 K \quad (113)$$

Las ecuaciones (110), (111) y (113) se resuelven simultáneamente para la obtención de X_{mp} , X_{mn} y X_{ma} . Si se requiere, en los cálculos, un valor mínimo de 0.2 es asegurado para el contenido de parafinas (X_{mp}) incrementando la cantidad de aromáticos (X_{ma}).

Entonces las fracciones másicas son convertidas a fracciones mol a partir de:

$$CN = (PM - 88)/14 + 7 \quad (114)$$

donde

CN : número de carbonos

$$PM_p = 86 + 14.03 (CN - 6) \quad (115)$$

$$PM_n = PM_p - 9 \quad (116)$$

$$PM_a = PM_p - 2 \quad (117)$$

donde

PM : peso molecular de la mezcla

PMp : peso molecular de parafinas

PMn : peso molecular de naftenos

Pma : peso molecular de aromáticos

$$N_t = \frac{X_{mp}}{PM_p} + \frac{X_{mn}}{PM_n} + \frac{X_{ma}}{PM_a} \quad (118)$$

así

$$X_p = (X_{mp}/PM_p)/N_t \quad (119)$$

$$X_n = (X_{mn}/PM_n)/N_t \quad (120)$$

$$X_a = (X_{ma}/PM_a)/N_t \quad (121)$$

donde

N_t : moles totales

Así las propiedades críticas de parafinas, naftenos y aromáticos se evalúan utilizando las siguientes ecuaciones:

$$T_{cp} = A_{p_0} + A_{p_1} (TNE) + A_{p_2} (TNE)^2 \quad (122)$$

$$Tcn = An_0 + An_1 (TNE) + An_2 (TNE)^2 + An_3 (TNE)^3 \quad (123)$$

$$Tca = Aa_0 + Aa_1 (TNE) + Aa_2 (TNE)^2 + Aa_3 (TNE)^3 \quad (124)$$

$$Pcp = Bp_0 + Bp_1 (TNE) + Bp_2 (TNE)^2 + Bp_3 (TNE)^3 \quad (125)$$

$$Pcn = Bn_0 + Bn_1 (TNE) + Bn_2 (TNE)^2 + Bn_3 (TNE)^3 \quad (126)$$

$$Pca = Ba_0 + Ba_1 (TNE) + Ba_2 (TNE)^2 + Ba_3 (TNE)^3 \quad (127)$$

$$Wp = Cp_0 + Cp_1 (TNE) + Cp_2 (TNE)^2 \quad (128)$$

$$Wn = Wp - 0.075 \quad \text{para CN } \neq 8,9 \text{ y } 10 \quad (129)$$

$$Wn = 0.26, 0.27 \text{ y } 0.35 \quad \text{para CN } = 8,9 \text{ y } 10 \text{ respectivamente}$$

$$Wa = Wp - 0.10 \quad (130)$$

donde

Pcp : Pc de parafinas

Pcn : Pc de naftenos

Pca : Pc de aromáticos

las ctes. A_{ji} , B_{ji} y C_{ji} ($j=p,n,a$ e $i=0,1,2,3$) están en la tabla 4.

Las propiedades de la mezcla pueden ser calculadas usando la relación dada por la ecuación (109). Así T_c y W se calculan de igual manera que en el método de Hlopke-Lin, luego P_c se calcula como:

$$P_c = X_p \cdot P_{cp} + X_n \cdot P_{cn} + X_a \cdot P_{ca} \quad (131)$$

El factor acéntrico puede ser alternativamente calculado utilizando la ecuación de Edmister (1958); ecuación (53) del método de Cavett.

Las correlaciones anteriores son utilizadas para fracciones de petróleo que tengan promedios de temperaturas normales de ebullición de 275°C ó menores. Para fracciones con puntos de ebullición mayores, tal como el C_{15} , Bergman, utilizó el método de Cavett.

METODO DE HUANG (1977).

Este método parte de una generalización de las ecuaciones de estado de dos parámetros, para evaluar las propiedades críticas en función de los parámetros a y b . La generalización es:

$$(T_c, P_c, \bar{V}_c) = A \cdot a^B \cdot b^C \quad (132)$$

TABLA 4.- CONSTANTES PARA EL METODO DE BERGMAN.

Parafinas	Ap	Bp	Cp
0	275.2257	573.0013	0.1396498
1	1.2061	-1.13707	0.9003 E-3
2	-0.32984 E-3	0.131625 E-2	0.23288 E-6
3	-. -	-0.851028 E-6	-. -

Nafténicos	An	Bn
0	156.8906	726.4141
1	2.6077	-1.32745
2	-0.38009 E-2	0.984605 E-3
3	0.25438 E-5	0.451693 E-6

Aromáticos	Aa	Ba
0	289.5354	1184.514
1	1.70168	-3.44681
2	-0.158425 E-2	0.453116 E-2
3	0.82358 E-6	-0.234164 E-5

donde A, B y C son ctes. específicas para cada propiedad y la misma para todos los fluidos. Y "a" y "b" son constantes capaces de caracterizar las fuerzas intermoleculares de atracción y repulsión. Haciendo ajustes, con valores experimentales de hidrocarburos reportados en el API-RP44, Huang seleccionó las siguientes correlaciones para predecir T_c , P_c y \bar{V}_c (para compuestos puros):

$$T_c = 35.858 I^{0.37} TNE^{0.5898} \quad (133)$$

$$P_c = 63016 I^{0.313} \bar{V}^{0.9097} \quad (134)$$

$$\bar{V}_c = 3.2992 \cdot 10^{-3} I^{0.549} \bar{V}^{-1.1272} \quad (135)$$

donde I ya se definió a través de la ecuación (13) y \bar{V}_c es el volumen crítico molar.

Para cálculo de TNE la siguiente ecuación fue ajustada (para valores de C_{15} a C_{22} , datos listados en la tabla D-1 del apéndice D):

$$TNE = 257.25 I^{0.985} \bar{V}^{0.4718} \quad (136)$$

donde \bar{V} se evalúa de acuerdo a la ecuación (45), la única diferencia es que ρ está a 20°C.

Las ecuaciones (133) a la (135) son también aplicables a mezclas. Para una mezcla indefinida, la temperatura de ebullición requerida es definida como la temperatura de ebullición del 50% determinada de una

curva de destilación atmosférica.

Para peso molecular se tiene:

$$PM = 7.7776 \cdot 10^{-6} TNE^{2.1197} I^{-2.089} \rho \quad (137)$$

En el caso del factor acéntrico está basado en el de Lee-Kesler (1976), se calcula con la ecuación (106).

Para capacidad calorífica de gas ideal se correlacionaron los datos de 174 compuestos y se obtuvo:

$$\begin{aligned} \bar{C}_p^\circ = & - 2.9767 - 0.014748T + 0.32876 \cdot 10^{-5} T^2 + (0.60668 \cdot 10^{-2} \\ & + 0.69648 \cdot 10^{-3} T - 0.15557 \cdot 10^{-6} T^2) \bar{V} \end{aligned} \quad (138)$$

donde

\bar{C}_p° : capacidad calorífica de gas ideal, BTU/lb mol^oR

T : temperatura, °R

y \bar{V} : volumen molar del líquido a 20°C, 1 atm, cm³/gmol.

METODO DE RIAZI (1979).

Este autor presenta dos alternativas para caracterizar. En una de las alternativas hace división entre fracciones viscosas y ligeras; y en la otra no. Dado que en ambas se puede utilizar el análisis PNA, también proporciona la forma de evaluarlo.

- Análisis PNA.

Este requiere un sistema de tres ecuaciones independientes que relacionen X_p , X_n y X_a con parámetros conocidos.

Una de estas es la ecuación (75). En el desarrollo de las dos ecuaciones independientes restantes, es necesario relacionar las propiedades de fracciones con las propiedades de cada grupo homólogo de hidrocarburos, mediante una regla de mezclado tal como la de Kay (ecuación 109).

Las fracciones se dividen en ligeras y viscosas, tal como se hizo en el factor de caracterización de Riazi (Capítulo 3).

a) Fracciones viscosas. Resolviendo las ecuaciones (75), (23) y (24) se obtiene que:

$$X_p = - 9.0 + 12.53 RI - 4.223 VGC \quad (139)$$

$$X_n = 18.66 - 19.90 RI + 2.973 VGC \quad (140)$$

$$X_a = - 8.66 + 7.37 RI + 1.255 VGC \quad (141)$$

b) Fracciones ligeras. Resolviendo las ecuaciones (75), (30) y (31) - se llega a:

$$X_p = - 23.94 + 24.21 RI - 1.092 VGF \quad (142)$$

$$X_n = - 41.14 - 39.43 RI + 0.627 VGF \quad (143)$$

$$X_a = - 16.2 + 15.22 RI + 0.465 VGF \quad (144)$$

- Alternativa que divide en ligeras y viscosas.

Aquí se utiliza la ecuación (109) para predicción de las propiedades. -

Donde la forma de evaluar β_n , β_p y β_a es:

a) Fracciones viscosas. Como se puede observar en las tablas E-1 y E-3 (apéndice E), conforme el peso molecular se incrementa, la desviación entre las propiedades de las n-parafinas y las parafinas ramificadas también aumenta. Esto es más notorio a pesos moleculares altos. Un fenómeno similar ocurre para naftenos y aromáticos. Entonces se hace necesario utilizar GE (además de TNE) ya que describe con exactitud el tamaño y tipo molecular de un hidrocarburo.

Tc y Pc son correlacionadas por:

$$\beta(p,n,a) = a (TNE)^b (GE)^c \quad (145)$$

donde

TNE: temperatura del 50% ASTM, °R.

Las constantes a, b y c se muestran en la tabla 5.

La ecuación (145) reproduce valores con una desviación promedio de 1% para Tc y 2.7% para Pc.

Para W se obtuvieron expresiones para parafinas y aromáticos:

$$W_p = 10.661 + 1.5727 \ln (TNE) - 2.082 \ln (GE) \quad (146)$$

$$W_a = 1.0 - 842.19 (TNE)^{-1.0566} (GE)^{1.042} \quad (147)$$

para Wn, Riazi (en esta parte) no reporta ecuación

(Para la evaluación de entalpía no se obtuvo correlación alguna ya que no existen datos de coeficientes de entalpía de parafinas, naftenos y aromáticos).

- b) Fracciones ligeras. Contrario a las fracciones viscosas en las ligeras las propiedades físicas de los hidrocarburos normales no difieren significativamente de los ramificados, para una TNE o PM dados. Así TNE se utiliza para describir PM, Tc, Pc y W (a través de un polinomio de quinto orden):

$$\theta_{(p,n,a)} = A + BTo + CTo^2 + DTo^3 + ETo^4 + FTo^5 \quad (148)$$

TABLA 5. CONSTANTES PARA LA ECUACION (145), FRACCIONES VISCOSAS.

θ (p,n,a)		a	b	c
T_c (p,n,a)	parafinas	33.36475	0.5478	0.5113
	nafténicos	27.4674	0.5729	0.4250
	aromáticos	22.7167	0.5990	0.4235
P_c (p,n,a)	parafinas	3.6355 E 9	-2.324	2.524
	nafténicos	3.9478 E 10	-2.6479	3.686
	aromáticos	5.4538 E 8	-2.047	2.528

donde

$$\theta_{(p,n,a)} : P^M_{(p,n,a)}, T_c_{(p,n,a)}, P^C_{(p,n,a)}, W_{(p,n,a)}$$

$$T_o : TNE/1000, \text{ }^\circ R$$

$$T_c : \text{ }^\circ R$$

$$P_c : \text{Psia}$$

las ctes. A, B, C, D, E y F se dan en la tabla 6.

La entalpia de gas ideal de una fracción de petróleo se determina de las entalpías de gas ideal de compuestos puros de acuerdo a:

$$H = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT^5 \quad (149)$$

donde

$$T : \text{temperatura, } ^\circ R.$$

las ctes, A, ..., F son dadas en la tabla E-4 (apéndice E). Para fracciones se evalúan con:

$$L = X_p L_p + X_n L_n + X_a L_a \quad (150)$$

$$L_{(p,n,a)} = a + b T_o^{\alpha} + c T_o^{2\alpha} + d T_o^{3\alpha} + e T_o^{4\alpha} + f T_o^{5\alpha} \quad (151)$$

TABLA 6.- CONSTANTES PARA LA ECUACION (148), FRACCIONES LIGERAS.

$\beta_{(p,n,a)}$	A	B	C	D	E	F	
n-alcanos							
$C_5 - C_{20}$							
β_p	PM	12.47	-23.4	271.7	-76.34	-6.061	44.26
	Tc	-17.4	2025.0	-1035.0	294.0	105.66	-81.64
	Pc	-1446.0	3394.6	-1969.7	-291.0	707.14	-186.14
	W	-1.34	6.7	-11.4	9.8	-3.04	0.0
n-alkilciclopentanos							
$C_5 - C_{20}$							
β_n	PM	-313.0	1288.0	-1460.0	480.0	427.73	-210.43
	Tc	-1019.0	5850.0	-4500.0	-1500.0	4035.0	-1512.5
	Pc	3121.0	-8648.8	6549.5	1561.2	-3298.2	926.8
	W	10.24	-36.0	28.8	28.92	-49.32	18.02
n-alkilbencenos							
$C_6 - C_{20}$							
β_a	PM	665.12	-3056.1	5120.2	-2947.0	0.005	422.18
	Tc	1216.0	-2918.0	6415.0	-3857.0	0.006	478.8
	Pc	-341.0	776.9	-302.3	114.54	34.73	-8.4
	W	-6.35	27.16	-40.1	22.46	0.0	-2.48

donde

L : coeficiente A, B, C... de la ecuación de entalpía de gas ideal

y las ctes. a, b, c, d, e y f son parámetros de correlación junto con α y se encuentran en la tabla 7.

- Método general, en el que se puede usar ó no el análisis PNA. En caso de utilizarse será más preciso.

. Cuando no se utiliza análisis PNA (mezclas indefinidas) se puede realizar una generalización tal que las propiedades críticas sean función de dos parámetros, TNE y GE:

$$\theta = a (TNE)^b (GE)^c \quad (152)$$

donde

las ctes. a, b y c son dadas en la tabla 8.

La capacidad calorífica de gas ideal es evaluada de acuerdo a las expresiones:

$$\bar{c}_p^\circ = A + B \bar{V} \quad (153)$$

TABLA 7.- CONSTANTES PARA LA ECUACION (151)

Tipo de hidrocarburos	Coeficientes		a	b	c	d	e	f	
n-alcanos	Lp	A	-1	-1.8	29.245	76.295	-157.565	102.56	-22.43
		B E 2	-1	5.4	-8.54	-27.164	57.157	-37.346	8.214
		C E 4	1	1.73	15.0	-28.3	23.141	-6.926	0.0
		D E 8	1	9.5	-94.0	169.0	-135.0	-39.683	0.0
		E E 12	1	-19.3	128.0	-201.0	136.0	-32.971	0.0
		F E 16	1	18.4	-104.0	188.0	-150.0	44.057	0.0
n-alquilociclopentanos	Ln	A	-1	53.6	-98.095	114.0	-32.602	0.0	0.0
		B E 2	-1	-1.258	3.596	-14.74	4.115	0.0	0.0
		C E 4	1	6.4	-0.2	-5.0	3.496	2.183	-1.933
		D E 8	-1	22.6	-111.624	140.188	-78.571	16.253	0.0
		E E 12	1	2.8	77.0	-160.0	132.0	-38.51	0.0
		F E 16	1	3.4	-42.6	65.0	-21.0	-21.378	12.677
n-alquilbencenos	La	A	-1	126.0	-385.024	501.805	-235.87	0.0	19.938
		B E 2	-1	6.5	-25.576	21.564	-8.2	0.0	0.0
		C E 4	-1	1.98	7.112	-6.424	1.807	0.0	0.0
		D E 8	-1	23.1	-88.275	75.82	-21.38	0.0	0.0
		E E 12	-1	-53.9	172.14	-146.43	41.213	0.0	0.0
		F E 16	-1	8.1	-30.044	24.35	-6.848	0.0	0.0

TABLA 8.- CONSTANTES PARA LA ECUACION (152)

β	a	b	c
Pc	3.12281 E 9	-2.3125	2.3201
Tc	24.2787	0.58848	0.3596
Vc	7.0434 E-7	2.3829	-1.683
Vc	7.5214 E-3	0.2896	-0.7666
V	7.6211 E-5	2.1262	-1.8688
PM	4.5673 E-5	2.1962	-1.0164

TABLA 9.- CONSTANTES PARA EL CALCULO DE LA CAPACIDAD CALORIFICA DE LAS ECUACIONES (153 y 154).

TEMP. °F	A	B	a	b	c	
0	-9.177	0.029116	1.8348 E-5	2.1532	-1.859	9.177
600	-12.979	0.56434	4.4545 E-5	2.1264	-1.666	12.979
1200	-14.44	0.72684	4.928 E-5	2.1449	-1.778	14.44

$$\bar{C}_p = a(TNE/50)^b (GE)^c - \alpha \quad (154)$$

las ctes. A, B, a, b, c y α se dan en la tabla 9, para temperaturas de 0, 600 y 1200°F. Los datos de capacidad calorífica de gas ideal de compuestos puros se toman de la tabla E-5 (apéndice E).

Para cuando se utiliza el análisis PMA las ecuaciones (109) y (152) también son usadas, pero las ctes. de esta última se dan para cada grupo de hidrocarburos, en la tabla 10.

Para el cálculo de la capacidad calorífica las ecuaciones (153) y (154) son utilizadas, sólo que los valores de las constantes varían y se dan en las tablas 11 y 12.

METODO DE TWU (1984).

Este método se basa en TNE y GE para la predicción de las propiedades. Toma como estado de referencia a los alcanos normales de C_1 a C_{100} y desarrolla las siguientes correlaciones:

$$T_c = TNE (0.533272 + 0.191017 \cdot 10^{-3} TNE + 0.779681 \cdot 10^{-7} TNE^2 - 0.284376 \cdot 10^{-10} TNE^3 + 0.959468 \cdot 10^{-28} / TNE^{13})^{-1} \quad (155)$$

NOTA: Las figuras de este método estan en TWU, 1984.

TABLA 10.- CONSTANTES PARA LA ECUACION (152) CUANDO SE TIENE
EL ANALISIS PNA.

$\beta_{(p,n,a)}$	a	b	c
Mpp	9.387 E-4	1.8051	0.368
Mpn	5.1548 E-5	2.1676	-1.353
Mpa	9.29 E-5	2.0869	-1.264
Tcp	33.36475	0.5478	0.5113
Tcn	27.4674	0.5729	0.425
Tca	22.7167	0.5990	0.4255
Pcp	3.6355 E-9	-2.324	2.524
Pcn	3.9478 E-10	-2.6479	3.686
Pca	5.4538 E-8	-2.047	2.528
\bar{V}_{cp}	1.22938 E-6	2.3027	-1.567
\bar{V}_{cn}	7.4119 E-7	2.3758	-1.705
\bar{V}_{ca}	3.0744 E-7	2.4966	-2.184
V_{cp}	5.846 E-3	0.3125	-1.069
V_{cn}	1.425 E-2	0.2167	-0.13
V_{ca}	5.221 E-2	0.3349	-1.285
Z_{cp}	16.3954	-0.6023	0.618
Z_{cn}	67.0206	-0.7968	1.161
Z_{ca}	1.03666	-0.2243	-0.765

TABLA 11.- CONSTANTES PARA LA ECUACION (153) CUANDO SE TIENE
EL ANALISIS PNA.

Capacidad Calorífica a presión cte. (BTU/LÍMOLÉ °F)	A	B
\bar{C}_{pp}° (0°F)	-9.010	0.298224
\bar{C}_{pn}°	-10.967	0.29129
\bar{C}_{pa}°	-7.995	0.28682
\bar{C}_{pp}° (600°F)	-15.686	0.5673
\bar{C}_{pn}°	-10.020	0.56273
\bar{C}_{pa}°	-12.793	0.55789
\bar{C}_{pp}° (1200°F)	-19.635	0.73148
\bar{C}_{pn}°	-8.43	0.72136
\bar{C}_{pa}°	-13.85	0.7114

TABLA 12.- CONSTANTES PARA LA ECUACION (154), CUANDO SE TIENE
EL ANALISIS PNA.

