

121  
2ej



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROGRAMA PARA EL ANALISIS DEL  
BALANCE TERMICO DE UN HORNO DE  
VAPORIZACION DE PETROLEO CRUDO

T E S I S  
Que para obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO  
p r e s e n t a:

ERNESTO RIOS PATRON



México, D. F.

1993

TESIS CON  
FALLA LE CRGEN



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.

## CONTENIDO

<b>1. PROLOGO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCION A UNA REFINERIA Y A LA DESTILACION ATMOSFERICA .....</b>	<b>7</b>
2.1 Descripción de una refinería .....	7
2.2 Descripción de una planta de destilación combinada de petróleo.....	12
2.3 Productos obtenidos en la destilación primaria ....	16
<b>3. CARACTERIZACION DEL PETROLEO .....</b>	<b>20</b>
3.1 Propiedades generales del petróleo crudo .....	23
3.2 El problema de la representación de la composición del petróleo .....	27
3.3 Métodos experimentales de destilación por lotes ...	30
3.4 ¿Qué es caracterizar un petróleo, y en qué consiste el balance de materia? .....	39
3.5 Tipos de petróleo para la elaboración de CRUDO y su origen .....	57
3.6 Selección del tipo de interpolación .....	58
3.7 Predicción del punto inicial de ebullición .....	61
3.8 Selección del modelo de extrapolación para la curva TBP .....	63
3.9 Ajuste del modelo de extrapolación para garantizar la continuidad de la curva .....	75

3.10 Selección del modelo de extrapolación para la curva de densidad .....	78
3.11 Predicción de la TBP y densidad al 100% en volumen conociendo las propiedades generales del petróleo crudo .....	85
3.12 Importancia del modelo de extrapolación .....	90
<b>4. DESCRIPCION DE LA ZONA DE FLASH DE LA TORRE DE DESTILACION ATMOSFERICA .....</b>	<b>93</b>
4.1 La zona de flash de la torre de destilación atmosférica .....	93
4.2 Determinación de las condiciones de la zona de flash .....	95
4.3 Cálculo de la carga térmica requerida en el horno.	101
<b>5. BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA EN UN HORNO .....</b>	<b>103</b>
5.1 Balance de materia para gas combustible .....	105
5.2 Balance de materia para combustóleo .....	113
5.3 Consistencia del análisis de los gases de combustión .....	118
5.4 Balance de energía para gas combustible .....	122
5.5 Balance de energía para combustóleo .....	131
5.6 Cálculo de la cantidad de combustible requerido por el horno .....	134
5.7 Cálculo del estimado del calor de radiación y de la temperatura del hogar .....	136

<b>6. DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA CRUDO .....</b>	<b>147</b>
6.1 Descripción del subprograma de caracterización ...	148
6.2 Descripción del subprograma de cálculo de las condiciones de la zona de flash .....	159
6.3 Descripción de subprograma del balance térmico del horno de vaporización de petróleo crudo .....	163
<b>7. CONCLUSIONES .....</b>	<b>173</b>
<b>APENDICES</b>	
<b>A. Ecuaciones de estado cúbicas .....</b>	<b>176</b>
<b>B. Procedimiento de cálculo de las constantes del     balance de energía .....</b>	<b>181</b>
<b>C. Curvas experimentales de destilación y densidad.....</b>	<b>186</b>
<b>D. Subrutinas principales de subprogramas caracter y     horno.....</b>	<b>193</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>208</b>

## 1. PROLOGO

En la división de estudios de posgrado de la Facultad de Química de la U. N. A. M. se está llevando a cabo un proyecto, que consiste en la elaboración de un programa para computadoras personales que calcule el equilibrio físico de una sustancia o mezcla a través de las ecuaciones de estado de Peng-Robinson<sup>(18,19)</sup> o de Soave-Redlich-Kwong, así como los balances de materia y energía involucrados en algunas operaciones típicas de la Ingeniería Química. Este proyecto se conoce con el nombre de "EQFASES".

El programa resultante de este proyecto estará dirigido hacia las Instituciones de Educación Superior que imparten la carrera de Ingeniería Química en la República Mexicana, y a la industria de procesos en general, como una alternativa económica, adicional a los paquetes comerciales de cálculo de propiedades.

El proyecto se encuentra estructurado en las siguientes etapas:

I.) Cálculo de propiedades y relaciones de equilibrio.

1.) Rutinas de cálculo de las siguientes propiedades termodinámicas:

- 1.1) Entalpía de líquido y/o vapor.
- 1.2) Entropía de líquido y/o vapor.
- 1.3) Energía de Gibbs de líquido y/o vapor.
- 1.4) Coeficientes de fugacidad de líquido y/o vapor.

2.) Rutinas para el cálculo de relaciones termodinámicas de equilibrio:

- 2.1) Equilibrios líquido-vapor.
- 2.2) Equilibrios líquido-líquido.
- 2.3) Equilibrios líquido-líquido-Vapor.

II.) Cálculo del balance de materia y energía de una vaporización instantánea (Flash).

- 1.) Cálculo de flash a temperatura y presión constante.
- 2.) Cálculo de flash a temperatura y entalpía constante.
- 3.) Cálculo de flash a temperatura y relación V/F constante.
- 4.) Cálculo de flash a presión y relación V/F constante.

5.) Cálculo de los puntos de burbuja y rocío.

5.1) Temperatura de burbuja.

5.2) Presión de burbuja.

5.3) Temperatura de rocío.

5.4) Presión de rocío.

III.) Cálculo de parámetros y propiedades de mezclas específicas.

1.) Determinación de parámetros de compuestos puros.

2.) Determinación de parámetros de interacción binaria para mezclas multicomponentes.

3.) Caracterización de petróleo crudo.

IV.) Balances de materia y energía en equipos.

1.) Balance de materia y energía en un horno.

2.) Balance de exergía en bombas, compresores y cambiadores de calor.

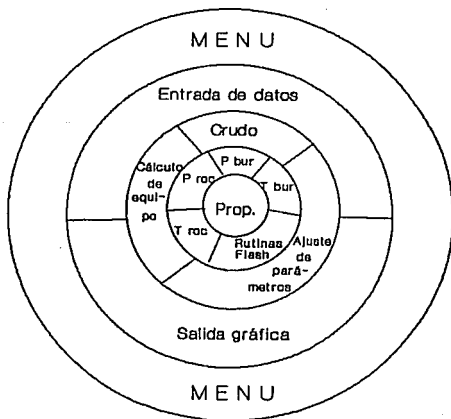


Para la generación de EQFASES se ha seguido el esquema de la programación estructurada, con la finalidad de que una rutina pueda llamar a otra, y así volver flexible al programa, aprovechando al máximo las ventajas que éste puede proporcionar. En la figura 1.1 se muestra la estructura del proyecto EQFASES a través de un esquema de cebolla donde la capa inicial, y corazón del programa lo constituyen las rutinas para el cálculo de propiedades con la ecuación de estado.

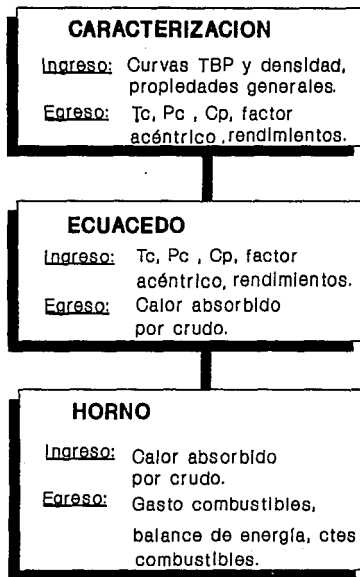
La presente tesis se lleva a cabo en el marco del convenio PEMEX-IMP-UNAM y consiste en la realización de las rutinas de caracterización de petróleo y de balance de materia y energía en un horno, que formarán parte del EQFASES. El programa generado en esta tesis se identificará con el nombre de CRUDO. El programa CRUDO tiene como objetivo calcular las propiedades termodinámicas y físicas requeridas para predecir el equilibrio líquido-vapor de un petróleo crudo con una ecuación de estado, es decir, caracterizar un petróleo crudo con la cantidad mínima de información, consistente en una curva de destilación TBP y una curva de densidad, proporcionadas de laboratorio, por esta razón CRUDO no solicita análisis de ligeros para precisar la predicción del equilibrio líquido-vapor de los componentes ligeros del petróleo ni solicita una curva de peso molecular.

Debido a que los análisis TBP que se realizan a cabo en las refinerías siguen procedimientos definidos, CRUDO considera que la información obtenida de laboratorio ha sido revisada y corregida estadísticamente antes de ser alimentada al programa. Con las propiedades predichas se calcula el balance de materia y energía de un horno de vaporización de petróleo crudo con la finalidad de conocer la carga térmica y la cantidad de combustible requerido para cumplir con las condiciones de la zona de flash de la torre de destilación atmosférica. La figura 1.2 muestra la estructura general del programa CRUDO.

Fig.1.1 Estructura del "EQFASES".



**Figura 1.2. Descripción general del programa crudo.**



Características de productos de acuerdo a las temperaturas de corte seleccionadas.

Cálculo de propiedades en el equilibrio líquido-vapor para petróleo crudo con las ecuaciones PRSV o SRK.

Cálculo del balance de materia y energía. Estimado del calor y la temperatura en la zona de radiación.

## 2. INTRODUCCION A UNA REFINERIA Y A LA DESTILACION ATMOSFERICA

Con la finalidad de explicar el uso e importancia de los productos obtenidos de la destilación atmosférica del petróleo crudo, en este capítulo se presenta una breve descripción de los procesos de una refinería típica.

### 2.1 Descripción de una refinería.

En una refinería se producen los combustibles que se utilizan diariamente para mover automóviles, tractores, locomotoras y aviones; así como para calentar el agua de casas y cocer alimentos. De una refinería también se obtienen los lubricantes para el mantenimiento de los motores y equipos que tengan partes metálicas que sufran fricciones entre sí, inclusive, se generan algunos productos intermedios que permiten desarrollar otros productos como azufre, amoníaco, alcohol isopropílico ácido carbónico y azufre, entre otros. Por lo anterior se aprecia que una refinería tiene como objetivo refinar el petróleo crudo, para obtener combustibles y productos comerciales de uso habitual en la vida diaria. En la mayoría de las refinerías se generan como productos principales los siguientes:

- a) Gases licuados, y propano-butano.
- b) Gasolinas.
- c) Turbosina.
- d) Querosina y diáfano.
- e) Diesel.
- f) Combustóleo.
- g) Asfaltos (para la producción de lubricantes).
- h) Productos intermedios (azufre, alcohol isopropílico, etcétera).

Para su uso interno una refinería genera normalmente:

- a) Hidrógeno.
- b) Gas combustible.
- c) Propileno.
- d) Butano-butileno.
- e) Isobutano e isopentano.
- f) En algunos casos energía eléctrica.
- g) Vapor de alta y baja presión.

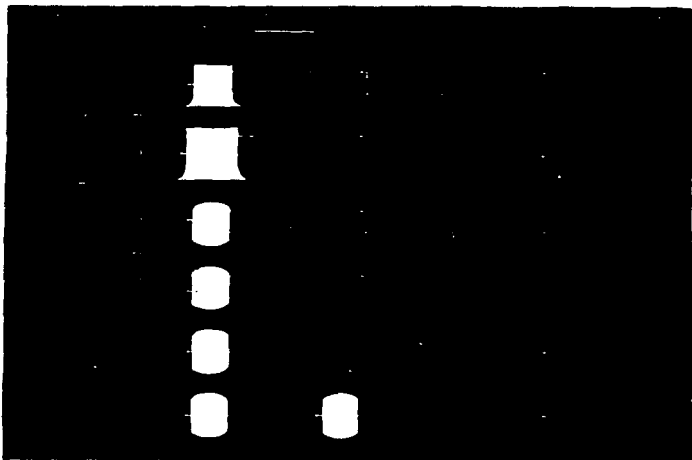
El arreglo de plantas varía de una refinería a otra, aún en un mismo país, y depende de consideraciones de política energética, económicas (por ejemplo la situación presente y futura del mercado de productos petrolíferos) y tecnológicas. En la figura 2.1 se presenta un diagrama de bloques de una refinería típica, y en la tabla 2.1 se indica cuál es el objetivo de cada una de las plantas que se muestran en la figura 2.1.

Tabla 2.1 Procesos principales de refinación [1,2,3,4].

PROCESO	DESCRIPCION
Destilación combinada	Se realiza una destilación al vacío y una atmosférica para obtener: gasolina, turbosina, querosina, diesel y gasóleo, algunos se usarán en otros procesos.
Cracking catalítico	Se genera una mayor cantidad de combustibles aprovechando que los hidrocarburos contenidos en los gasóleos sufren una reacción de descomposición catalizada para obtener selectividad en la reacción.
Reformación	Su finalidad es aumentar el octanaje de las gasolinas para dar las características de explosividad requeridas para las gasolinas.
Reductora viscosidad	Tiene la misma finalidad que el cracking catalítico, pero se efectúa sin catalizador, por lo que se tiene un menor control sobre la reacción.
Estabilización de gasolinas	Sirve para separar el gas licuado y seco de las gasolinas obtenidas en la destilación combinada.

Tabla 2.1 Procesos principales de refinación. (Continuación)

PROCESO	DESCRIPCION
Hidrodesulfurización	Se eliminan azufre, nitrógeno y oxígeno en una reacción de hidrogenación catalítica.
Recuperación de azufre	Su objetivo es aprovechar el gas ácido proveniente de otros procesos para obtener azufre.

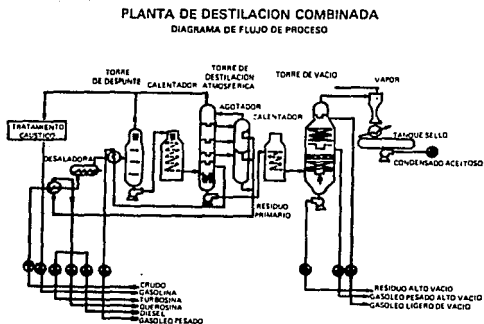






## 2.2 Descripción de una planta de destilación combinada de petróleo:

El primer proceso que sufre el petróleo crudo para ser transformado en combustibles aprovechables es el de la destilación atmosférica (o destilación primaria). Muchos de los productos que se obtienen de esta planta son alimentados a otras plantas de la refinería para generar los productos que se muestran en la figura 2.2. Cuando la destilación primaria y la destilación al vacío del petróleo crudo se llevan a cabo en una sola unidad se lleva a cabo una destilación combinada de petróleo crudo. Una planta de destilación combinada utiliza un proceso de dos etapas con una o más torres estabilizadoras dos o más hornos: para la torre atmosférica y para la torre de vacío. En general se encuentra dividida en 3 secciones (Ver figura 2.2):



- 1.) Sección de destilación atmosférica o primaria: En ella se producen gasolina natural, turbosina, querosina, diesel, gasóleo primario y residuo primario.
- 2.) Sección de destilación al vacío: Procesa residuo primario, y a partir de él se obtienen gasóleo de vacío y residuo de vacío.
- 3.) Sección de tratamiento cáustico: Para eliminar los compuestos de azufre presentes en la gasolina natural producida. Esta sección está presente cuando el crudo con que se alimenta la refinería es amargo, o sea, que tiene un alto contenido de compuestos de azufre.

La sección de destilación atmosférica está, a su vez, dividida en las siguientes áreas.

- 1.) Area de precalentamiento y desalado de crudo: Sus equipos principales son:
  - 1.1) Intercambiadores anteriores a las desaladoras.
  - 1.2) Desaladoras.
- 2.) Area de separación de gasolinas: Sus equipos principales son los siguientes:
  - 2.1) Válvula de reducción de presión (Flash)
  - 2.2) Torre(s) de despunte.

- 3.) Area de separación de destilados intermedios: Sus equipos más importantes son:
- 3.1) Horno(s) de vaporización de petróleo crudo.
  - 3.2) Torre de destilación atmosférica de petróleo crudo.
  - 3.3) Torre lateral a la torre primaria conteniendo los siguientes agotadores:
    - a) Agotador de turbosina.
    - b) Agotador de querosina.
    - c) Agotador de diesel.
    - d) Agotador de gasóleo.

A su vez, la sección de destilación al vacío se divide en las siguientes áreas:

- 1.) Area de calentamiento y separación de destilados pesados.
- 2.) Area de eyectores para vacío.

El petróleo crudo de carga, es obtenido en límites de batería proveniente de los tanques de almacenamiento. En este punto ingresa el petróleo crudo a una temperatura aproximada de 20°C. Posteriormente es calentado en un tren de precalentamiento de crudo. Dicho tren se caracteriza por estar integrado térmicamente; es decir, el petróleo crudo es calentado en parte con los productos obtenidos de las torres atmosférica y de vacío, que a su vez, necesitan ser enfriados.

Sin embargo, el petróleo crudo debe ser desalado con la finalidad de proteger el equipo de la corrosión e incrustaciones que puede generarse por efecto de los cloruros. Dicho proceso consiste en una extracción con agua, la etapa de calentamiento previo a la desalación se realiza con la finalidad de reducir la viscosidad y la tensión superficial del crudo, facilitando la separación del agua en el momento de la extracción. A continuación el crudo pasa a través de una válvula en donde se vaporiza el petróleo alimentado en límite de baterías. La mezcla líquido-vapor así obtenida ingresa a una o dos torres despuntadoras para separar la nafta ligera (gasolina natural) del resto de los productos. La nafta sale vaporizada por el domo de las torres de donde se dirige a los condensadores de nafta de despunte. Al salir de los condensadores la nafta condensada se mezcla con la nafta proveniente del domo de la torre atmosférica y pasa a la sección de tratamiento cáustico en caso de que exista. Los hidrocarburos líquidos provenientes del fondo de las torres despuntadoras entran al horno(s) de vaporización de petróleo crudo. El calor generado tiene como objetivo vaporizar los productos de la destilación atmosférica y generar el reflujo necesario para el adecuado funcionamiento de la torre atmosférica. Para generar el calor que requiere el crudo para su vaporización los hornos disponen de quemadores tanto para gas combustible como para combustóleo, dichos combustibles son generados en la propia refinería.

La mezcla líquido-vapor de petróleo entra a la torre de destilación primaria. A un lado de la columna se tiene una torre que contiene los agotadores que son alimentados de extracciones provenientes de la torre de destilación. Los productos extraídos de la torre y sus agotadores pasan por los trenes de precalentamiento de crudo descritos anteriormente, con la finalidad de aprovechar el calor contenido en ellas. El residuo primario no intercambia calor con el petróleo crudo, sin embargo es mandado directamente hacia la sección de destilación al vacío. En el horno de vacío el residuo primario es vaporizado abajo de la presión atmosférica aproximadamente a unos 33 milímetros de mercurio. Esta mezcla líquido-vapor entra a la torre de destilación al vacío. Esta es una torre empacada cuyos productos obtenidos son gasóleo de vacío, como carga a la planta de desintegración catalítica y residuo de vacío. El residuo de vacío obtenido en el fondo de la torre es mandado a la planta reductora de viscosidad [1,2,4].

### 2.3 Productos obtenidos en la destilación primaria.

La sección atmosférica de una planta de destilación combinada, o bien una planta de destilación primaria tiene como objetivo generar los siguientes productos:

- |                |              |
|----------------|--------------|
| 1.) Gasolina.  | 4.) Diesel.  |
| 2.) Turbosina. | 5.) Gasóleo. |
| 3.) Querosina. | 6.) Residuo. |

A continuación se describen brevemente las especificaciones y destino que deben tener los productos obtenidos en la sección de destilación primaria:

1.) Gasolina: En la sección de destilación atmosférica, se generan gasolina despuntada y gasolina primaria, que se alimentan a las plantas estabilizadoras de gasolina en donde se separan el gas ácido, gas seco y gas L.P.G. (Liquified Petroleum Gas). El primero se manda a la planta de azufre para generar este producto, el segundo se utiliza posteriormente como gas combustible y el tercero se manda a almacenamiento para su venta. La gasolina estabilizada entra a la planta reformadora de naftas, en donde se le aumenta el octanaje. Durante la operación de la destilación atmosférica se procura que la gasolina cumpla, como especificación, que su temperatura final de ebullición esté entre los 190°C a 195°C.

2.) Turbosina o nafta pesada: La nafta pesada que se obtiene se manda a la planta de hidrodesulfurización de destilados intermedios para eliminar el azufre contenido en este producto y generar turbosina que se manda a almacenamiento. De ellas se obtiene turbosina comercial y la base para la producción de diesel especial. El primero se vende como combustible para aviones con motores de turbina, por su bajo contenido

de azufre y baja temperatura de congelación. Se procura que la gasolina tenga una temperatura de congelación máxima de  $-50^{\circ}\text{C}$  y mínima de  $-51^{\circ}\text{C}$  (para evitar su congelamiento mientras el avión esté volando a grandes alturas). La temperatura final de ebullición se encuentra generalmente entre los  $240^{\circ}\text{C}$  a  $245^{\circ}\text{C}$ .

3.) Querosina: Parte de este producto se manda hacia las plantas hidrodesulfurizadoras de destilados intermedios, como base para la producción de turbosina comercial y diesel especial, otra parte se utiliza como diafano, el cual es un diluyente. Durante la operación, se busca que la querosina tenga, como máximo, una temperatura final de  $300^{\circ}\text{C}$ . A principios del presente siglo, la querosina se utilizaba como combustibles para lámpara, pero con el descubrimiento de la electricidad su consumo con este fin se volvió prácticamente nulo.

4.) Diesel o Gasóleo Ligeró Primario: Se manda hacia la planta hidrodesulfurizadora de destilados intermedios para la producción de diesel especial, que es combustible de uso industrial para locomotoras y algunos vehículos automotores. El gasóleo ligero primario se produce procurando que tenga una temperatura final de ebullición máxima de  $355^{\circ}\text{C}$ .