Capacidad Calorífica a presión cte. (BTU/LEMOLE °F)	a	b	c	
\bar{C}_{pp}	6.315 E-5	1.9940	-1.355	9.01
\bar{C}_{pn}	2.4325 E-5	2.1103	-1.947	10.967
\bar{C}_{pa}	1.1900 E-5	2.2227	-1.496	7.995
\bar{C}_{pp} (600°F)	2.3172 E-4	1.909	-1.093	15.686
\bar{C}_{pn}	2.5346 E-5	2.0284	-1.258	10.02
\bar{C}_{pa}	3.3009 E-5	2.1579	-2.086	12.798
\bar{C}_{pp} (1200°F)	3.745 E-4	1.881	-0.966	19.635
\bar{C}_{pn}	3.131 E-4	1.9231	-0.188	8.40
\bar{C}_{pa}	4.371 E-5	2.1359	-2.847	13.85

$$V^{\circ} = (1 - (0.419869 - 0.505839\alpha - 1.56436\alpha^3 - 9.48170\alpha^{14})) \quad (156)$$

$$GE^{\circ} = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12} \quad (157)$$

$$\begin{aligned} TNE = \exp(5.71419 + 2.71579\theta - 0.28650\theta^2 - 39.8544\theta \\ - 0.122488\theta^2) - 24.7522\theta + 35.3155\theta^2 \end{aligned} \quad (158)$$

donde

$$\alpha = 1 - TNE/Tc^{\circ} \quad (159)$$

$$y \quad \theta = \ln PM^{\circ} \quad (160)$$

el supraíndice "°" denota que son correlaciones específicas para los alcanos normales. La Tc° de la ecuación (159) se calcula de la ecuación (155). La (158) es explícita para TNE, por lo tanto se requiere de un procedimiento de prueba y error para determinar PM a una TNE dada. Para resolver la ecuación (158) para PM, la siguiente expresión puede ser utilizada para dar un valor inicial:

$$PM^{\circ} = TNE / (10.44 - 0.0052 TNE) \quad (161)$$

Las P_c° hasta C_{100} , excepto para metano, han sido correlacionadas en función de TNE:

$$P_c^\circ = (3.83354 + 1.19629 \alpha^{1/2} + 34.8888 \alpha + 36.1952 \alpha^2 + 104.193 \alpha^4)^2 \quad (162)$$

donde las unidades son Psia. Por consistencia misma, T_c° en la ecuación (162) es calculada de la ecuación (155).

Después este método plantea las ecuaciones a utilizar para caracterizar:

$$T_c = T_c^\circ \left(\frac{1 + 2f_t}{1 - 2f_t} \right)^2 \quad (163)$$

$$f_t = \Delta GE_t \left(-0.362456/TNE^{1/2} + (0.0398285 - 0.948125/TNE^{1/2}) \Delta GE_t \right) \quad (164)$$

$$\Delta GE_t = \exp(S(GE^\circ - GE)) - 1 \quad (165)$$

$$V_c = V_c^\circ \left(\frac{1 + 2f_v}{1 - 2f_v} \right)^2 \quad (166)$$

$$f_v = \Delta_{GE_v} (0.466590 \text{ TNE}^{1/2} + (-0.182421 + 3.01721/\text{TNE}^{1/2}) \Delta_{GE_v}) \quad (167)$$

$$\Delta_{GE_v} = \exp(4(GE^{\circ 2} - GE_v^2)) - 1 \quad (168)$$

$$P_c = P_c^{\circ} (T_c/T_c^{\circ}) (V_c/V_c^{\circ}) \left(\frac{(1+2f_p)}{p} / \frac{(1-2f_p)}{p} \right)^2 \quad (169)$$

$$f_p = \Delta_{GE_p} \left((2.5326 - 46.1955/\text{TNE}^{1/2} - 0.00127885 \text{ TNE}) \right. \\ \left. + (-11.4277 + 252.140/\text{TNE}^{1/2} + 0.00230535 \text{ TNE}) \Delta_{GE_p} \right) \quad (170)$$

$$\Delta_{GE_p} = \exp(0.5(GE^{\circ} - GE_p)) - 1 \quad (171)$$

$$\ln PM = \ln PM^{\circ} \left(\frac{(1+2f_m)}{m} / \frac{(1-2f_m)}{m} \right)^2 \quad (172)$$

$$f_m = \Delta_{GE_m} \left(\Lambda + (-0.0175691 + 0.193168/\text{TNE}^{1/2}) \Delta_{GE_m} \right) \quad (173)$$

$$|\Lambda| = \left| 0.0123420 - 0.328086/\text{TNE}^{1/2} \right| \quad (174)$$

$$\Delta_{GE_m} = \exp(5(GE^{\circ} - GE_m)) - 1 \quad (175)$$

donde T_c° , V_c° , P_c° , PM° y GE° se evalúan con las ecuaciones (155) a (162), teniendo la TNE igual que el del sistema en estudio. T_c y V_c en la ecuación (169) son calculadas de las ecuaciones (163) y (166). $|A|$ en la ecuación (174) indica el valor absoluto.

Cabe aclarar que las ecuaciones (163) a (175) suponen que TNE y GE son conocidas. Las ecuaciones antes desarrolladas son de tal forma que pueden ser resueltas para GE dando TNE y alguna otra propiedad crítica o el PM.

Las correlaciones para propiedades críticas son planteadas en las figuras 37 a la 40, las cuales proporcionan T_c , P_c , V_c y PM como función de $^\circ API$ y K . Las curvas fueron trazadas hasta una TNE de $1800^\circ R$ (valores de alcanos normales representados por las líneas semicontinuas).

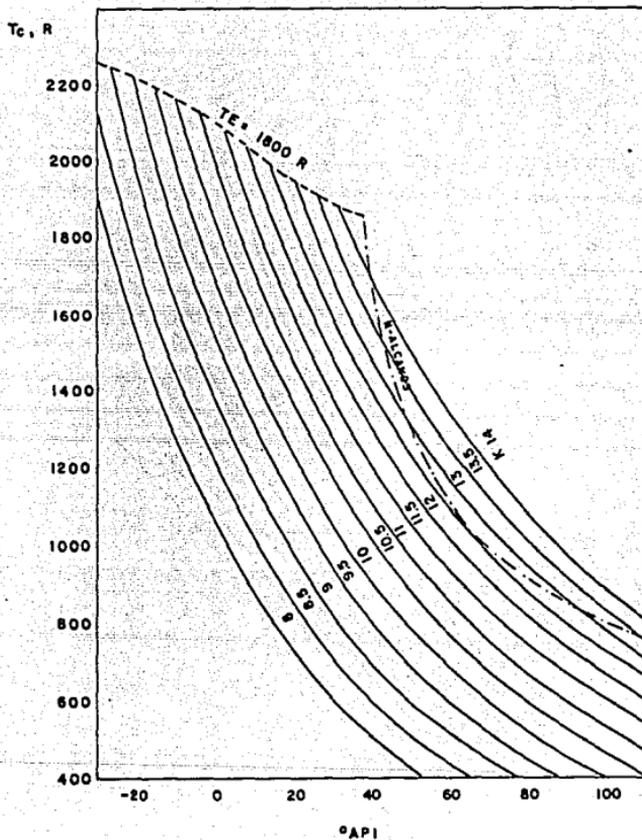


FIG. 37 TEMPERATURAS CRITICAS DE FRACCIONES DE PETROLEO

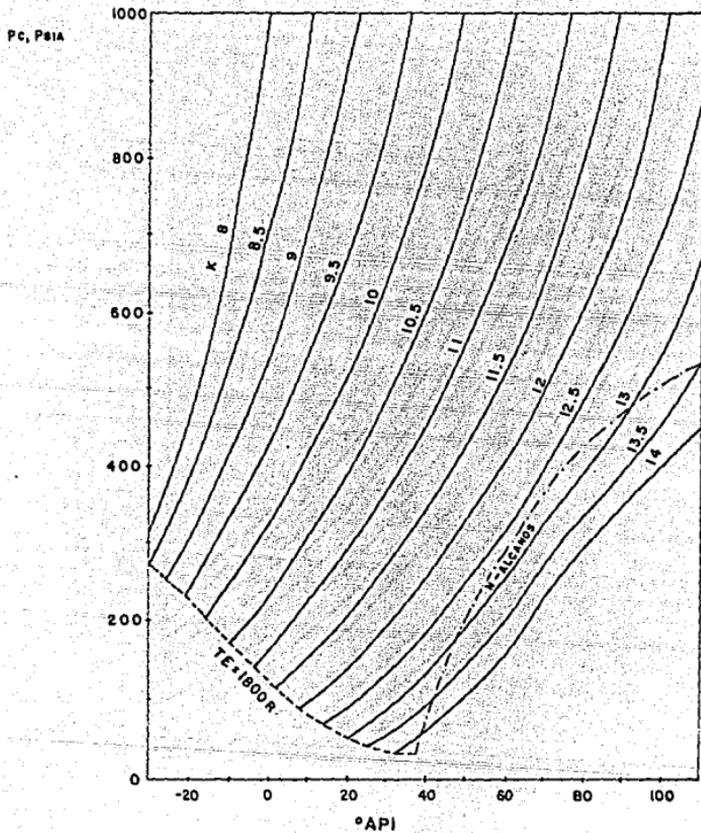


FIG. 38 PRESION CRITICA DE FRACCIONES DE PETROLEO

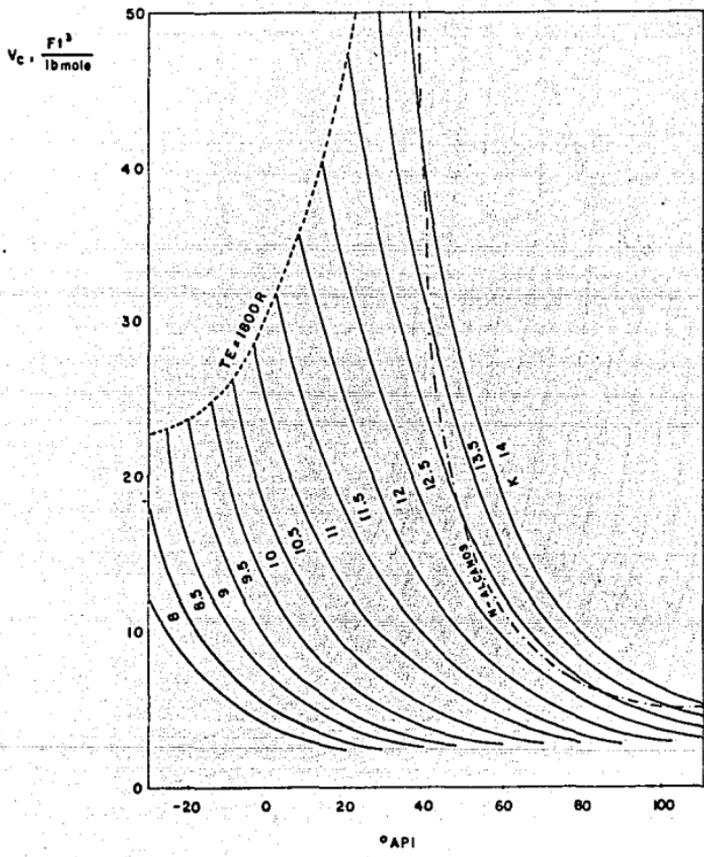


FIG. 39 VOLUMEN CRITICO DE FRACCIONES DE PETROLEO

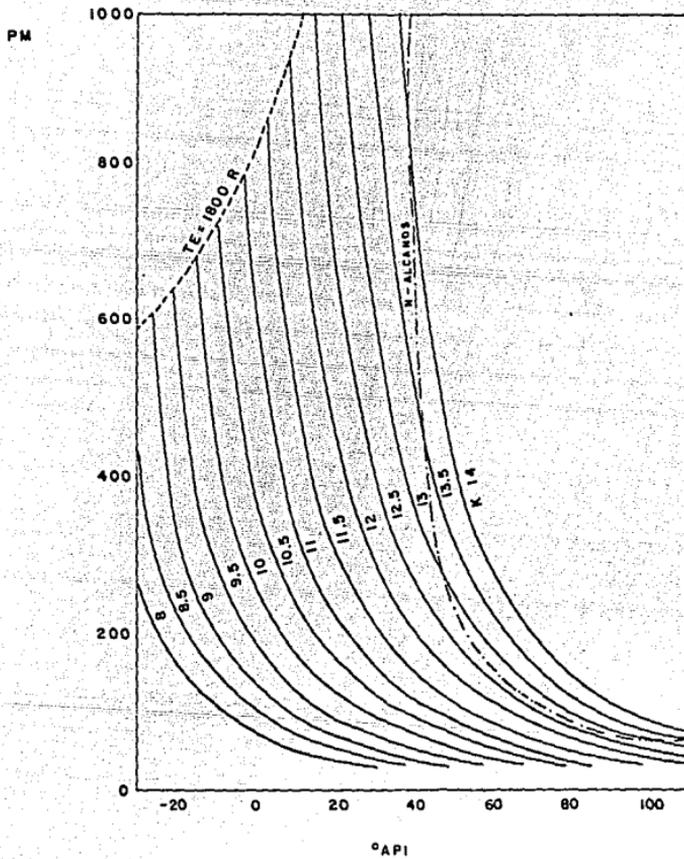


FIG. 40 PESO MOLECULAR DE FRACCIONES DE PETROLEO

CAPITULO V ANALISIS DE RESULTADOS

V ANALISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se describen los ejemplos que se emplearon para analizar los métodos de caracterización y las ecuaciones de estado por medio de un programa de cómputo, el cual se presenta en un diagrama de bloques (fig. 41). Además en función de los resultados obtenidos se realiza el análisis de los mismos.

Los métodos de caracterización que se analizaron son Cavett, Hopke-Lin, Lee Kesler, Huang, Riazi y Twu, mientras que los métodos de Watson y Bergman no son incluidos debido a que el primero es gráfico y el segundo tiene un rango de aplicación muy corto (de éste último se probó únicamente el peso molecular). En la fig. 42 se muestra un diagrama de las diferentes propiedades físicas con sus métodos de caracterización.

Las ecuaciones de estado utilizadas son Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Wenzel-Schmidt y Teja-Pattel.

Primeramente se analizaron los métodos de caracterización por medio de los ejemplos 1 y 2 descritos a continuación:

Ejemplo 1.- Se efectuó una comparación entre los datos de propiedades físicas evaluadas por el programa y los datos experimentales de propiedades físicas de compuestos puros (ver apéndice D). En la tabla 13 se muestra el porcentaje de desviación de tal comparación. Este porcentaje se evaluó mediante la siguiente fórmula:

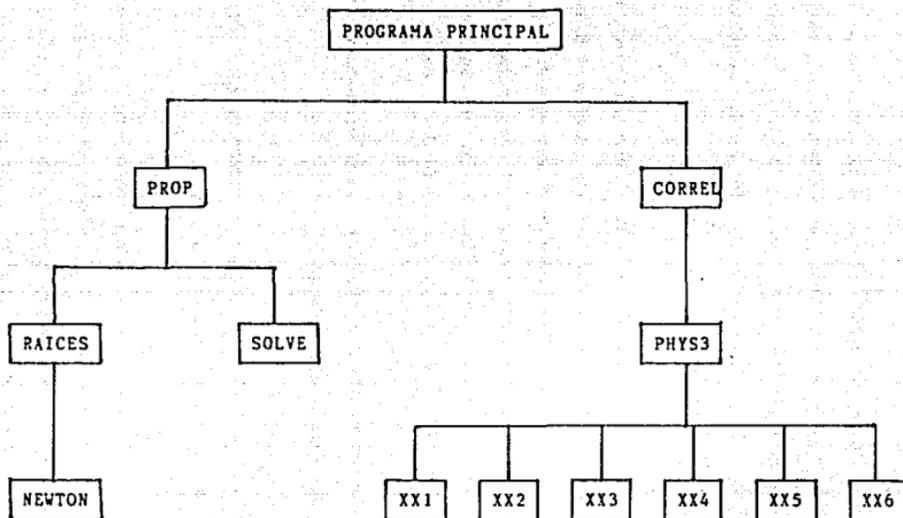


FIG. 41 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA DE COMPUTO.

PROP	Evalua los parametros de la ecuacion cubica y posteriormente las propiedades termodinamicas.
CORREL	Realiza la caracterizacion de fracciones de petroleo por medio de los metodos que no utilizan el analisis PNA.
RAICES	Evalua a traves de NEWTON las raices de la ecuacion cubica - de Z y asigna el valor al liquido o al vapor.
SOLVE	Evalua las raices de la ecuacion cubica de Z mediante un metodo analitico.
PHYS3	Realiza la caracterizacion de fracciones de petroleo por medio de los metodos que utilizan el analisis PNA.
NEWTON	Evalua las raices de la ecuacion cubica por medio de un <u>meto</u> do iterativo.
XX1	Evalua las constantes para el calculo de presion critica del metodo de caracterizacion de Cavett.
XX2	Evalua las constantes para el calculo de la temperatura critica del metodo de caracterizacion de Cavett.
XX3 - XX6	Evaluan las constantes para el calculo de la entalpia del <u>me</u> todo de caracterizacion de Cavett.

METODOS DE CARCTERIZACION

<u>PESO MOLECULAR</u>	<u>FACTOR ACENTRICO</u>	<u>TEMP. CRITICA</u>	<u>PRESION CRITICA</u>	<u>CAP. CALORIFICA</u>
1.-BERGHAN	1.-EDMISTER	1.-CAVETT	1.-CAVETT	1.-CAVETT
2.-RIAZI	2.-LEE KESLER	2.-RIAZI	2.-RIAZI	2.-LEE KESLER
3.-LEE KESLER	3.-PNA HOPKE-L	3.-LEE KESLER	3.-LEE KESLER	3.-HUANG
4.-HUANG		4.-HUANG	4.-HUANG	4.-RIAZI
5.-TWU		5.-TWU	5.-TWU	5.-PNA RIAZI
		6.-PNA RIAZI	6.-PNA RIAZI	
		7.-PNA CAVETT	7.-PNA CAVETT	
		8.-PNA HOPKE-L	8.-PNA HOPKE-L	

FIG. 42 DIGRAMA DE METODOS DE CARACTERIZACION

METODO	PESO MOLECULAR		FACTOR ACENTRICO		PRESION CRITICA		TEMP. CRITICA		CAP. CALORIFICA	
	PROMEDIO	MAXIMO	PROMEDIO	MAXIMO	PROMEDIO	MAXIMO	PROMEDIO	MAXIMO	PROMEDIO	MAXIMO
1	5.51	41.61	2.59	40.29	4.14	38.92	0.91	6.14	---	---
2	6.25	22.61	2.22	20.83	4.77	32.29	0.87	5.76	3.20	76.96
3	3.71	19.00	12.57	14.49	1.71	35.19	0.66	4.67	1.41	8.13
4	5.34	22.94	---	---	7.18	48.22	0.81	5.11	11.38	27.07
5	6.14	17.36	---	---	2.78	19.36	1.03	6.82	---	---
6	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
7	---	---	---	---	14.30	39.96	2.42	3.86	---	---
8	---	---	---	---	62.42	65.89	0.90	1.94	---	---

MATRIZ DE IDENTIFICACION DE METODOS

METODO	PESO MOLECULAR	FACTOR ACENTRICO	PRESION CRITICA	TEMP. CRITICA	CAP. CALORIFICA
1	BERGIAN	EDMISTER	CAVETT	CAVETT	CAVETT
2	RIAZI	LEE KESLER	RIAZI	RIAZI	LEE KESLER
3	LEE KESLER	PNA HOPKE-LIN	LEE KESLER	LEE KESLER	HUANG
4	HUANG	-----	HUANG	HUANG	RIAZI-1
5	TWU	-----	TWU	TWU	RIAZI-PNA
6	-----	-----	PNA RIAZI	PNA RIAZI	-----
7	-----	-----	PNA CAVETT	PNA CAVETT	-----
8	-----	-----	PNA HOPKE-LIN	PNA HOPKE-LIN	-----

TABLA 13.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 1, COMPUESTOS PUROS.

$$\% \text{ desviación} = \frac{|X_{\text{calc}} - X_{\text{rep}}|}{X_{\text{rep}}} \times 100 \quad (176)$$

Donde:

X calc : Propiedad calculada

X rep : Propiedad reportada en la literatura

Ejemplo 2.- Se compararon las propiedades físicas de fracciones de petróleo obtenidas por el programa con los datos reportados por Grover - (1983), mostrándose en la tabla 14 los porcentajes de desviación.

En base a los resultados obtenidos por los ejemplos 1 y 2, se efectuó una selección de los métodos de caracterización que se utilizaron en - los ejemplos de prueba de las ecuaciones de estado para caracterizar - las fracciones de petróleo.

Las ecuaciones de estado se analizaron por medio de la simulación de - sistemas en equilibrio líquido-vapor multicomponente (con fracciones - de petróleo). Se tomaron los datos de cuatro fuentes de la literatura para los ejemplos que a continuación se describen:

Ejemplos 3, 4 y 5.- Para estos ejemplos se utilizaron los datos experi- mentales reportados por Mikolaj (1971) a tres diferentes condiciones - de presión y temperatura, donde se tiene un sistema con 13 fracciones de petróleo. Los datos son mostrados en la tabla 15. En las tablas - 16, 17 y 18 se muestran los porcentajes de error de cada una de las - ecuaciones de estado (respecto a las constantes de equilibrio experi-

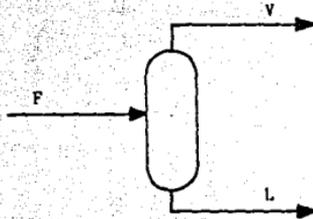
METODO	PESO MOLECULAR		FACTOR ACENTRICO		PRESION CRITICA		TEMP. CRITICA	
	PROMEDIO	MAXIMO	PROMEDIO	MAXIMO	PROMEDIO	MAXIMO	PROMEDIO	MAXIMO
1	4.73	39.15	2.52	40.29	4.01	38.92	0.90	6.14
2	6.31	22.61	2.22	20.38	4.84	32.29	0.89	5.76
3	3.51	19.00	12.57	14.49	1.61	35.19	0.66	4.67
4	5.27	22.94	-----	-----	7.27	48.22	0.80	5.11
5	6.25	17.36	-----	-----	2.82	19.36	1.04	6.82
6	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
7	-----	-----	-----	-----	10.03	21.31	2.18	3.55
8	-----	-----	-----	-----	62.42	65.89	0.90	1.94

MATRIZ DE IDENTIFICACION DE METODOS

METODO	PESO MOLECULAR	FACTOR ACENTRICO	PRESION CRITICA	TEMP. CRITICA
1	BERGMAN	EDMISTER	CAVETT	CAVETT
2	RIAZI	LEE KESLER	RIAZI	RIAZI
3	LEE KESLER	PNA HOPKE-LIN	LEE KESLER	LEE KESLER
4	HUANG	-----	HUANG	HUANG
5	TWU	-----	TWU	TWU
6	-----	-----	PNA RIAZI	PNA RIAZI
7	-----	-----	PNA CAVETT	PNA CAVETT
8	-----	-----	PNA HOPKE-LIN	PNA HOPKE-LIN

TABLA 14.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 2, FRACCIONES DE PETROLEO.

TABLA 15.- DATOS DE LOS EJEMPLOS 3, 4 Y 5



COMPONENTES	F	EJEMPLO 3	EJEMPLO 4	EJEMPLO 5
		$\theta T = 577 K$	$\theta T = 623 K$	$\theta T = 589 K$
		$\theta P = 24 \text{ ATM}$	$\theta P = 23 \text{ ATM}$	$\theta P = 35 \text{ ATM}$
		K	K	K
F 86-95	0.34031	2.4000	2.8300	1.7900
F 135-156	0.12316	1.8500	2.2800	1.5800
F 175-209	0.07173	1.4100	1.8700	1.4000
F 209-300	0.01877	1.0000	1.5000	1.1000
F 300-350	0.03076	0.7000	1.0200	0.9100
F 350-400	0.06149	0.5200	0.8100	0.7400
F 400-450	0.05166	0.3800	0.6300	0.6000
F 450-500	0.05505	0.2750	0.4700	0.4600
F 500-550	0.05325	0.2000	0.3450	0.3700
F 550-600	0.07233	0.1430	0.2500	0.2930
F 600-650	0.06389	0.1030	0.1780	0.2320
F 650-700	0.03716	0.0720	0.1200	0.1820
F 700-750	0.02043	0.0500	0.0820	0.1410

TABLA 16.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 3

COMPONENTES	K	% DE ERROR			
		SRK	P-R	W-S	T-P
F 86- 95	2.40	5.62	5.82	2.08	15.31
F 135-156	1.85	3.22	3.40	2.36	13.11
F 175-209	1.41	0.59	0.65	3.62	11.71
F 209-300	1.00	0.49	0.52	1.28	6.02
F 300-350	0.70	2.72	2.94	3.61	5.32
F 350-400	0.52	4.47	5.13	5.33	3.97
F 400-450	0.38	6.43	7.76	8.06	3.14
F 450-500	0.28	5.45	7.72	8.73	0.16
F 500-550	0.20	1.55	5.00	7.55	5.71
F 550-600	0.14	4.35	0.55	5.61	12.45
F 600-650	0.10	7.58	1.21	6.58	16.19
F 650-700	0.07	15.56	7.64	4.69	23.57
F 700-750	0.05	23.42	13.70	2.80	30.42
% ERROR PROMEDIO		6.27	4.77	4.79	11.48

TABLA 17.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 4

COMPONENTES	K	% DE ERROR			
		SRK	P-R	W-S	T-P
F 86- 95	2.83	8.35	9.42	0.86	2.47
F 135-156	2.28	5.96	6.90	0.41	1.36
F 175-209	1.87	6.27	6.97	1.96	2.57
F 209-300	1.50	11.44	11.99	9.50	9.69
F 300-350	1.02	0.33	0.67	0.70	0.53
F 350-400	0.81	0.19	0.14	0.39	0.03
F 400-450	0.63	0.82	1.43	1.61	0.76
F 450-500	0.47	2.80	4.25	4.58	2.89
F 500-550	0.34	4.72	7.31	8.50	5.50
F 550-600	0.25	4.73	8.83	11.82	6.96
F 600-650	0.18	9.20	15.13	20.57	13.41
F 650-700	0.12	12.50	21.13	31.21	20.21
F 700-750	0.08	12.55	24.09	39.68	24.39
% ERROR PROMEDIO		6.14	9.10	10.62	6.98

TABLA 18.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 5

COMPONENTES	K	% DE ERROR			
		SRK	P-R	W-S	T-P
F 86- 95	1.79	5.98	7.34	1.55	2.12
F 135-156	1.58	6.96	7.92	3.78	4.00
F 175-209	1.40	9.01	9.50	6.52	6.64
F 209-300	1.10	4.86	4.82	3.32	3.34
F 300-350	0.91	4.85	4.14	3.56	3.73
F 350-400	0.74	0.54	0.91	1.02	0.53
F 400-450	0.60	3.39	5.79	5.76	4.71
F 450-500	0.46	11.09	14.90	15.16	13.16
F 500-550	0.37	12.40	17.74	18.94	15.66
F 550-600	0.29	12.96	20.21	23.18	18.11
F 600-650	0.23	15.50	24.83	29.92	22.83
F 650-700	0.18	13.67	25.50	34.26	24.23
F 700-750	0.14	12.03	26.60	39.63	26.24
% ERROR PROMEDIO		8.71	13.09	14.35	11.18

mentales).

Ejemplo 6.- En la tabla 19 se muestran los datos experimentales reportados por Pedersen (1983). El sistema contiene 13 compuestos puros y una fracción de petróleo a 62.27 atm y 324 K. Los porcentajes de error son mostrados en la tabla 20.

Ejemplo 7.- Aquí se emplean los datos obtenidos a partir del simulador de procesos reportados por Erbar (1983), el sistema contiene 10 compuestos puros y 3 fracciones de petróleo a 34 atm y 244 K. Los datos se enlistan en la tabla 21 y los porcentajes de error en la tabla 22.

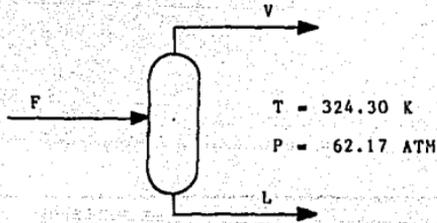
Ejemplo 8.- Los resultados obtenidos por el simulador de procesos de Bufete Industrial de un sistema conteniendo 10 compuestos puros y 3 fracciones de petróleo a 61.36 atm y 333 K, son mostrados en la tabla 23. En la tabla 24 se muestran los respectivos porcentajes de error de cada una de las ecuaciones de estado.

Cabe mencionar que las propiedades físicas de los componentes que integran los ejemplos 3 al 8 son mostrados en la tabla 25.

Una vez descritos todos los ejemplos con sus resultados, a continuación se realiza su análisis.

Primeramente se realizó el análisis de los métodos de caracterización con los ejemplos 1 y 2 de la siguiente forma:

TABLA 19.- DATOS DEL EJEMPLO 6

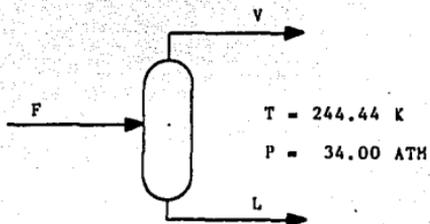


COMPONENTES	F	V	L	K
NITROGENO	0.0042	0.0075	0.0017	4.4118
CO2	0.0581	0.0896	0.0368	2.4348
METANO	0.3998	0.7428	0.1673	4.4399
ETANO	0.0774	0.0826	0.0714	1.2073
PROPANO	0.0719	0.0470	0.0888	0.5293
I-BUTANO	0.0161	0.0065	0.0226	0.2876
N-BUTANO	0.0326	0.0104	0.0476	0.2185
I-PENTANO	0.0158	0.0028	0.0246	0.1138
N-PENTANO	0.0173	0.0025	0.0274	0.0912
N-HEXANO	0.0277	0.0020	0.0451	0.0443
C7	0.0450	0.0017	0.0744	0.0228
C8	0.0618	0.0010	0.1030	0.0097
C9	0.0393	-----	0.0661	-----
C10+	0.1330	-----	0.2232	-----

TABLA 20.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 6

COMPONENTES	K	% DE ERROR			
		SRK	P-R	W-S	T-P
NITROGENO	4.41	----	----	----	----
CO2	2.43	----	----	----	----
METANO	4.44	11.85	14.76	8.82	2.64
ETANO	1.21	6.21	6.46	1.83	1.06
PROPANO	0.53	9.48	8.13	6.62	6.04
I-BUTANO	0.29	9.72	7.27	8.87	6.51
N-BUTANO	0.22	8.26	4.89	7.06	5.25
I-PENTANO	0.11	3.81	1.46	3.33	1.47
N-PENTANO	0.09	1.85	4.02	1.86	1.16
N-HEXANO	0.04	12.84	5.28	12.89	7.86
C7	0.02	18.95	9.30	18.55	14.12
C8	0.01	15.36	1.96	13.71	7.73
C9	----	----	----	----	----
C10+	----	----	----	----	----
% ERROR PROMEDIO		9.83	6.35	8.35	5.38

TABLA 21.- DATOS DEL EJEMPLO 7

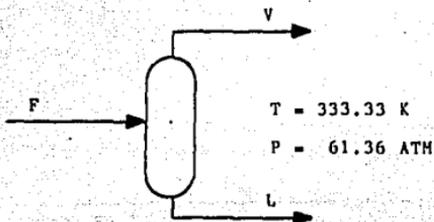


COMPONENTES	F	V	L	K
METANO	0.6838	0.8532	0.2438	3.49896
ETANO	0.1709	0.1300	0.2773	0.46871
PROPANO	0.0427	0.0132	0.1195	0.11021
N-BUTANO	0.0342	0.0030	0.1151	0.02617
N-PENTANO	0.0256	0.0006	0.0907	0.00654
C77+	0.0427	0.0000	0.1536	0.00026

TABLA 22.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 7

COMPONENTES	K	% DE ERROR			
		SRK	P-R	W-S	T-P
METANO	3.50	0.38	4.21	12.32	3.90
ETANO	0.47	1.05	0.39	0.44	0.94
PROPANO	0.11	0.37	3.29	0.16	2.19
N-BUTANO	0.02	1.60	9.13	2.71	5.58
N-PENTANO	0.01	6.88	19.11	8.56	14.37
C77+	0.00	3.85	19.23	0.15	15.38
% ERROR PROMEDIO		2.36	9.23	4.03	7.06

TABLA 23.- DATOS DEL EJEMPLO 8



COMPONENTES	F	V	L	K
NITROGENO	0.0031	0.0093	0.0008	11.6250
CO2	0.0335	0.0463	0.0289	1.6021
METANO	0.2500	0.6082	0.1217	4.9975
ETANO	0.1614	0.2102	0.1440	1.4597
PROPANO	0.1336	0.0938	0.1479	0.6342
I-BUTANO	0.0143	0.0064	0.0172	0.3721
N-BUTANO	0.0514	0.0178	0.0635	0.2803
I-PENTANO	0.0154	0.0032	0.0197	0.1624
N-PENTANO	0.0238	0.0041	0.0309	0.1327
N-HEXANO	0.0078	0.0007	0.0105	0.0667
BP-135	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000
BP-260	0.1527	0.0000	0.2074	0.0000
BP-500	0.1527	0.0000	0.2074	0.0000

TABLA 24.- PORCENTAJES DE ERROR DEL EJEMPLO 8

COMPONENTES	K	% DE ERROR			
		SRK	P-R	W-S	T-P
NITROGENO	11.62	10.70	0.18	55.67	31.05
CO2	1.60	4.88	5.70	20.17	25.20
METANO	4.99	5.51	1.52	52.23	31.63
ETANO	1.46	5.41	1.58	20.40	28.66
PROPANO	0.63	6.00	2.88	2.82	26.43
I-BUTANO	0.37	5.69	2.20	10.67	24.60
N-BUTANO	0.28	6.06	4.07	11.49	24.93
I-PENTANO	0.16	8.47	6.55	20.30	25.65
N-PENTANO	0.13	6.31	5.15	26.14	24.86
N-HEXANO	0.06	0.01	0.04	45.26	16.25
BP-135	0.00	----	----	----	----
BP-260	0.00	----	----	----	----
BP-500	0.00	----	----	----	----
% ERROR PROMEDIO		5.90	2.99	26.52	25.93

TABLA 25.- PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPUESTOS Y FRACCIONES DE PETROLEO MANEJADOS EN LOS EJEMPLOS 3 AL 8.

COMPUESTOS	PH	TC (K)	PC (ATM)	W
-PUROS				
NITROGENO	28.013	126.00	33.50	0.0450
CO2	44.011	304.50	72.82	0.1770
METANO	16.043	190.35	45.44	0.0000
ETANO	30.070	305.43	48.16	0.1064
PROPANO	44.097	369.82	41.94	0.1538
I-BUTANO	58.124	408.16	35.99	0.1825
N-BUTANO	58.124	425.16	37.47	0.1953
I-PENTANO	72.151	461.00	32.85	0.2104
N-PENTANO	72.151	469.65	33.25	0.2387
N-HEXANO	86.178	507.88	29.93	0.2972
-FRACCIONES DE PETROLEO *				
C7	93	540.17	27.00	0.3403
C8	105	569.39	24.63	0.3992
C9	120	595.00	22.52	0.4439
C10+	125	609.70	25.95	0.5990
C77+	100	560.85	29.44	0.3571
BP-135	120	646.58	52.22	0.3481
BP-260	200	777.73	35.75	0.5400
BP-500	500	964.01	12.83	1.0180
F 86-95	72	467.00	33.60	0.2200
F 135-156	86	507.30	31.94	0.2800
F 175-209	97	544.70	30.75	0.3150
F 209-300	115	585.70	26.52	0.4000
F 300-350	134	619.70	23.52	0.4500

TABLA 25.- (CONTINUACION).

COMPUESTOS	PH	TC (K)	PC (ATH)	W
-FRACCIONES DE PETROLEO *				
F350-400	150	646.60	21.26	0.5000
F 400-450	168	672.80	19.54	0.5500
F 450-500	187	700.40	17.94	0.5970
F 500-550	208	727.10	16.58	0.6550
F 550-600	231	754.30	15.40	0.7180
F 600-650	257	778.80	14.60	0.7620
F 650-700	286	805.30	13.74	0.8290
F 700-750	320	832.50	13.02	0.8790

* LAS PROPIEDADES DE LAS FRACCIONES DE PETROLEO SON EVALUADAS DE ACUERDO A LOS SIGUIENTES METODOS.

<u>PROPIEDAD</u>	<u>METODO</u>
PH	TWU
W	EDHISTER
PC	TWU
TC	RIAZI

Las tablas de resultados de los ejemplos 1 y 2 (tablas 13 y 14) corresponden a la evaluación de propiedades físicas de compuestos puros y -- fracciones de petróleo en todo el rango de peso molecular. Lo que nos dá una idea general del comportamiento de los métodos. Para hacer un análisis más detallado se realizó una división en diferentes rangos de peso molecular, como se muestra en las tablas 26 y 27 para compuestos puros y fracciones de petróleo respectivamente. Se efectuó una selección de los dos métodos más aproximados (en base al porcentaje de error promedio y máximo). Primeramente para compuestos puros se encontró lo siguiente:

Para el peso molecular y presión crítica el método más aproximado en -- todos los rangos fué el de Twu. En el caso de factor acéntrico los métodos de Edmister y Lee Kesler fueron los mejores. En la temperatura crítica todas los métodos dieron resultados muy similares sobresaliendo el método de Riazi. Por último los métodos de Huang y de Lee Kesler fueron los mejores para la evaluación de la capacidad calorífica.

En el caso de fracciones de petróleo, como se puede observar en la tabla 27, el método de Lee Kesler resultó ser el mejor en peso molecular, temperatura crítica y presión crítica, lo cual difiere con los resultados obtenidos con los compuestos puros. Cabe mencionar que las fracciones de petróleo para el ejemplo 2 fueron tomadas del artículo de -- Grover (1983), el cual no menciona qué método de caracterización utilizó. Pero en función de los resultados obtenidos en este trabajo y el año de publicación de su artículo, se considera que usó el método de --

	PESO MOLECULAR		FACTOR ACENTRICO		PRESION CRITICA	
	METODO	% DE ERROR	METODO	% DE ERROR	METODO	% DE ERROR
PM<100	TWU	0.50-1.25	EDMISTER	1.85- 2.57	TWU	1.43- 3.45
	BERGHAN	2.00-3.13	LEE KESLER	2.85- 5.37	LEE KESLER	1.87- 3.28
100<PM<150	TWU	0.62-1.34	EDMISTER	2.95-16.51	TWU	2.02- 3.22
	RIAZI	2.79-6.54	LEE KESLER	2.65-18.40	LEE KESLER	2.72- 4.73
150<PM<200	TWU	0.65-1.38	EDMISTER	1.68- 3.99	TWU	2.02- 5.08
	RIAZI	2.88-5.47	LEE KESLER	1.87- 5.00	HUANG	2.15- 6.42
200<PM<250	TWU	0.72-0.96	LEE KESLER	2.05- 2.52	TWU	3.49- 9.76
	RIAZI	1.63-3.45	EDMISTER	3.16- 6.21	CAVETT	4.28-10.48
250<PM<300	TWU	0.76-1.11	LEE KESLER	4.29- 8.79	LEE KESLER	6.76-12.12
	RIAZI	0.84-1.35	EDMISTER	4.66-10.39	TWU	6.56-16.13

TABLA 26.- PORCENTAJES DE ERROR PROMEDIO Y MAXIMO DE LOS METODOS DE CARACTERIZACION POR RANGO DE PESO MOLECULAR, DE COMPUESTOS PUROS.

TABLA. 26 -- (CONTINUACION).

	TEMPERATURA CRITICA		CAPACIDAD CALORIFICA	
	METODO	% DE ERROR	METODO	% DE ERROR
PM<100	TWU	0.13-0.31	HUANG	4.71- 8.05
	RIAZI	0.39-0.65	RIAZI	7.15-12.63
100<PM<150	RIAZI	0.65-1.75	HUANG	3.24-12.27
	TWU	0.71-1.66	LEE KESLER	3.46-12.33
150<PM<200	RIAZI	0.24-0.47	HUANG	2.67- 7.97
	CAVETT	0.26-0.59	LEE KESLER	3.05-10.10
200<PM<250	RIAZI	0.38-0.64	HUANG	1.43- 4.81
	LEE KESLER	0.47-0.84	LEE KESLER	2.42- 9.11
250<PM<300	RIAZI	0.54-0.87	HUANG	1.46- 6.31
	LEE KESLER	0.50-0.91	LEE KESLER	3.14- 9.33

	PESO MOLECULAR		PRESION CRITICA		TEMPERATURA CRITICA	
	METODO	% DE ERROR	METODO	% DE ERROR	METODO	% DE ERROR
PM<100	BERGMAN	2.56- 7.33	LEE KESLER	1.25- 2.39	RIAZI	1.11-2.16
	HUANG	3.35- 6.52	RIAZI	2.06- 3.80	HUANG	1.01-2.59
100<PM<150	TWU	2.74- 4.45	TWU	2.90-10.22	LEE KESLER	0.60-4.37
	BERGMAN	4.08-11.59	LEE KESLER	3.30-35.19	CAVETT	0.69-4.97
150<PM<200	LEE KESLER	1.35- 3.45	LEE KESLER	0.26- 0.57	CAVETT	0.18-0.54
	HUANG	2.95- 5.02	TWU	0.53- 1.48	RIAZI	0.25-0.35
200<PM<300	LEE KESLER	2.45- 3.67	LEE KESLER	0.43- 0.52	RIAZI	0.38-0.52
	BERGMAN	6.41- 7.94	HUANG	1.47- 2.70	LEE KESLER	0.45-0.45

TABLA 27.- PORCENTAJES DE ERROR PROMEDIO Y MAXIMO DE LOS METODOS DE CARACTERIZACION POR RANGO DE PESO MOLECULAR, DE FRACCIONES DE PETROLEO.