5.) Gasóleo o Gasóleo Pesado Primario: El gasóleo pesado primario, junto con los gasóleos ligero y pesado de vacío, sirve como alimentación a la planta catalítica en donde se producen propano, propileno, butano-butileno y gasolinas base nova. Para el gasóleo pesado primario no se tiene una temperatura final de ebullición determinada, sin embargo se procura que ésta se encuentre entre los 380°C y los 420°C; dicha temperatura es para garantizar que no se vayan destilados por el residuo primario.

6.) Residuo Primario: El residuo de primario se obtiene del fondo de la torre de destilación atmosférica, y contiene hidrocarburos que deben destilarse al vacío para evitar que lleguen a su temperatura de descomposición. Se procura que la temperatura inicial de ebullición del residuo primario no sea menor a los 420°C.



### 3. CARACTERIZACION DEL PETROLEO

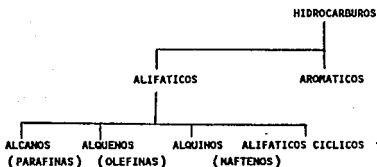
Para poder analizar un proceso de destilación atmosférica es necesario hacer una caracterización del petróleo, sin embargo, antes de explicar cómo se efectúa una caracterización es conveniente hacer una pequeña introducción sobre el petróleo.

El petróleo es una mezcla que contiene una gran cantidad de compuestos. Sus principales componentes, en forma genérica, son los siguientes:

- 1.) Hidrocarburos.
- 2.) Compuestos con azufre.
- 3.) Compuestos con oxígeno.
- 4.) Compuestos con nitrógeno.
- 5.) Sales Inorgánicas.
- 6.) Compuestos metálicos.

1.) Hidrocarburos: Son compuestos formados por dos elementos: hidrógeno y carbono. Se dividen en dos clases principales: alifáticos y aromáticos. Los hidrocarburos alifáticos se subdividen, a su vez, en alcanos o parafinas, alquenos u olefinas, alquinos, y alifáticos cíclicos o naftenos.

Figura 3.1 Clasificación de hidrocarburos



Los hidrocarburos son el constituyente principal del petróleo tanto en importancia como en cantidad, y la mayoría de las operaciones unitarias de la industria petrolera (como la destilación, evaporación, absorción, etc.) están gobernadas, principalmente, por sus propiedades físicas.

2.) Compuestos con azufre: Los compuestos de azufre que se encuentran en el petróleo en mayor proporción, son los mercaptanos alifáticos y el ácido sulfhídrico. La concentración de éstos varía dependiendo del tipo de crudo. A los crudos que contienen altas cantidades de azufre se les conoce como petróleos amargos. Los compuestos de azufre en el petróleo presentan los siguientes inconvenientes:

- a) Corrosión en los equipos de proceso y en tuberías.
- b) Olor desagradable.
- c) Características pobres de explosión en gasolinas.
- d) Generan  $\text{SO}_2$  al ser quemados, provocando problemas de contaminación.

Por lo anterior, el azufre es removido por medio de tratamientos químicos que se conocen con el nombre de endulzamiento.

3.) Compuestos con oxígeno: Se encuentran en menor proporción en el petróleo, sin embargo algunos son de carácter ácido y por lo mismo presentan características de corrosividad. En el petróleo estos compuestos se encuentran en forma de ácidos orgánicos y fenoles principalmente.

4.) Compuestos con nitrógeno: En la mayoría de los petróleos crudos el contenido de nitrógeno es bajo. 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.

5.) Sales inorgánicas: El petróleo contiene sodio, calcio y magnesio formando sales binarias principalmente con cloruros.

6.) Compuestos metálicos: Los compuestos metálicos en el petróleo pueden encontrarse como compuestos organometálicos. Generalmente se encuentran los siguientes metales: Hierro, aluminio, calcio, magnesio, vanadio y níquel<sup>[3,6]</sup>.

### 3.1 Propiedades Generales del petróleo crudo:

A continuación se muestra una tabla comparativa de los crudos extraídos en diversos pozos de las regiones sur y sureste de México:

Tabla 3.1 Propiedades del crudo extraído de distintos pozos.

PRUEBAS	RIO NUEVO	OXIACAQUE
Peso Específico	0.844	0.885
Azufre(%Peso)	1.0	2.06
Sal(lb/1000bbl)	40.6	30
Nitrógeno(ppm)	570	1115
Metales Ni,V(ppm)	0.37,3.15	0.09,0.64
Poder Calorífico(BTU/lb)	19995	18710

Se aprecia que las propiedades del petróleo no son uniformes, debido a esto para poder diseñar y/o analizar un proceso de destilación atmosférica es necesario conocer de antemano algunas propiedades generales del petróleo que va a ser procesado. Estas propiedades son las siguientes:

- a) Factor de caracterización de Watson (UOP).
- b) Densidad (Gravedad específica o grados API).

Estos valores definen el tipo de crudo o de fracción de petróleo, y a partir de ellos se puede estimar el valor de otras propiedades como calor de combustión, calor latente de vaporización, punto de ebullición promedio, propiedades críticas, peso molecular, etc.

A continuación se describen las dos propiedades generales referidas anteriormente:

a) Factor de Caracterización de Watson: Es una medida de la parafinidad del crudo. Altos valores del factor de caracterización corresponden a altos grados de saturación. Se define con la siguiente expresión:

$$K_w = (T_b)^{1/3} / SpGr$$

Para la ecuación anterior  $K_w$  es el factor de caracterización de Watson,  $T_b$  es la temperatura promedio de ebullición y  $SpGr$  es la gravedad específica. La gravedad específica en esta fórmula considera que el producto está a 15.56 °C (60°F), referida al agua a la misma temperatura. El factor de caracterización de Watson tiene los siguientes valores: menos de 10 para compuestos altamente aromáticos hasta casi 15 para compuestos altamente parafínicos. Los crudos de petróleo presentan un intervalo más estrecho para  $K_w$  y varían desde 10.5 para crudos altamente nafténicos hasta 12.9 para crudos de base parafínica. El factor de caracterización de Watson es un acercamiento satisfactorio para correlacionar las propiedades físicas y térmicas de petróleos y fracciones de carácter parafínico o nafténico. Sin embargo, el factor de Watson no caracteriza con precisión fracciones o crudos con cantidades apreciables de hidrocarburos olefinicos, diolefinicos o aromáticos<sup>[7,8]</sup>.

b) Gravedad API: La densidad del petróleo crudo y sus aceites se expresa según el American Petroleum Institute en °API; se relaciona con el peso específico de tal manera que un incremento en la densidad °API corresponde a un descenso en el peso específico. Los °API se calculan con la siguiente ecuación:

$$°API = (141.5/Spgr) - 131.5$$

Para la ecuación anterior °API es la densidad según el American Petroleum Institute, Spgr es la gravedad específica. La densidad del petróleo crudo puede variar desde menos de 10°API a más de 50°API pero la mayoría de los crudos se hallan comprendidos en el intervalo de 20°API a 45°API.

Con estas dos propiedades es suficiente para poder determinar la temperatura crítica, presión crítica, factor acéntrico, capacidad calorífica y peso molecular del crudo, escogiendo las correlaciones adecuadas (que se describen más adelante).

Para poder determinar la forma de procesamiento del crudo y los materiales del equipo en la planta es necesario conocer algunas otras propiedades como las siguientes:

a) Contenido de sal en el petróleo: Si el contenido de sales del crudo, cuando se expresa como NaCl, es mayor a 10 lb por cada 1000 barriles es necesario desalar el

crudo antes de su procesado. Si no se elimina la sal, pueden haber serios problemas de corrosión en los equipos.

b) Contenido en metales: Es muy importante conocer la cantidad de metales (como níquel, vanadio y cobre) contenidos en el crudo, pues pese a que se encuentran en pequeñas cantidades pueden afectar considerablemente a los catalizadores de procesos como el de desintegración catalítica y reformación. La concentración de éstos generalmente varía desde unas pocas partes por millón hasta más de 1000 ppm.

c) Contenido en azufre: El contenido en azufre y la densidad en °API son las dos propiedades que tienen mayor influencia en el valor del petróleo. El contenido en azufre se expresa en por ciento en peso de azufre y varía desde menos de 0.1% hasta más de 5%. Los crudos con un contenido mayor al 0.5% de azufre requieren generalmente de un procesado más extenso que los que poseen un contenido de azufre inferior. Cuando el ácido sulfhídrico disuelto, independientemente del contenido total en azufre, tiene un valor suficientemente alto se requiere un procesado especial (hidrodesulfurización de naftas y de destilados intermedios). No existe una línea divisoria clara entre los crudos ácidos y dulces, sin embargo un contenido en azufre mayor de 0.5% se

utiliza para definir el límite entre petróleos dulces (con poca cantidad de azufre) y petróleos amargos (con gran cantidad de azufre).

d) Contenido en nitrógeno: Un contenido alto en nitrógeno es indeseable ya que los compuestos orgánicos nitrogenados son causa de serios envenenamientos en los catalizadores. Los crudos que contienen nitrógeno en cantidades superiores al 0.25% en peso requieren procesamiento especial para eliminar al nitrógeno.

### 3.2 El problema de la representación de la composición del petróleo.

El petróleo es una mezcla de muchos hidrocarburos. A medida que aumenta el número de átomos que constituyen la cadena de los hidrocarburos; éstos presentan una gran cantidad de isómeros. Por lo anterior, el petróleo contiene un gran número de compuestos cuya concentración es variable. A causa de lo mencionado es inconveniente realizar un análisis componente a componente completo para una muestra de petróleo. Esto se debe a la gran diversidad de compuestos y a la semejanza que existe entre muchas de las propiedades de éstos. El problema que representa el no conocer la composición de una mezcla se aprecia grave, pues ¿cómo se puede diseñar y/o analizar el proceso de destilación de



crudo, si ni siquiera se conoce cuánto hay de cada uno de los componentes que se pueden aprovechar?.

Para poder resolver este problema la industria petrolera se ha valido de la variación que presentan los distintos tipos de crudo en su densidad y temperatura de ebullición a medida que la concentración de sus diferentes componentes cambia. Para comprender lo anterior, considérese el siguiente ejemplo: Una mezcla de los siguientes hidrocarburos:

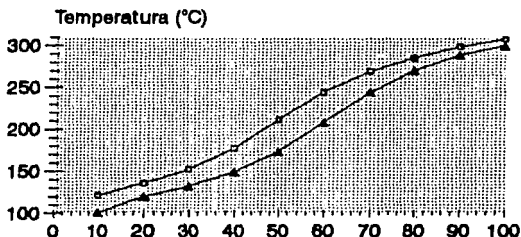
Tabla 3.2 Ejemplo del efecto de la composición en la volatilidad del crudo.

COMPONENTE	% EN VOLUMEN		Tebullición (K)
	Caso I	Caso II	
etano	2.00	1.00	184.6
n-heptano	30.0	25.0	371.6
n-undecano	11.0	9.00	469.1
n-pentadecano	11.0	12.0	543.8
n-octadecano	10.0	14.0	589.5
n-eicosano	36.0	39.0	617.0

Para esta mezcla el punto de burbuja a presión atmosférica, es decir, la temperatura a la cual empieza a hervir la mezcla, es de  $-11.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y la temperatura de rocío a la misma presión es de  $23.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ahora bien, si calculamos el equilibrio líquido vapor para el intervalo cerrado [ $V/F=0.1$ ,  $V/F=1.0$ ] para ambos casos, obtenemos curvas como las que se muestran en la figura 3.2.

FIGURA 3.2 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR CASO I Y CASO II (P=1 atm)  
 Sistema: Etano, n-heptano, n-undecano, n-pentadecano n-octadecano n-icosano

★ CASO I (Ligero)    ◐ CASO II (Pesado)



CASO I (Ligero)		100.	120	132	149	173	208	244	270	288	299.
CASO II (Pesado)		121.	136.	152.	177.	211.	244.	269.	285.	298.	307

%Vol. vaporizado

En este caso se aprecia que a medida que la muestra tiene una mayor cantidad de componentes pesados, las temperaturas a las cuales ha hervido el 50% de la mezcla son mayores que en el caso anterior. Por lo tanto, a medida que va hirviendo la mezcla, el líquido que queda contiene la mayoría de los componentes pesados y el vapor la mayoría de los componentes ligeros. Así, al conocer las temperaturas y la cantidad de mezcla que se va evaporando desde el punto en que inicia la ebullición hasta el punto en que termina, tendríamos una medida indirecta de su composición.

Ahora la complejidad del problema está muy reducida, es decir, para conocer indirectamente la composición del petróleo sólo necesitamos una fuente de calor para ir evaporando la mezcla, un matraz que la contenga, un termómetro que indique la temperatura de la mezcla en todo momento, un refrigerante que enfríe los vapores producidos y un vaso de precipitado graduado en que recibamos los vapores condensados y midamos la cantidad que se va evaporando de la mezcla a medida que ésta se va calentando. A este tipo de experimentos se les conoce con el nombre de destilación por lotes (destilación tipo batch).

### 3.3 Métodos experimentales de destilación por lotes.

En la industria petrolera existen varios métodos experimentales para destilación por lotes detalladamente estudiados y cuya precisión es bien aceptada. Los métodos más reconocidos para realizar este tipo de experimentos se muestran en la tabla 3.3. Las destilaciones ASTM (American Society for Testing Materials) y "True Boiling Point" (mejor conocida como destilación TBP) se utilizan para definir las características de volatilidad del petróleo crudo y sus fracciones. Ambas destilaciones difieren entre sí principalmente por el grado de fraccionamiento que se obtiene en cada una de ellas.

Tabla 3.3 Métodos para destilación de petróleo y productos del petróleo [3,7,9].

TIPO DE PRUEBA	REFERENCIA	APLICACION PRINCIPAL
ASTM (Atmosférica)	ASTM D 86	Productos del petróleo como gasolinas, querosinas, turbosina, diesel, gasóleo y solventes que no tienden a descomponerse cuando se vaporizan a presión atmosférica (760 mmHg).
	ASTM D 1160	Fraciones pesadas del petróleo o productos que tienden a descomponerse en la prueba ASTM D 86 pero que pueden ser parcial o completamente vaporizados a una temperatura máxima de líquido de 750°F (400°C) a presiones menores a 1 torr (0.13kPa)
TBP (Atmosférica o a 10 Torr)	Nelson ASTM D 2892	Petróleo crudo y fracciones como gasolina, turbosina, querosina, diesel y gasóleo.
EFV (atmosférica, superatmosférica o subatmosférica)	Nelson	Petróleo crudo y fracciones

Las destilaciones ASTM son más usadas que las destilaciones TBP porque son más simples, menos caras y requieren una menor cantidad de muestra y de tiempo para llevarlas a cabo.

Existen tres tipos de destilación ASTM:

- 1.) ASTM D86.
- 2.) ASTM D216.
- 3.) ASTM D1160.

En las destilaciones ASTM puede haber un residuo en el equipo de destilación al final de la prueba, así como una diferencia entre el volumen original de destilado y la suma de destilado más residuo. Esta diferencia se conoce con el nombre de "pérdidas" y se considera que se origina como componentes altamente volátiles de la carga que no se convirtieron en líquido en el condensador del equipo de destilación. Para la preparación de una destilación ASTM D86 y su conversión a TBP el por ciento destilado a la temperatura reportada es la suma del destilado colectado más las pérdidas. A continuación se hace una breve descripción de los dos métodos de laboratorio más comunmente utilizados para el análisis de una muestra de petróleo crudo: destilación ASTM D86 y la destilación TBP.

- 1.) Destilación ASTM D86<sup>[10]</sup>: Este método consiste en la destilación de gasolinas para motor y aviación, para combustibles de turbina, naftas, kerosinas, gasóleos y productos del petróleo similares. Para llevar a cabo la prueba de laboratorio, una muestra de 100 ml se destila de acuerdo a las condiciones correspondientes a la naturaleza de dicha muestra. En el caso de tener un producto con una presión de vapor de 9 psi (65.5 kPa) o mayores se debe enfriar el recipiente que contiene la muestra al rango de temperatura indicado por la tabla 3.4:

Tabla 3.4 Destilación de petróleo y sus fracciones según especificación ASTM D86.

	Gpo.1	Gpo 2	Gpo. 3	Gpo.4
Presión vapor a 100 F, lb (ASTM D323)	>9.5	<9.5	<9.5	<9.5
Pto.inicial ebullición	- - -	- -	<100 C	>100
Pto.final ebullición	<250 C	<250 C	>250 C	>250
Termómetro ASTM No.	Bajo 7C	Bajo 7C	Bajo 7C	Alto7
Diámetro del orificio(mm) para soporte del matraz	37.5	37.5	50	50
Temp. al iniciar prueba: Matraz-Termómetro	13-18 C	13-18C	13-18C	Amb.
Soporte del matraz:	<Amb.	<Amb.	<Amb	- -
Temp. baño de condensado	0-1 C	0-4 C	0-4 C	0-60
Temp. alrededor del baño	13-18 C	13-18 C	13-18 C	+3 C -3 C Temp carga
Tiempo entre primera aplicación y pto.inicial de ebullición (min.)	5-10	5-10	5-10	5-15
Tiempo entre pto.inicial de ebullición y 5 por ciento recuperado.	60-75	60-75	- -	- -
Flujo uniforme de condensación del 5 por ciento recuperado a los 5 ml de residuo en el matraz en ml/min.	4-5	4-5	4-5	4-5
Tiempo de los 5 ml de residuo al pto.final en minutos.	3-5	3-5	5 max	5 max

Las muestras del producto que contengan una fase acuosa bien definida no son adecuadas para la prueba. Si la muestra no está seca y el punto inicial de ebullición está por debajo de los 66 °C (150 °F) debe obtenerse otra muestra que esté libre de una fase acuosa. Por el contrario, si el punto inicial de ebullición es mayor a 66 °C la muestra debe agitarse con sulfato de sodio anhidro o cualquier otro agente secante. El agente secante se separa por decantación. En función del tipo de muestra se selecciona un equipo de destilación (matraz tipo Engler, soporte del matraz y termómetro) de acuerdo a lo indicado por la tabla 3.4 A continuación se llena el condensador con algún enfriador que no se inflame y que sea adecuado a las temperaturas requeridas para la destilación, como por ejemplo hielo picado, agua, salmuera o una solución de etilenglicol. Se lleva la muestra a la temperatura indicada en la tabla 3.4 y se miden 100 ml de la muestra en una probeta graduada, y se vierten al matraz de destilación. A continuación se monta el equipo de tal manera que el bulbo del matraz de destilación esté centrado con respecto a su cuello en una posición vertical, el condensado de los vapores de destilación se recoge en la misma probeta graduada que se utilizó para medir los 100 ml de muestra. Se registra la presión barométrica y se procede de inmediato con la experimentación.

Para destilar se aplica calor al matraz y a su contenido, el calentamiento en esta etapa debe ser regulado de tal manera que el intervalo de tiempo entre la primera aplicación de calor y el punto inicial de ebullición no exceda el límite indicado en la tabla 3.4. El punto inicial de ebullición se define como la lectura del termómetro que se observa en el momento en que la primera gota de líquido cae del condensador. Esta temperatura usualmente se alcanza una vez que todo el líquido contenido en el matraz de destilación se ha evaporado. A lo largo de la destilación la cantidad de calor que se agrega se regula de tal manera que el flujo de condensado sea uniforme y dentro de los límites indicados en la tabla 3.4. Entre los puntos inicial y final de ebullición se registran lecturas del termómetro a porcentajes de volumen definidos o viceversa.

Al estar destilando petróleo crudo o algunas fracciones que contengan hidrocarburos pesados se llega a observar el punto de descomposición (la lectura del termómetro que coincide con las primeras indicaciones de descomposición térmica del líquido en el matraz de destilación). Al llegar al punto de descomposición se detiene el calentamiento, se deja la probeta graduada hasta que deje de gotear líquido por la salida del



condensador y el volumen de condensados en la probeta no varíe. Si la muestra no llega al punto de descomposición se calienta hasta llegar a la temperatura final de ebullición, dejando la probeta graduada hasta que se cumplan las mismas condiciones que en el caso del punto de descomposición, para detener el experimento.

2.) Destilación True Boiling Point (TBP)<sup>[2,3]</sup>: Esta es básicamente una destilación por lotes que usa un gran número de etapas y una alta relación de reflujo. Estas destilaciones se llevan a cabo en columnas que tienen de 15 a 100 platos teóricos. El alto grado de fraccionamiento en estas destilaciones proporciona una precisa distribución de los componentes de la mezcla. La falta de un procedimiento definido en cuanto a las características del equipo y de la operación del experimento son una desventaja en este método, sin embargo, las variaciones entre diferentes laboratorios son debido a la diferencia de separación por componentes que se logra. Cualquier equipo que logre un buen grado de fraccionamiento se puede denominar como un equipo de destilación TBP. Los equipos de este tipo más comunes se conocen con el nombre de "equipo de Peters". El objetivo del equipo de Peters consiste en tener un mejor control de la destilación.

El equipo de destilación TBP consiste en un matraz cuya capacidad se encuentra entre los 1000 y 5000 centímetros cúbicos. El calor se proporciona a toda la columna a través de resistencias eléctricas. En el domo de la columna el vapor es enfriado por aire, de tal manera que parte de éste se condensa regresando a la columna en forma de reflujo. El vapor purificado que queda pasa a través de un termocople y cambia a fase líquida en un condensador con agua o aire. Los puntos iniciales y finales de ebullición, así como el punto de descomposición se definen de la misma manera que en la destilación ASTM D 86. La destilación en un equipo TBP puede conducirse de dos maneras diferentes: a flujo constante o variable de destilado. El método acostumbrado de operación es conducir el experimento a un flujo constante de destilado, registrando la temperatura para porcentajes en volumen definidos. Si se desea un mejor fraccionamiento se recomienda operar a flujo variable de destilado. En este caso la cantidad de destilado está gobernado por la cantidad de producto que hierve a cada temperatura. En cualquier caso, es conveniente operar la columna procurando que la cantidad de reflujo sea la máxima posible, evitando que la columna se inunde.