Lee Kesler. Por consiguiente la selección de los métodos de caracterización se hizo en base a los resultados del ejemplo 1 de compuestos puros (tablas 13 y 26).

Los métodos seleccionados a utilizarse en la evaluación de las propiedades físicas de fracciones de petróleo son:

PROPIEDAD	METODO
Peso molecular	Twu
Factor acéntrico	Edmister o Lee Kesler
Presión crítica	Twu
Temperatura crítica	Riazi
Capacidad calorífica	Huang o Lee Kesler

A continuación se analizan los resultados de los ejemplos 3 al 8 de las ecuaciones de estado. Cabe mencionar que los ejemplos 3 al 6 son experimentales mientras que los ejemplos 7 y 8 fueron obtenidos por simuladores de procesos. Un resumen de los porcentajes de error de las ecuaciones de estado en cada uno de los ejemplos son mostrados en la tabla 28. Las dos ecuaciones más precisas por ejemplo fueron:

EJEMPLO	ECUACION DE ESTADO	
3	Peng-Robinson	Wenzel Schmidt
4	Soave-Redlich-Kwong	Teja-Patel
5	Soave-Redlich-Kwong	Teja-Patel
6	Soave-Redlich-Kwong	Wenzel-Schmidt
7	Teja-Patel	Peng-Robinson
8	Peng-Robinson	Soave-Redlich-Kwong

TABLA 28.- PORCENTAJE DE ERROR PROMEDIO DE LAS ECUACIONES DE ESTADO.

ECUACION	EJEMPLO (3)	EJEMPLO (4)	EJEMPLO (5)	EJEMPLO (6)	EJEMPLO (7)	EJEMPLO (8)
S-R	6.27	6.14	8.71	9.83	2.36	5.90
P-R	4.77	9.10	13.09	6.35	9.23	2.99
W-S	4.79	10.62	14.35	8.35	4.03	26.52
T-P	11.48	6.98	11.18	5.38	7.06	25.93

CAPITULO VI CONCLUSIONES

VI CONCLUSIONES

El conocimiento de las propiedades físicas y termodinámicas de hidrocarburos puros y sus mezclas, son de gran importancia en la refinación del petróleo y procesos relacionados para efectuar un buen diseño de la mayoría de los equipos de proceso.

La determinación experimental de las propiedades físicas y termodinámicas de todos los materiales industriales importantes, no es factible tanto por el costo como por el tiempo. Por consiguiente es importante contar con correlaciones que predigan en la forma más precisa tales propiedades.

La evaluación de las propiedades termodinámicas se efectúa a partir de modelos (ecuaciones de estado) que parten de una serie de propiedades físicas características del fluido manejado (tal como condiciones críticas, factor acéntrico, capacidad calorífica, etc.). Estas propiedades, para el caso del petróleo y sus fracciones son evaluadas mediante los métodos de caracterización.

Los métodos de caracterización pueden ser clasificados en función de la información que requieren: métodos que requieren únicamente como datos la TNE y los grados API, y los métodos que requieren información adicional como el índice de refracción, viscosidad y análisis PNA.

En función de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se ob-

serva que los métodos que requieren una mínima información (API y TNE) dan los mejores resultados para la evaluación de propiedades físicas de las fracciones de petróleo; a excepción de la capacidad calorífica cuyo mejor método es el de Huang, el cual requiere como dato adicional el índice de refracción.

A continuación se mencionan los mejores métodos de caracterización en todo el rango de peso molecular:

PROPIEDAD	METODO
Peso molecular	Twu
Factor acéntrico	Edmister y Lee-Kesler
Temperatura crítica	Twu
Presión crítica	Riazi
Capacidad calorífica de gas	Huang y Lee-Kesler

Los métodos que utilizan el análisis PNA no se pudieron probar adecuadamente por falta de información.

La selección de la mejor ecuación de estado, se hizo en base a los resultados de los ejemplos que manejan datos experimentales. Los ejemplos que manejan como datos los resultados de simuladores de procesos, sólo fueron probados para efecto de comparación con el programa de cómputo desarrollado en este trabajo.

Las ecuaciones de estado que mejores resultados dieron fueron la ecuación

ción de Soave-Redlich-Kwong y la de Peng-Robinson. Estos concuerdan - con el artículo de Daubert (1980) en donde se menciona que la ecuación de estado SRK dá los mejores resultados cuando se trabaja con fracciones de petróleo.

CAPITULO VII BIBLIOGRAFIA

VII BIBLIOGRAFIA

- 1.- Abbot M.M. y Van Ness H.C.,
"Classical solution thermodynamics",
Chemical engineering education,
62, (1985).
- 2.- Aka F.A.,
"Equilibrium constants of petroleum fractions",
M.S. Thesis, University of Tulsa, Oklahoma, U.S.A.,
(1979).
- 3.- Bergman D.,
"Predicting the phase behavior of natural gas pipe lines",
Ph. D. Thesis, University of Michigan, U.S.A.,
(1976).
- 4.- Cavett R.H.,
"Physical data for distillation calculations vapor-liquid
equilibria",
API Division of Refining,
42 (III), 351, (1962).
- 5.- Daubert T.E. y Sim W.J.,
"Prediction of vapor-liquid equilibria of undefined mixtures"
I&EC Process Des. Dev.,
19, (3), 386, (1980).

- 6.- Edmister W.C.,
"Applied Hydrocarbon Thermodynamics Part IV,
"Compressibility Factors and Equations of state",
Petroleum refiner,
37, (4), 173, (1958).

- 7.- Edmister W.C.,
"Applied Hydrocarbon Thermodynamics",
Ed., Committe Hydrocarbon processing,
1, (1983).

- 8.- Erbar J.H.,
"Computer aided process plant design",
Mc Graw Hill,
(1983).

- 9.- Gandhir S.S. y Virk P.S.,
"Rapid Interconversion between ASTM and TBP distillation",
The oil and gas journal,
69, (1), 53, (1971).

- 10.- Graboski M.S. y Daubert T.E.,
"A modified Soave equation of state for phase equilibrium
calculations hydrocarbon systems",
IEC Process. Des. Dev.
17, (4), (1978).

- 11.- Gray R.D., Heidman J.L., Hwang S.C. y Tsonopoulos C.,
"Industrial applications of cubic equations of state for VLE
calculations, with emphasis on H_2 systems",
Fluid phase equilibria,
13, 59, (1983).

- 12.- Grover S.S.,
"Bench-Marking problems for simulation",
Chemical engineering progress,
79, (6), 54 (1983).

- 13.- Hatch L.F.,
"A chemical view of refining",
Hydrocarbon processing,
48, (2), 77, (1969).

- 14.- Hatch L.F. and Matar S.,
"From hydrocarbons to petrochemicals",
Gulf publishing Co.,
(1981).

- 15.- Hill J.B., Coats H.B.,
"The viscosity-gravity constant of petroleum lubricating oils",
Ind. eng. chem.,
20, 641, (1928).

- 16.- Himmelblau D.M.,
"Basic principles and calculations in chemical engineering",
Prentice-Hall Inc., Tercera Ed., U.S.A.,
(1962).
- 17.- Hoffman E.J.,
"Relation between true boiling point and ASTM distillation curves",
Chemical engineering science,
24, (1), 113, (1969).
- 18.- Hopke S.W. y Lin C.J.,
"Improve absorber predictions",
Hydrocarbon processing,
53, (6), 136, (1974).
- 19.- Huang P.K.,
"Characterization and thermodynamic correlations for undefined
hydrocarbon mixtures",
Ph. D. Thesis, University of Pennsylvania, U.S.A.,
(1977).
- 20.- Kurtz S.S., Jr., Ward A.L.,
"The refractivity intercept and the specific refraction equation
of Newton. I. Development of the refractory intercept and compa-
rison with specific refractions equations",
J. Franklin inst.,
222, 563, (1936).

- 21.- Lee B.K. y Kesler M.G.,
"Improve prediction of enthalpy of fractions",
Hydrocarbon processing,
55, (3), 153, (1976).
- 22.- Lenoir J.M. y Hipking H.G.,
"Measured enthalpies of eight hydrocarbon fractions",
Journal of chemical and engineering data,
18, (2), 195 (1973).
- 23.- Mikolaj P.G., Lachman D.,
"Prediction of vapor-liquid equilibria petroleum fraction",
AIChE Journal,
17, (2), 343, (1971).
- 24.- Newman S.A.,
"Correlations evaluated for coal-tar liquids",
Hydrocarbon processing,
60, (12), 133 (1981).
- 25.- Pedersen K.S., Thomassen P. y Fredenslund A.,
"SRK-EOS Calculation for crude oils",
Fluid Phase equilibria,
14, 209, (1983).

26. - Peng D.Y. y Robinson D.B.,
"A new two constants equation of state",
IEC fundamental,
15, (1), (1976).
27. - Praunitz J.M.,
"Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria",
Prentice Hall,
(1969).
28. - Research Project No. 44 of API (o API-RP44),
"Selected values of physical and thermodynamics properties of
hydrocarbons and related compounds",
Carnegie press, Pittsburgh,
(1953).
29. - Riazi M.R.,
"Prediction of thermophysical properties of petroleum fractions",
Ph. D. Thesis, University of Pennsylvania, U.S.A.,
(1979).
30. - Riazi M.R. y Daubert T.E.,
"Prediction of the composition of petroleum fractions",
IEC Process des. dev.,
19, (2), (1980).

- 31.- Redlich O. y Kwong J.N.S.,
"On the thermodynamics of solutions an equation of state
fugacities of gaseus solution"
Chemical Rev.,
44, 233, (1949).
- 32.- Sorey G.,
"Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of
state",
Chemical engineering science,
27, 1197, (1972).
- 33.- Starling K.E. y Han M.S.,
"Thermo Data Refiner For LPG Part 15: Industrial Aplications"
Hydrocarbon processing,
51, (5), 129, (1972).
- 34.- Technical Data Book,
American Petroleum Institute,
Petroleum Refining, Washington,
(1980).
- 35.- Teja A.S. y Patel N.C.,
"A new cubic equation of state for fluids and mixtures",
Chemical engineering science,
3, (3), 463, (1982).

36. - Twu C.H.,
"An internal consistent correlation for predicting the critical
properties and molecular weights of petroleum and coaltar liquids",
Fluid phase equilibria,
16, 137, (1984).
37. - Van Ness H.C. y Abbot M.M.,
"Classical thermodynamics of nonelectrolyte solutions with appli-
cations to phase equilibria",
Mc Graw Hill, U.S.A.,
(1982).
38. - Van Winkle M.,
"How to determine physical properties of petroleum fractions",
Petroleum refiner,
34, (6), 136, (1955).
39. - Van Winkle M.,
"Distillation",
Mc Graw Hill, U.S.A.
(1967).
40. - Watson K.M., Nelson E.F.,
"Improved methods for aproximating critical and thermal proper-
ties of petroleum fractions",
Industrial and engineering chemistry,
25, 880, (1933).

- 41.- Watson K.M., Nelson E.F. y Murphy,
"Characterization of petroleum Fractions",
IEC,
27, 1460, (1935).
- 42.- Wenzel H. y Schmidt G.,
"A modified Van Der Waals type equation of state",
Chemical engineering science,
35, 1503, (1980).

APENDICE A COMPOSICION DEL PETROLEO

Apéndice A.

Composición del petróleo.

El petróleo está compuesto principalmente por:

- 1.- Hidrocarburos.
- 2.- No hidrocarburos.
 - a) Compuestos con azufre
 - b) Compuestos con oxígeno
 - c) Compuestos con nitrógeno
 - d) Compuestos metálicos.

1.- Hidrocarburos.

Son los principales componentes del petróleo. En la tabla A1 se muestran los tipos de hidrocarburos del petróleo de Ponca City (Hatch, 1969), sus fórmulas y sus porcentajes.

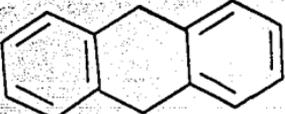
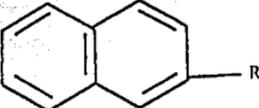
De acuerdo a los datos obtenidos en el proyecto 6 del API, se llega a las siguientes conclusiones:

- Todos los petróleos contienen los mismos compuestos de hidrocarburos.
- La diferencia entre las características de los petróleos, es la diferencia en los porcentajes en que aparezcan los distintos tipos de hidrocarburos.

TABLA A. 1.- PRINCIPALES TIPOS DE HIDROCARBUROS DEL PETROLEO.

TIPO	FORMULA	
Parafínicos		
Normal	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{R}$	13
Iso	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{R} \end{array}$	16
Ramificada	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}-\text{R} \end{array}$	16
Naftenos y cicloalcanos		
Alquilociclopentanos		9
Alquilociclohexanos		5

TABLA A.1.- (CONTINUACION)

TIPO	FORMULA	f
Biciclo parafinas		4
Aromáticos		
Alquilbencenos		16
Aromáticos-ciclop-arafínicos		4
Fluorenos		2
Aromáticos binuclea-res		15

2.- No hidrocarburos.

Los más importantes son los de azufre, nitrógeno y oxígeno, en ese orden. También existen trazas de compuestos metálicos, los cuales causan ciertos problemas en los procesos catalíticos.

a.- Compuestos con azufre.

El azufre se encuentra en el petróleo en forma de sulfuros (normalmente) y la concentración de los mismos varía de acuerdo a la región de donde provenga. Los petróleos son denominados como ácidos o agrios - si contienen 0.05 pies cúbicos de H_2S en 100 galones. A mayor azufre - mayor densidad.

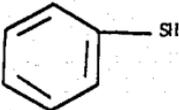
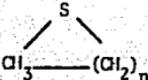
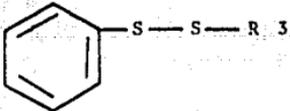
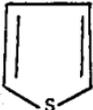
Algunos sulfuros son corrosivos ya que son ácidos. Este tipo de compuestos como el H_2S y mercaptanos son removidos por tratamiento químico (proceso de endulzamiento).

En la tabla A2 se listan los distintos tipos de compuestos de azufre - en el petróleo crudo y en corrientes de refinación.

b.- Compuestos con nitrógeno.

En la mayoría de los petróleos crudos el contenido de nitrógeno es bajo, menor del 0.1% en peso. Sin embargo en fracciones de ebullición - más altas el contenido de nitrógeno es apreciablemente más alto. Los compuestos de nitrógeno son más estables que los del azufre y su separación es difícil.

TABLA A.2.- COMPUESTOS DE AZUFRE EN EL PETRÓLEO Y EN CORRIENTES DE REFINACIÓN.

TIPO	FORMULA	PRESENCIA EN
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	1,2,3
Mercaptanos alifáticos	$R-SH$	1,2,3
Aromáticos		3
Sulfuros alifáticos	$R-S-R$	2,3
Cíclicos		2,3
Disulfuros alifáticos	$R-S-S-R$	2
Aromáticos		3
Polisulfuros	$R-S_n-R$	2,3
Tiofeno y homólogos		3

1 Petróleo crudo, 2 Producto de destilación directa, 3 Productos crackeados

Pueden ser clasificados de acuerdo a si son básicos o no, la tabla A3 muestra algunos tipos importantes que se han encontrado.

c.- Compuestos con oxígeno.

Son más complejos que los del azufre, normalmente son ácidos carboxílicos, fenoles, cresoles y pequeñas cantidades del tipo no-ácido como esterés, amidas, cetonas y benzofuranos. Debido a la naturaleza ácida de muchos compuestos del oxígeno, son primeramente separados del petróleo crudo y sus fracciones. El total del contenido ácido varía de 0.03% a 3%. En la tabla A4 se muestran los compuestos del oxígeno presentes en el petróleo.

d.- Compuestos metálicos.

Los metales en el petróleo crudo pueden encontrarse en forma de sales disueltas en el agua en suspensión en el petróleo o como compuestos organometálicos y como jabones metálicos (los de calcio y magnesio actúan como estabilizadores de emulsiones).

La presencia de vanadio, en las alimentaciones a procesos catalíticos, es indeseable debido al envenenamiento del catalizador. La tabla A5 describe algunos petróleos con el contenido correspondientes de metales.

TABLA A.3.- COMPUESTOS CON NITROGENO EN EL PETROLEO.

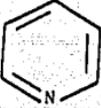
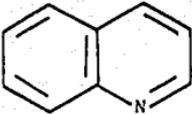
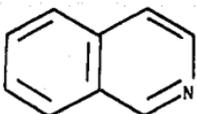
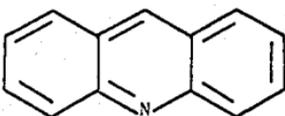
TIPO	COMPUESTO REPRESENTATIVO
Básicos	
Piridinas	
Quinolinas	
Isoquinolinas	
Acridinas	

TABLA A.3. (CONTINUACION)

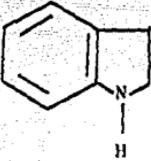
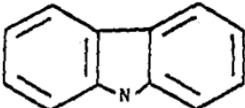
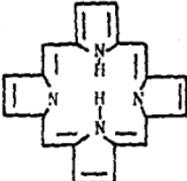
TIPO	COMPUESTO REPRESENTATIVO
No-básicos	
Pirroles	
Índoles	
Carbazolas	
Porfirina	

TABLA A.4.- COMPUESTOS CON OXIGENO PRESENTES EN EL PETROLEO

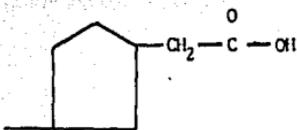
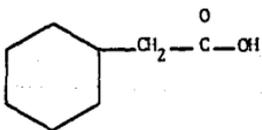
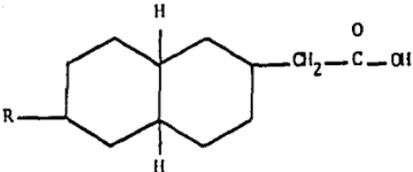
TIPO	FORMULA
Acidos	
Acidos carboxilicos alifaticos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Acidos carboxilicos alifaticos ramificados	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{R}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Acidos nafténicos monociclicos	
	
Acidos nafténicos biciclicos	

TABLA A.4. - (CONTINUACION)

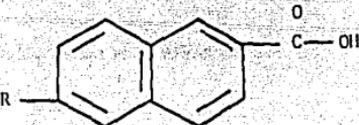
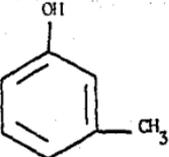
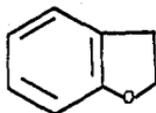
TIPO	FORMULA
Acidos nafténicos polinucleares	
Acidos aromáticos	
Acidos aromáticos binucleares	
Acidos aromáticos polinucleares	
Fenol	
Cresoles	

TABLA A.4.- (CONTINUACION)

TIPO	FORMULA
No-Acidos	
Esteres	$\text{Cl}_3(\text{Cl}_2)_n-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}(\text{Cl}_2)_n\text{Cl}_3$
Amidas	$\text{Cl}_3(\text{Cl}_2)_n-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}(\text{Cl}_2)_n\text{Cl}_3$
Cetonas	$\text{Cl}_3(\text{Cl}_2)_n-\overset{\text{O}}{\text{C}}-(\text{Cl}_2)_n\text{Cl}_3$

Benzofuranos



Dibenzofuranos

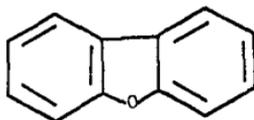
R es usualmente $-\text{Cl}_3$

TABLA A.5.- COMPUESTOS METALICOS ENCONTRADOS EN ALGUNOS PETROLEOS.

FUENTE DE PETROLEO	ELEMENTOS PRESENTES
Canadá	Fe, Al, Ca, Mg
Ohio	Fe, Al, Ca, Mg
California	Fe, Ni, V
Egipto	Fe, Ca, Ni, V
Iraq	Fe, Ni, V
Venezuela	Fe, Ni, N

APENDICE B ESTRUCTURA TERMODINAMICA

Apéndice B

Estructura termodinámica.

Dentro del estudio de la termodinámica se han definido como variables fundamentales, para los sistemas, a la temperatura (T), presión (P), así como a las propiedades molares tales como el volumen (V), energía interna (U), y entropía (S).

La energía interna y la entropía son fundamentales no asociadas a la detección directa por los sentidos (a diferencia de P, T y V). La U y S son funciones de presión, temperatura y composición (X).

La primera y la segunda ley de la termodinámica proporcionan una relación de propiedades entre variables fundamentales:

$$d(nU) = T d(nS) - P d(nV) + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{B-1})$$

Los n_i son el número de moles de los compuestos presentes, n es el número total de moles, y μ_i son los potenciales químicos, para n=1 la ecuación se convierte a:

$$dU = Tds - Pdv + \sum \mu_i dx_i \quad (\text{B-2})$$

demostrando que:

$$U = U(S, V, X)$$

Entonces, en general, la naturaleza de las variables independientes - para U son la entropía, volumen, y la composición.