Las principales diferencias entre una destilación ASTM y una TBP son las siguientes:

1.) La temperatura inicial de ebullición es mayor en la destilación ASTM.

2.) La curva ASTM cruza a la curva TBP en algún punto de la región media de la destilación, es decir, la pendiente de la curva ASTM es menor a la pendiente de la curva TBP.

3.) La temperatura final de ebullición ASTM es menor que la TBP a causa de las pérdidas de calor en el cuello del matraz de destilación, generando un pequeño reflujó y dando lugar a un fraccionamiento menos eficiente<sup>[2,3,4]</sup>.

Como se verá más adelante, para analizar las características de destilación y rendimiento del petróleo es necesario que la curva de destilación venga acompañada por una curva de densidad. Esta información es la mínima necesaria para analizar un proceso de destilación de petróleo crudo, desde el punto de vista termodinámico. Un análisis completo y definitivo de un petróleo crudo se conoce con el nombre de "ensayo" y es más detallado que un análisis de curvas de destilación y de densidad. Un ensayo completo de crudo contiene generalmente la siguiente información:

- 1.) Propiedades generales del petróleo crudo: Densidad, factor de caracterización, contenido de sal, presión de vapor Reid, viscosidad, etc.
- 2.) Curvas de destilación, de densidad, de viscosidad y de contenido de azufre.
- 3.) Análisis de hidrocarburos ligeros contenidos en el petróleo crudo (desde metano hasta hidrocarburos con 5 carbonos).
- 4.) Propiedades generales y rendimientos experimentales de los productos, incluyendo además índices de octano o diesel, así como curvas de antidetonantes necesarias para cubrir las especificaciones.
- 5.) Propiedades y características de lubricantes (si se van a producir).
- 6.) De manera adicional se pueden agregar análisis experimentales del rendimiento y características posibles en productos obtenidos de los siguientes procesos: descomposición térmica, catalítica o coquización.

#### **3.4 ¿Qué es caracterizar un petróleo, y en qué consiste el balance de materia?**

Caracterizar un petróleo crudo, consiste en determinar las propiedades termodinámicas de un cierto número discreto de componentes hipotéticos (a los que llamaremos pseudocomponentes). Los pseudocomponentes son definidos a

partir de los datos de destilación proporcionados en un análisis de laboratorio del petróleo. Con las propiedades termodinámicas determinadas, se calculan, a través de una ecuación de estado las propiedades de equilibrio físico de cada uno de los pseudocomponentes, tales como entalpía, entropía, energía de Gibbs, constantes de equilibrio. Como se mencionó anteriormente, los productos obtenidos de la destilación atmosférica del crudo son: gasolina, turbosina, querosina, diesel, gasóleo y residuo. Cada uno de estos productos contiene una cierta cantidad de pseudocomponentes. El balance de materia de un petróleo crudo consiste en identificar la cantidad de cada uno de los productos y pseudocomponentes. Con los datos de temperatura y densidad se pueden desarrollar, para cada uno de ellos, las propiedades termodinámicas requeridas para efectuar una predicción del comportamiento del petróleo.

El balance de materia de un petróleo crudo se lleva a cabo en dos partes fundamentales:

- a) Determinación de los productos de corte.
- b) Balance de materia propiamente dicho.

A continuación se detalla el procedimiento para cada uno de estos incisos:

- a) Determinación de las temperaturas de corte: El corte de un producto es el rango de temperaturas en el cual destila una fracción deseada de petróleo. Por ejemplo: En

el rango de 35.56 °C (96 °F) a 203.89 °C (399 °F) destilan hidrocarburos de 5 a 9 átomos de carbono en su cadena, y que corresponden a las gasolinas naturales.

Las temperaturas de corte están determinadas por las especificaciones de los productos, que a su vez están en función de la calidad requerida por los procesos que siguen a la destilación de petróleo crudo. Al analizar un proceso de destilación atmosférica de petróleo, es necesario tener un detallado análisis de las necesidades de combustibles que existen en el mercado. Por ejemplo, puede ser necesario producir una mayor cantidad de gasolina que de turbosina. Esta maximización se logra ampliando el rango del producto de corte de la gasolina. Sin embargo, este incremento en el corte de gasolina provocará una disminución en la producción del destilado siguiente debido a que su rango de corte ha disminuído en la misma proporción en el que aumentó el de gasolina.

b) Balance de materia<sup>[24]</sup>: En el balance de materia se definen, a partir de los productos de corte y de las pruebas de laboratorio (curva de TBP y curva de °API), la cantidad de cada uno de los destilados que puede ser obtenida a partir del petróleo crudo. El procedimiento de cálculo para la determinación de la composición del petróleo en función de sus productos es el siguiente:

1.) A partir de las temperaturas de corte (Tabla 3.5), y de una gráfica de TBP vs %Volumen destilado de crudo (Figura 3.3), se calcula el rendimiento volumétrico de cada producto como la diferencia entre el %Vol correspondiente al punto inicial de ebullición del corte en estudio menos el %Vol correspondiente al punto final de ebullición del mismo corte.

$$\%Vol @ (377.9 \text{ } ^\circ F) = 23.00$$

$$\%Vol @ (445.8 \text{ } ^\circ F) = 29.75$$

$$\%Vol @ (530.8 \text{ } ^\circ F) = 37.75$$

$$\%Vol @ (664.0 \text{ } ^\circ F) = 49.00$$

$$\%Vol @ (841.6 \text{ } ^\circ F) = 61.75$$

$$\text{Rendimiento (Gasolina)} = 23.0 - 0.0 = 23\% \text{ en volumen}$$

$$\text{Rendimiento (Turbosina)} = 29.75 - 23.0 = 6.75\% \text{ en volumen}$$

$$\text{Rendimiento (Querosina)} = 37.75 - 29.75 = 8.0\% \text{ en volumen}$$

$$\text{Rendimiento (Diesel)} = 49.0 - 37.75 = 11.25\% \text{ en volumen}$$

$$\text{Rendimiento (Gasóleo)} = 61.75 - 49.0 = 12.75\% \text{ en volumen}$$

$$\text{Rendimiento (Residuo)} = 100.0 - 61.75 = 38.25\% \text{ en volumen}$$

Tabla 3.5 Temperaturas de corte para ejemplo de balance de materia.

PRODUCTO	TBP <sub>inicial</sub> (°F)	TBP <sub>final</sub> (°F)	TBP <sub>final</sub> (°C)
Gasolina	68.0	377.9	192.2
Turbosina	377.9	445.8	229.9
Querosina	445.8	530.8	277.1
Diesel	530.8	664.0	351.1
Gasóleo	664.0	841.6	449.8

2.) Se calculan las curvas de destilación de cada producto con el algoritmo que se detalla a continuación:

2.1) El %Volumen sobre la curva del crudo correspondiente a la temperatura de corte inicial es el 0% en la curva TBP del producto.

TBP @ 0% volumen destilado de turbosina =

TBP @ 23% volumen destilado de crudo = 377.9°F

2.2) El %Volumen sobre la curva del crudo correspondiente a la temperatura de corte final es el 100% en la curva TBP del producto.

TBP @ 100% volumen destilado de turbosina =

TBP @ 29.75% volumen destilado de crudo = 445.8°F



2.3) La resta de los valores de %Volumen en los incisos 2.2) y 2.1) corresponde al porcentaje en volumen que hay del producto en el crudo.

$$29.75 - 23.0 = 6.75 \text{ \%volumen sobre el crudo.}$$

2.4) Se calcula el 10% del porcentaje que hay del producto en el crudo.

$$(6.75) * (0.1) = 0.675\% \text{ de turbosina en el crudo.}$$

2.5) Al valor correspondiente al %Volumen inicial del producto, sobre el crudo, se le suma el valor obtenido en el inciso 2.4)

$$\begin{aligned} \text{volumen al 0\%destilado de crudo} + 10\% \text{ de turbosina} \\ \text{en crudo} = \text{\%volumen sobre crudo al 10\% destilado de} \\ \text{turbosina} = 23.0 + 0.675 = 23.675 \end{aligned}$$

2.6) Se lee la TBP correspondiente al %Volumen obtenido en el inciso 2.5). Esta temperatura es la TBP cuando ha destilado el 10% en volumen del producto que se está calculando.

$$\begin{aligned} \text{TBP @ 10\% volumen destilado de turbosina} = \\ \text{TBP @ 23.675 \%volumen sobre crudo} = 387^{\circ}\text{F} \end{aligned}$$

Por lo tanto, la TBP a la cual destila el 10% de turbosina es 387°F.

2.7) Repítanse los incisos 2.4) a 2.6) para 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% y 90%.

2.8) Repítase desde el inciso 2.1) para todos los productos.

3.) Cálculo de las propiedades generales de los productos: Se define un cierto número de pseudocomponentes. El ejemplo numérico es para la turbosina (  $T_{inicial}$  ebullición = 377.9°F,  $T_{final}$  ebullición = 445.8°F)

3.1) Se obtiene el incremento en %Volumen correspondiente a los pseudocomponentes con la siguiente expresión:

$$\text{Incremento} = (100 / \text{no. pseudocomponentes})$$

$$\text{Incremento} = (100 / 5) = 20\% \text{ en volumen}$$

$$\text{Fracción volumen} = 0.2$$

3.2) Se calcula una temperatura de ebullición media de cada producto de acuerdo al siguiente procedimiento:

$$3.2.1) T_1 = T_{inicial} \text{ de ebullición del}$$

producto.

$$T_1 = 377.9 \text{ } ^\circ\text{F}$$

3.2.2)  $T_2 = T$  correspondiente a  $\%Vol_2$

$\%Vol_2 = \%Vol$  Correspondiente a  $T_1 +$  Incremento

$\%Vol$  correspondiente a  $T_1 = 20\%Vol$  de turbosina =

$(23 + 6.75 * 0.2) = 24.35 \%Vol$  sobre el crudo.

De la figura 3.3 se lee  $T_2$  para 24.35% en volumen

$$T_2 = 393 \text{ } ^\circ\text{F}$$

3.2.3) Se calcula la temperatura promedio de pseudocomponente:

$$T_{b_{ps}} = (T_1 + T_2) / 2$$

$$T_{b_{ps}} = (377.9 + 393.0) / 2 = 385.45 \text{ } ^\circ\text{F}$$

3.2.4)  $T_1$  Nueva =  $T_2$  y se repiten pasos 3.2.1) a paso 3.2.3) hasta que  $T_2$  sea igual a la  $T$  final de ebullición (445.8  $^\circ\text{F}$ ).

4.) Se calcula la temperatura de ebullición volumétrica promedio del producto (turbosina) como:

$$VABP = \sum f_{vi} + T_{b_{ps}i}$$

Tabla 3.4 Cálculo de la temperatura de ebullición volumétrica promedio de la turbosina.

Pseudocomp	%Vol	TBP a %Vol	Tb <sub>ps</sub>	f <sub>v</sub>
---	0.0	377.9 F	-----	---
1	20.0	393.0 F	385.45 F	0.2
2	40.0	405.2 F	399.10 F	0.2
3	60.0	418.4 F	411.80 F	0.2
4	80.0	432.0 F	425.20 F	0.2
5	100.0	445.8 F	438.90 F	0.2

$$VABP_{\text{Turbosina}} = 0.2 \cdot (385.45 + 399.1 + 411.8 + 425.2 + 438.9)$$

$$VABP_{\text{Turbosina}} = 412.09 \text{ F}$$

Para el caso de la turbosina la figura 3.4 muestra gráficamente el cálculo de la temperatura de ebullición volumétrica promedio de la turbosina con 5 pseudocomponentes.

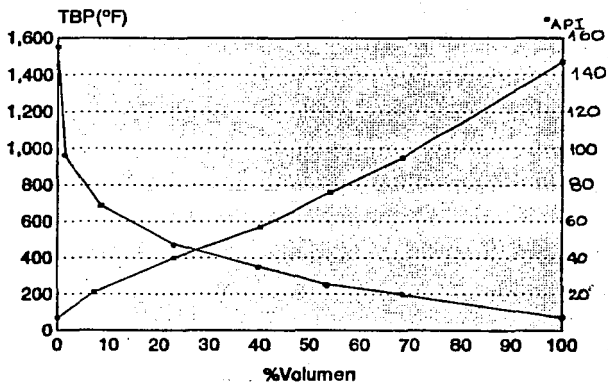
5.) Con la temperatura de ebullición promedio de cada producto, se lee la densidad correspondiente, obteniendo así la densidad media del producto.

6.) Para calcular la fracción masa de los productos se hace lo siguiente:

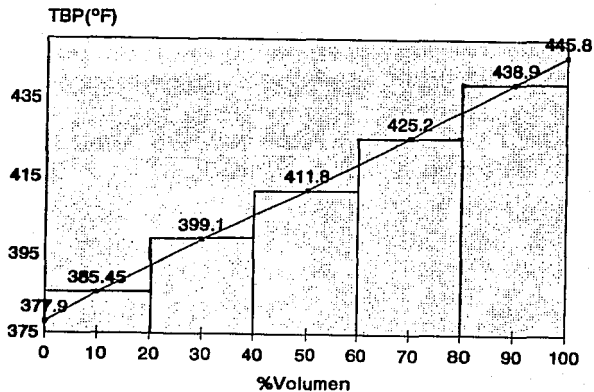
6.1) Se selecciona como base de cálculo 1 barril de petróleo crudo. Con la densidad del petróleo se calcula la masa correspondiente a dicho barril.

$$spgr_{\text{crudo}} = 0.891$$

### Fig.3.3 Curvas experimentales TBP Y API



### Fig.3.4 Integral numérica para cálculo de TEVP



$$\text{Densidad}_{\text{crudo}} = 0.891 * 62.37 \text{ lb/ft}^3 = 55.57 \text{ lb/ft}^3$$

$$\text{Densidad}_{\text{crudo}} = 55.57 \text{ lb/ft}^3 * 5.615 \text{ ft}^3/\text{barril}$$

$$\text{Densidad}_{\text{crudo}} = 312.01 \text{ lb/barril}$$

6.2) Se multiplica 1 barril por la fracción en volumen que hay del producto en el crudo, con la finalidad de obtener el volumen del producto.

$$1 \text{ barril} * 0.0675 = 0.0675 \text{ barriles de turbosina}$$

6.3) Con la temperatura de ebullición volumétrica promedio del producto, se lee de la gráfica de  $\rho$ API vs  $\rho$ Volumen, el valor de la densidad promedio de cada producto.

$$\text{Densidad a } 412.09 \text{ F} = 45.59 \quad \text{API} = 49.834 \text{ lb/ft}^3$$

$$\text{Densidad}_{\text{turbosina}} = 49.834 \text{ lb/ft}^3 = 279.79 \text{ lb/barril}$$

6.4) Se divide la masa de cada producto entre la masa de petróleo.

$$\text{masa}_{\text{turbosina}} = 0.0675 \text{ barriles} * 279.79 \text{ lb/barril}$$

$$\text{masa}_{\text{turbosina}} = 18.886 \text{ lb de turbosina}$$

$$\text{masa}_{\text{crudo}} = 1 \text{ barril} * 312.01 \text{ lb/barril}$$

$$\text{masa}_{\text{crudo}} = 312.01 \text{ lb}$$

$$\text{fracción masa} = \text{masa}_{\text{turbosina}}/\text{masa}_{\text{crudo}}$$

$$\text{fracción masa} = 18.886 / 312.01 = 0.06053$$

$$\% \text{ Turbosina en peso} = 6.053$$

c) Determinación de propiedades para los pseudocomponentes:

Para poder diseñar y/o analizar un proceso de destilación atmosférica, y así poder predecir entre otras cosas las entalpías y relaciones de equilibrio físico del petróleo, es necesario conocer las propiedades termodinámicas de cada uno de los pseudocomponentes que se definieron durante el balance de materia. El cálculo de estas propiedades se realiza generalmente a partir de ecuaciones de estado (como la ecuación de Peng-Robinson o la ecuación de Soave-Redlich-Kwong). Las ecuaciones de estado mencionadas utilizan como datos mínimos las siguientes propiedades para poder predecir el comportamiento termodinámico de un sistema:

- a) Temperatura crítica.
- b) Presión crítica.
- c) Factor acéntrico.
- d) Peso molecular.

Por lo tanto, es necesario definir el valor de estas propiedades para cada uno de los pseudocomponentes que se definieron para representar al petróleo. Esto último se hace a partir de métodos de caracterización en los cuales se han desarrollado, con datos experimentales, correlaciones que predicen dichas propiedades. La tabla 3.5 muestra algunos métodos típicos de caracterización para petróleo crudo y sus fracciones.

Tabla 3.5 Métodos de caracterización de petróleo crudo y sus fracciones<sup>[6]</sup>.

Peso Molecular	Factor Acéntrico	Temp Crítica
1.) BERGMAN	1.) EDMISTER	1.) CAVETT
2.) RIAZI	2.) LEE KESLER	2.) RIAZI
3.) LEE KESLER	3.) PNA HOPKE-LIN	3.) LEE KESLER
4.) HUANG		4.) HUANG
5.) TWU		5.) TWU
		6.) PNA RIAZI
		7.) PNA CAVET
		8.) PNA HOPKE-LIN

Tabla 3.5 Métodos de caracterización de petróleo crudo y sus fracciones (Continuación)<sup>[6]</sup>.

Presión Crítica	Capacidad Calorífica
1.) CAVETT	1.) CAVETT
2.) RIAZI	2.) LEE KESLER
3.) LEE KESLER	3.) HUANG
4.) HUANG	4.) RIAZI
5.) TWU	5.) PNA RIAZI
6.) PNA RIAZI	
7.) PNA CAVETT	
8.) PNA HOPKE-LIN	

Los métodos recomendados para cubrir todo el rango de hidrocarburos que contiene el petróleo son:

PROPIEDAD	METODO
Peso Molecular	LEE KESLER, BERGMAN
Factor Acéntrico	LEE KESLER
Temperatura Crítica	LEE KESLER, RIAZI, CAVETT
Presión Crítica	LEE KESLER, RIAZI, CAVETT



Para el cálculo del equilibrio líquido-vapor del petróleo y sus fracciones se recomienda el uso de las siguientes ecuaciones de estado<sup>[17,18,19]</sup>:

- a) Soave-Redlich-Kwong.
- b) Peng-Robinson.

A continuación se presentan las ecuaciones que se utilizan para el cálculo del peso molecular, factor acéntrico, temperatura crítica y presión crítica en el programa CRUDO. Junto con la presentación de las ecuaciones se indican los criterios para la selección de alguno de estos métodos.

1.) LEE-KESLER<sup>[16]</sup>: Estas correlaciones proporcionan resultados prácticamente idénticos a los del API Technical Data Book hasta una temperatura de 648.9 °C (1200 °F), sin embargo sus autores indican que las correlaciones han sido extrapoladas más allá de los 648.9 °C manteniendo la consistencia interna entre las extrapolaciones de presión y temperatura crítica (Por ejemplo, la presión crítica se igualó a 1 atmósfera cuando la temperatura normal de ebullición coincidía con la temperatura crítica). Con las ecuaciones de temperatura y presión crítica se obtienen valores muy parecidos a los del API technical data book hasta temperaturas de 648.9 °C. La ecuación de peso molecular se obtuvo mediante una regresión lineal utilizando datos disponibles de pesos moleculares en un rango de 60 a

650. Esta ecuación proporciona resultados diferentes a los del API Technical Data Book. Dicha diferencia es corregida en el programa CRUDO para el caso de las fracciones más ligeras utilizando la ecuación de peso molecular de Bergman<sup>[6,15]</sup>. Esta correlación es utilizada para fracciones de petróleo que tengan promedios de temperaturas de ebullición de hasta 315.5 °C, arriba de esta temperatura CRUDO utiliza la correlación de peso molecular de Lee-Kesler.

La temperatura reducida del pseudocomponente, cuyas propiedades se están determinando, se calcula con la siguiente expresión:

$$T_{b_r} = T_b / T_c$$

2.) RIAZI<sup>[7,20,21]</sup>: Estas correlaciones están preparadas para el siguiente rango de valores:

Peso Molecular:	82 - 694
Temperatura ebullición (°F):	70 - 855
Gravedad API:	6.6 - 95

Estas correlaciones presentan una mayor precisión en el rango de 20 °C (70 °F) a 150 °C (300 °F), presentando un error en temperatura crítica de 1.3% y en presión crítica de

3.1%. Estas correlaciones están basadas en los procedimientos 4D3.1 y 4D4.1 del API Technical Data Book de 1980.

3.) CAVETT<sup>[14,17]</sup>: Estas correlaciones se recomiendan para crudos altamente aromáticos o nafténicos o que presenten un valor de densidad bajo. Se considera que cubre adecuadamente TBP de fracciones entre C<sub>7</sub> y C<sub>20</sub>.

Tabla 3.6 Correlaciones para caracterización en CRUDO.

---

1.) LEE-KESLER:

1.a) Temperatura crítica:

$$T_c = 341.7 + 811spgr + (0.4244 + 0.1174spgr)T_b + (0.4669 - 3.2623spgr^2)10^5/T_b$$

1.b) Presión crítica:

$$P_c = \exp(8.3634 - 0.0566/spgr - (0.24244 + 2.2898/spgr + 0.11857/spgr^2)10^{-3}T_b + (1.4685 + 3.648/spgr + 0.47227/spgr^2)10^{-7}T_b^2 - (0.42019 + 1.6977/spgr^2)10^{-10}T_b^3)$$

1.c) Peso Molecular:

$$PM = -12276.6 + 9486.4spgr + (4.6523 - 3.3287spgr)T_b + (1 - 0.77084spgr - 0.02058spgr^2)(1.3437 - 720.77/T_b)10^7/T_b + (1 - 0.80882spgr + 0.02226spgr^2)(1.8828 - 181.98/T_b)10^{12}/T_b^3$$


---

Tabla 3.6 Correlaciones para caracterización en CRUDO.(Continuación).

Para temperaturas de ebullición de hasta 315.5 °C

$$PM = 54.389 + 0.17566T_{ba} + 1.2102 (T_{ba}/100)^2 + 0.2285 * (T_{ba}/100)^3 \quad (\text{Ecuación. de Bergman})$$

1.d Capacidad Calorífica:

$$C_p = -0.32646 + 0.02678K - cf(0.084773 - 0.080809spgr) + (-1.3892 - 1.2122K + 0.03803K^2)E^{-3} + cf(2.1773 - 2.0826spgr)E^{-3}T_b + (-1.593E^{-7} - cf(0.78649 - 0.704023spgr)E^{-7})T_b^2$$

Haciendo que:

$$cf = ((12.8/K) - 1) * (10 / (K - 1)) * 100)^2$$

1.d) Factor acéntrico:

$$w = -7.904 + 0.1352K - 0.007465K^2 + 8.359T_{bc} + (1.408 - 0.01063K) / T_{bc}$$

En caso de que la temperatura reducida presente un valor menor a 0.8, el calculo del factor acentrico debe hacerse con la siguiente correlacion:

$$w = (\ln(P_r) - 5.92714 + 6.09648/T_{br} + 1.28862 \ln(T_{br}) - 0.169347T_{br}^6) / (15.2518 - 15.6875/T_{br} - 13.4721 \ln(T_{br}) + 0.43577T_{br}^6)$$

2.) RIAZI:

2.a) Temperatura crítica:

$$T_c = 24.2787 T_b^{0.58848} s_g^{0.3596}$$

Tabla 3.6 Correlaciones para caracterización en CRUDO.(Continuación).

2.b) Presión crítica:

$$P_c = 3.12281 \times 10^9 \text{ Tb}^{-2.3125} \text{ sg}^{2.3201}$$

3.) CAVETT:

3.a) Temperatura crítica:

$$\begin{aligned} T_{ca} = & 768.071 + 1.7134 \text{ Tba} - 0.10834 \times 10^{-2} \text{ Tba}^2 + \\ & 0.3889 \times 10^{-6} \text{ Tba}^3 - 0.89213 \times 10^{-2} \text{ Tba} \cdot \text{API} + \\ & 0.53095 \times 10^{-6} \text{ Tb}^2 \cdot \text{API} + 0.32712 \times 10^{-7} \text{ Tb}^2 \cdot \text{API}^2 \end{aligned}$$

3.b) Presión crítica:

$$\begin{aligned} \text{Log}_{10}(P_c) = & 2.829 + 0.9412 \times 10^{-3} \\ & \text{Tb} - 0.30475 \times 10^{-5} \text{ Tb}^2 + 0.15141 \times \\ & 10^{-8} \text{ Tb}^3 - 0.20876 \times 10^{-4} \text{ Tb} \cdot \text{API} + \\ & 0.11048 \times 10^{-7} \text{ Tb}^2 \cdot \text{API} + 0.1395 \times \\ & 10^{-9} \text{ Tb}^2 \cdot \text{API}^2 - 0.4827 \times 10^{-7} \\ & \text{Tb} \cdot \text{API}^2 \end{aligned}$$

En las ecuaciones anteriores: PM es el peso molecular, w es el factor acéntrico, Tc es la temperatura en grados Rankine, Tca es la temperatura crítica en grados Fahrenheit, Tbr es la temperatura reducida de ebullición, Pr es la presión reducida (Se calcula como 14.696/Pc en psia), Pc es la presión crítica en psia, spgr es la gravedad específica a (60°F/60°F), API es la densidad en grados API, Tba es la temperatura de ebullición en grados Fahrenheit, Tb es la

temperatura de ebullición en grados Rankine,  $K$  es el factor de caracterización de Watson, y  $C_p$  es la capacidad calorífica en BTU/lb C.

### 3.5 Tipos de petróleo para la elaboración de CRUDO y su origen.

Para la elaboración del subprograma de caracterización del programa CRUDO se analizaron 12 curvas TBP. Seis de éstas curvas corresponden a muestras de crudos que han sido despuntados, es decir, que la fracción de hidrocarburos ligeros desde metano hasta butano han sido separados. Dicha información fue obtenida de la refinería "Miguel Hidalgo" de Petróleos Mexicanos<sup>[11]</sup>. Las otras seis curvas TBP corresponden a muestras de crudos que no han sido despuntados, es decir, contienen todo el rango de hidrocarburos desde metano hasta hidrocarburos pesados<sup>[12]</sup>.

En este caso se dispuso, adicionalmente, de las curvas de densidad correspondientes a cada uno de los seis crudos sin despuntar. Esta información corresponde a un análisis hecho por el Instituto Mexicano del Petróleo. En la tabla 3.6.1 se puede identificar el tipo de crudo y origen que tiene cada una de las muestras.

Tabla 3.6.1 Identificación de las muestras de crudo

Número de muestra	Característica	Origen (% en volumen)
1	Sin despuntar	Istmo 100%
2	Sin despuntar	Maya 100%
3	Sin despuntar	Mezcla Istmo70%-Maya30%
4	Sin despuntar	Mezcla Istmo60%-Maya40%
5	Sin despuntar	Mezcla Istmo55%-Maya45%
6	Sin despuntar	Mezcla Istmo50%-Maya50%
7	Despuntada	De torre despuntadora
8	Despuntada	De torre despuntadora
9	Despuntada	De torre despuntadora
10	Despuntada	De torre despuntadora
11	Despuntada	De torre despuntadora
12	Despuntada	De torre despuntadora

### 3.6 Selección del tipo de interpolación:

Las curvas experimentales de TBP y densidad que se proporcionan al programa CRUDO consisten en un conjunto de valores discretos bien definidos, considérese el siguiente ejemplo:

Tipo de crudo: Muestra 12 (Crudo despuntado proveniente de torre despuntadora).

Datos experimentales:

%Volumen	TBP(°F)	Densidad(spgr)
10.0	342.1	0.785
20.0	463.7	0.818
30.0	646.4	0.862
40.0	770.9	0.890
50.0	885.5	0.911
60.0	994.4	0.932

Durante el procedimiento de caracterización es necesario conocer valores intermedios entre estos valores discretos.

Por ejemplo, a la temperatura de corte para gasolina de 377.9 °F se desea conocer el % Volumen y la densidad correspondientes. Para hacerlo se requiere interpolar entre los valores correspondientes a la temperatura de 342.1 °F y los valores correspondientes a 463.7 °F.

Para seleccionar la forma de interpolación se consideró que los datos reportados por el laboratorio son suficientemente confiables y que no debe existir ninguna corrección analítica en el programa CRUDO. La razón de esta suposición consiste en la precisión alcanzada durante una destilación TBP debido a la alta relación de reflujo con que se hace el experimento. Para seleccionar el polinomio de interpolación empleada en el programa CRUDO se analizaron interpolaciones de tipo lineal, cuadrático, cúbico y de cuarto grado.

Dicho análisis se realizó calculando tablas de diferencias finitas para cada uno de los crudos, considerando puntos equidistantes. Para seleccionar el polinomio interpolante, en cada una de las muestras analizadas se consideró que si en el proceso de obtención de las diferencias sucesivas de un polinomio, una de estas diferencias se vuelve constante, o aproximadamente constante, puede afirmarse que el conjunto de valores tabulados queda satisfecho exactamente o muy aproximadamente por un polinomio de grado igual al orden de la diferencia constante o aproximadamente constante.



En ninguno de los casos los valores de las diferencias sucesivas tuvieron un valor constante para ninguno de los polinomios elegidos, inclusive a partir del polinomio de tercer grado dichas diferencias se hacían cada vez mayores entre sí. En el caso de los polinomios de primer y segundo grado los valores de las diferencias llegaban a ser aproximadamente constantes entre sí. Aquella que presentara valores más uniformes entre sus diferencias fue la que se eligió para cada uno de los 12 petróleos analizados. A continuación, la tabla 3.6.2 resume el tipo de polinomio interpolante elegido para cada uno de los crudos analizados:

Tabla 3.6.2 Polinomios interpolantes para cada muestra.

MUESTRA	POLINOMIO
1	primer grado
2	segundo grado
3	primer grado
4	segundo grado
5	primer grado
6	segundo grado
7	primer grado
8	primer grado
9	primer grado
10	primer grado
11	primer grado
12	primer grado

Al hacer un análisis más detallado del efecto que podría tener utilizar polinomios de tercer y cuarto grados. Se encontró que cuando el ensayo de laboratorio presenta dos puntos muy espaciados (normalmente entre el primero y segundo puntos) estas curvas llegan a presentar un punto

máximo. Debido a que el programa se realizó considerando que el tipo de crudo que se alimenta puede ser de tipos diferentes y con puntos que no sean necesariamente equidistantes entre sí, se decidió eliminar la posibilidad de hacer la interpolación de tercer o cuarto grado. Analizando la tabla 3.6.2 se aprecia que una interpolación de primer grado o lineal es la más adecuada para calcular puntos intermedios entre los datos experimentales.

### 3.7 Predicción del punto inicial de ebullición:

El punto inicial de ebullición (correspondiente al 0% en volumen de líquido destilado) se define como la lectura del termómetro que se observa en el momento en que la primera gota de líquido cae del condensador. Normalmente un análisis de laboratorio no reporta la densidad de este punto, ya que no se puede medir. Debido a lo anterior, es necesario hacer una predicción del valor de la densidad cuando se tiene 0% de volumen destilado. En este caso, la diferencia entre el valor de densidad del punto inicial de ebullición y el final puede ser considerable, debido a que lo primero que destila en una prueba de laboratorio son los componentes más volátiles del petróleo, estos componentes tienen valores de densidad apreciablemente diferentes a los valores de densidad para 5% o 10% de volumen destilado. Una manera de conocer este valor es proporcionando un "análisis de ligeros" que muestra las composiciones de hidrocarburos desde metano hasta isopentano a través de una cromatografía

de gases. Sin embargo no siempre se dispone de los valores de este análisis, en un caso como éste una predicción aproximada sería utilizando algún polinomio. La selección del polinomio de predicción se hizo comparando las predicciones que hace en estos casos el simulador de procesos HYSIM de la empresa Hyprotech's Process Simulator versión C1.15, licenciado a la Facultad de Química de la U.N.A.M. Los resultados para polinomios de primero y segundo grado se muestran en la tabla 3.6.3

Tabla 3.6.3 Predicción de la densidad al 0% en volumen

PETROLEO	PRIMER GRADO	SEGUNDO GRADO	HYSIM
Muestra 1	0.694641	0.6722	0.6409
Muestra 2	N.D.	N.D.	N.D.
Muestra 3	0.684120	0.6851	0.6670
Muestra 4	0.686662	0.6879	0.6640
Muestra 5	0.689149	0.6772	0.6820
Muestra 6	0.687626	0.6810	0.6612
Muestra 7	0.7650	0.7652	0.7606
Muestra 8	0.7522	0.7128	0.7010
Muestra 9	0.7569	0.6860	0.6475
Muestra 10	0.7566	0.6714	0.6398
Muestra 11	0.7548	0.7070	0.6810
Muestra 12	0.7585	0.7630	0.7253

\* N.D. No disponible.

Considerando la posibilidad de que en el caso de las curvas de tercer o cuarto grado pueda presentarse un punto máximo o un mínimo entre el primero y segundo puntos en algún otro crudo (pues el programa está hecho considerando que puedan predecirse el máximo rango posible de crudos) el estudio de la predicción del punto inicial de densidad se limitó a polinomios de primero y segundo grado. El programa CRUDO, como se indica en el prólogo, no incluye un análisis de

ligeros para precisar el inicio de las curvas de destilación y densidad. Se aprecia que en la mayoría de los casos el polinomio de segundo grado da valores más pequeños, por lo que se eligió este polinomio para predecir el valor inicial de la densidad. En caso de carecer de la temperatura inicial de ebullición, el programa utiliza un polinomio de segundo grado para predecirla, del mismo modo que lo hace con la densidad.

### 3.8 Selección del modelo de extrapolación para la curva TBP:

Para poder caracterizar debidamente un petróleo crudo es necesario conocer el rango completo de ebullición y densidad que éste tiene, desafortunadamente la descomposición térmica de algunos hidrocarburos hace que no exista esta información a partir de datos experimentales. La solución a este problema consiste en realizar una "predicción" empírica de los últimos puntos de la curva de destilación por lotes a través de alguna correlación matemática, dicho en otros términos, haciendo una extrapolación. A diferencia de la predicción del punto inicial de ebullición, para el caso de los componentes más pesados del petróleo crudo, realizar un análisis cromatográfico o algún análisis detallado que indique el tipo de hidrocarburos que existen resulta poco práctico, por lo que la predicción de las curvas de

destilación y densidad se hace generalmente a través de modelos matemáticos en forma de polinomios. Es necesario hacer notar que estos modelos no tienen, generalmente, una base experimental pues como se ha mencionado anteriormente algunos hidrocarburos a presión atmosférica alcanzan primero su temperatura de descomposición térmica que su temperatura de ebullición.

Para seleccionar un modelo de extrapolación de la curva TBP se tomó como referencia el programa de caracterización del simulador de procesos HYSIM. El proceso de selección consistió en una comparación de los modelos propuestos con los resultados del simulador. En la tabla 3.6.4 se muestran los modelos propuestos para la extrapolación de la curva TBP.

---

Tabla 3.6.4 Modelos para la extrapolación de la curva TBP.

Modelo 1.	Ecuación cuadrática ajustada a 3 puntos.
Modelo 2	Ecuación cuadrática ajustada por mínimos cuadrados con 4 puntos.
Modelo 3	Ecuación del cociente de una fracción cúbica entre una función cuadrática ajustada por mínimos cuadrados con 6 puntos.
Modelo 4	Ecuación cuadrática ajustada por mínimos cuadrados con 6 puntos.
Modelo 5	Ecuación cúbica ajustada por mínimos cuadrados con 6 puntos.
Modelo 6	Ecuación lineal ajustada por mínimos cuadrados con 6 puntos.

---

Para seleccionar uno de estos modelos se analizaron 12 muestras de crudo para cada uno de los modelos, 6 de ellos despuntados y el resto sin despuntar.

1.1) Modelo 1:

$$TBP = A_0 + A_1\%Vol + A_2\%Vol^2$$

donde:  $A_0$ ,  $A_1$  y  $A_2$  se obtienen resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones:

$$TBP(1) = A_0 + A_1\%Vol(1) + A_2\%Vol^2(1)$$

$$TBP(2) = A_0 + A_1\%Vol(2) + A_2\%Vol^2(2)$$

$$TBP(3) = A_0 + A_1\%Vol(3) + A_2\%Vol^2(3)$$

[TBP(1),%Vol(1)] es el antepenúltimo punto de los datos de laboratorio.

[TBP(2),%Vol(2)] es el penúltimo punto de los datos de laboratorio.

[TBP(3),%Vol(3)] es el último punto de los datos de laboratorio.

Los resultados obtenidos con este modelo se calcularon utilizando los puntos reportados al 40%, 50% y 60% en volumen.

1.2) Modelo 2:

$$TBP = A_0 + A_1\%Vol + A_2\%Vol^2$$

Donde:  $A_0$ ,  $A_1$  y  $A_2$  se obtienen resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\delta TBP_i = nA_0 + A_1\delta\%Vol_i + A_2\delta\%Vol_i^2$$

$$\delta(\%Vol_i * TBP_i) = A_0\delta\%Vol_i + A_1\delta\%Vol_i^2 + A_2\delta\%Vol_i^3$$

$$\delta(\%Vol_i^2 * TBP_i) = A_0\delta\%Vol_i^2 + A_1\delta\%Vol_i^3 + A_2\delta\%Vol_i^4$$

Haciendo  $i = 1, 2, 3$  y  $4$  para los 4 últimos puntos de los datos proporcionados en laboratorio.

Los resultados obtenidos con este modelo se calcularon utilizando los puntos reportados al 30%, 40%, 50% y 60% en volumen.

### 1.3) Modelo 3:

$$TBP = (A_0 + A_1\%Vol + A_2\%Vol^2 + A_3\%Vol^3) / (1 + A_4\%Vol + A_5\%Vol^2)$$

Donde: Para calcular  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  y  $A_4$  se utiliza el método de Levenberg-Maquardt para un sistema de ecuaciones no lineales.

$$TBP(1) = (A_0 + A_1\%Vol(1) + A_2\%Vol(1)^2 + A_3\%Vol(1)^3) / (1 + A_4\%Vol(1) + A_5\%Vol(1)^2)$$

$$TBP(2) = (A_0 + A_1\%Vol(2) + A_2\%Vol(2)^2 + A_3\%Vol(2)^3) / (1 + A_4\%Vol(2) + A_5\%Vol(2)^2)$$

$$TBP(3) = (A_0 + A_1\%Vol(3) + A_2\%Vol(3)^2 + A_3\%Vol(3)^3) / (1 + A_4\%Vol(3) + A_5\%Vol(3)^2)$$

$$TBP(4) = (A_0 + A_1\%Vol(4) + A_2\%Vol(4)^2 + A_3\%Vol(4)^3) / (1 + A_4\%Vol(4) + A_5\%Vol(4)^2)$$

$$TBP(5) = (A_0 + A_1\%Vol(5) + A_2\%Vol(5)^2 + A_3\%Vol(5)^3) / (1 + A_4\%Vol(5) + A_5\%Vol(5)^2)$$

$$TBP(6) = (A_0 + A_1\%Vol(6) + A_2\%Vol(6)^2 + A_3\%Vol(6)^3) / (1 + A_4\%Vol(6) + A_5\%Vol(6)^2)$$

Para este modelo se utilizan 6 puntos a lo largo de todo el rango de destilación experimental.

Los resultados obtenidos con este modelo se calcularon utilizando los puntos reportados al 10%, 20%, 30%, 40%, 50% y 60%.

## 1.4) Modelo 4:

$$TBP = A_0 + A_1 \text{Vol} + A_2 \text{Vol}^2$$

Donde:  $A_0$ ,  $A_1$  y  $A_2$  se obtienen resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones por método de Gauss:

$$\sum TBP_i = nA_0 + A_1 \sum \text{Vol}_i + A_2 \sum \text{Vol}_i^2$$

$$\sum (\text{Vol}_i * TBP_i) = A_0 \sum \text{Vol}_i + A_1 \sum \text{Vol}_i^2 + A_2 \sum \text{Vol}_i^3$$

$$\sum (\text{Vol}_i^2 * TBP_i) = A_0 \sum \text{Vol}_i^2 + A_1 \sum \text{Vol}_i^3 + A_2 \sum \text{Vol}_i^4$$

Haciendo  $i = 6$  tomando puntos a lo largo de todo el rango de destilación experimental.

Los resultados obtenidos con este modelo se calcularon utilizando los puntos reportados al 10%, 20%, 30%, 40%, 50% y 60%.

## 1.5) Modelo 5:

$$TBP = A_0 + A_1 \text{Vol} + A_2 \text{Vol}^2 + A_3 \text{Vol}^3$$

Donde:  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$  se obtienen resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones por método de Gauss:

$$\sum TBP_i = nA_0 + A_1 \sum \text{Vol}_i + A_2 \sum \text{Vol}_i^2 + A_3 \sum \text{Vol}_i^3$$

$$\sum (\text{Vol}_i * TBP_i) = A_0 \sum \text{Vol}_i + A_1 \sum \text{Vol}_i^2 + A_2 \sum \text{Vol}_i^3 + A_3 \sum \text{Vol}_i^4$$

$$\sum (\text{Vol}_i^2 * TBP_i) = A_0 \sum \text{Vol}_i^2 + A_1 \sum \text{Vol}_i^3 + A_2 \sum \text{Vol}_i^4 + A_3 \sum \text{Vol}_i^5$$

$$\sum (\text{Vol}_i^3 * TBP_i) = A_0 \sum \text{Vol}_i^3 + A_1 \sum \text{Vol}_i^4 + A_2 \sum \text{Vol}_i^5 + A_3 \sum \text{Vol}_i^6$$

Haciendo  $i = 6$  tomando puntos a lo largo de todo el rango de destilación experimental.



Los resultados obtenidos con este modelo se calcularon utilizando los puntos reportados al 10%, 20%, 30%, 40%, 50% y 60%.

1.6) Modelo 6: (con 6 puntos a lo largo de todo el rango de destilación experimental.

$$TBP = A_0 + A_1\%Vol$$

Donde:  $A_0$  y  $A_1$  se calculan por medio de una regresión lineal.

Los resultados obtenidos con este modelo se calcularon utilizando los puntos reportados al 10%, 20%, 30%, 40%, 50% y 60%.

La tabla 3.4.5 muestra el valor absoluto de la diferencia de la TBP al 100% predicha por el HYSIM menos la TBP al 100% de cada uno de los modelos descritos anteriormente.

En el caso de los crudos despuntados, el modelo 3 presenta los valores más cercanos al simulador, desafortunadamente el método numérico utilizado para resolver este modelo no converge en el caso de las muestras 2, 6 y 12, lo que equivale a un 25% de las muestras estudiadas. Como el programa CRUDO debe de trabajar con el mayor número posible de casos, este modelo se elimina debido a que no garantiza que puede funcionar en todas las muestras.

En el caso del modelo 1 se aprecia que los errores son mayores en el caso de los crudos despuntados, inclusive en la muestra 7 llega a formar un punto máximo y en otros su diferencia queda muy alejada de los valores del simulador (Véanse figuras 3.4.1 y 3.4.2).

La existencia de un punto máximo es indeseable debido a que a medida que los hidrocarburos son más pesados, su punto de ebullición tiende a aumentar, es decir, la curva de extrapolación debe tener siempre una pendiente positiva.

El modelo cúbico por mínimos cuadrados proporciona los resultados que más se alejan de la predicción del simulador de procesos, tanto para los crudos sin despuntar como para los despuntados. En el caso de la muestra 12 forma un punto máximo.

Se eligió hacer el análisis para selección del modelo de extrapolación en grados centígrados. Dicha selección se hizo porque el tamaño del grado centígrado es menor al del grado Fahrenheit. Si la diferencia entre un punto TBP y el siguiente punto del ensayo de laboratorio es muy grande, la posibilidad de formación de un punto máximo se incrementa.