Las nuevas propiedades termodinámicas pueden ser definidas como funciones de conjuntos alternativos de variables independientes. En particular, la entalpía (H) y la función de Gibbs (G) se definen como:

$$H = U + PV \quad (B-3)$$

$$G = H - TS \quad (B-4)$$

por lo tanto

$$nG = nU + P(nV) - T(nS) \quad (B-5)$$

y

$$d(nG) = d(nU) + Pd(nV) + (nV)dP - Td(nS) - (nS)dT \quad (B-6)$$

Sustituyendo para $d(nU)$ el valor de la ecuación (B-1) se obtiene:

$$d(nG) = - (nS)dT + (nV)dP + \sum \mu_i dn_i \quad (B-7)$$

esta ecuación es equivalente a la ecuación (B-1), y representa una alternativa de la propiedad fundamental. Para $n=1$ se tiene:

$$dG = - SdT + VdP + \sum \mu_i dX_i \quad (B-8)$$

con

$$G = G(T, P, X)$$

Dado que T , P y X están sujetas a medición y control directo, la función de Gibbs es una propiedad termodinámica de gran utilidad.

Una ecuación tal como (B-7), es de gran aplicación práctica directa. Por inspección:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,X} \quad (\text{B-9})$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,X} \quad (\text{B-10})$$

y

$$\mu_i = \left(\frac{\partial (nG)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (\text{B-11})$$

donde el subíndice n_j indica que todos los números de moles son constantes excepto n_i . La aplicación de las ecuaciones (B-9) a la (B-11) supone el conocimiento de G como una función de T , P y X ; dado esto las ecuaciones (B-9) y (B-10) generan S y V como funciones de T , P y X .

Otras propiedades provienen de definición de ecuaciones, por ejemplo; por medio de la ecuación (B-4):

$$H = G + TS \quad (\text{B-12})$$

Así, se conoce como G está relacionada con las variables canónicas, - por simples operaciones matemáticas se pueden evaluar otras propiedades termodinámicas; dando $G = G(T, P, X)$, también se pueden establecer S, V, μ_i, H, C_p , etc., como funciones de T, P y X .

Una expresión donde $G = G(T, P, X)$ es un ejemplo de una ecuación de estado canónica. Una ecuación así sirve como una función generadora de otras propiedades termodinámicas, e implícitamente representan la información completa de la propiedad.

Para mezclas de fluidos reales, las ecuaciones de estado canónicas son desconocidas, el problema es que tales ecuaciones deben estar basadas en datos experimentales. Desafortunadamente, no hay medidores, ni mediciones experimentales de G que conduzcan fácilmente a un valor de G . Sin una ecuación de estado canónica, no se puede hacer uso práctico directo de una relación de propiedad fundamental. La lenta evolución de la termodinámica de soluciones desde los tiempos de Gibbs ha llevado a nuevas formulaciones mucho más dirigidas a experimentación. De allí que el propósito sea racionalizar la estructura actual de la termodinámica de soluciones.

En los primeros años de este siglo, G.N. Lewis introdujo varios conceptos básicos para todos los subsecuentes desarrollos: propiedad parcial, fugacidad y solución ideal.

Una propiedad parcial es definida por la ecuación:

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial (nM)}{\partial n_i} \right]_{T,P,X_j} \quad (\text{B-13})$$

donde M es el valor molar de alguna propiedad extensiva. La interpretación simple de la ecuación (B-13) es la aportación de propiedad de mezcla entre las especies químicas constituyentes. Entonces \bar{M}_i tiene las características de las propiedades de las especies i en la mezcla. Realmente, una consecuencia matemática de la ecuación (B-13) es la relación:

$$M = \sum X_i \bar{M}_i \quad (\text{B-14})$$

la cual muestra que las propiedades parciales combinadas en forma más-racional proporcionan la propiedad de la mezcla. Por comparación de la ecuación (B-11) se puede ver que:

$$\mu_i = \bar{G}_i \quad (\text{B-15})$$

Entonces el potencial químico es identificado con la función parcial de Gibbs. La fugacidad (f) es una propiedad termodinámica auxiliar relacionada con la función de Gibbs. Entonces para una mezcla, la fugacidad está definida por las ecuaciones:

$$dG = RT \ln f \quad (T, X \text{ ctes.}) \quad (\text{B-16})$$

y

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \quad (\text{B-17})$$

Para el caso especial de especies puras i , se llega a:

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (T=\text{cte}) \quad (\text{B-18})$$

y

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f_i}{p} = 1 \quad (\text{B-19})$$

Para especies i como constituyentes de una mezcla, la fugacidad \hat{f}_i está definida por las ecuaciones:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (T=\text{cte}) \quad (\text{B-20})$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{X_i p} = 1 \quad (\text{B-21})$$

Para una mezcla de gas ideal se reemplaza V en la ecuación (B-8) por RT/P , entonces:

$$dG' = RT \ln P \quad (\text{B-22})$$

donde la prima (') denota propiedad de gas ideal.

Del teorema de Gibbs para tales mezclas se tiene:

$$G' = \sum X_i G'_i + RT \sum X_i \ln X_i \quad (\text{B-23})$$

mediante las ecuaciones (B-9), (B-10) y (B-12) se obtiene:

$$S' = \sum X_1 S_1' - R \sum X_1 \ln X_1 \quad (\text{B-24})$$

$$V' = \sum X_1 V_1' \quad (\text{B-25})$$

$$H' = \sum X_1 H_1' \quad (\text{B-26})$$

Cada una de estas están implícitas en la ecuación (B-23). Además, de (B-11) se llega a:

$$\mu_1' = \bar{G}_1' = \bar{G}_1 + RT \ln X_1 \quad (\text{B-27})$$

donde

$$d\bar{G}_1' = d\bar{G}_1 + RT d \ln X_1 \quad (T=\text{cte}) \quad (\text{B-28})$$

Por la ecuación (B-22) escrita para especies puras i , esto lleva a:

$$d\bar{G}_1' = RT d \ln (X_1 P) \quad (T=\text{cte}) \quad (\text{B-29})$$

Las propiedades reales de un fluido pueden compararse con las propiedades de un fluido de gas ideal a la misma presión, temperatura y composición. La comparación por sustracción conduce a las propiedades residuales. Así, por definición:

$$M^r = M - M' \quad (\text{B-30})$$

y

$$\bar{M}_i^T = \bar{M}_i - \bar{M}_i^0 \quad (\text{B-31})$$

Aplicando este concepto a la función de Gibbs, se sustrae la ecuación (B-22) de la (B-16):

$$d(G-G^0) = RT d \ln \frac{f}{p} \quad (T, X \text{ ctes})$$

6

$$dG^T = RT d \ln \phi \quad (T, X \text{ ctes}) \quad (\text{B-32})$$

donde ϕ es el coeficiente de fugacidad, definido como:

$$\phi = \frac{f}{p} \quad (\text{B-33})$$

Integrando la ecuación (B-32):

$$G^T = RT \ln \phi \quad (\text{B-34})$$

La constante de integración desaparece, porque para $P = 0$, $G^T = 0$ por suposición y $\ln \phi = 0$ por la ecuación (B-17). Para el caso de especies puras i , esto conduce a:

$$G_i^T = RT \ln \phi_i \quad (\text{B-35})$$

Para la especie i como un constituyente de una mezcla, se sustrae la ecuación (B-29) de la (B-20):

$$d(\bar{G}_i - \bar{G}_i^\circ) = RT d \ln \frac{\hat{f}_i}{X_i P} \quad (T=\text{cte})$$

6

$$d \bar{G}_i^r = RT d \ln \hat{\theta}_i \quad (T=\text{cte}) \quad (\text{B-36})$$

donde $\hat{\theta}_i$ es el coeficiente de fugacidad de las especies i en la mezcla, definido como:

$$\hat{\theta}_i = \frac{\hat{f}_i}{X_i P} \quad (\text{B-37})$$

La integración de la ecuación (B-36) da:

$$\bar{G}_i^r = RT \ln \hat{\theta}_i \quad (\text{B-38})$$

donde otra vez la constante de integración desaparece.

Una forma alternativa de la ecuación (B-7) se obtiene de la identidad matemática:

$$d \frac{nG}{RT} = \frac{1}{RT} d(nG) - \frac{nG}{RT^2} dT$$

Sustituyendo $d(nG)$ por la ecuación (B-7) y para G por la ecuación (B-4) se llega a:

$$d \frac{nG'}{RT} = - \frac{nh'}{RT^2} dT + \frac{nV'}{RT} dP + \sum \frac{\mu_i'}{RT} dn_i \quad (B-39)$$

Para estado de gas ideal, la ecuación (B-39) lleva a:

$$d \frac{nG'}{RT} = - \frac{nh'}{RT^2} dT + \frac{nV'}{RT} dP + \sum \frac{\mu_i'}{RT} dn_i \quad (B-40)$$

Con μ_i reemplazado por \bar{G}_i en la ecuación (B-39) y μ_i' reemplazado por \bar{G}_i' en la ecuación (B-40), sustrayendo estas dos ecuaciones:

$$d \frac{nG^r}{RT} = - \frac{nh^r}{RT^2} dT + \frac{nV^r}{RT} dP + \sum \frac{\bar{G}_i^r}{RT} dn_i \quad (B-41)$$

donde las definiciones de las ecuaciones (B-30) y (B-31) deben ser tomadas en cuenta. Esta es la relación de propiedad fundamental para propiedades residuales. De la ecuación (B-38), también puede escribirse:

$$d \frac{nG^r}{RT} = - \frac{nh^r}{RT^2} dT + \frac{nV^r}{RT} dP + \sum \ln \hat{\phi}_i dn_i \quad (B-42)$$

Trabajando relaciones para propiedades residuales puede ahora escribirse:

$$\frac{h^r}{RT} = - T \left[\frac{\partial (G^r/RT)}{\partial T} \right]_{P,X} = - T \left[\frac{\partial \ln \phi}{\partial T} \right]_{P,X} \quad (B-43)$$

$$\frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial (G^R/RT)}{\partial P} \right]_{T,X} = \left[\frac{\partial \ln \theta}{\partial P} \right]_{T,X} \quad (\text{B-44})$$

y

$$\ln \hat{\theta}_i = \left[\frac{\partial (n_i G^R/RT)}{\partial P} \right]_{T,P,n_j} = \left[\frac{\partial (n_i \ln \theta)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (\text{B-45})$$

donde la segunda forma en cada caso, proviene de la ecuación (B-34).

Así la ecuación (B-44) puede escribirse:

$$d \ln \theta = \frac{V^R}{RT} dP \quad (T, X \text{ ctes.}) \quad (\text{B-46})$$

de donde por definición $V^R = V - V' = V - RT/P$

Valores de V se obtienen de datos experimentales $P - V - T - X$, y la ecuación (B-46) lleva al cálculo de $\ln \theta$; las ecuaciones (B-43) a la (B-46) obtienen otras propiedades de interés. Esto unido a la experimentación, es la mejor razón para una formulación termodinámica de una propiedad residual en las soluciones. Dando una ecuación de estado $P - V - T$ de manera que:

$$V = V(T, P, X)$$

se pueden evaluar todas las propiedades residuales.

Debido a su relación directa en la experimentación, una ecuación de estado P - V - T es más fácilmente desarrollable que si fuera una ecuación de estado canónica. Además, el principio de los estados correspondientes conlleva a una generalización de datos P - V - T y al desarrollo de correlaciones generalizadas para propiedades residuales, extendiéndose grandemente la utilización de datos experimentales. Por otro lado una formulación basada en una ecuación de estado canónica, la formulación de propiedad residual puede no proveer de una completa información de la propiedad. Se necesitan además las capacidades de calor para la evaluación de propiedades para el estado de gas ideal.

En principio, las ecuaciones de estado P - V - T aplican igualmente a gases y a líquidos. En la práctica sin embargo, la exactitud de la representación de propiedades de líquidos es más difícil. Entonces una formulación alternativa para propiedades de líquido ha sido desarrollada. La idea es partir de una solución ideal. Por definición.

$$\hat{f}_i^{id} = X_i f_i \quad (B-47)$$

donde el supraíndice "id" denota propiedad de solución ideal. Expresiones para todas las propiedades de una soln. ideal se obtienen a partir de esta ecuación,

La integración de la ecuación (B-20) de estado puro de i a el estado de i en una solución a la misma T y P produce:

$$\bar{G}_i - G_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (\text{B-48})$$

para una solución ideal, esto lleva a:

$$\bar{G}^{\text{id}} = G_i + RT \ln X_i \quad (\text{B-49})$$

y por la ecuación (B-14):

$$G^{\text{id}} = \sum X_i G_i + RT \sum \ln X_i \quad (\text{B-50})$$

Las ecuaciones (B-9), (B-10) y (B-12) en este caso dan:

$$S^{\text{id}} = \sum X_i S_i - R \sum X_i \ln X_i \quad (\text{B-51})$$

$$V^{\text{id}} = \sum X_i V_i \quad (\text{B-52})$$

$$H^{\text{id}} = \sum X_i H_i \quad (\text{B-53})$$

Así como se comparan las propiedades reales de un fluido con sus propiedades de estado de gas ideal, así se pueden comparar las propiedades reales de un fluido en una mezcla con sus propiedades en solución-ideal a las mismas P , V , T y X . Entonces, se tiene la definición de propiedades en exceso de la misma forma análoga a las propiedades residuales.

$$M^e = M - M^{\text{id}} \quad (\text{B-54})$$

$$\bar{M}_i^e = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{id} \quad (\text{B-55})$$

la ecuación (B-54) aplicada en su momento a las propiedades cuyas expresiones de solución ideal son dadas por las ecs. (B-50) a la (B-53), lleva a:

$$G^e = G - \sum X_i G_i - RT \sum X_i \ln X_i \quad (\text{B-56})$$

$$S^e = S - \sum X_i S_i + R \sum X_i \ln X_i \quad (\text{B-57})$$

$$V^e = V - \sum X_i V_i \quad (\text{B-58})$$

$$H^e = H - \sum X_i H_i \quad (\text{B-59})$$

Las propiedades en exceso están relacionadas íntimamente a las propiedades de cambio de mezcla:

$$\Delta M = M - \sum X_i M_i \quad (\text{B-60})$$

estas cantidades miden los cambios que ocurren cuando una mol de mezcla es formada de los constituyentes de especies puras i por un proceso de mezclado a T y P constante. La definición de la ecuación (B-60) viene de las ecuaciones (B-56) a la (B-59) generando:

$$G^e = \Delta G - RT \sum X_i \ln X_i \quad (\text{B-61})$$

$$S^e = \Delta S + R \sum X_i \ln X_i \quad (\text{B-62})$$

$$V^e = V \quad (\text{B-63})$$

$$H^e = H \quad (\text{B-64})$$

Así las propiedades en exceso son calculadas de las propiedades de cambio de mezcla y viceversa. El interés en las propiedades de mezcla está orientado sobre ΔV y ΔH , porque estas cantidades pueden ser experimentalmente determinadas directamente.

Desafortunadamente, mediciones de $\Delta V = V^e$ y de $\Delta H = H^e$ para mezclas de líquidos no se obtienen por cálculos de G^e . Por esto, se necesitan datos de equilibrio líquido-vapor, los cuales son relacionados con G^e de la siguiente forma. Por sustracción de la ecuación (B-49) de la (B-48):

$$\bar{G}_i^e = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{\text{id}} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{X_i f_i}$$

6

$$\ln \gamma_i = \bar{G}_i^e / RT \quad (\text{B-65})$$

donde el coeficiente de actividad γ_i es definido por:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{X_i f_i} \quad (\text{B-66})$$

De acuerdo con la ecuación (B-14):

$$\frac{G^e}{RT} = \sum X_i \frac{\bar{G}_i^e}{RT}$$

y por la ecuación (B-65) esto lleva a:

$$\frac{G^e}{RT} = \sum X_i \ln \gamma_i \quad (B-67)$$

Valores de γ_i son calculados de mediciones experimentales de equilibrio líquido-vapor mediante la ecuación:

$$\gamma_i = \frac{Y_i P \phi_i}{X_i P_i^{\text{sat}}} \quad (B-68)$$

Aquí, ϕ_i es un factor secundario de orden unitario que puede ser evaluado de datos volumétricos para fases en equilibrio y de correlaciones para tales datos.

La relación de propiedad fundamental para las propiedades en exceso proviene de la ecuación (B-39). Para una solución ideal esta ecuación es escrita:

$$d \left[\frac{nG^{\text{id}}}{RT} \right] = - \frac{nI^{\text{id}}}{RT^2} + \frac{nV^{\text{id}}}{RT} dP + \sum \frac{\mu_i^{\text{id}}}{RT} dn_i \quad (B-69)$$

Con μ_i reemplazado por \bar{G}_i en la ecuación (B-39) y μ^{id} reemplazado por \bar{G}_i^{id} en la ecuación (B-69) y restando estas ecuaciones se obtiene:

$$d \left[\frac{nG^e}{RT} \right] = - \frac{nh^e}{RT^2} dT + \frac{nv^e}{RT} dP + \frac{\sum \bar{G}_i^e}{RT} dn_i \quad (B-70)$$

donde las definiciones de las ecuaciones (B-54) y (B-55) han sido tomadas en cuenta. La ecuación (B-65) puede ser también escrita como:

$$d \left[\frac{nG^e}{RT} \right] = - \frac{nh^e}{RT^2} dT + \frac{nv^e}{RT} dP + \sum \ln \gamma_i dn_i \quad (B-71)$$

La ecuación (B-71) es análoga a las ecuaciones (B-39) y (B-42), análoga a las ecuaciones de la (B-43) a la (B-45), se tiene entonces:

$$\frac{h^e}{RT} = - T \left[\frac{\partial (G^e/RT)}{\partial T} \right]_{P,X} \quad (B-72)$$

$$\frac{v^e}{RT} = \left[\frac{\partial (G^e/RT)}{\partial P} \right]_{T,X} \quad (B-73)$$

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^e/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (B-74)$$

La formulación de la termodinámica de soluciones a través de propiedades en exceso proviene de la necesidad de el hecho que de h^e , v^e y γ_i pueden ser establecidas mediante experimentación. Esta abundancia re-

lativa de entradas de datos experimentales provee mediciones alternati
vas que generan datos de propiedades. Sin embargo, la formulación de
propiedad residual, porque no dice nada acerca de las propiedades de -
las especies químicas puras.

las cruce

APENDICE C ECUACIONES DE ESTADO

Apéndice C.

Ecuaciones de estado.

Una ecuación de estado expresa en forma analítica la relación que existe entre presión, volumen, temperatura y composición. Mediante tal relación, para compuestos puros y mezclas con composición fija, es posible expresar una relación complicada de tres dimensiones o de superficie en términos de dos dimensiones conservando una variable constante y variando las otras dos. La forma general de esta relación está dada por:

$$f(P,V,T,X) = 0 \quad (C-1)$$

Una ecuación de estado se utiliza para evaluar propiedades termodinámicas. Cuando es combinada con apropiadas relaciones termodinámicas, puede evaluar con alta precisión las propiedades que normalmente son necesitadas en los procesos de ingeniería, tales como:

- 1.- Cambios de entropía y entalpía isotérmicas.
- 2.- Calores de mezclado.
- 3.- Cambios isotérmicos en capacidades caloríficas.
- 4.- Fugacidades de las fases líquida y vapor.
- 5.- Presiones de vapor.
- 6.- Densidades.
- 7.- Calores latentes de vaporización
- 8.- Propiedades de transporte.

Pero las aplicaciones industriales más importantes de las ecuaciones de estado son las determinaciones del equilibrio de fases y en los cálculos siguientes:

- 1.- Equilibrio líquido-vapor, temperaturas de burbuja, rocío y cálculos de evaporación instantánea.
- 2.- Cálculos de equilibrio líquido-líquido.
- 3.- Equilibrio líquido-vapor-sólido y problemas de refrigeración.
- 4.- Fases simultáneas y equilibrio de reacción química.

Los grandes y variados potenciales, así como la utilidad de las ecuaciones de estado han producido la incorporación de las mismas en los cálculos de diagramas de flujo computarizados para procesos y en el diseño de equipo de proceso.

Recientemente, el alcance la investigación en el campo de las ecuaciones de estado se ha dirigido a:

- 1.- Desarrollo de nuevas ecuaciones de estado.
- 2.- Mejoramiento de la representación P-V-T.
- 3.- Pruebas de las ecuaciones existentes y rangos de aplicación.
- 4.- Aplicaciones a mezclas mediante
 - a) nuevos modelos
 - b) nuevas constantes de interacción
- 5.- Extensión de ciertas ecuaciones de estado a otras propiedades.