FIG.3.4.1 polinomio de segundo grado con ecuaciones simultáneas.  
CRUDOS DESPUNTADO MUESTRA-7

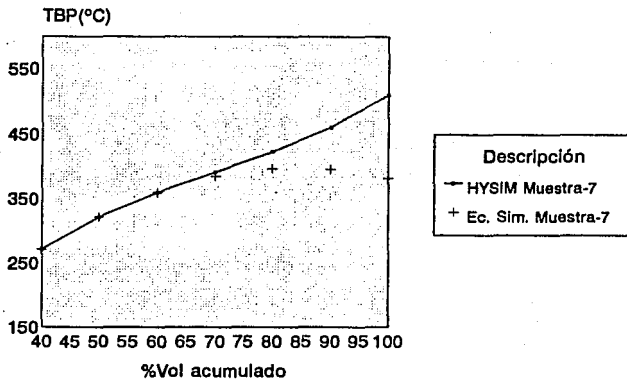
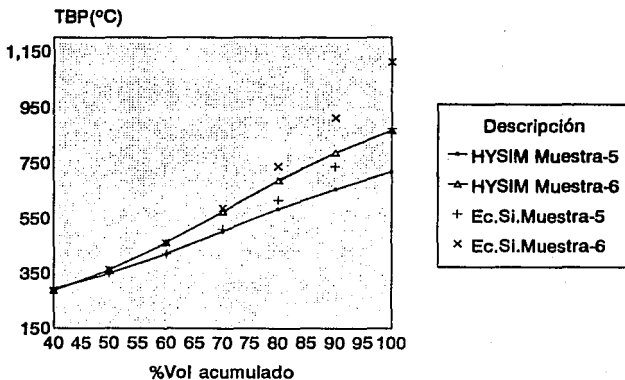


Fig.3.4.2 Polinomio de segundo grado con ecuaciones simultáneas.  
CRUDOS NO DESPUNTADOS MUESTRA-5 Y MUESTRA-6



Los modelos que presentan un menor error promedio con respecto al punto final de ebullición son los modelos 2 y 4. En las figuras 3.4.3 a 3.4.6 se comparan los resultados de ambos modelos con los del simulador HYSIM para todos los modelos de extrapolación. El modelo 2 presenta grandes diferencias con el simulador en el caso de las siguientes muestras: 3, 6, 8 y 12; sin embargo, presenta mejores resultados para la mayoría de los crudos despuntados en comparación con el modelo 4.

Las tablas 3.4.6 y 3.4.7 muestran los valores obtenidos con los modelos de extrapolación indicados.

En el caso del modelo 4 se presentan diferencias relativamente constantes a lo largo de casi todas las muestras. Aunque no resulta muy preciso para ninguno de los casos, es el que tiene la menor diferencia promedio con el punto al 100% predicho por el simulador. Desafortunadamente presenta un punto máximo para la Muestra 12.

En el modelo 6 la diferencia con el simulador resulto grande para las muestras 2, 3, 4, 6, 7 y 8. Sin embargo fue el único modelo que resultó conveniente para la Muestra 6.

En virtud de los resultados obtenidos se decidió seleccionar para el programa CRUDO los siguientes modelos de extrapolación:

FIG.3.4.3 Extrapolación de segundo grado con mínimos cuadrados.  
CRUDOS SIN DESPUNTAR MUESTRA-1, MUESTRA-2 Y MUESTRA-5

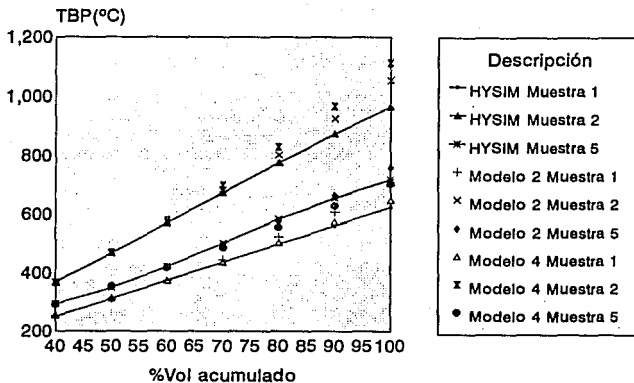


FIG.3.4.4 Extrapolación de segundo grado con mínimos cuadrados.  
CRUDOS SIN DESPUNTAR MUESTRA-3, MUESTRA-4, MUESTRA-6

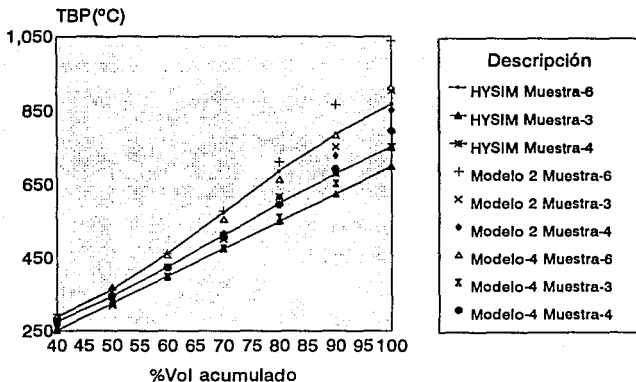


FIG.3.4.5 Extrapolación de segundo grado con mínimos cuadrados.  
CRUDOS DESPUNTADOS MUESTRA-7, MUESTRA-8 Y MUESTRA-9

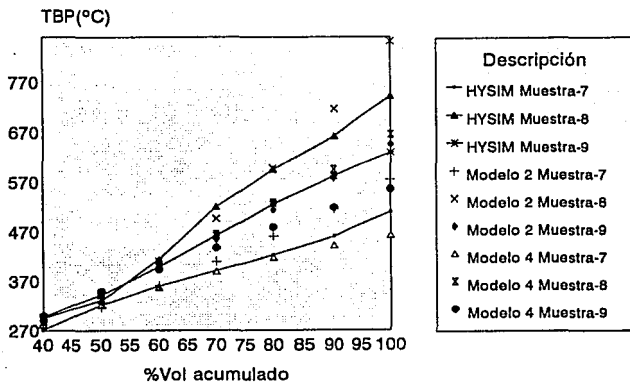
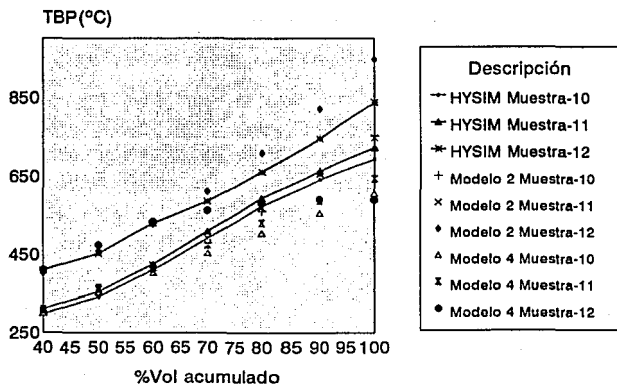


FIG.4.3.6 Extrapolación de segundo grado con mínimos cuadrados.  
CRUDOS DESPUNTADOS MUESTRA-10 MUESTRA-11 Y MUESTRA-12



**Tabla 3.6.5 Valor absoluto de las diferencias de TBP al 100%.**

CRUDOS SIN DESPUNTAR						
Nuestra	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6
1	0.0	73.1	128.9	23.3	177.2	52.1
2	83.3	88.7	No conver	147.7	43.1	133.5
3	155.0	39.8	163.7	14.8	113.9	81.8
4	243.9	170.8	266.0	45.2	465.0	247.8
5	0.0	204.7	175.0	52.7	380.0	113.8
6	120.8	99.6	No conver	43.3	232.2	156.9

CRUDOS DESPUNTADOS						
Nuestra	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6
7	128.2	64.9	59.1	47.2	346.7	113.1
8	483.6	108.2	47.2	76.3	458.6	134.7
9	127.3	16.2	16.5	73.3	354.2	16.3
10	251.9	58.9	1.6	87.0	479.3	48.0
11	265.2	25.3	33.6	78.8	304.0	73.5
12	358.0	107.2	No conver	247.6	362.7	37.6

PROMEDIO	184.8	88.1	- - -	78.1	309.7	100.8
----------	-------	------	-------	------	-------	-------

74

**Tabla 3.6.6 Resultados de los modelos de predicción de curvas TBP (Crudos despuntados).**

Nuestra 7							Nuestra 10								
Volúmenes	HTSIN	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6	Volúmenes	HTSIN	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6
40	271.5	271.0	276.0	275.5	281.5	277.6	299.3	60	297.6	298.0	293.1	293.2	300.8	294.3	318.8
50	321.8	322.0	317.1	316.6	321.4	311.5	353.3	58	341.3	341.0	346.0	346.7	351.6	341.7	366.0
60	360.1	360.0	361.1	362.1	357.4	362.3	407.3	60	410.1	410.0	408.4	407.8	403.8	410.1	422.0
70	391.5	385.0	409.8	410.9	389.6	430.6	461.3	70	492.1	505.0	480.3	474.3	454.3	513.3	478.9
80	423.1	397.0	461.4	462.1	417.9	529.3	515.3	80	574.1	626.0	561.7	544.6	585.4	665.6	538.0
90	461.1	396.0	516.5	515.1	442.4	668.2	569.3	90	642.6	773.0	652.6	617.5	556.3	880.9	590.0
100	510.2	382.0	575.1	569.3	463.0	856.9	623.3	100	694.1	946.0	753.0	692.4	607.0	1173.3	646.0

Nuestra 8							Nuestra 11								
Volúmenes	HTSIN	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6	Volúmenes	HTSIN	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6
40	295.4	296.0	286.4	288.7	293.1	287.7	298.7	40	310.6	311.0	304.9	305.4	309.4	305.9	314.3
50	331.4	331.0	340.6	344.8	347.6	338.3	350.2	50	354.3	354.0	340.2	361.3	364.2	357.5	370.3
60	414.1	414.0	410.8	407.8	405.3	411.8	401.7	60	425.1	425.0	423.0	422.1	419.4	424.1	426.3
70	520.6	545.0	497.0	475.6	465.9	521.6	453.2	70	510.1	524.0	493.3	466.2	475.1	514.9	482.3
80	596.1	724.0	599.2	546.7	529.6	680.9	504.7	80	595.0	651.0	571.1	552.7	531.3	629.6	538.3
90	663.1	851.0	717.4	620.1	596.3	902.9	556.2	90	664.4	806.0	656.4	620.8	587.9	807.3	594.3
100	742.4	1226.0	851.6	695.2	666.1	1201.1	607.7	100	723.8	989.0	749.1	690.2	645.0	1027.8	650.3

Nuestra 9							Nuestra 12								
Volúmenes	HTSIN	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6	Volúmenes	HTSIN	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6
40	297.8	298.0	295.2	294.4	300.2	295.9	310.0	40	409.0	409.0	402.6	NO CONVER	410.5	410.3	379.0
50	342.2	342.0	344.9	343.9	348.4	340.9	366.0	50	452.0	452.0	456.4	NO CONVER	474.2	479.2	449.4
60	399.1	399.0	398.1	398.7	394.3	399.6	422.0	60	530.3	530.3	528.2	NO CONVER	534.7	532.7	519.7
70	462.5	469.0	454.8	457.2	438.1	462.6	478.7	70	587.6	643.9	612.0	NO CONVER	554.3	564.9	596.0
80	526.1	552.0	515.0	518.4	479.7	600.6	534.0	80	662.2	792.8	709.7	NO CONVER	533.6	570.1	660.3
90	563.1	648.0	578.7	561.6	519.1	764.2	590.9	90	746.4	977.0	811.5	NO CONVER	592.3	542.3	730.6
100	629.7	757.0	645.9	646.2	556.4	983.9	646.0	100	838.5	1196.5	947.3	NO CONVER	590.9	475.8	800.9

Tabla 3.6.7 Resultados de los modelos de predicción de curvas TBP (Crudos no despuntados).

Muestra 1								Muestra 4							
Volúmenes	HTSIN	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6	Volúmenes	HTSIN	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6
40	250.1	250.0	251.9	NO CONV	254.107	252.5	254.157	40	275.1	275.0	274.5	NO CONV	276.9	275.1	270.0
50	312.4	312.5	310.6	NO CONV	312.545	309.8	307.292	50	343.8	343.8	344.3	NO CONV	346.5	343.2	324.3
60	375.0	375.0	375.6	NO CONV	373.894	375.8	350.417	60	425.1	425.0	424.8	NO CONV	422.9	425.2	378.7
70	437.5	437.5	446.9	NO CONV	438.125	454.1	413.542	70	512.4	518.6	515.9	NO CONV	506.0	525.7	433.0
80	500.0	500.0	524.4	NO CONV	505.268	548.8	466.667	80	599.8	624.6	617.6	NO CONV	551.0	649.4	487.4
90	562.5	562.5	608.1	NO CONV	575.312	663.5	519.792	90	680.9	743.0	720.8	NO CONV	692.7	801.1	541.7
100	625.0	625.0	698.1	NO CONV	648.258	802.2	572.917	100	753.1	873.8	852.7	NO CONV	796.3	985.2	596.1

Muestra 2								Muestra 5							
Volúmenes	HTSIN	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6	Volúmenes	HTSIN	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6
40	368.8	368.8	368.7	PTGS INSU	367.1	368.2	352.5	40	293.6	293.7	290.2	302.6	292.3	299.9	290.8
50	468.1	468.1	468.2	PTGS INSU	469.2	468.3	432.5	50	350.1	350.0	352.8	360.6	355.0	352.7	340.7
60	570.7	573.1	573.6	PTGS INSU	580.2	573.3	512.5	60	422.5	422.5	421.6	409.9	420.1	421.6	466.5
70	674.1	683.7	684.9	PTGS INSU	700.00	681.5	592.5	70	503.1	511.2	496.6	452.6	487.6	501.1	464.3
80	775.9	800.0	802.2	PTGS INSU	829.0	791.3	672.5	80	583.8	616.1	577.9	490.3	557.6	593.9	522.1
90	873.8	921.8	925.5	PTGS INSU	966.9	901.1	752.5	90	655.7	737.2	665.5	524.4	629.9	703.7	579.9
100	966.8	1049.3	1054.7	PTGS INSU	1113.7	1009.1	832.5	100	719.5	874.5	759.3	555.8	704.7	833.4	637.7

Muestra 3								Muestra 6							
Volúmenes	HTSIN	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6	Volúmenes	HTSIN	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6
40	259.4	250.0	255.3	275.2	260.6	257.3	263.8	40	287.4	287.5	225.6	309.7	291.1	286.9	283.3
50	324.8	325.0	319.8	332.6	325.5	319.8	317.5	50	362.6	362.5	364.4	379.0	369.2	361.9	339.6
60	400.1	400.0	401.8	381.4	397.3	401.3	371.3	60	462.5	462.5	461.9	437.4	457.6	462.7	395.8
70	475.1	475.0	501.3	423.5	475.9	509.9	425.1	70	575.1	587.5	578.1	487.0	556.3	599.9	452.1
80	550.1	550.0	618.3	460.7	561.3	653.9	478.8	80	687.5	737.5	713.1	530.1	665.2	783.9	508.3
90	625.1	625.0	752.8	494.3	653.6	841.2	532.5	90	787.3	912.5	866.9	568.3	784.4	1074.9	564.6
100	700.1	700.0	904.8	525.0	752.7	1080.1	585.3	100	866.6	1112.5	1039.4	602.6	913.8	1333.6	620.8



1.) Modelo 4 (modelo cuadrático por mínimos cuadrados con 6 puntos): Por ser el que presenta menor diferencia promedio con el simulador.

2.) Modelo 6 (modelo lineal por mínimos cuadrados con 6 puntos): Como el programa CRUDO está hecho para calcular las propiedades de cualquier tipo de petróleo, y considerando que en por lo menos uno de los casos todos los otros modelos presentan un punto máximo, o en el caso del modelo de cociente de funciones no hay convergencia, CRUDO permite al usuario seleccionar entre una extrapolación cuadrática y una extrapolación lineal. El modelo lineal siempre presentará una pendiente positiva.

### 3.9 Ajuste del modelo de extrapolación para garantizar la continuidad de la curva:

Con la finalidad de que exista una continuidad entre la interpolación y extrapolación se debe hacer un ajuste a los coeficientes del modelo de extrapolación seleccionado. Para decidir cómo hacer dicho ajuste se analizaron los siguientes casos:

- 1.) Corrección de los coeficientes A0 y A1.
- 2.) Corrección de los coeficientes A0 y A2.
- 3.) Corrección del coeficiente A0.

De los resultados mostrados en las tablas 3.4.8 y 3.4.9, se seleccionó la corrección de coeficientes A0 y A2.

**Tabla 3.6.8 Corrección del modelo de extrapolación TBP (Crudos no despuntados)**

MUESTRA 1						
%Volumen	HYSIM	CUADRADO	AO,A1	AO,A2	AO	
40	250.1	254.1	258.2	260.2	255.2	
50	312.4	312.5	315.1	316.4	313.7	
60	375.0	373.9	375.0	375.0	375.0	
70	437.5	438.1	437.8	436.0	439.2	
80	500.0	505.3	503.4	499.5	506.4	
90	562.5	575.3	572.0	565.3	576.4	
100	625.0	648.3	643.4	633.5	649.4	

MUESTRA 4						
%Volumen	HYSIM	CUADRADO	AO,A1	AO,A2	AO	
40	275.1	276.9	269.5	263.1	279.1	
50	343.8	346.5	343.9	339.9	348.6	
60	425.1	422.9	425.0	425.0	425.0	
70	512.4	506.0	512.9	518.5	506.2	
80	599.8	596.0	607.7	620.4	598.1	
90	680.9	692.7	709.2	730.7	694.9	
100	753.1	796.3	817.5	849.4	798.4	

MUESTRA 2						
%Volumen	HYSIM	CUADRADO	AO,A1	AO,A2	AO	
40	368.8	368.8	368.7	PTOS INSU	367.1	
50	468.1	468.1	468.2	PTOS INSU	469.2	
60	570.7	573.1	573.6	PTOS INSU	580.2	
70	674.1	683.7	684.9	PTOS INSU	700.00	
80	775.9	800.0	802.2	PTOS INSU	829.0	
90	873.6	921.8	925.5	PTOS INSU	966.9	
100	966.0	1049.3	1054.7	PTOS INSU	1113.7	

MUESTRA 5						
%Volumen	HYSIM	CUADRADO	AO,A1	AO,A2	AO	
40	293.6	292.3	285.4	279.2	294.7	
50	350.1	355.0	352.7	348.8	357.4	
60	422.5	420.1	422.5	422.5	422.5	
70	503.1	487.6	494.7	500.1	490.0	
80	583.8	557.6	569.3	591.7	560.0	
90	655.7	629.9	646.3	667.2	632.3	
100	719.5	704.7	725.7	756.7	707.1	

MUESTRA 3						
%Volumen	HYSIM	CUADRADO	AO,A1	AO,A2	AO	
40	250.4	260.6	256.0	251.2	250.0	
50	324.8	325.5	324.6	321.6	328.2	
60	400.1	397.3	400.1	400.1	400.1	
70	475.1	475.9	482.2	486.5	478.6	
80	550.1	561.3	571.3	581.0	564.0	
90	625.1	653.6	667.2	683.6	658.3	
100	700.1	752.7	769.9	794.2	755.4	

MUESTRA 6						
%Volumen	HYSIM	CUADRADO	AO,A1	AO,A2	AO	
40	287.4	291.1	283.3	274.8	296.0	
50	362.6	369.2	367.8	362.5	374.1	
60	462.5	457.6	462.5	462.5	462.5	
70	575.1	556.3	567.5	574.9	561.2	
80	687.5	665.2	682.8	699.7	670.1	
90	787.3	784.4	806.3	836.8	789.3	
100	868.6	913.8	944.1	986.4	918.8	

Tabla 3.6.9 Corrección del modelo de extrapolación TBP  
(Crudos despuntados)

MUESTRA 7						
%Volumen	HYSIH	CUADRADO	AO, A1	AO, A2	AO	
40	271.5	281.5	267.8	256.9	284.1	
50	321.8	321.4	315.8	309.0	324.0	
60	360.1	357.4	360.0	360.0	360.0	
70	391.5	389.6	400.3	409.8	392.2	
80	423.1	417.9	436.8	458.5	420.5	
90	461.1	442.4	469.4	506.0	444.9	
100	510.2	463.0	498.1	552.4	465.5	

MUESTRA 9						
%Volumen	HYSIH	CUADRADO	AO, A1	AO, A2	AO	
40	297.8	300.2	295.7	273.0	304.9	
50	342.2	348.4	343.5	335.5	353.0	
60	399.1	394.3	399.1	399.0	399.0	
70	462.5	438.1	452.4	453.5	442.8	
80	526.1	479.7	503.5	529.1	484.4	
90	583.1	519.1	552.5	595.6	523.8	
100	629.7	556.4	599.4	663.2	561.0	

MUESTRA 8						
%Volumen	HYSIH	CUADRADO	AO, A1	AO, A2	AO	
40	295.4	293.1	289.9	282.0	301.8	
50	331.4	347.6	350.4	345.5	356.4	
60	414.1	405.3	414.0	414.0	414.0	
70	520.6	455.9	480.6	487.5	474.7	
80	596.1	529.6	550.2	566.1	538.3	
90	663.1	596.3	622.9	649.6	605.1	
100	742.4	666.1	696.6	738.2	674.8	

MUESTRA 10						
%Volumen	HYSIH	CUADRADO	AO, A1	AO, A2	AO	
40	297.6	300.0	285.1	270.6	306.9	
50	341.3	351.6	347.6	338.6	358.6	
60	410.1	403.0	410.0	410.0	410.0	
70	492.1	454.3	472.2	484.9	461.3	
80	574.1	505.4	534.2	563.3	512.4	
90	642.6	556.3	596.0	645.1	563.3	
100	694.1	607.0	657.6	730.4	614.0	

MUESTRA 11						
%Volumen	HYSIH	CUADRADO	AO, A1	AO, A2	AO	
40	310.6	309.4	302.8	294.8	315.0	
50	354.3	364.2	363.7	358.6	369.8	
60	425.1	419.4	425.1	425.1	425.1	
70	510.1	475.1	486.8	493.9	480.7	
80	595.0	531.3	549.0	565.2	536.9	
90	664.4	587.9	611.7	639.0	593.5	
100	723.8	645.0	674.9	715.3	650.5	

El programa CRUDO hace el ajuste de los coeficientes A0, y A2 con las siguientes ecuaciones:

$$A0 = TBP_{inicial}$$

$$A2 = \frac{(TBP_{ULTIMO\ PTO.\ LAB} - A0 - A1 * Vol_{ULTIMO\ PTO.\ LAB})}{(Vol_{ULTIMO\ PTO.\ LAB}^2)}$$

### 3.10 Selección del modelo de extrapolación para la curva de densidad:

Para seleccionar un modelo de extrapolación de densidad también se tomó como referencia el programa de caracterización del simulador de procesos HYSIM. El proceso de selección consistió en una comparación de los modelos propuestos con los resultados del simulador. Se propusieron los siguientes 3 modelos de extrapolación que se muestran en la tabla 3.6. 10

---

Tabla 3.6.10 Modelos para la extrapolación de la curva de densidad.

---

- Modelo 1 Modelo cuadrático por mínimos cuadrados (6 puntos).
  - Modelo 2 Modelo lineal por mínimos cuadrados (6 puntos).
  - Modelo 3 Modelo lineal por mínimos cuadrados (3 puntos).
  - Modelo 4 Combinación de los modelos 1 y 3
-

Para seleccionar uno de estos modelos se analizaron las mismas 12 muestras de crudo que se utilizaron para la extrapolación de la curva TBP. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 3.4.11 y 3.4.12.

Para las muestras 3 y 4 el modelo 1 presenta los mejores resultados, sin embargo forma un punto mínimo en las siguientes muestras: 1, 2, 9, 10, 11 y 12. La formación de un punto mínimo hace que este modelo no sea elegible. La figura 3.4.7 muestra la formación de punto mínimo en las curvas de densidad de las muestras 9, 10, 11 y 12.

El modelo 2 da resultados muy alejados del simulador en el caso de todos los crudos no despuntados. Para los crudos despuntados presenta valores aceptables, excepto en el caso de la Muestra 9.

En el caso del modelo 3 el comportamiento observado es parecido al del modelo anterior, inadecuado para los crudos no despuntados; sin embargo en los despuntados presenta buenos resultados, excepto en la Muestra 12.

Del análisis anterior se aprecia que ningún modelo es suficientemente bueno para predecir todos los casos; sin embargo para todos los crudos la predicción al 70% en volumen es satisfactorio en el caso del modelo 2. En base a ésto se probó una combinación del modelo cuadrático con el

Tabla 3.6.11 Resultados de los modelos de predicción de densidad (Crudos no despuntados)

MUESTRA 1							MUESTRA 4						
%Volumen	HYSIM	MODELO 1	MODELO 2	MODELO 3	MODELO 4		%Volumen	HYSIM	MODELO 1	MODELO 2	MODELO 3	MODELO 4	
40.000	38.173	38.140	39.749	38.733	36.126		40.000	34.246	34.643	35.833	35.000	33.155	
50.000	31.916	32.113	32.515	32.633	31.912		50.000	26.731	27.036	27.333	27.500	26.887	
60.000	26.394	27.293	25.281	26.533	27.695		60.000	19.253	20.321	18.833	20.800	20.619	
70.000	21.495	23.680	18.065	20.433	23.479		70.000	12.766	14.500	10.333	12.500	14.351	
80.000	17.206	21.274	10.812	14.333	19.262		80.000	8.917	9.571	1.833	5.000	8.083	
90.000	13.481	20.076	3.578	8.233	15.046		90.000	5.642	5.537	-6.666	-2.500	1.815	
100.000	10.262	20.084	-3.656	2.133	10.830		100.000	1.759	2.393	-15.166	-10.000	-4.452	

MUESTRA 2							MUESTRA 5						
%Volumen	HYSIM	MODELO 1	MODELO 2	MODELO 3	MODELO 4		%Volumen	HYSIM	MODELO 1	MODELO 2	MODELO 3	MODELO 4	
40.000	24.167	24.606	25.536	25.700	24.141		40.000	33.013	33.511	35.140	33.600	31.476	
50.000	16.839	17.854	13.205	17.150	18.783		50.000	25.623	26.213	26.620	26.700	26.009	
60.000	10.902	13.890	0.873	8.600	13.425		60.000	19.432	20.136	18.100	19.800	20.543	
70.000	5.915	12.716	-11.458	0.050	8.067		70.000	14.218	15.280	9.580	12.900	15.076	
80.000	1.547	14.331	-23.790	-8.500	2.709		80.000	9.833	11.646	1.060	6.000	9.610	
90.000	-2.458	18.753	-36.121	-17.050	-2.649		90.000	6.160	9.233	-7.460	-0.899	4.143	
100.000	-6.279	25.929	-48.452	-25.600	-8.008		100.000	2.952	8.042	-15.980	-7.800	-1.323	

MUESTRA 3							MUESTRA 6						
%Volumen	HYSIM	MODELO 1	MODELO 2	MODELO 3	MODELO 4		%Volumen	HYSIM	MODELO 1	MODELO 2	MODELO 3	MODELO 4	
40.000	37.824	39.031	39.912	39.433	37.930		40.000	32.169	32.660	34.127	25.700	24.141	
50.000	34.510	31.984	32.204	32.533	31.873		50.000	24.276	24.960	25.347	17.150	18.783	
60.000	21.776	25.596	24.495	25.633	25.817		60.000	17.685	18.400	16.567	8.600	13.425	
70.000	17.187	19.870	16.787	18.733	19.760		70.000	11.915	12.920	7.787	0.050	8.067	
80.000	12.617	14.804	9.078	11.833	13.703		80.000	6.870	8.540	-0.993	-8.500	2.709	
90.000	8.340	10.399	1.370	4.933	7.646		90.000	2.158	5.260	-9.773	-17.050	-2.649	
100.000	4.310	6.655	-6.339	-1.967	1.589		100.000	-2.299	3.080	-18.553	-26.600	-8.008	

Tabla 3.6.12 Resultados de los modelos de predicción de densidad (Crudos despuntados)

MUESTRA 7					
%Volumen	HYSIM	MODELO 1	MODELO 2	MODELO 3	MODELO 4
40.000	39.230	39.242	39.403	39.198	38.989
50.000	35.980	36.012	36.052	36.043	35.954
60.000	32.920	32.901	32.700	32.888	32.920
70.000	30.030	29.911	29.349	29.733	29.886
80.000	27.328	27.041	25.998	26.578	26.651
90.000	24.799	24.292	22.647	23.423	23.816
100.000	22.320	21.663	19.296	20.268	20.782

MUESTRA 8					
%Volumen	HYSIM	MODELO 1	MODELO 2	MODELO 3	MODELO 4
40.000	37.415	36.610	37.541	37.552	35.515
50.000	33.049	32.223	32.485	32.777	31.693
60.000	27.870	28.508	27.429	28.192	27.870
70.000	22.465	25.467	22.373	23.227	24.047
80.000	17.147	23.099	17.318	18.452	20.225
90.000	12.293	31.404	12.262	13.677	16.402
100.000	7.776	20.382	7.206	8.902	12.580

MUESTRA 9					
%Volumen	HYSIM	MODELO 1	MODELO 2	MODELO 3	MODELO 4
40.000	37.038	35.954	37.705	37.018	34.420
50.000	32.839	32.126	32.531	32.883	31.145
60.000	28.766	29.629	27.358	28.748	27.870
70.000	24.870	28.463	22.185	24.613	24.598
80.000	21.211	28.628	17.011	20.478	21.320
90.000	17.744	30.125	11.838	16.343	18.045
100.000	14.399	32.952	6.664	12.208	14.770

MUESTRA 10					
%Volumen	HYSIM	MODELO 1	MODELO 2	MODELO 3	MODELO 4
40.000	37.281	36.145	37.695	37.322	33.801
50.000	32.890	32.030	32.416	32.807	31.025
60.000	28.253	29.095	27.137	28.292	28.250
70.000	23.482	27.339	21.858	23.777	25.475
80.000	18.666	26.763	16.579	19.262	22.699
90.000	14.205	27.367	11.300	14.747	19.924
100.000	10.075	29.150	6.021	10.232	17.148

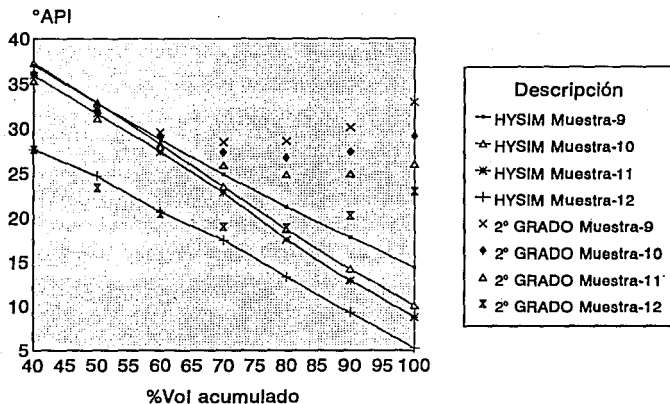
  

MUESTRA 11					
%Volumen	HYSIM	MODELO 1	MODELO 2	MODELO 3	MODELO 4
40.000	35.936	35.307	36.720	35.935	35.940
50.000	31.673	31.104	31.458	31.680	31.670
60.000	27.432	27.963	26.195	27.425	27.430
70.000	22.811	25.881	20.933	23.170	24.536
80.000	17.532	24.850	15.670	18.915	21.641
90.000	12.924	24.899	10.408	14.660	18.747
100.000	8.751	25.999	5.145	10.405	15.852

MUESTRA 12					
%Volumen	HYSIM	MODELO 1	MODELO 2	MODELO 3	MODELO 4
40.000	27.694	27.679	36.720	35.935	27.490
50.000	24.691	23.367	31.458	31.680	23.830
60.000	20.641	20.466	26.195	27.425	20.320
70.000	17.449	18.974	20.933	23.170	17.892
80.000	13.379	18.892	15.670	18.915	15.464
90.000	9.278	20.220	10.408	14.660	13.036
100.000	5.236	22.959	5.145	10.405	10.608

Fig.3.4.7 Polinomio de segundo grado (predicción de densidad). 82  
 CRUDOS DESPUNTADOS Muestra-9, Muestra-10, Muestra-11 y Muestra-12



modelo lineal de 3 puntos, de manera que la extrapolación hasta el 70% se hace con el modelo 2, y este resultado, junto con los 2 últimos puntos de los datos proporcionados por el laboratorio (50% y 60% en volumen para todos los casos analizados) se utilizaron para predecir el resto de la curva. Al hacer la extrapolación lineal, el coeficiente A0 se corrige para que haya continuidad entre la interpolación y la extrapolación de densidad. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 2.3.23 y 2.3.24.

La tabla 3.4.13 muestra el valor absoluto de la diferencia entre la predicción del simulador y cada uno de los modelos propuestos.



Tabla 3.6.13 Valor absoluto de las diferencias de densidad al 100%.

Tipo de Crudo	MODELO 1	MODELO 2	MODELO 3	MODELO 4
MUESTRA 1	9.822	23.740	8.129	0.568
MUESTRA 2	32.208	42.173	19.321	1.729
MUESTRA 3	2.345	10.649	6.277	2.721
MUESTRA 4	0.634	16.925	11.759	6.211
MUESTRA 5	5.090	18.932	10.752	4.275
MUESTRA 6	5.379	16.254	23.301	5.709

CRUDOS DESPUNTADOS				
Tipo de Crudo	MODELO 1	MODELO 2	MODELO 3	MODELO 4
MUESTRA 7	0.657	3.024	2.052	1.538
MUESTRA 8	12.606	0.570	1.126	4.804
MUESTRA 9	18.553	7.735	2.191	0.371
MUESTRA 10	19.075	4.054	0.157	7.073
MUESTRA 11	17.248	3.606	1.654	7.101
MUESTRA 12	17.723	0.091	5.169	5.372

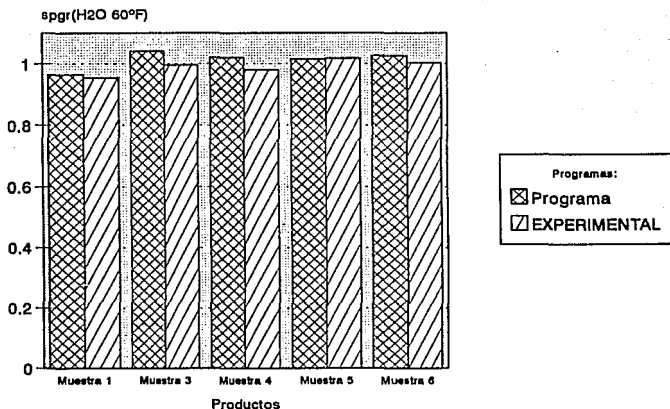
  

Tipo de Crudo	MODELO 1	MODELO 2	MODELO 3	MODELO 4
DIFFERENCIA PROMEDIO	10.189	12.313	7.657	3.956

El modelo que presenta el menor error promedio es el modelo 4, además las diferencias son pequeñas y relativamente constantes para todos los crudos. El programa CRUDO hace la extrapolación con las unidades de densidad en forma de gravedad específica.

En el caso de la densidad de fracciones pesadas de petróleo sí existe información experimental, aunque no precisamente del punto al 100% de volumen destilado, sino de algunas fracciones de petróleo como el residuo primario. Se comparó el valor de la densidad del residuo primario que predice el programa CRUDO con este modelo, contra valores experimentales promedio para crudos completos. Véase la figura 3.4.8.

FIG.3.4.8 GRAVEDAD ESPECIFICA DE RESIDUO PRIMARIO.  
Crudos no desputados.



**3.11 Predicción de la TBP y densidad al 100% en volumen conociendo las propiedades generales del petróleo crudo:**

Para lograr una mayor precisión en el cálculo de las propiedades termodinámicas y peso molecular durante la caracterización se pueden utilizar las propiedades generales del petróleo crudo descritas anteriormente. Dichas propiedades son el factor de caracterización y la densidad del petróleo crudo.

a) Cálculo de la TBP al 100% con propiedades generales: El factor de caracterización de Watson se puede definir de la siguiente manera:

$$K_{\text{Watson}} = \sum (f_{v_i} * K_i)$$

$$K_i = (\text{TEVP}_i)^{1/3} / \text{spgr}_i$$

Por consiguiente, la temperatura de ebullición volumétrica promedio del crudo puede definirse como:

$$\text{TEVP}_{\text{crudo}} = \sum (f_{v_i} * \text{TEVP}_{\text{media}_i})$$

donde:

-  $f_{v_i}$  es la fracción volumen de cada punto reportado por el laboratorio.

- $K_i$  es el factor de caracterización de Watson de cada punto reportado por el laboratorio.
- $K_{\text{Watson}}$  es el factor de caracterización de Watson del petróleo crudo.
- $\text{TEVP}_{\text{crudo}}$  es la temperatura de ebullición volumétrica promedio del crudo.
- $\text{TEVP}_{\text{media}_i}$  es la temperatura de ebullición volumétrica promedio de cada punto reportado por el laboratorio. Debe ser convertida de propiedad final a propiedad media.
- $\text{spgr}_i$  es la densidad de cada punto reportado por el laboratorio.

Conociendo el factor de caracterización de Watson y la densidad del petróleo crudo, se puede conocer el valor de la TBP AL 100% de volumen destilado. Para hacerlo se utiliza el siguiente procedimiento:

- 1.) Se calcula la temperatura de ebullición volumétrica promedio del petróleo crudo (TEVP):

$$\text{TEVP} = (\text{spgr}_{\text{crudo}} * K^3)$$

TEVP se obtiene en grados Rankine.

2.) Se convierte la TBP de cada punto reportado por el laboratorio a TBP media:

Los datos de temperatura TBP de destilación reportados por el laboratorio son la temperatura de ebullición de la última gota de líquido que se recoge del condensador al alcanzar el volumen de destilado en que se desea reportar, a este tipo de propiedades se les conoce como "propiedades de punto final". Para explicar lo anterior considérese el siguiente ejemplo: para medir la temperatura TBP al 20% en volumen destilado de una muestra de crudo con un volumen inicial de 150 mililitros: En el momento en que el vaso de precipitado que contiene los hidrocarburos condensados en el refrigerante llega a 30 mililitros (el 20% de 150 mililitros), se lee la temperatura que reporta el termómetro en el matraz de destilación. Esta temperatura es la correspondiente a la ebullición de los componentes que se están vaporizando en el matraz de destilación en el momento en que en el vaso de precipitado se recogió el 20% en volumen de la muestra original; por esto, la temperatura de destilación TBP es una propiedad de punto final. Si a la cantidad contenida en el vaso de precipitado se le mide la

densidad en el momento en que se llega a 20% en volumen de destilados, la densidad leída corresponde a una densidad promedio de la densidad de cada uno de los hidrocarburos que contiene dicho vaso de precipitados, es decir, es una "propiedad media" de la mezcla de hidrocarburos.

La conversión de TBP final a TBP media se hace con la siguiente ecuación:

$$TBP_{Media} = (TBP_{final_i} + TBP_{final_{i+1}}) / 2$$

donde: i son los puntos proporcionados durante la destilación TBP.

3.) Se calcula la TBP final para un 100% en volumen de destilado:

$$TBP_{final} = 200 * (TBP_{Media} - \sum f_{v_i} * TBP_i)_{i-1} / (100 - \%Vol_j) - TBP_j$$

donde:

- $TBP_{inicial}$  es la temperatura inicial de ebullición.
- $TBP_{final}$  es la temperatura de ebullición al 100% en volumen destilado.

-  $TBP_j$  es el último dato de TBP proporcionado por el laboratorio (correspondiente a  $Vol_j$ ).

-  $i$  es el número de puntos proporcionados por el laboratorio.

-  $Vol_j$  es el último dato de volumen destilado proporcionado por el laboratorio.

2.) Cálculo de la densidad al 100% conociendo propiedades generales: La densidad del petróleo crudo se puede definir de la siguiente manera:

$$spgr_{\text{crudo}} = \sum (fv_i * spgr_i)$$

donde:

-  $fv_i$  es la fracción volumen de cada punto reportado por el laboratorio.

-  $spgr_{\text{crudo}}$  es la densidad del petróleo crudo.

-  $spgr_i$  es la densidad de cada punto reportado por el laboratorio. Esta densidad es una propiedad media.

Conociendo la densidad del petróleo crudo, se puede conocer el valor de la densidad al 100% de volumen destilado. Para hacerlo se utiliza la siguiente ecuación:

$$spgr_{100\%} = 100 * (spgr_{crudo} - \sum v_i * spgr_i) / (100 - \%Vol_j)$$

### 3.12 Importancia del modelo de extrapolación:

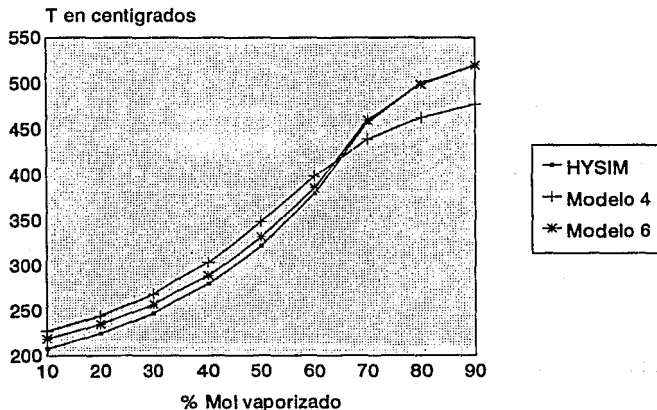
Para mostrar la importancia que tiene un modelo adecuado de extrapolación, considérese el caso de la Muestra 6. Si para ésta se utilizan los modelos 4 y 6 de extrapolación, y se calcula una curva de vaporización a presión constante con la ecuación de estado de Peng-Robinson, se obtienen los siguientes resultados de la tabla 2.3.

%Mol	HYSIM (°C)	Cuadrático (°C)	Lineal (°C)
10.0	208.0	227.5	219.0
20.0	225.0	244.0	234.0
30.0	247.0	269.0	256.0
40.0	280.0	303.5	287.0
50.0	322.0	350.0	330.0
60.0	380.0	399.0	384.0
70.0	457.5	439.0	460.0
80.0	500.0	463.0	499.0
90.0	520.0	477.5	520.0



Estos resultados se grafican en la figura 3.4.9:

**Fig.3.4.9 Importancia del modelo de extrapolacion**



Es notoria la diferencia entre la curva de vaporización con un modelo de extrapolación cuadrática y un modelo de extrapolación lineal. Esta diferencia es debido a que la temperatura crítica, la presión crítica, el factor acéntrico, capacidades caloríficas y peso molecular calculados en la caracterización para los pseudocomponentes que representan el final de la curva varían considerablemente.

La extrapolación se utiliza para calcular la temperatura de ebullición volumétrica promedio y la densidad que tiene el residuo, que es el último producto. Al calcular el peso molecular con valores que tienden a disminuir, la composición de los productos que se alimenta a la ecuación de estado no es correcta. Lo mismo sucede con el resto de las propiedades que se calculan, para el residuo, durante la caracterización. Los resultados obtenidos durante la caracterización se alimentan a la ecuación de estado para su uso en las reglas de mezclado, en el cálculo de las constantes de equilibrio, y en el cálculo de las entalpías.

Por lo tanto, un modelo de extrapolación inadecuado produce un cálculo incorrecto en el equilibrio líquido-vapor del petróleo crudo<sup>[13]</sup>.