- 6.- Extensiones a condiciones criogénicas (temperaturas muy bajas).
- 7.- Cálculos de constantes para más sustancias.

Las ecuaciones de estado desarrolladas en el presente apéndice son:

- | | |
|------------------------|-------|
| a) Soave-Redlich-Kwong | (SRK) |
| b) Peng-Robinson | (PR) |
| c) Starling-Han | (SH) |
| d) Wenzel-Schmidt | (WS) |
| e) Teja-Patel | (TP) |

Las tres primeras aplican específicamente para hidrocarburos mientras que las dos últimas aplican también para hidrocarburos y se han tratado de extender a compuestos polares, aclarando que estas últimas toman en cuenta que en la mayor parte de los procesos de refinación del petróleo se incluye agua. Las ecuaciones antes mencionadas excepto SH, son cúbicas. La ecuación SH es de multiparámetros y más complicada que las cúbicas.

De acuerdo a lo anterior, de las ecuaciones cúbicas se espera lo siguiente:

- 1.- Que proporcionen un modelo realista y simple a altas presiones para sistemas no polares o débilmente polares.
- 2.- Predicción de mezclas multicomponentes de hidrocarburos sin datos binarios, excepto para mezclas criogénicas (por ejemplo metano - etileno).

A continuación se hace un análisis de las ecuaciones de estado, realizándose primeramente de una manera histórica para después tratar cada una de las ecuaciones de este trabajo.

Ecuación para gas ideal.

La ecuación de gas ideal se considera la primera ecuación de estado y es el resultado de las leyes de Boyle y Charles:

$$PV = RT \quad (C-2)$$

Esta ecuación no describe adecuadamente el comportamiento de los gases, excepto a presiones muy bajas. Por lo cual, se han hecho muchos intentos en desarrollar una ecuación de estado para fluidos reales.

Ecuación de estado de Van der Waals (1873).

Van der Waals obtuvo la primera ecuación de estado que expresa la forma continua de los estados líquidos y gaseosos:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (C-3)$$

Esta ecuación aunque no muy aproximada, tiene una especial mención, porque da una enorme contribución al principio de estados correspondientes y más tarde al desarrollo de ecuaciones de estado similares. El parámetro "a" proporciona una medida de las fuerzas de atracción

entre moléculas y "b" está relacionado, con el tamaño molecular. Para determinar estos parámetros se requiere de dos de las tres propiedades críticas (T_c , P_c , V_c) y de las dos primeras derivadas de presión con respecto al volumen igualadas a cero (en el punto crítico):

$$\left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_{T_c} = - \frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad (C-4)$$

$$\left[\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right]_{T_c} = \frac{RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{3a}{V_c^4} = 0 \quad (C-5)$$

Resolviendo simultáneamente las dos últimas ecuaciones y reorganizando se llega a:

$$b = RT_c/8P_c \quad (C-6)$$

$$a = (27/64) R^2 T_c^2 / P_c \quad (C-7)$$

Cuando las ecuaciones (C-6) y (C-7) se substituyen en (C-3) se obtiene un valor de P_c , T_c y V_c y entonces Z_c está determinado y da un valor de 0.375, este valor es considerablemente alto para hidrocarburos puesto que Z_c es aproximadamente 0.29.

Ecuación de estado de Redlich-Kwong (1949).

Redlich y Kwong modificaron el término de corrección de presión a/V^2 - (de la ecuación C-3) de la siguiente forma:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/V^{0.5}}{V(V+b)} \quad (C-8)$$

donde

$$a = a' f(T) = a_c \frac{f(T)}{f(T_c)} \quad (C-9)$$

a_c y b se determinan de las características del punto crítico y son:

$$a_c = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (C-10)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (C-11)$$

El valor de Z_c es de 0.333, este valor no es muy aproximado debido a - que cerca del punto crítico la ecuación no es muy precisa.

En la ecuación (C-9); $f(T)/f(T_c)$ es denominado α y está expresado por:

$$\alpha = T_r^{-0.5} \quad (C-12)$$

Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (1972).

Para esta ecuación se hará su desarrollo total, es decir la manera de como se obtiene, así mismo de como se llegan a las propiedades termodinámicas (cambios de entalpía, entropía, coeficientes de fugacidad); - para las posteriores el tratamiento es muy similar.

Esta ecuación de estado tiene la misma forma que la de RK, con la diferencia de que α se define de otra forma. Aplicando el criterio de igualdad de fugacidades en el equilibrio líquido-vapor, fueron obtenidos una serie de valores de α para un cierto número de hidrocarburos. Al trazar los valores de $\alpha^{1/2}$ contra $Tr^{1/2}$ se obtienen líneas casi rectas, como todas las líneas pasan a través de un mismo punto ($Tr = 1.0$) se puede escribir:

$$\alpha^{0.5} = 1 + m (1-Tr^{0.5}) \quad (C-13)$$

las pendientes (m) de estas líneas fueron correlacionadas con el factor acéntrico por Soave obteniéndose:

$$m = 0.48 + 1.1574 W - 0.176 W^2 \quad (C-14)$$

Graboski-Daubert (1978) mejoraron esta última ecuación:

$$m = 0.48508 + 1.55171 W - 0.15613 W^2 \quad (C-14')$$

Las ecuaciones de estado se pueden utilizar tanto para sustancias puras como para mezclas, para lo cual se utilizan reglas de mezclado y por medio de ellas se calculan los parámetros, para el caso de SRK:

$$b = \sum_i^N X_i b_i \quad (C-15)$$

$$a = \sum_i^N \sum_j^N X_i X_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (C-16)$$

K_{ij} es el coeficiente de interacción binaria (Prausnitz, 1969), y su valor es específico para cada hidrocarburo.

Otra forma de la ecuación de SRK es:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) Z - AB = 0 \quad (C-17)$$

donde

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (C-18)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (C-19)$$

Las propiedades termodinámicas por medio de SRK son como sigue:

Cambios de entalpía (SRK)

La expresión para el cambio isotérmico de la entalpía se obtiene de la siguiente expresión

$$\frac{H-H'}{RT} = Z - 1 + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[T \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V - P \right] dV \quad (C-20)$$

H' es la entalpía de gas ideal. La ecuación de estado proporciona la relación P-V-T requerido en el miembro derecho de la ecuación (C-20).- Diferenciando la ecuación (C-8) a volumen constante con respecto a la temperatura y multiplicando por T se llega a:

$$T \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V = \frac{RT}{V-b} - \frac{T}{V(V+b)} \frac{da}{dT} \quad (C-21)$$

y restando la presión:

$$T \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V - P = \frac{1}{V(V+b)} \left[a - T \frac{da}{dT} \right] \quad (C-22)$$

combinando las ecuaciones (C-20) y (C-22) e integrando:

$$\frac{H - H'}{RT} = Z - 1 - \frac{1}{bRT} \left[a - T \frac{da}{dT} \right] \ln \left[1 + \frac{b}{V} \right] \quad (C-23)$$

Diferenciando la ecuación (C-16) con respecto a T a composición constante se tiene:

$$\frac{da}{dT} = 2 \sum_i^N \sum_j^N X_i X_j a_i^{0.5} \left[\frac{da_j^{0.5}}{dT} \right] (1 - K_{ij}) \quad (C-24)$$

La derivada de la temperatura de $a_j^{0.5}$ se obtiene por combinación de las ecuaciones (C-9) y (C-13) y entonces diferenciando el resultado de la ecuación con respecto a T:

$$\frac{da_j^{0.5}}{dT} = \frac{d}{dT} \left[a_{cj}^{0.5} \left[1 + m_j (1 - Tr_j^{0.5}) \right] \right] \quad (C-25)$$

$$= - \frac{1}{2T} m_j (a_{cj} Tr_j)^{0.5} \quad (C-26)$$

combinando las ecuaciones (C-24) y (C-26) da:

$$T \frac{da}{dT} = - \sum_i^N \sum_j^N X_i X_j m_j (a_i a_{cj} Tr_j)^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (C-27)$$

donde "m" está dado por la ecuación (C-14) y a_{cj} es dado por la ecuación (C-10). Combinando la ecuación (C-27) con la (C-23) se obtiene:

$$\frac{H-H^0}{RT} = Z-1 - \frac{1}{bRT} \left[a + \sum_i^N \sum_j^N X_i X_j m_j \cdot (a_i a_{c_j} T r_j)^{0.5} \right]$$

$$\left. (1-K_{ij}) \right] \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \quad (C-28)$$

y es esta la expresión que se usa para el cambio de entalpfa.

Cambios de entropfa (SRK)

La expresión para el cambio de entropfa isotérmica se obtiene a partir de:

$$\frac{S-S_0^0}{R} + \ln \frac{P}{P_0} = \ln Z + \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{R} \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V - \frac{1}{V} \right] dV \quad (C-29)$$

donde S_0^0 , entropfa de gas ideal, 1 atm. de presión.

Dividiendo la ecuación (C-21) entre RT y restando 1/V de ambos lados de la misma da el integrando de la ecuación (C-29)

$$\frac{1}{R} \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V - \frac{1}{V} = \frac{b}{V(V-b)} - \frac{1}{RTV(V-b)} \left[T \frac{da}{dT} \right] \quad (C-30)$$

Combinando las ecuaciones (C-29) y (C-30) y integrando el resultado es

$$\frac{S-S_0}{R} + \ln \frac{P}{P_0} = \ln \left[Z - \frac{Pb}{RT} \right] + \frac{1}{bRT} \left[T \frac{da}{dT} \right] \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \quad (C-31)$$

Combinando las ecuaciones (C-16) y (C-27) con la (C-31) Soave obtuvo la expresión del cambio de entropía:

$$\frac{S-S_0}{R} + \ln \frac{P}{P_0} = \ln \left[Z - \frac{Pb}{RT} \right] - \frac{1}{bRT} \left[\sum_i^N \sum_j^N X_i X_j m_{ij} \cdot (a_i a_{cj} T_{rj})^{0.5} (1-K_{ij}) \right] \ln \left[1 + \frac{b}{V} \right] \quad (C-32)$$

Coefficiente de fugacidad (SRK)

Las expresiones de coeficiente de fugacidad para la ecuación de SRK son obtenidas de la ecuación (C-3) y de la siguiente:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[\frac{RT}{Vt} - \left[\frac{\partial P}{\partial n_i} \right]_{T, V, n_j} \right] dVt - \ln Z \quad (C.33)$$

La derivada en esta ecuación puede ser obtenida de la ecuación (C-3) - escrita en términos de volumen total, Vt .

$$P = \frac{n RT}{Vt-nb} - \frac{n^2 a}{Vt(Vt+nb)} \quad (C-34)$$

Diferenciando P en esta ecuación con respecto a n_i , a , T , Vt y n_j constantes, da:

$$\left[\frac{\partial P}{\partial n_i} \right]_{T, Vt, n_j} = \frac{RT}{Vt-nb}$$

$$\left[\frac{nRT}{(Vt-nb)^2} + \frac{n^2 a}{Vt(Vt+nb)} \right] \left[\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} \right]_{n_j}$$

$$+ \frac{1}{Vt(Vt+nb)} \frac{\partial}{\partial n_i} (n^2 a)_{T, n_j} \quad (C-35)$$

Combinando las ecuaciones (C-33) y (C-35) e integrando:

$$\ln \phi_i = - \ln \left(Z - \frac{Pb}{RT} \right) + (Z - 1) B_i^* - \frac{a}{bRT} (A_i^* - B_i^*) \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \quad (\text{C-36})$$

donde

$$A_i^* = \frac{1}{an} \left[\frac{\partial (n^2 a)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} \quad (\text{C-37})$$

$$B_i^* = \frac{1}{b} \left[\frac{\partial (nb)}{\partial n_i} \right]_{n_j} \quad (\text{C-38})$$

así para SRK, de la ecuación (C-16):

$$A_i^* = \frac{1}{a} \left[2a_i^{0.5} \sum_j^N X_j a_j^{0.5} (1 - K_{ij}) \right] \quad (\text{C-39})$$

y de la ecuación (C-15)

$$B_i^* = \frac{b_i}{b} \quad (\text{C-40})$$

Ecuación de estado de Peng-Robinson (1976).

Esta ecuación tiene la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (C-41)$$

también:

$$z^3 - (1 - B) z^2 + (A - 2B - 3B^2) z$$

$$- (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (C-42)$$

donde

$$b = \sum_i^N X_i b_i \quad (C-15)$$

$$b_i = 0.077796 \frac{RTc_i}{Pc_i} \quad (C-43)$$

$$a = \sum_i^N \sum_j^N X_i X_j (a_{ij})^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (C-16)$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i \quad (\text{C-44})$$

$$a_{ci} = 0.457235 \frac{(RTc_i)^2}{Pc_i} \quad (\text{C-45})$$

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i (1 - Tr_i^{0.5}) \quad (\text{C-13})$$

$$m_i = 0.37646 + 1.54226 W_i - 0.26992 W_i^2 \quad (\text{C-46})$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (\text{C-18})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{C-19})$$

Para los cambios de entalpía PR usan:

$$\frac{H-H'}{RT} = Z - 1 - \frac{1}{2^{1.5} bRT} \left[a-T \frac{da}{dT} \right]$$

$$\ln \left[\frac{V + (2^{0.5} + 1)b}{V - (2^{0.5} - 1)b} \right] \quad (\text{C-47})$$

donde

$$\left(T \frac{da}{dT} \right) = - \sum_i^N \sum_j^N X_i X_j m_j (a_i a_{cj} Tr_j)^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (\text{C-27})$$

Para entropía:

$$S - S_0 + \ln \frac{P}{P_0} = \ln \left(Z - \frac{Pb}{RT} \right) + \frac{1}{2^{1.5} bRT} \left(T \frac{da}{dT} \right) \ln \left[\frac{V + (2^{0.5} + 1)b}{V - (2^{0.5} - 1)b} \right] \quad (C-48)$$

donde $T (da/dT)$ está dada por la ecuación (C-27).

Para coeficiente de fugacidad:

$$\ln \phi_1 = - \ln \left(Z - \frac{Pb}{RT} \right) + (Z - 1) B_1^* - \frac{a}{2^{1.5} bRT} (A_1^* - B_1^*) \ln \left[\frac{V + (2^{0.5} - 1)b}{V - (2^{0.5} + 1)b} \right] \quad (C-49)$$

donde

$$B_1^* = \frac{b_1}{b} \quad (C-40)$$

$$A_1^* = \frac{1}{a} \left[2n_i^{0.5} \sum_j^N x_j a_j^{0.5} (1 - K_{ij}) \right] \quad (C-39)$$

Ecuación de estado de Starling-Han (1972).

La ecuación es:

$$\begin{aligned}
 P = RT + (BoRT - Ao - \frac{Co}{T^2} + \frac{Do}{T^3} - \frac{Eo}{T^4}) \rho^2 \\
 + (bRT - a - \frac{d}{T}) \rho^3 + \alpha (a + \frac{d}{T}) \rho^6 \\
 + \frac{c\rho^3}{T} (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2)
 \end{aligned} \tag{C-50}$$

donde

$$\rho = \frac{1}{V} \quad : \text{ densidad molar}$$

$$Bo_1 = (0.44369 + 0.115449 W_1) Vc_1 \tag{C-51}$$

$$Ao_1 = (1.28438 - 0.920731 W_1) RTc_1 Vc_1 \tag{C-52}$$

$$Co_1 = (0.356306 + 1.70871 W_1) RTc_1^3 Vc_1 \tag{C-53}$$

$$Do_1 = (0.0307452 - 0.179433 W_1) RTc_1^4 Vc_1 \tag{C-54}$$

$$Eo_1 = (0.00645 - 0.022143 W_1 \exp(-3.8W_1)) RTc_1^5 Vc_1 \tag{C-55}$$

$$b_i = (0.528629 + 0.349261 W_i) Vc_i^2 \quad (C-56)$$

$$a_i = (0.484011 + 0.754130 W_i) RTc_i Vc_i^2 \quad (C-57)$$

$$d_i = (0.0732828 - 0.463492 W_i) RTc_i^2 Vc_i^2 \quad (C-58)$$

$$\alpha_i = (0.0705233 - 0.044448 W_i) RTc_i^3 Vc_i^2 \quad (C-59)$$

$$\gamma_i = (0.544979 - 0.270896 W_i) Vc_i^2 \quad (C-60)$$

las reglas de mezclado son:

$$Bo = \sum_i^N X_i Bo_i \quad (C-61)$$

$$Ao = \sum_i^N \sum_j^N X_i X_j A_{oi}^{1/2} A_{oj}^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad (C-62)$$

$$Co = \sum_i^N \sum_j^N X_i X_j Co_i^{1/2} Co_j^{1/2} (1 - K_{ij})^3 \quad (C-63)$$

$$\gamma = \left[\sum_i^N X_i \gamma_i^{1/2} \right]^2 \quad (C-64)$$

$$b = \left[\sum_1^N X_i b_i^{1/3} \right]^3 \quad (\text{C-65})$$

$$a = \left[\sum_1^N X_i a_i^{1/3} \right]^3 \quad (\text{C-66})$$

$$\alpha = \left[\sum_1^N X_i \alpha_j^{1/3} \right]^3 \quad (\text{C-67})$$

$$c = \left[\sum_1^N X_i c_j^{1/3} \right]^3 \quad (\text{C-68})$$

$$D_o = \sum_1^N \sum_j^N X_i X_j D_{o_i}^{1/2} D_{o_j}^{1/2} (1 - K_{ij})^4 \quad (\text{C-69})$$

$$d = \left[\sum_1^N X_i d_i^{1/3} \right]^3 \quad (\text{C-70})$$

$$E_o = \sum_1^N \sum_j^N X_i X_j E_{o_i}^{1/2} E_{o_j}^{1/2} (1 - K_{ij})^5 \quad (\text{C-71})$$

Para cambios de entalpía HS obtuvieron:

$$\begin{aligned} \frac{H-H'}{RT} = & \frac{1}{RT} \left[(BoRT - 2Ao - \frac{4Co}{T^2} + \frac{5Do}{T^3} - \frac{6Eo}{T^4}) \rho \right. \\ & + \frac{1}{2} (2bRT - 3a - \frac{4d}{T}) \rho^2 + \frac{1}{5} \alpha (6a + \frac{7d}{T}) \rho^5 \\ & \left. + \gamma \frac{c}{T^2} \left[3 - (3 - \frac{1}{2} \gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4) \exp(-\gamma \rho^2) \right] \right] \quad (C-72) \end{aligned}$$

Para la entropía:

$$\begin{aligned} S - S_0 + \ln \frac{P}{P_0} = & \ln Z \\ & + \frac{1}{R} \left[-(BoR + \frac{2Co}{T^3} - \frac{3Do}{T^4} + \frac{4Eo}{T^5}) \rho \right. \\ & - \frac{1}{2} (bR + \frac{d}{T^2}) \rho^2 + \frac{\alpha d \rho^5}{5T^2} \\ & \left. + \frac{2c}{\gamma T^3} \left[1 - (1 + \frac{1}{2} \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) \right] \right] \quad (C-73) \end{aligned}$$

donde la cte. universal de los gases R tiene las unidades de 10.731 -
psia - ft³/lb mole °R en las ecuaciones (C-72) y (C-73).

Para el coeficiente de fugacidad

$$RT \ln \phi_1 = - RT \ln Z + \rho (B_{01} + B_{01}) RT$$

$$+ 2 \rho \sum_j^N X_j \left[- (A_{0j} A_{0i})^{1/2} (1 - K_{ij}) - \frac{(C_{0j} C_{0i})^{1/2}}{T^2} \right]$$

$$(1 - K_{ij})^3 + \frac{(D_{0j} D_{0i})^{1/2}}{T^3} (1 - K_{ij})^4 - \frac{(E_{0j} E_{0i})^{1/2}}{T^4}$$

$$(1 - K_{ij})^5 + \frac{\rho^2}{2} \left[3(b^2 b_i)^{1/3} RT - 3(a^2 a_i)^{1/3} \right]$$

$$- \frac{3(d^2 d_i)^{1/3}}{T} \left] - \frac{\alpha \rho^5}{5} \left[3(a^2 a_i)^{1/3} + \frac{3(d^2 d_i)^{1/3}}{T} \right]$$

$$+ \frac{3 \rho^5}{5} \left(a + \frac{d}{T} \right) (\alpha^2 \alpha_i)^{1/3}$$

$$+ \frac{3(c^2 c_i)^{1/3} \rho^2}{T^2} - \frac{1 - \exp(-\gamma \rho^2)}{\rho^2 \gamma} - \frac{\exp(-\gamma \rho^2)}{2}$$

$$-\frac{2c}{\gamma T^2} \left[\frac{\gamma_i}{\gamma} \right]^{1/2} \left[1 - \exp(-\gamma \rho^2) \left[1 + \gamma \rho^2 + \frac{1}{2} \rho^4 \right] \right] \quad (C-74)$$

Ecuación de estado de Wenzel - Schmidt (1980).