23

#### 4. DESCRIPCION DE LA ZONA DE FLASH DE LA TORRE DE DESTILACION ATMOSFERICA.

##### 4.1 La Zona de Flash de la torre de destilación atmosférica:

La "Zona de Flash" de la torre de destilación atmosférica de petróleo crudo se considera como aquella que va desde el punto en el cual entra la alimentación parcialmente vaporizada, hasta el primer plato de extracción de producto (el más bajo). Debido incremento en la temperatura del crudo a medida que éste es vaporizado, y a que dicho incremento se acentúa a medida que la fracción de crudo destilado es más pesada, no es posible utilizar un rehervidor en el fondo de la torre. Si así se hiciera, es probable que en este equipo sucedieran reacciones de descomposición térmica. Además, el residuo atmosférico es muy viscoso como para utilizar un equipo convencional que proporcione adecuados coeficientes de transferencia de calor. A causa de lo anterior, el petróleo crudo es vaporizado hasta la temperatura requerida por el proceso antes de entrar a la zona de flash. Dicho de otro modo, la cantidad total de calor requerida por el proceso debe ser proporcionado por el horno atmosférico y el tren de precalentamiento de crudo. La mezcla líquido-vapor generada se alimenta en la torre a través de la zona de flash. Por lo tanto, la cantidad de calor que debe proporcionarse al proceso depende de las condiciones prevalecientes en la zona de flash.

En la alimentación parcialmente vaporizada que entra a la zona de flash, la fase gaseosa debe contener lo siguiente:

- 1.) Todos los productos que se van a obtener (gasolina, turbosina, querosina, diesel y gasóleo).
- 2.) El reflujo requerido para la adecuada operación de la torre.

Para efectos del estudio de la zona de flash de la torre, el reflujo requerido para la operación de la torre se puede dividir en el reflujo requerido para la zona de flash (en inglés conocido como "overflash") y que denominaremos como reflujo flash, y en el reflujo requerido por la torre y sus agotadores. El reflujo flash es una cantidad extra de vaporización que sirve para asegurarse que existirá un reflujo adecuado en la zona de flash. Esto es con la finalidad de que no se condense nada de producto en los platos correspondientes a la zona de flash, con la consecuente pérdida del mismo. Generalmente, el reflujo flash corresponde al 2% a 5% en volumen de la masa alimentada a la zona de flash.

Con la finalidad de vaporizar la mayor cantidad posible de petróleo crudo, se alimenta a la torre de destilación atmosférica vapor de agotamiento. Esto se hace con la finalidad de disminuir la presión de los hidrocarburos en la zona de flash de la torre, y se fundamenta en que a medida en que la presión disminuye, sucede lo mismo con el punto de

ebullición de los componentes a vaporizar. El vapor de agotamiento también disminuye las posibilidades de descomposición térmica en la zona de flash. Desafortunadamente, el vapor de agotamiento incrementa el tamaño de la torre, el tamaño del condensador y la carga de agua amarga que se alimenta al área de tratamiento cáustico. Normalmente se agregan de 10 a 15 libras de vapor por cada barril por hora de residuo primario que se produzca<sup>[23,24]</sup>.

#### 4.2 Determinación de las condiciones de la zona de flash:

Para determinar las condiciones de la zona de flash, el programa CRUDO requiere de la siguiente información:

- 1.) Presión total en la zona de flash (Presión a la que se lleva a cabo la destilación).
- 2.) Por ciento en peso de vapor en la alimentación.
- 3.) Libras de vapor de agotamiento recomendadas por barril de residuo atmosférico.

Con esta información, y las propiedades termodinámicas obtenidas con el programa de caracterización, el programa CRUDO procede a calcular la temperatura, contenido de calor, entropías de las fases líquido y vapor y constantes de equilibrio de los componentes del petróleo crudo a través de un procedimiento de cálculo de vaporización instantánea (o flash). El cálculo de estas propiedades se hace con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson o de Soave-Redlich-Kwong.

Las variables calculadas servirán, a su vez, para calcular el balance térmico del horno de vaporización de petróleo crudo. El procedimiento que utiliza el programa CRUDO para calcular las condiciones en la zona de flash se divide en 3 partes: Cálculo del balance de materia, cálculo de la presión parcial de hidrocarburos y cálculo de la temperatura en la zona de flash.

I.) Cálculo del balance de materia en la zona de flash: Para llevar a cabo este cálculo se debe proporcionar a CRUDO la siguiente información:

- a) Flujo de alimentación de petróleo en barriles por día.
- b) Por ciento en masa de crudo que se desea vaporizar.

Como resultado, CRUDO proporciona la siguiente información:

- a) Flujo de alimentación de petróleo en kgmol/h
- b) Cantidad de destilados en la zona de flash en kgmol/h.
- c) Reflujo flash en kgmol/h.
- d) Por ciento en mol de crudo que se desea vaporizar.

Para calcular la información indicada, CRUDO utiliza el siguiente algoritmo:

I.1) Cálculo del flujo de alimentación de petróleo en kgmol/h:

I.1.1) Cálculo del peso molecular del crudo:

$$PM_{\text{crudo}} = \sum x_i \cdot PM_i$$

donde:

-  $x_i$  = Fracción mol de los productos  
excepto residuo

$PM_i$  = Peso molecular de los productos  
excepto residuo

I.1.2) Cálculo de la densidad del crudo:

$$spgr_{\text{crudo}} = \sum x_i \cdot spgr_i$$

donde:

-  $x_i$  = Fracción mol de los productos  
excepto residuo

$spgr_i$  = Gravedad específica de los productos  
excepto residuo

I.1.3) Conversión de barriles/día a kgmol/h:

$$\text{flujo kgmol/h} = \text{flujo barril/día} \cdot 6624.27$$

I.2) Cálculo de la cantidad de destilados:

$$\text{Destilados} = \text{flujo kgmol/h} \cdot (x_{\text{gasolina}} + x_{\text{turbosina}})$$

$$+ x_{\text{querosina}} + x_{\text{diesel}} + x_{\text{gasoleo}})$$

I.3) Cálculo del reflujo flash:

$$\text{Reflujo flash} = 0.02 * \text{Flujo en kgmol/h}$$

I.4) Cálculo del por ciento en mol a vaporizar: Se hace una interpolación lineal con el por ciento en mol y por ciento en masa de los productos. El por ciento en mol y por ciento en masa de los productos se calculan en el subprograma de caracterización.

II.) Cálculo de la presión parcial de hidrocarburos en la zona de flash: Para llevar a cabo este cálculo se debe proporcionar a CRUDO la siguiente información:

- a) Cantidad de vapor por barril de residuo que se alimenta a la torre.
- b) Presión total en la zona de flash (Presión a la que se lleva a cabo la destilación).

Como resultado, CRUDO proporciona la siguiente información:

- a) Flujo total de vapor de agua.
- b) Flujo de hidrocarburo vapor en zona de flash.
- c) Fracción mol de hidrocarburos en zona de flash.
- d) Presión parcial de hidrocarburos en la zona de flash.



Para calcular la información indicada, CRUDO utiliza el siguiente algoritmo:

II.1) Cálculo del flujo de vapor de agua:

$$\text{vapor} = (\text{vapor/barril de residuo} * \text{fracción volumen residuo} * \text{flujo crudo en barril/día}) / (24*18)$$

II.2) Cálculo de la cantidad de hidrocarburos en la zona de flash:

$$\text{Cantidad hidrocarburos} = \text{por ciento en mol a vaporizar} * \text{Flujo en kgmol/h}$$

II.3) Cálculo de la fracción mol de hidrocarburos en la zona de flash:

$$y_{hid} = \frac{\text{Cantidad hidrocarburos}}{\text{Cantidad hidrocarburos} + \text{vapor}}$$

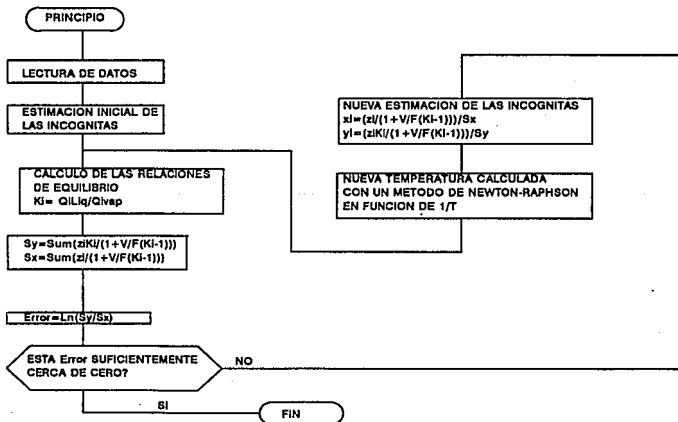
II.4) Cálculo de la presión parcial de hidrocarburos en la zona de flash:

$$P_{hid_{zona\ flash}} = P_{total} * y_{hid}$$

III.) Cálculo de la temperatura de la zona de flash: Este cálculo se lleva cabo con un algoritmo de flash isotérmico dados presión de hidrocarburos en la zona de flash y el por ciento en mol a vaporizar (relación V/F). La figura 4.1 muestra el algoritmo de cálculo para el flash, dadas P y V/F.

Para este cálculo se puede seleccionar el uso de la ecuación de SRK o de PRSV, las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los coeficientes de fugacidad y las constantes de equilibrio se muestran en el Apéndice B.

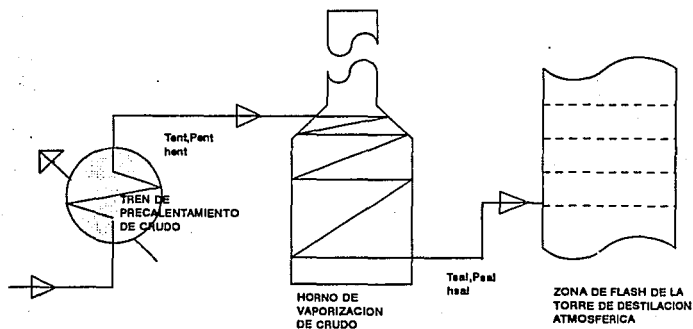
Fig.4.1 Algoritmo de Flash a V/F constante



### 4.3 Cálculo de la carga térmica requerida en el horno.

El horno atmosférico proporciona el calor necesario para vaporizar el petróleo crudo, la carga térmica que habrá de proporcionarse en este equipo depende de las condiciones de la zona de flash de la torre de destilación atmosférica, así como de la temperatura y presión a la salida del tren de precalentamiento de crudo (Ver figura 4.2).

Fig. 4.2 Diagrama del horno de vaporización de petróleo crudo



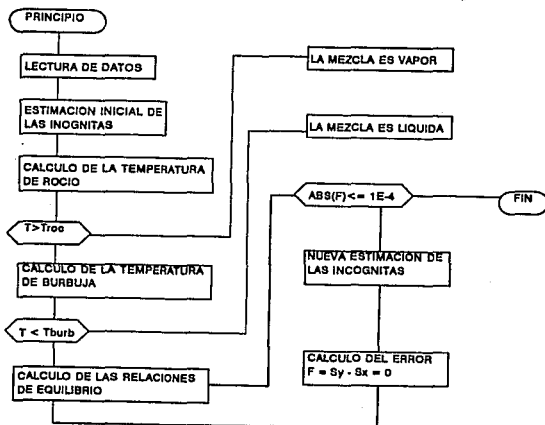
La carga térmica en el horno de vaporización se calcula con el siguiente balance de energía:

$$Q = m_{\text{crudo}} * (h_{\text{ent}} - h_{\text{sal}})$$

$$h_{\text{sal}} = f_L * h_{\text{sal líquido}} + (1 - f_L) * h_{\text{sal vapor}}$$

Para calcular la entalpía a la entrada del horno el programa CRUDO requiere como información de la temperatura y presión que se tiene a la salida del tren de precalentamiento de crudo. El cálculo mencionado se hace a través de un algoritmo de flash isotérmico dadas temperatura y presión. Dicho algoritmo se muestra en la figura 4.3. La entalpía a la salida del horno se calcula con el algoritmo de flash isotérmico dadas P y V/F [23,24,25,26].

Fig.4.3 Algoritmo de flash dados T y P



## 5. BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA EN UN HORNO.

En el proceso de destilación atmosférica el horno de vaporización es la principal fuente de energía calorífica. Las razones por las cuales se utilizan calentadores a fuego directo para vaporizar el petróleo son las siguientes:

1.) Se requieren altas cantidades de calor para poder vaporizar el crudo. Estas cantidades difícilmente son alcanzadas por equipos convencionales de intercambio de calor.

2.) La cantidad de crudo que se debe vaporizar es alta. Generalmente la vaporización se hace en dos hornos. En México, la capacidad total de procesamiento en la destilación atmosférica de crudo fue de 1'524,000 barriles por día durante 1991. En promedio, una planta de destilación atmosférica en México tiene una capacidad instalada para 81,000 barriles diarios de crudo, sin embargo existen casos como el de las refinerías de Tula y Cadereyta que procesan hasta 135,000 barriles diarios de crudo en una planta de destilación atmosférica.

3.) No se puede utilizar un rehervidor en la columna de destilación atmosférica debido al continuo incremento en la temperatura del crudo a medida que éste es vaporizado, acentuando la posibilidad de una reacción de descomposición térmica no deseada.

El horno de vaporización de petróleo crudo proporciona casi toda la energía calorífica requerida para poder llevar a cabo la destilación. Un adecuado balance térmico en este horno, considerando las diferentes variables que lo afectan, permite predecir la cantidad de combustible necesario para destilar adecuadamente los productos obtenidos en la planta atmosférica.

En una refinería se puede disponer tanto de gas combustible como de combustóleo, o bien de una mezcla de ambos combustibles para su uso en los calentadores a fuego directo. Es más conveniente utilizar gas combustible ya que el combustóleo presenta las siguientes desventajas:

a) Produce gases de combustión con altas concentraciones de gases diatómicos ( $N_2$  y  $O_2$ ) y a su vez una baja concentración de moléculas binarias ( $CO_2$  y  $H_2O$ ), debido a la relación (H/C) propia de este combustible. Estas condiciones originan una disminución de la radiación de los gases de combustión.

b) Requiere del empleo de vapor para atomización con la finalidad de facilitar la reacción de combustión.

c) Por lo general, al manejar cierto tipo de combustóleos la velocidad de erosión de los quemadores se incrementa debido a su abrasividad.

d) En algunas ocasiones, contienen partículas sólidas en suspensión que pueden causar taponamientos en los conductos de los quemadores.

e) Deben mantener su viscosidad lo más uniformemente posible, lo cual dependerá en gran medida de un adecuado control de la temperatura a la entrada de los quemadores. La uniformidad de la viscosidad del combustible permitirá una adecuada atomización del mismo.

f) El combustóleo contiene generalmente más azufre que el gas combustible, por lo que genera una mayor cantidad de  $SO_2$ . [27,28,29,30,31,32,33]

### 5.1 Balance de materia para gas combustible:

Se dice que ocurre una combustión cuando un tipo determinado de combustible (como combustóleo o gas combustible) se oxida en presencia de un agente oxidante, comúnmente llamado comburente, hasta la formación de productos de la combustión como son  $CO_2$ ,  $H_2O$  y otros. La ecuación general de una reacción de combustión es la siguiente:



Esta reacción se verifica, entre otras cosas, si alguno de los reactivos se encuentra en exceso, lo cual favorece el desplazamiento de la reacción de izquierda a derecha. El

aire se utiliza comúnmente como el reactivo en exceso para llevar a cabo la reacción.

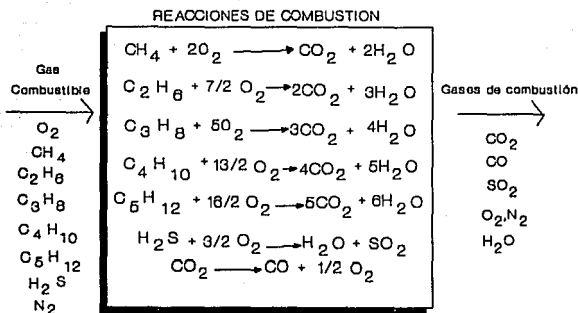
El gas combustible contiene en su mayoría metano y etano, que son hidrocarburos que pueden ser aprovechados para obtener productos de valor agregado, además es más caro que el combustóleo. Con la finalidad de favorecer las condiciones de combustión y protección ambiental, así como para favorecer la economía del proceso de destilación atmosférica los hornos de vaporización de petróleo utilizan como combustible, generalmente, una mezcla de combustóleo con gas combustible. Un gas combustible que se puede considerar como típico, presenta la siguiente composición:

COMPUESTO	% EN MOL
Metano	85.16
Etano	12.21
Propano	2.11
Butanos	0.39
Pentanos	0.13

El modelo a partir del cual se genera el balance de materia para el gas combustible se muestra en la 5.1. El balance de materia para este modelo es el siguiente (Base de cálculo = 1 mol):



Fig. 5.1 Modelo para gas combustible.



El balance de materia para este modelo es el siguiente:

No. de balance	Balance por componente
1	$\text{NCH}_4 = \text{YCH}_4 - \text{Y}_1$
2	$\text{NC}_2\text{H}_6 = \text{YC}_2\text{H}_6 - \text{Y}_2$
3	$\text{NC}_3\text{H}_8 = \text{YC}_3\text{H}_8 - \text{Y}_3$
4	$\text{NC}_4\text{H}_{10} = \text{YC}_4\text{H}_{10} - \text{Y}_4$
5	$\text{NC}_5\text{H}_{12} = \text{YC}_5\text{H}_{12} - \text{Y}_5$
6	$\text{NH}_2\text{S} = \text{YH}_2\text{S} - \text{Y}_6$
7	$\text{NCO}_2 = \text{Y}_1 + 2\text{Y}_2 + 3\text{Y}_3 + 4\text{Y}_4 + 5\text{Y}_5 - \text{Y}_7$
8	$\text{NCO} = \text{Y}_7$
9	$\text{NSO}_2 = \text{Y}_6$
10	$\text{NO}_2 = \text{NO}_2^\circ - 2\text{Y}_1 - 7/2\text{Y}_2 - 5\text{Y}_3 - 13/2\text{Y}_4 - 8\text{Y}_5 - 3/2\text{Y}_6 + 1/2\text{Y}_7$
11	$\text{NH}_2\text{O} = 2\text{Y}_1 + 3\text{Y}_2 + 4\text{Y}_3 + 5\text{Y}_4 + 6\text{Y}_5 + \text{Y}_6$
12	$\text{NN}_2 = \text{NN}_2^\circ$

a) Cálculo del número de variables y ecuaciones del balance de materia:

No. de balance	Variables
1	3
2	3
3	3
4	3
5	3
6	3
7	2
8	1
9	1
10	2
11	1
12	1

No.variables = 26

No.ecuaciones de balance = 12

b) Cálculo del número de incógnitas:

Los datos que se proporcionan para la resolución del balance de materia son las siguientes:

- a) Fracción mol de los hidrocarburos (5 variables)
- b) Cantidad de azufre en el combustible (1 variable)
- c) Cantidad inicial de oxígeno. Se fija a través del exceso de aire (1 variable).

Por lo tanto, el número de incógnitas es:  $26 - 7 = 19$

La finalidad de este balance de materia es poder calcular el exceso de aire a partir de la composición de los gases de combustión.

c) Ecuaciones de restricción:

Debido a que el exceso de aire se agrega para favorecer el desplazamiento de las reacciones de combustión de izquierda a derecha, se puede considerar que los hidrocarburos se queman completamente. Esto da lugar a las siguientes ecuaciones de restricción:

$$\begin{aligned} Y_1 - \dot{Y}_1 &= 0 \\ Y_2 - \dot{Y}_2 &= 0 \\ Y_3 - \dot{Y}_3 &= 0 \\ Y_4 - \dot{Y}_4 &= 0 \\ Y_5 - \dot{Y}_5 &= 0 \\ Y_6 - \dot{Y}_6 &= 0 \end{aligned}$$

Donde  $\dot{Y}_i$  representa el avance de la reacción.

El oxígeno que funge como agente oxidante se proporciona a través del aire ambiente. Considerando que la composición del aire es 79.1% en mol de  $N_2$  y 20.9% en mol de  $O_2$  se tiene la siguiente ecuación de restricción:

$$N_{O_2} = 20.9/79.1 * N_{N_2}$$

El número de ecuaciones de restricción equivale a 7.

d) Cálculo del número total de ecuaciones:

No. total ec. = ecuaciones balance + ecuaciones restricción

$$\text{No. total ec.} = 12 + 7 = 19$$

e) Cálculo de los grados libertad:

$$\text{Grados libertad} = \text{No. incógnitas} - \text{No. total ecuaciones}$$

$$\text{Grados libertad} = 19 - 19 = 0$$

Con la finalidad de conocer el exceso de aire existente en un horno, frecuentemente se proporciona un análisis en base seca de los gases de combustión. Se dice que es de base seca porque no se considera la cantidad de agua que pueda estar presente en los gases de combustión. Un análisis de gases de combustión generalmente reporta el por ciento en volumen base seca de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$  que hay en la chimenea del calentador a fuego directo.