La ecuación propuesta es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + (1+3W)bV - 3Wb^2} \quad (C-75)$$

y en forma cúbica:

$$Z^3 - (1-C)Z^2 + (A-B-C-B^2-2BC)Z - (AB-CB-CB^2) = 0 \quad (C-76)$$

donde

$$A = \frac{aP}{RT^2} \quad (C-18)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (C-19)$$

$$C = \frac{3WbP}{RT} \quad (C-77)$$

los parámetros "a" y "b" se calculan de acuerdo a:

$$b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \quad (\text{C-78})$$

$$a_c = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{C-79})$$

luego:

$$\Omega_b = \beta_c \zeta_c \quad (\text{C-80})$$

$$\Omega_a = [1 - \zeta_c (1 - \beta_c)]^3 \quad (\text{C-81})$$

$$\zeta_c = \frac{1}{3(1 + \beta_c W)} \quad (\text{C-82})$$

β_c es la raíz más pequeña de la ecuación:

$$(6W + 1) \beta_c^3 + 3 \beta_c^2 + 3 \beta_c - 1 = 0 \quad (\text{C-83})$$

Un valor aproximado de β_c está dado por:

$$\beta_c = 0.25989 - 0.0217 W + 0.00375 W^2 \quad (\text{C-84})$$

la cual puede ser utilizada como un valor inicial para resolver la ecuación (C-83) para aproximaciones sucesivas. La dependencia de la temperatura $a(T)$ para $T < T_c$ está dada por:

$$a = a_c \mathcal{Q}(Tr, m) \quad (C-9)$$

donde $\mathcal{Q}(Tr, m)$ está definida por la ecuación:

$$\mathcal{Q}^{0.5} = 1 + m(1 - Tr^{0.5}) \quad (C-13)$$

y 'm' se representa por:

$$m = m_o + \frac{(5Tr - 3m_o - 1)^2}{70} \quad \text{para } Tr \leq 1 \quad (C-85)$$

$$m = m_o + \frac{(4 - 3m_o)^2}{70} \quad \text{para } Tr > 1 \quad (C-86)$$

$$\text{luego } m_o = 0.465 + 1.347W - 0.528W^2 \quad (C-87)$$

Para la presente ecuación se aplican las reglas de mezclado:

$$b = \sum_i^N X_i b_i \quad (C-15)$$

$$a = \sum_i^N \sum_j^N X_i X_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (C-16)$$

para el cambio de entalpa W-S propusieron:

$$\frac{H-H^*}{RT} = Z-1 - \frac{1}{RTf} \left(a - T \frac{da}{dT} \right) \ln \left[\frac{V+b(0.5+1.5W+F/2)}{V+b(0.5+1.5W-F/2)} \right] \quad (C-88)$$

donde

$$F = (9W^2 + 18W + 1)^{0.5}$$

$$y \quad T \frac{da}{dT} = \sum_i^N \sum_j^N X_i X_j a_{ij}$$

$$\left[\begin{aligned} & - \frac{m_i (Tr_i)^{0.5} + 1 - (Tr_i)^{0.5} (2/7) (5Tr_i - 3m_{oi}) Tr_i}{2 \alpha_i^{0.5}} \\ & + \frac{m_j (Tr_j)^{0.5} + 1 - (Tr_j)^{0.5} (2/7) (5Tr_j - 3m_{oj}) Tr_j}{2 \alpha_j^{0.5}} \end{aligned} \right] \quad (C-89)$$

donde a_{ij} está definida por:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (C-90)$$

y m_i y m_{oi} se evalúan con las ecuaciones (C-85), (C-86) y (C-87), y α_i y α_j con la ecuación (C-13).

En la evaluación de entropía:

$$\frac{S-S_0}{R} + \ln \frac{P}{P_0} = \ln \left(Z - \frac{Pb}{RT} \right) - \frac{1}{RTbF} \left(T \frac{da}{dT} \right)$$

$$\ln \left[\frac{V + b(0.5 + 1.5W + F/2)}{V + b(0.5 + 1.5W - F/2)} \right] \quad (C-91)$$

las variables ya han sido anteriormente definidas.

El coeficiente de fugacidad W-S lo calcularon como:

$$\ln \phi_i = - \ln (Z-B) + \frac{B_i}{(Z-B)} + A_i L + \frac{2A(B_i + C_i)}{(J^2 - E)}$$

$$\frac{A}{E} \left(L + \frac{2J}{(J^2 - E)} \right) \left[(B+C) (B_i + C_i) + 2 (CB_i + BC_i) \right] \quad (C-92)$$

donde A, B, C están dadas por las ecuaciones (C-18), (C-19) y (C-77);

y:

$$A_i = \frac{a_i P}{R^* T^2} \quad (C-93)$$

$$B_i = \frac{b_i P}{RT} \quad (C-94)$$

$$C_i = \frac{3Nb_i P}{RT} \quad (C-95)$$

$$E = (B+C)^2 + 4BC \quad (C-96)$$

$$J = 2Z + B + C \quad (C-97)$$

$$L = \frac{1}{E^{0.5}} \ln \frac{J - E^{0.5}}{J + E^{0.5}} \quad (C-98)$$

Ecuación de estado de Teja-Patel (1982).

Teja y Patel propusieron la siguiente ecuación:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + c(V-b)} \quad (C-99)$$

también puede expresarse como:

$$Z^3 - (1-C)Z^2 + (A-B-C-B^2-2CB)Z - (AB-CB-CB^2) = 0 \quad (C-76)$$

donde

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (C-18)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (C-19)$$

$$C = \frac{cP}{RT} \quad (C-100)$$

Para el cálculo de $a(T)$, b y c propusieron las ecuaciones:

$$a = \Omega_a (R^2 T_c^2 / P_c) \alpha (Tr) \quad (C-101)$$

$$b = \Omega_b (RT_c / P_c) \quad (C-102)$$

$$c = \Omega_c (RT_c / P_c) \quad (C-103)$$

donde

$$\Omega_c = 1 - 3 \zeta_c \quad (C-104)$$

$$\Omega_a = 3 \zeta_c^2 + 3 (1 - 2 \zeta_c) \Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3 \zeta_c \quad (C-105)$$

y Ω_b es la raíz positiva más pequeña de la siguiente ecuación:

$$\Omega_b^3 + (2 - 3 \zeta_c) \Omega_b^2 + 3 \zeta_c^2 \Omega_b - \zeta_c^3 = 0 \quad (C-106)$$

donde

$$\zeta_c = 0.329032 - 0.076799W + 0.0211947W^2 \quad (C-107)$$

y $\alpha(\text{Tr})$ se evalúa como:

$$\alpha(\text{Tr}) = 1 + m (1 - \text{Tr}^{1/2})^2 \quad (C-108)$$

donde

$$m = 0.452413 + 1.30982W - 0.295937W^2 \quad (C-109)$$

La ecuación (C-99) puede utilizarse para mezclas si se tienen las siguientes constantes de mezcla:

$$a = \sum_i^N \sum_j^N X_i X_j a_{ij} \quad (C-110)$$

$$b = \sum_i^N X_i b_i \quad (C-111)$$

$$c = \sum_i^N X_i c_i \quad (C-112)$$

donde

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (C-113)$$

Para el cálculo de la entalpia TP propusieron:

$$\frac{H-H'}{RT} = (Z-1) - \left(T \frac{da}{dT} - a \right) \left[\frac{1}{2N} \ln \left[\frac{Z+M}{Z+Q} \right] - \frac{1}{RT} \right] \quad (C-114)$$

donde $T \frac{da}{dT}$ está dada en la ecuación (C-27)

$$y \quad M = \left(\frac{b+c}{2} - N \right) \frac{P}{RT} \quad (C-115)$$

$$N = \left(bc + \frac{(b+c)^2}{2} \right)^{-0.5} \quad (C-116)$$

$$Q = \left(\frac{b+c}{2} + N \right) \frac{P}{RT} \quad (C-117)$$

La entropía se evalúa de acuerdo a:

$$\frac{S-S'}{R} + \ln \frac{P}{Z-B} = - \frac{1}{R} \frac{da}{dT} \left[\frac{1}{2N} \ln \left[\frac{Z+M}{Z+Q} \right] \right]$$

donde Q, M y N están dadas por las ecuaciones (C-115), (C-116) y C-117);
y da/dT se calcula de la ecuación (C-27) dividida entre T.

El coeficiente de fugacidad está expresado por:

$$\ln \phi_i = - \ln (Z-B) + \left(\frac{b_i}{V-b} \right) - \frac{\sum X_j a_{ji}}{RT \cdot d} \ln \left(\frac{Q+d}{Q-d} \right)$$

$$+ \frac{a(b_i+c_i)}{2RT(Q^2-d^2)} + \frac{a}{8RTd^3} \left[c_i(3b+c) + b_i(3c+b) \right]$$

$$\cdot \left[\ln \left[\frac{Q+d}{Q-d} \right] + \frac{2Qd}{Q^2-d^2} \right] \quad (C-118)$$

donde

$$Q = V + \frac{b+c}{2} \quad (C-119)$$

$$B = \frac{bPc}{RTc} \quad (C-120)$$

$$d = (bc + \frac{(b+c)^2}{4})^{0.5} \quad (C-121)$$

APENDICE D TABLA DE DATOS DEL METODO DE HUANG

Apéndice D.

Tabla de datos para el método de Huang.

TABLA D.1.- PROPIEDADES DE COMPUESTOS PUROS.

Substancia	PM	TNE	GE	ρ	n	K	I
Parafines							
N-Pentano	72.2	96.9	0.6310	0.6263	1.357	13.04	0.2193
2-Metilbutano	72.2	82.1	0.6247	0.6197	1.354	13.05	0.2172
N-Hexano	86.2	155.7	0.6640	0.6594	1.375	12.81	0.2208
2-Metilpentano	86.2	140.5	0.6579	0.6532	1.371	12.82	0.2270
3-Metilpentano	86.2	145.9	0.6689	0.6644	1.377	12.65	0.2297
2,2-Dimetilbutano	86.2	121.5	0.6540	0.6492	1.369	12.76	0.2255
2,3-Dimetilbutano	86.2	136.4	0.6664	0.6617	1.375	12.63	0.2209
N-Heptano	100.2	209.2	0.6882	0.6838	1.388	12.71	0.2358
2-Metilhexano	100.2	194.1	0.6830	0.6786	1.385	12.71	0.2343
3-Metilhexano	100.2	197.3	0.6917	0.6872	1.389	12.57	0.2363
3-Etilpentano	100.2	200.3	0.7028	0.6982	1.393	12.39	0.2389
2,2-Dimetilpentano	100.2	174.5	0.6782	0.6739	1.302	12.67	0.2328
3-Metil-3-Etilpentano	114.2	244.9	0.7315	0.7295	1.408	12.16	0.2466
2,2,3-Trimetilpentano	114.2	229.7	0.7202	0.7161	1.403	12.27	0.2440
2,2,4-Trimetilpentano	114.2	210.6	0.6962	0.6920	1.391	12.57	0.2378
2,3,3-Trimetilpentano	114.2	238.6	0.7303	0.7262	1.408	12.15	0.2464
2,3,4-Trimetilpentano	114.2	236.2	0.7233	0.7191	1.404	12.25	0.2447
N-Nonano	128.3	303.4	0.7217	0.7177	1.405	12.66	0.2453

TABLA D.1.- (CONTINUACION)

Substancia	PM	TNE	GE	ρ	n	K	I
2-Metiloctano	128.3	289.9	0.7175	0.7135	1.403	12.66	0.2441
3-Metiloctano	128.3	291.6	0.7245	0.7206	1.406	12.55	0.2458
4-Metiloctano	128.3	288.4	0.7244	0.7202	1.406	12.53	0.2457
3-Etilheptano	128.3	289.4	0.7308	0.7266	1.409	12.43	0.2474
Naftenos							
N-Propilciclohexano	126.2	314.1	0.7977	0.7937	1.437	11.51	0.2620
N-Butilciclohexano	140.3	357.8	0.8031	0.7992	1.441	11.64	0.2639
N-Pentilciclohexano	154.3	398.6	0.8077	0.8037	1.444	11.77	0.2655
N-Hexilciclohexano	168.3	436.5	0.8115	0.8076	1.446	11.88	0.2668
N-Heptilciclohexano	182.3	472.8	0.8148	0.8109	1.448	11.99	0.2679
N-Octilciclohexano	196.4	506.5	0.8176	0.8138	1.450	12.09	0.2689
N-Nonilciclohexano	210.4	538.7	0.8201	0.8163	1.452	12.19	0.2698
N-Decilciclohexano	224.4	567.7	0.8224	0.8186	1.453	12.27	0.2705
N-Undecilciclohexano	238.4	595.8	0.8243	0.8206	1.455	12.35	0.2712
N-Dodecilciclohexano	252.5	622.2	0.8261	0.8223	1.456	12.43	0.2718
N-Tridecilciclohexano	266.5	647.4	0.8277	0.8239	1.457	12.50	0.2723
N-Tetradecilciclohexano	280.5	671.0	0.8290	0.8253	1.458	12.57	0.2728
N-Pentadecilciclohexano	294.5	694.0	0.8303	0.8266	1.459	12.63	0.2733
N-Hexadecilciclohexano	308.6	716.0	0.8316	0.8279	1.460	12.69	0.2737
Aromáticos							
Benceno	78.1	176.2	0.8844	0.8791	1.501	9.72	0.2947
Metilbenceno	92.1	231.1	0.8718	0.8670	1.497	10.14	0.2926
Etilbenceno	106.2	277.1	0.8718	0.8713	1.496	10.36	0.2921
1,2-Dimetilbenceno	106.2	291.9	0.8848	0.8803	1.505	10.28	0.2968
1,3-Dimetilbenceno	106.2	282.4	0.8687	0.8642	1.497	10.42	0.2927
1,4-Dimetilbenceno	106.2	281.0	0.8657	0.8611	1.496	10.45	0.2920
N-Propilbenceno	120.2	318.6	0.8665	0.8621	1.492	10.62	0.2901
Isopropilbenceno	120.2	306.3	0.8663	0.8619	1.491	10.56	0.2898

TABLA D.1.- (CONTINUACION)

Substancia	PM	TNE	GE	ρ	n	K	I
1-Metil-2-Etilbenceno	120.2	329.3	0.8851	0.8808	1.505	10.44	0.2964
1-Metil-3-Etilbenceno	120.2	322.4	0.8690	0.8646	1.497	10.60	0.2924
N-Pentilbenceno	148.2	401.7	0.8628	0.8586	1.488	11.03	0.2861
N-Hexilbenceno	162.3	439.0	0.8617	0.8575	1.486	11.20	0.2873
N-Heptilbenceno	176.3	474.8	0.8609	0.8567	1.485	11.36	0.2868
N-Octilbenceno	190.3	507.9	0.8603	0.8562	1.485	11.50	0.2864
N-Nonilbenceno	204.3	539.6	0.8599	0.8558	1.484	11.63	0.2860
N-Decilbenceno	218.4	568.2	0.8596	0.8555	1.483	11.74	0.2857
N-Undecilbenceno	232.4	595.8	0.8593	0.8553	1.483	11.05	0.2855
N-Dodecilbenceno	246.4	621.7	0.8591	0.8551	1.492	11.95	0.2853
N-Tridecilbenceno	260.4	646.3	0.8589	0.8550	1.482	12.04	0.2851
N-Tetradecilbenceno	274.5	669.0	0.8587	0.8548	1.482	12.13	0.2849
N-Pentadecilbenceno	288.5	691.0	0.8586	0.8547	1.481	12.20	0.2843
N-Hexadecilbenceno	302.5	712.0	0.8586	0.8547	1.481	12.28	0.2847

TNE : °F

 ρ : densidad de líquido a 20°C, 1 atm., g/cm³

NOTA: Para ampliar esta información consultar Huang, 1977.

APENDICE E TABLAS DE DATOS PARA EL METODO DE RIAZI

Apéndice E.

Tablas de datos para el método de Riazi.

TABLA E.1.- PROPIEDADES FÍSICAS DE HIDROCARBUROS LIGEROS.

Substancia	Tc	Pc	Vc	Zc	W
Parafinas					
N-Pentano	385.7	488.6	0.0675	0.2623	0.2510
2-Metilbutano	369.1	490.4	0.0679	0.2702	0.2273
N-Hexano	453.7	436.9	0.0688	0.2543	0.2957
2-Metilpentano	435.8	436.6	0.0681	0.2667	0.2791
3-Metilpentano	448.3	453.1	0.0681	0.2729	0.2750
2,2-Dimetilbutano	420.1	446.8	0.0667	0.2721	0.2310
2,3-Dimetilbutano	440.3	453.5	0.0665	0.2691	0.2473
N-Heptano	512.8	396.8	0.0691	0.2633	0.3506
2-Metilhexano	495.0	396.5	0.0673	0.2610	0.3298
3-Metilhexano	503.8	408.1	0.0646	0.2555	0.3240
3-Etilpentano	513.5	419.3	0.0665	0.2676	0.3101
2,2-Dimetilpentano	477.2	402.2	0.0655	0.2666	0.2886
3-Metil-3-Etilpentano	578.2	407.2	0.0638	0.2655	0.3037
2,2,3-Trimetilpentano	554.6	395.9	0.0611	0.2539	0.2975
2,2,4-Trimetilpentano	519.5	373.4	0.0656	0.2652	0.3033
2,3,3-Trimetilpentano	572.7	409.0	0.0638	0.2691	0.2901
2,3,4-Trimetilpentano	559.9	395.9	0.0546	0.2671	0.3165

TABLA E.1.- (CONTINUACION)

Substancia	Tc	Pc	Vc	Zc	W
N-Nonano	610.7	332.0	0.0684	0.2536	0.4437
2-Metiloctano	596.5	332.0	0.0676	0.2540	
3-Metiloctano	602.6	339.0	0.0661	0.2521	
4-Metiloctano	598.1	339.0	0.0653	0.2502	
3-Etilheptano	603.3	348.0	0.0638	0.2497	
Naftenos					
N-Propilciclohexano	691.0	407.1	0.0605	0.2518	0.2577
N-Butilciclohexano	741.0	451.0	0.0610	0.3035	0.3618
N-Pentilciclohexano	741.0	320.0	0.0625	0.2395	
N-Hexilciclohexano	774.0	296.0	0.0630	0.2371	
N-Heptilciclohexano	806.0	268.0	0.0634	0.2281	0.5825
N-Octilciclohexano	840.0	246.0	0.0638	0.2210	
N-Nonilciclohexano	865.0	225.0	0.0641	0.2135	
N-Decilciclohexano	891.0	197.0	0.0670	0.2044	
N-Undecilciclohexano	916.0	184.0	0.0671	0.1994	
N-Dodecilciclohexano	937.0	169.0	0.0673	0.1916	
N-Tridecilciclohexano	959.0	157.0	0.0673	0.1850	
N-Tetradecilciclohexano	977.0	145.0	0.0675	0.1781	
Aromáticos					
Benceno	552.2	710.4	0.0531	0.2714	0.2100
Metilbenceno	605.6	595.9	0.0549	0.2637	0.2566
Etilbenceno	651.2	523.5	0.0564	0.2642	0.3011
1,2-Dimetilbenceno	675.0	541.4	0.0557	0.2630	0.3136
1,3-Dimetilbenceno	651.0	513.6	0.0567	0.2594	0.3311
1,4-Dimetilbenceno	649.6	509.2	0.0572	0.2598	0.3243
N-Propilbenceno	689.4	464.1	0.0586	0.2651	0.3444
Isopropilbenceno	676.4	465.4	0.0570	0.2616	0.3353

TABLA E.1.- (CONTINUACION)

Substancia	Tc	Pc	Vc	Zc	W
1-Metil-2-Etilbenceno	712.9	440.9	0.0610	0.2571	0.2941
1-Metil-3-Etilbenceno	687.0	411.5	0.0650	0.2613	0.3232
N-Pentilbenceno	764.2	378.0	0.0594	0.2535	
N-Hexilbenceno	795.9	345.0	0.0610	0.2535	
N-Heptilbenceno	824.7	319.0	0.0620	0.2530	
N-Octilbenceno	851.0	295.0	0.0630	0.2515	
N-Nonilbenceno	874.0	275.0	0.0590	0.2317	
N-Decilbenceno	896.0	259.0	0.0640	0.2488	
N-Undecilbenceno	916.0	242.0	0.0650	0.2473	
N-Dodecilbenceno	934.0	229.0	0.0650	0.2453	
N-Tridecilbenceno	950.0	218.0	0.0650	0.2440	
N-Tetradecilbenceno	966.0	206.0	0.0660	0.2439	

Tc : °F

Pc : Psia.

Vc : ft³/lb

TABLA E.2.- VISCOSIDADES CINEMATICAS DE HIDROCARBUROS LIGEROS.

Substancia	TNE	PM	ν_{100}	ν_{210}
Parafinas				
N-Hexano	155.7	86.2	0.4137	
N-Heptano	209.2	100.2	0.5214	
N-Octano	258.2	114.2	0.6476	0.4039
N-Nonano	303.5	128.3	0.8087	0.4776
N-Decano	345.5	142.3	1.0040	0.5591
N-Undecano	384.6	156.3	1.2360	0.6515
N-Dodecano	421.3	170.3	1.5120	0.7563
N-Tridecano	455.8	184.4	1.8280	0.8686
N-Tetradecano	488.3	198.4	2.1970	0.9937
N-Pentadecano	519.1	212.4	2.6120	1.1260
N-Hexadecano	548.2	226.4	3.0810	1.2680
N-Heptadecano	575.9	240.5	3.6140	1.4220
N-Octadecano	602.1	254.5	4.2050	1.5830
N-Nonadecano	627.1	268.5	4.8670	1.7530
N-Eicosano	650.8	282.5	5.6280	1.9390
Naftenos				
Metilciclopentano	161.3	84.2	0.565	
Etilciclopentano	218.2	98.2	0.619	0.39

TABLA E.2.- (CONTINUACION)

Substancia	TNE	PM	ν_{100}	ν_{210}
N-Butilciclopentano	313.9	126.3	0.908	0.53
N-Pentilciclopentano	356.9	140.3	1.128	0.62
N-Hexilciclopentano	397.2	154.3	1.415	0.73
N-Heptilciclopentano	435.0	168.3	1.748	0.84
N-Octilciclopentano	470.3	182.3	2.130	0.98
N-Nonilciclopentano	503.6	196.4	2.570	1.12
N-Decilciclopentano	534.9	210.4	3.05	1.27
N-Undecilciclopentano	564.4	224.4	3.63	1.44
N-Dodecilciclopentano	592.2	238.4	4.25	1.61
N-Tridecilciclopentano	618.6	252.6	4.95	1.78
N-Tetradecilciclopentano	644.0	266.5	5.71	1.98
N-Pentadecilciclopentano	667.0	280.5	6.54	2.19
Aromáticos				
N-Propilbenceno	318.6	120.2	0.7944	0.455
N-Butilbenceno	351.9	134.3	0.3470	0.518
N-Pentilbenceno	401.7	148.2	1.188	0.621
N-Hexilbenceno	439.0	162.3	1.462	0.725
N-Heptilbenceno	474.8	176.3	1.778	0.837
N-Octilbenceno	507.9	190.3	2.14	0.960
N-Nonilbenceno	539.6	204.3	2.56	1.092
N-Decilbenceno	568.2	218.4	3.04	1.234
N-Undecilbenceno	595.8	232.4	3.58	1.386
N-Dodecilbenceno	621.7	246.4	4.19	1.548
N-Tridecilbenceno	646.3	260.4	4.87	1.721
N-Tetradecilbenceno	669.0	274.5	5.62	1.904

TNE : °F

 $\nu_{100}, 210$: en centistokes a 100°F y 210°F.

TABLA E.3.- VISCOSIDADES CINEMATICAS DE HIDROCARBUROS PESADOS.

Substancia	PN	TE	ν_{100}	ν_{210}
Parafinas				
4-N-Propilheptadecano	282.5	485.5	4.939	1.669
5-N-Butilhexadecano	282.5	457.0	5.146	1.685
N-Tricosano	324.6	501.0	8.0	2.584
9-N-Hexilheptadecano	324.6	486.0	7.292	2.125
N-Tetracosano	338.6	511.0	9.0	2.787
2-Metiltricosano	338.6	506.0	9.602	2.85
9-N-Octilheptadecano	352.7	504.5	8.906	2.478
N-Hexacosano	366.7	529.5	11.5	3.294
11-N-Butildocosano	366.7	515.5	10.348	2.78
9-N-Butildocosano	366.7	515.7	10.58	2.815
7-N-Butildocosano	366.7	514.0	11.067	2.921
3-Etiltetracosano	366.7	528.5	11.525	3.279
N-Dotriacosano	450.8	572.5	21.1	5.00
N-Pentatriacosano	492.9	587.5	27.932	5.991
Naftenos				
Diciclohexilmetano	180.3	386.5	4.066	1.437
Perhidrofenantrina	192.3	408.0	5.065	1.771
1,1-Diciclohexiletano	194.4	402.0	5.56	1.76

TABLA E.3.- (CONTINUACION)

Substancia	FM	TE	ν_{100}	ν_{210}
5-Butil-6-Hexilindano	258.4	462.0	8.907	2.225
5-Butil-6-Hexilhidroindano	264.5	554.5	9.077	2.175
2,6-Dimetil-3-Octildecalina	278.5	468.8	11.0	2.70
9-N-Dodecilperhidroantraceno	360.6	536.0	36.9	6.14
2-N-Dodecilperhidrofenantrina	348.6	515.5	33.4	4.96
11-Alfa-Decaliluneicosano	432.8	560.0	55.5	6.4
Aromáticos				
1,1-Difeniletano	182.3	404.5	2.925	1.145
1-Fenil-2-Ciclohexiletano	188.3	406.0	3.214	1.27
2(Ar)-Butiltetralina	188.3	410.5	3.318	1.242
5-Butil-6-Hexilindano	258.4	462.0	8.91	2.221
7-Feniltridecano	260.5	446.0	5.9	1.674
2,6-Dimetil-3-Octilnaftaleno	268.4	494.0		2.823
1-Alfa-Naftilundecano	282.5	502.0	12.13	2.769
1,1-Di-P-Toluildecano	350.6	528.5	24.6	4.08

TE : a 10 mm Hg, °K

 $\nu_{100,210}$: en centistokes a 100°F y 210°F.

TABLA E. 4.- CONSTANTES DE LA ECUACION DE ENTALPIA DE GAS IDEAL DE
HIDROCARBUROS (EC. 149).

Substancia	A	$10^2 B$	$10^4 C$	$10^8 D$	$10^{12} E$	$10^{16} F$
Parafinas						
N-Hexano	32.035	-2.309	4.613	-9.740	10.336	-3.064
N-Heptano	30.701	-2.314	4.609	-9.475	10.475	-3.134
N-Octano	29.501	-2.240	4.597	-9.806	10.475	-3.135
N-Nonano	28.566	-2.165	4.585	-9.797	10.465	-3.131
N-Decano	28.489	-2.383	4.611	-9.978	10.835	-3.307
N-Undecano	28.069	-2.384	4.607	-9.983	10.841	-3.312
N-Dodecano	26.211	-1.852	4.538	-9.646	10.139	-2.966
N-Tridecano	26.977	-2.293	4.595	-9.975	10.835	-3.309
N-Tetradecano	26.506	-2.204	4.580	-9.916	10.712	-3.253
N-Pentadecano	26.748	-2.411	4.607	-10.076	11.044	-3.414
N-Hexadecano	26.193	-2.282	4.590	-10.002	10.891	-3.339
N-Heptadecano	26.162	-2.356	4.599	-10.066	11.030	-3.407
N-Octadecano	25.975	-2.161	4.599	-10.080	11.058	-3.420
N-Nonadecano	25.449	-2.215	4.579	-9.986	10.864	-3.327
N-Eicosano	25.435	-3.373	4.586	-10.031	10.951	-3.365
Naftenos						
Metilciclopentano	54.705	-16.34	5.315	-12.397	14.655	-4.976
Etilciclopentano	53.759	-15.24	5.279	-12.321	14.677	-4.997

TABLA E.5.- CAPACIDADES CALORIFICAS DE HIDROCARBUROS.

Substancia	PM	TNE	\bar{C}_p 0°F	\bar{C}_p 600°F	\bar{C}_p 1200°F	λ
Parafinas						
N-Pentano	72.2	96.9	25.6	49.0	63.9	6.160
N-Hexano	86.2	155.7	30.2	58.2	75.8	6.896
2-Metilpentano	86.2	140.5	30.3	58.9	75.8	6.896
N-Heptano	100.2	209.2	35.0	67.4	87.7	7.576
2,2,3-Trimetilbutano	100.2	177.6	34.3	68.7	88.9	6.918
N-Octano	114.2	258.2	39.8	76.6	99.6	8.225
N-Nonano	128.3	303.4	44.6	85.9	111.4	8.823
N-Decano	142.3	345.4	49.4	95.1	123.3	9.388
N-Undecano	156.3	384.6	54.2	104.3	135.2	9.920
N-Dodecano	170.3	421.3	59.0	113.5	147.1	10.43
N-Tridecano	184.4	455.8	63.8	122.7	158.9	10.91
N-Tetradecano	198.4	488.3	68.7	132.0	170.8	11.38
N-Pentadecano	212.4	519.1	73.5	141.2	182.7	11.82
N-Hexadecano	226.4	548.2	78.3	150.4	194.5	12.24
N-Heptadecano	240.5	575.9	83.1	159.6	206.4	12.64
N-Octadecano	254.5	602.1	87.9	168.8	218.3	13.02
N-Nonadecano	268.5	627.1	92.8	178.1	230.2	13.39
N-Eicosano	282.5	650.8	97.6	187.3	242.1	13.74

TABLA E. 4. - (CONTINUACION)

Substancia	A	10 ² B	10 ⁴ C	10 ⁸ D	10 ¹² E	10 ¹⁶ F
N-Propilciclopentano	49.414	-13.45	5.169	-11.927	13.982	-4.677
N-Butilciclopentano	46.259	-12.14	5.094	-11.693	13.607	-4.517
N-Pentilciclopentano	44.180	-11.28	5.060	-11.639	13.576	-4.515
N-Hexilciclopentano	42.275	-10.44	5.012	-11.475	13.291	-4.388
N-Heptilciclopentano	40.642	-9.781	4.978	-11.374	13.134	-4.315
N-Octilciclopentano	39.062	-9.146	4.941	-11.262	13.965	-4.253
N-Nonilciclopentano	40.109	-9.633	5.037	-12.367	16.980	-4.648
N-Decilciclopentano	37.224	-8.350	4.906	-11.181	12.858	-4.209
N-Undecilciclopentano	36.262	-7.946	4.883	-11.105	12.734	-4.155
N-Dodecilciclopentano	35.389	-7.591	4.862	-11.034	12.611	-4.098
N-Tridecilciclopentano	34.692	-7.307	4.848	-11.000	12.574	-4.090
N-Tetradecilciclopentano	33.536	-6.835	4.807	-10.816	12.216	-3.918
N-Pentadecilciclopentano	33.536	-6.825	4.825	-10.940	12.491	-4.055
Aromáticos						
Benceno	36.314	-12.26	4.310	-11.381	14.949	-5.647
Metilbenceno	31.884	-10.11	4.225	-10.614	13.376	-4.840
Etilbenceno	30.332	-9.363	4.390	-11.262	14.582	-5.432
N-Propilbenceno	32.504	-9.990	4.668	-12.692	17.678	-6.944
N-Butilbenceno	29.053	-7.403	4.378	-10.771	13.349	-4.777
N-Pentilbenceno	27.358	-6.493	4.343	-10.435	12.593	-4.395
N-Hexilbenceno	28.116	-6.184	4.421	-10.718	13.092	-4.606
N-Heptilbenceno	28.425	-6.401	4.506	-10.982	13.562	-4.815
N-Nonilbenceno	26.441	-5.470	4.423	-10.437	12.341	-4.199
N-Decilbenceno	27.302	-5.720	4.495	-10.774	12.053	-4.541
N-Undecilbenceno	26.926	-5.495	4.500	-10.752	13.007	-4.527
N-Dodecilbenceno	26.532	-5.143	4.503	-10.636	12.663	-4.333
N-Tetradecilbenceno	25.714	-4.135	4.470	-10.400	12.110	-4.034

TABLA E.5. - (CONTINUACION)

Substancias	PM	TNE	CP 0°F	CP 600°F	CP 1200°F	λ
Naftenos						
Ciclopentano	70.1	120.6	16.2	41.7	57.1	6.524
Metilciclopentano	84.2	161.3	22.0	51.6	69.4	6.950
Etilciclopentano	98.2	218.2	24.7	60.7	81.6	7.715
1,1-Dimetilciclopentano	98.2	189.5	27.0	61.8	82.4	7.239
N-Propilciclopentano	112.2	267.7	29.5	70.0	93.4	8.152
N-Pentilciclopentano	140.3	356.9	39.1	88.4	117.2	9.31
N-Hexilciclopentano	154.3	397.2	44.0	97.6	129.1	9.840
N-Heptilciclopentano	168.3	435.0	48.8	106.8	140.9	10.36
N-Octilciclopentano	182.3	470.3	53.6	116.1	152.8	10.85
N-Nonilciclopentano	196.4	503.6	58.4	125.4	164.7	11.29
N-Decilciclopentano	210.4	534.9	63.2	134.5	176.6	11.712
N-Undecilciclopentano	224.4	564.4	68.0	143.7	188.4	12.16
N-Dodecilciclopentano	238.4	592.2	72.8	152.9	200.3	12.57
N-Tridecilciclopentano	252.5	618.6	77.7	162.2	212.2	12.98
N-Tetradecilciclopentano	266.5	644.0	82.5	171.4	224.1	13.38
N-Pentadecilciclopentano	280.5	667.0	87.3	180.6	235.9	13.78
N-Hexadecilciclopentano	294.5	691.0	92.1	189.8	247.8	14.18
Ciclohexano	84.2	177.3	21.0	52.9	72.6	7.16
Metilciclohexano	98.2	213.7	27.1	63.5	85.2	7.44
Etilciclohexano	112.2	269.2	32.1	72.9	97.3	8.20
N-Propilciclohexano	126.2	314.1	37.6	82.6	109.1	8.62
N-Butilciclohexano	140.3	357.8	42.4	91.7	120.9	9.20
N-Pentilciclohexano	154.3	398.6	42.7	101.1	132.8	9.76
N-Hexilciclohexano	168.3	436.5	52.1	110.2	144.6	10.24
N-Heptilciclohexano	182.3	472.8	56.8	119.4	156.4	10.73
N-Octilciclohexano	196.4	506.5	61.6	128.6	168.5	11.19
N-Nonilciclohexano	210.4	538.7	66.6	137.8	180.3	11.62
N-Decilciclohexano	224.4	567.7	71.3	147.2	192.1	12.04
N-Undecilciclohexano	238.4	595.8	76.2	156.4	204.1	12.44

TABLA E.5.- (CONTINUACION)

Substancia	PM	TNE	\bar{C}_p 0°F	\bar{C}_p 600°F	\bar{C}_p 1200°F	λ
N-Dodecilociclohexano	252.5	622.2	80.8	165.6	215.9	12.80
N-Tridecilociclohexano	266.5	647.4	85.8	174.8	227.9	13.17
N-Tetradecilociclohexano	280.5	671.0	90.7	184.0	329.6	13.53
N-Pentadecilociclohexano	294.5	694.0	95.4	193.2	251.5	13.86
N-Hexadecilociclohexano	308.6	716.0	100.3	202.4	263.5	14.18
Aromáticos						
Benceno	78.1	176.2	16.4	37.2	48.4	7.372
Metilbenceno	92.1	231.1	21.2	45.9	59.9	7.931
Etilbenceno	106.2	277.1	26.4	55.7	72.0	8.50
N-Propilbenceno	120.2	318.6	32.1	65.1	84.0	9.14
Isopropilbenceno	120.2	306.3	31.1	65.3	84.3	8.97
1-Metil-2-Etilbenceno	120.2	329.3	33.1	65.0	83.8	9.29
N-Butilbenceno	134.2	361.9	36.0	74.2	95.9	9.38
N-Pentilbenceno	148.2	401.7	40.8	83.4	107.8	9.85
N-Hexilbenceno	162.3	439.0	45.7	92.6	119.6	10.30
N-Heptilbenceno	176.3	474.8	50.5	101.9	131.5	10.80
N-Octilbenceno	190.3	507.9	55.3	111.1	143.4	11.20
N-Nonilbenceno	204.3	539.4	60.1	120.3	155.3	11.70
N-Decilbenceno	218.4	568.2	64.9	129.5	167.1	12.12
N-Undecilbenceno	232.4	595.8	69.7	138.7	179.0	12.50
N-Dodecilbenceno	246.4	621.7	74.6	148.0	190.9	13.00
N-Tridecilbenceno	260.4	646.3	79.4	157.2	202.8	13.40
N-Tetradecilbenceno	274.5	669.0	84.2	166.4	214.6	13.80
N-Pentadecilbenceno	288.5	691.0	89.0	175.6	226.5	14.20
N-Hexadecilbenceno	302.5	712.0	93.8	184.8	238.4	14.60

TNE : °F

 \bar{C}_p : BTU/LBmol°F λ : calor de vaporización a TNE, Kcal/gmol

TABLA E.6.- PROPIEDADES FISICAS DE HIDROCARBUROS PESADOS

(PM > 200).

Substancia	PM	GE	ν	μ	n	RI	VGE
Parafinas							
N-Tetracosano	338.6	0.812	2.79	35.5	1.4504	1.0514	0.745
11-N-Butildocosano	366.7	0.808	2.78	35.5	1.4461	1.0441	0.749
5-N-Butildocosano	366.7	0.809	3.02	36.3	1.4466	1.0437	0.75
9-Etil-9-N-Heptiloctadecano	380.7	0.811	3.48	37.8	1.4513	1.0475	0.746
7-N-Hexildocosano	394.7	0.812	3.32	37.2	1.4517	1.0477	0.749
11-N-Deciluncosano	436.8	0.815	3.66	38.4	1.454	1.0842	0.748
N-Dotricosano	450.8	0.816	5.01	42.7	1.455	1.0491	0.730
11-N-Decildocosano	450.8	0.817	3.91	39.2	1.4543	1.0479	0.747
11-N-Deciltetracosano	478.9	0.819	4.45	40.9	1.4556	1.048	0.746
9-N-Octilhexacosano	478.9	0.818	4.7	41.7	1.456	1.0487	0.743
13-N-Undecilpentacosano	507.0	0.820	4.9	42.4	1.456	1.0483	0.745
13-N-Dodecilhexacosano	535.0	0.823	5.54	44.4	1.4577	1.0483	0.744
Naftenos							
1,3-Diciclohexilciclohexano	248.4	0.949	4.61	41.4	1.5065*	1.036	0.916
1,2-Diciclohexilciclohexano	248.4	0.949	4.86	42.2	1.5062	1.036	0.917
2(Ar)-N-Butil-3(Ar)-N-Hexil-							
Tetralina	272.5	0.918	2.92	35.9	1.5075	1.048	0.909
Di(Alfa-Decalil)-Metano	288.5	0.980	10.96	62.6	1.518	1.031	0.940

TABLA E.6.- (CONTINUACION)

Substancia	PM	GE	ν	μ	n	RI	VGE
1,2-Di(Alfa-Decalil)-Etano	302.5	0.974	12.2	67.2	1.5176	1.034	0.929
1,1-Di(Alfa-Decalil)-Etano	302.5	0.985	16.5	83.9	1.5217	1.033	0.938
1,5-Diciclopentil-3(2-Ciclo pentiletil)-Pentano	304.5	0.904	3.96	39.5	1.4853	1.0378	0.866
1,7-Diciclopentil-4(2-Fenil etil)-Heptano	340.6	0.929	3.92	39.2	1.507	1.046	0.898
1-Fenil-3(2-Ciclohexiletil)- 6-Ciclopentilhexano	340.6	0.931	4.8	42.0	1.5086	1.0465	0.892
Colestano	372.8	0.957	21.15	103.4	1.52	1.05	0.897
1,1-(Alfa-Decalil)-Undecano	428.8	0.945	20.25	99.5	1.5062	1.038	0.885
Aromáticos							
1,1-Difeniletileno	180.2	1.033	3.96**	39.1**	1.6078	1.097	1.033
4,5-Dimetil-9,10-Dihidro fenantrina	206.3	1.109	4.93	42.2	1.6433*	1.094	1.127
1,3-Difenilbenceno	230.2	1.107	3.86	39.0	1.6481*	1.0989	1.132
1,2-Difenilbenceno	230.3	1.092	4.53	41.2	1.6447	1.105	1.107
9-N-Butilantraceno	239.3	1.06	4.61	41.4	1.6006*	1.0741	1.064
1,5-Difenil-3(2-Feniletil)- Pentano	328.5	1.017	3.81	38.8	1.5725	1.0695	1.015
1,7-Diciclopentil-4-(2-Fenil etil)-Heptano	340.6	0.925	3.92	39.2	1.507	1.047	0.919
1,10-Di-(Alfa-Naftil)-Decano	394.6	1.04	12.27	67.4	1.6094	1.0952	1.016

GE : 60/600°F

 ν : a 210°F μ : a 210 °F

n : a 20°C

* Valores calculados de n.

** Viscosidades a 100°F.

NOTA: Para mayor información acerca de los datos reportados en este apéndice consultar Riazi, (1979).