Para calcular el exceso de aire a partir de los gases de combustión se debe conocer la cantidad estequiométrica de oxígeno que requieren las reacciones de combustión. Cuando se tiene la cantidad estequiométrica se considera que la reacción de descomposición de  $\text{CO}_2$  no se lleva a cabo, ya que se tiene la cantidad necesaria para llevar únicamente a cabo las reacciones de combustión de hidrocarburos y de oxidación del ácido sulfhídrico. En este caso,  $\text{N}_{\text{O}_2} = 0$ , por lo cual:

$$(\text{N}_{\text{O}_2}^{\circ})_{\text{Est}} = 2V_1 + 7/2V_2 + 5V_3 + 13/2V_4 + 8V_5 + 3/2V_6 \dots (1)$$

Sumando los balances de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ :

$$N_{CO_2} + N_{CO} = \Psi_1 + 2\Psi_2 + 3\Psi_3 + 4\Psi_4 + 5\Psi_5 \dots (2)$$

Despejando  $\Psi_1$  de (2):

$$\Psi_1 = N_{CO_2} + N_{CO} - (2\Psi_2 + 3\Psi_3 + 4\Psi_4 + 5\Psi_5) \dots (3)$$

Al sustituir (3) en el balance de oxígeno se obtiene:

$$N_{O_2} = (20.9/79.1)N_{N_2} - 2N_{CO_2} - 3/2N_{CO} + 1/2N\Psi_2 \\ + \Psi_3 + 3/2\Psi_4 + 2\Psi_5 - 3/2N_{SO_2} \dots (4)$$

Al despejar  $\Psi_2$  de la ecuación (4) queda la expresión:

$$\Psi_2 = 2N_{O_2} - (2 \cdot 20.9/79.1)N_{N_2} + 4N_{CO_2} + 3N_{CO} \\ - 2\Psi_3 - 3\Psi_4 - 4\Psi_5 + 3N_{SO_2} \dots (5)$$

Sustituyendo (3), (5), y el balance de bióxido de azufre en la ecuación (1):

$$(N_{O_2}^o)_{est} = (20.9/79.1)N_{N_2} - N_{O_2} + (1/2)N_{CO} \dots (6)$$

La cantidad de exceso de aire se da en forma de una fracción E, adicional a la cantidad de aire estequiométrico, definida por el intervalo [0,1]. La expresión para el cálculo de la cantidad inicial de aire está dada por:

$$N_{O_2}^{\circ} = (N_{O_2}^{\circ})_{est}(1+E) \dots (7)$$

Sustituyendo  $N_{O_2}^{\circ} = (20.9/79.1)N_{N_2}$  y (6) en (7):

$$(20.9/79.1)N_{N_2} = ((20.9/79.1)N_{N_2} - N_{O_2} + (1/2)N_{CO_2})(1+E)$$

Reduciendo términos semejantes:

$$E = (N_{O_2} - 0.5N_{CO}) / (0.2642N_{N_2} - N_{O_2} + 0.5N_{CO}) \dots (8)$$

En este balance no se consideró el efecto de la cantidad de agua generada durante la combustión (base seca). Debido a que el análisis de gases de combustión reporta el volumen en base seca de  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  y  $O_2$  la cantidad de  $N_2$ , tomando como base de cálculo 100 moles de mezcla de gases se calcula con la siguiente expresión:

$$N_{N_2} = 100 - N_{O_2} - N_{CO_2} - N_{CO} - N_{SO_2} \dots (9)$$

Debido a que los gases de combustión se encuentran a altas temperaturas se cumple:

$$N = (P/RT)V$$

donde

$$P/RT = \text{constante.}$$

Por lo tanto, la ecuación (8) se puede escribir de la siguiente manera:

$$E = (\%V_{O_2} - 0.5\%V_{CO}) / (0.2642\%V_{N_2} - \%V_{O_2} + 0.5\%V_{CO}) \dots (10)$$

que es la ecuación básica para obtener el exceso de aire a partir de un análisis de los gases de combustión.

Para calcular el  $\%V_{N_2}$  se tiene:

$$\%V_{N_2} = 100 - \%V_{O_2} - \%V_{CO_2} - \%V_{CO} - \%V_{SO_2} \dots (11)$$

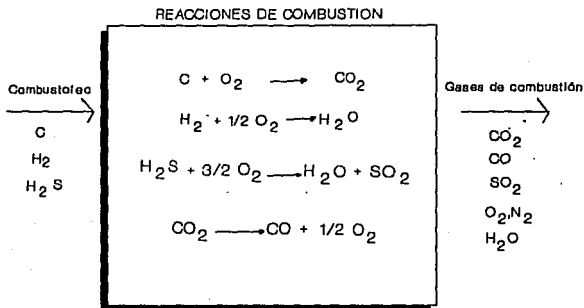
### 5.2 Balance de materia para combustóleo:

Un combustóleo típico tiene la siguiente composición:

COMPUESTO	% EN PESO
Agua	1.0
Azufre	3.1
Carbono	86.5
Hidrógeno	10.3

El modelo a partir del cual se genera el balance de materia para el combustóleo se muestra en la figura 5.3.

Fig. 5.2 Modelo para combustión.



El balance de materia para este modelo es el siguiente (Base de cálculo = 1 mol):

No. de balance	Balance por componente
1	$N_C = Y_C - Y_1$
2	$N_{H_2} = Y_{H_2} - Y_2$
3	$N_{H_2S} = Y_{H_2S} - Y_3$
4	$N_{CO_2} = Y_1 - Y_4$
5	$N_{CO} = Y_4$
6	$N_{SO_2} = Y_3$
7	$N_{O_2} = N_{O_2}^o - Y_1 - 1/2 Y_2 - 3/2 Y_3 + 1/2 Y_4$
8	$N_{H_2O} = Y_2 + Y_3$
9	$N_{N_2} = N_{N_2}^o$

a) Cálculo del número de variables y ecuaciones del balance de materia:

No. de balance	Variables
1	3
2	3



No. de balance	Variables
3	3
4	2
5	1
6	1
7	2
8	1
9	1

No.variables = 17

No.ecuaciones de balance = 9

b) Cálculo del número de incógnitas:

Los datos que se proporcionan para la resolución del balance de materia son las siguientes:

- a) Cantidad de carbono e hidrógeno (2 variable).
- b) Cantidad de azufre en el combustible (1 variable)
- c) Cantidad inicial de oxígeno. Se fija a través del exceso de aire (1 variable).

Por lo tanto, el número de incógnitas es:  $17 - 4 = 13$

c) Ecuaciones de restricción:

Las ecuaciones de restricción para este modelo son:

$$\begin{aligned} Y_C - Y_1 &= 0 \\ Y_{H2} - Y_2 &= 0 \\ Y_{H2S} - Y_3 &= 0 \end{aligned}$$

Donde  $Y_i$  representa el avance de la reacción.

Considerando que la composición del aire es 79.1% en mol de  $N_2$  y 20.9% en mol de  $O_2$  se tiene la siguiente ecuación de restricción:

$$N_{O_2} = 20.9/79.1 * N_{N_2}$$

El número de ecuaciones de restricción equivale a 4.

d) Cálculo del número total de ecuaciones:

No. total ec. = ecuaciones balance + ecuaciones restricción

No. total ec. = 9 + 4 = 13

e) Cálculo de los grados libertad:

Grados libertad = No. incógnitas - No. total ecuaciones

Grados libertad = 13 - 13 = 0

La cantidad estequiométrica de oxígeno está dada por:

$$(N_{O_2})_{Est} = Y_1 + 1/2 Y_2 + 3/N_{SO_2} \dots (12)$$

Sumando los balances de  $CO_2$  y  $CO$ :

$$N_{CO_2} + N_{CO} = Y_1 \dots (13)$$

Despejando  $Y_1$  de (13):

$$Y_1 = N_{CO_2} + N_{CO} \dots (14)$$

Al sustituir (14) en el balance de oxígeno se obtiene:

$$N_{O_2} = (20.9/79.1)N_{N_2} - N_{CO_2} - 1/2N_{CO} + 1/2N_{Y_2} - 3/2N_{SO_2} \dots (15)$$

Al despejar  $Y_2$  de la ecuación (15) queda la expresión:

$$Y_2 = 2N_{O_2} + (2 \cdot 20.9/79.1)N_{N_2} + 2N_{CO_2} - N_{CO} - 3N_{SO_2} \dots (16)$$

Sustituyendo (14), (16), y el balance de bióxido de azufre en la ecuación (1):

$$(N_{O_2})_{est} = (20.9/79.1)N_{N_2} - N_{O_2} + (1/2)N_{CO} \dots (17)$$

Esta ecuación es la misma que la ecuación (6) que se obtuvo en el balance de materia para el gas combustible, por lo que el cálculo del exceso de aire a partir de la composición de los gases de combustión para el caso del combustóleo también se puede calcular con la ecuación (10):

$$E = (\%V_{O_2} - 0.5\%V_{CO}) / (0.2642\%V_{N_2} - \%V_{O_2} + 0.5\%V_{CO}) \dots (10)$$

que es la ecuación básica para obtener el exceso de aire a partir de un análisis de los gases de combustión. Para calcular el  $\%V_{N_2}$  se tiene:

$$\%V_N = 100 - \%V_{O_2} - \%V_{CO_2} - \%V_{CO} - \%V_{SO_2} \dots (11)$$

### 5.3 Consistencia del análisis de los gases de combustión:

Para verificar la consistencia del análisis de los gases de combustión para el gas combustible se hace el siguiente balance por átomo:

De las ecuaciones de restricción del balance de materia se tiene que:

$$Y_{C_iH_{2i+2}} = Y_i \text{ para } i = 1, \dots, 5$$

$$Y_{H_2S} = Y_6$$

$$\text{Moles de carbono} = S_1 = \sum Y_{C_iH_{2i+2}} \dots (18)$$

$$\text{Moles de hidrógeno} = S_2 = \sum (2i+2)Y_{C_iH_{2i+2}} + 2Y_{H_2S} \dots (19)$$

a) Cálculo de la relación (H/C) en peso:

$$P_{M\text{Hidrógeno}} = 1 \text{ gHidrógeno/gmolHidrógeno}$$

$$P_{M\text{carbono}} = 12 \text{ gcarbono/gmolcarbono}$$

La relación (H/C) en peso está dada por:

$$(H/C) = (1S_2) / (12S_1)$$

Sustituyendo las ecuaciones (18) y (19) y factorizando  $S_2$ :

$$3(H/C) = \delta(((i+1)/2)Y_{C_iH_{2i+1}} + 2Y_{H_2S}) / (\delta i Y_{C_iH_{2i+2}}) \dots (20)$$

Sustituyendo (2), (3), (5) y el balance de  $SO_2$  en (20) y reduciendo términos semejantes se obtiene:

$$3(H/C) = (-N_{CO_2} - (1/2)N_{CO} - N_{O_2} + 0.2642N_{N_2} - N_{SO_2}) / (N_{CO_2} + N_{CO}) \dots (21)$$

reacomodando la ecuación (21):

$$(1+3(H/C))(N_{CO_2} + N_{CO}) = 0.2642N_{N_2} - N_{O_2} + (1/2)N_{CO} - N_{SO_2} \dots (22)$$

quitando los paréntesis, multiplicando por el factor (20.9/26.42), agrupando términos semejantes y haciendo que:

$$C = 2.373(H/C) \dots (23)$$

se tiene:

$$(1+C)N_{CO_2} + (0.6045+C)N_{CO} + N_{O_2} + N_{SO_2} - 20.9 = 0$$

lo que equivale a:

$(1+C)\%V_{CO_2} + (0.6045+C)\%V_{CO} + \%V_{O_2} + \%V_{SO_2} - 20.9 = 0$ $\dots (24)$
---

Esta ecuación sirve para probar la consistencia del análisis de laboratorio de los gases de combustión. En caso de que el lado izquierdo no dé cero, indicará que el análisis fue defectuoso, o bien, que el valor de la constante C esté mal determinada, lo que en su caso puede corregirse encontrando el valor de C que satisfaga la ecuación (22), siempre y cuando se tenga la absoluta confianza de que el análisis de los gases de combustión esté bien. El valor de la constante C es único para un combustible dado. El valor de C está dado por la ecuación (23), donde (H/C) es la relación hidrógeno/carbón en peso del combustible.

Esta ecuación es también válida para el caso del combustóleo, y su demostración se lleva a cabo con un procedimiento equivalente al descrito para el gas combustible.

Considerando que el %V<sub>SO2</sub> es despreciable y eliminando el %V<sub>CO2</sub> al combinar las ecuaciones (10) y (24) se obtiene la siguiente relación entre el exceso de aire y el contenido de oxígeno en los gases de combustión:

$$E = \frac{(1+C)}{(0.791+C)} \left( \frac{0.791(\%V_{O_2} - (1/2)\%V_{CO})}{(20.9 - \%V_{O_2} + 0.4\%V_{CO})} \right) \dots (25)$$

Esta ecuación sirve para calcular el exceso de aire por medición del oxígeno y monóxido de carbono presente en los gases de combustión. Si la combustión es completa, la ecuación (25) queda:

$$E = ((1+C)/(0.791+C))((0.791(\%V_{O_2}))/((20.9-\%V_{O_2}))) \dots(26)$$

Evaluando el valor de C, con la información de un gas combustible típico según el inciso 5.1, se obtiene la siguiente ecuación, que se puede considerar como típica para el cálculo del exceso de aire conociendo el por ciento en volumen de O<sub>2</sub> base seca, contenido en los gases de combustión para un gas combustible:

$$E = (0.9\%V_{O_2})/(20.9-\%V_{O_2}) \dots(27)$$

Evaluando el valor de C, con la información de un combustóleo típico según el inciso 5.2, se obtiene la siguiente ecuación, que se puede considerar como típica para el cálculo del exceso de aire conociendo el por ciento en volumen de O<sub>2</sub> base seca, contenido en los gases de combustión para un combustóleo:

$$E = (0.945\%V_{O_2})/(20.9-\%V_{O_2}) \dots(27')$$

#### 5.4 Balance de energía para gas combustible:

Para efectuar el balance de energía se considera que el sistema reaccionante es el modelado en la 5.1. La información que se requiere para este balance es la siguiente:

- 1.) Exceso de aire.
- 2.) Temperatura de salida de los gases de combustión  
(Temperatura de los gases en la chimenea).
- 3.) Temperatura del combustible.
- 4.) Temperatura ambiente.
- 5.) Humedad del ambiente.

Los efectos que tienen estas variables en el balance de energía del horno son los siguientes:

1.) Exceso de aire: El exceso de aire utilizado en los calentadores a fuego directo es función del tipo de horno, tipo de combustible, tipo de quemador y de algunas condiciones específicas de diseño.

Con el exceso de aire se favorece una combustión completa al desplazar el equilibrio de las reacciones de combustión hacia los productos, además permite que la combustión sea completa. Si la combustión es incompleta se lleva también a



cabo una reacción de descomposición de  $\text{CO}_2$ . Esta reacción es endotérmica, por lo que absorbe parte del calor liberado durante las reacciones de combustión, además genera  $\text{CO}$  que es un contaminante más dañino que el  $\text{CO}_2$ .

Sin embargo, a medida que se tiene una mayor cantidad de aire, las presiones parciales del  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en los gases de combustión disminuyen provocando el mismo efecto en la emisividad, dando lugar a una reducción en el calor absorbido en la zona de radiación. A causa de dicha reducción los gases de combustión en la chimenea salen a una temperatura más alta. Por lo tanto, un aumento en el exceso de aire significa mayores pérdidas de energía en los gases de combustión, y por consiguiente una reducción en la eficiencia del horno y un aumento en el consumo de combustible.

Con lo anterior, se aprecia que el exceso de aire es un medio indirecto para modificar la temperatura del hogar. Esto es deseable cuando se tienen variaciones en el suministro de combustible o en las condiciones originales con las cuales fue diseñado el horno. La reducción en el exceso de aire trae aparejados efectos que benefician la eficiencia del horno. la temperatura de flama que se logra en la combustión se ve afectada por el exceso de aire, ya

que al reducirlo se tiene un incremento en dicha temperatura, con lo que se favorece la transferencia de calor en el hogar y se reduce la temperatura de salida de los gases de chimenea, con la consiguiente disminución de las pérdidas de energía. Del mismo modo, al disminuir el exceso de aire se reducen el volumen de gas manejado en el horno, y las pérdidas de tiro en la chimenea.

2.) Temperatura de salida de los gases de combustión: La temperatura de salida de los gases de combustión es una medida indirecta de la cantidad de calor contenido en los gases de combustión. El límite hasta el cual se puede reducir esta temperatura es su temperatura de rocío, la cual depende del contenido de humedad de los gases de combustión y de la presión atmosférica, ya que a medida que esta última disminuye, la temperatura de rocío de los gases de combustión también disminuye.

3.) Temperatura del combustóleo : Debido a la alta viscosidad que tiene el combustóleo, éste se precalienta antes de entrar al horno con la finalidad de que pueda fluir adecuadamente por los quemadores, y para llevar a cabo la "atomización" que consiste en incrementar la relación superficie de combustión-masa de combustible, permitiendo así un calentamiento y vaporización muy rápidos del combustóleo en el quemador. Casi siempre se utiliza vapor de

agua como medio de atomización, aunque también puede hacerse con aire.

4.) Temperatura ambiente: El gas combustible y el exceso de aire, normalmente son introducidos al horno a temperatura ambiente, en caso de ser así es necesario que estos se calienten hasta la temperatura de combustión, redundando en un mayor gasto de combustible.

5.) Humedad del ambiente: A medida que el ambiente esté más húmedo entra una mayor cantidad de agua al horno a través del aire que proporciona al oxígeno requerido para la combustión. Esta cantidad adicional de agua afecta al balance térmico ya que también absorbe parte del calor liberado por el combustible[29,31,32,33].

Al hacer el balance se considera que los hidrocarburos se quemán completamente. La cantidad de calor absorbida por el crudo y las pérdidas de calor en el horno están dados por la diferencia entre el calor contenido en los gases de combustión en la chimenea del horno y el calor liberado durante la combustión.

El calor liberado durante la combustión ( $Q_{máx}$ ) se calcula con la siguiente ecuación:

$$Q_{máx} = \sum(Y_i \Delta H_i) + Y_{H_2S} H_{H_2S} + Y_{H_2} H_{H_2} \dots (28)$$

El calor de combustión de cada reacción se calcula a partir de los calores de formación de los productos y los reactivos con la siguiente ecuación:

$$\Delta H_i = \Delta H_{\text{Formación}} \text{PRODUCTOS} - \Delta H_{\text{Formación}} \text{REACTIVOS} \dots (29)$$

Al calcular el calor liberado durante la combustión se está calculando el poder calorífico del combustible, que es la cantidad de calor por unidad de masa que desprende un combustible durante la reacción de combustión. Se pueden reportar dos valores caloríficos para los combustibles que contienen hidrógeno:

- 1.) Poder calorífico bajo o neto: En este caso, toda el agua formada durante la combustión permanece en estado gaseoso.
- 2.) Poder calorífico alto o total: Es cuando toda el agua formada durante la combustión se condensa al estado líquido.

Este cálculo se hace para cada uno de los componentes identificados en el gas combustible. Cada uno de los resultados obtenidos se sustituyen en la ecuación (28). Debido a la dependencia del volumen de los gases con la temperatura, se acostumbra referir el flujo de gas

combustible a unas condiciones predeterminadas de presión y temperatura. Para calcular el factor de corrección que se utiliza para referir los resultados a las condiciones mencionadas se utiliza la ley del gas ideal:

$$V/N = (RT)/P \dots(30)$$

En el programa CRUDO las condiciones de referencia son 1 kilogramo fuerza por centímetro cuadrado de presión y 20 grados centígrados de temperatura. Para corregir la ecuación (28) se le divide entre la ecuación (30), y se obtiene el calor liberado durante la combustión referido a las condiciones standard:

$$Q_{m\acute{a}x} = (P/(RT)) * (\Sigma(Y_i \Delta H_i) + Y_{H_2S} \Delta H_{H_2S} + Y_{H_2} \Delta H_{H_2}) \dots(31)$$

haciendo que:

$$S_3 = \Sigma(Y_i \Delta H_i) + Y_{H_2S} \Delta H_{H_2S} + Y_{H_2} \Delta H_{H_2} \dots(32)$$

se obtiene que el calor de combustión esta dado por la ecuación:

$$Q_{m\acute{a}x} = P/(RT) S_3 \dots(33)$$

Para calcular el calor contenido en los gases de combustión se utiliza la ecuación:

$$Q_2 = \int (z N_i C_{p_i}) dT \dots (34)$$

donde  $T_0$  es la temperatura ambiente,  $T_2$  es la temperatura de los gases de combustión en la chimenea del horno,  $N_i$  son los moles de gas y  $C_p$  es la capacidad calorífica del gas. Para calcular la cantidad de moles que tienen cada uno de los gases de combustión se hace el siguiente balance de materia:

$$N_{CO_2} = N_T (z_i Y_{C_i H_{2i+2}}) \dots (35)$$

$$N_{H_2O} = N_T (\Sigma (i+1) Y_{C_i H_{2i+2}} + Y_{H_2S} + Y_{H_2}) + (N_T (1+E) (\Sigma (i+1) Y_{C_i H_{2i+2}} + (3/2) Y_{H_2S} + (1/2) Y_{H_2})) * (29H / (0.209 * 18)) \dots (36)$$

$$N_{N_2} = N_T (1+E) (\Sigma (i+1) Y_{C_i H_{2i+2}} + (3/2) Y_{H_2S} + (1/2) Y_{H_2}) * (79.1 / 20.9) \dots (37)$$

$$N_{O_2} = N_T (E) (\Sigma (i+1) Y_{C_i H_{2i+2}} + (3/2) Y_{H_2S} + (1/2) Y_{H_2}) \dots (38)$$

$$N_{SO_2} = N_T Y_{H_2S} \dots (39)$$

sustituyendo las ecuaciones (35) a (39) en la ecuación (34) y reduciendo términos semejantes se obtiene que:

$$Q_2 = N_T \int_{T_0}^{T_2} (\delta_1 + \delta_2 (E) + \delta_3 H (1+E)) dT \dots (40)$$

donde:

$$\delta_1 = (S_1 + Y_{CO_2})C_{PCO_2} + (0.5S_2 + Y_{H_2S})C_{PH_2O} + (S_1 + 0.25S_2 + (3/2)Y_{H_2S}) \\ * (79.1/20.9)C_{PN_2} + Y_{N_2}C_{PN_2} + Y_{H_2S}C_{PSO_2} \dots (41)$$

$$\delta_2 = (S_1 + 0.25S_2)(C_{PO_2} + (79.1/20.9)C_{PN_2}) \dots (42)$$

$$\delta_3 = (S_1 + 0.25S_2) * 29 / (18 * 0.209) C_{PH_2O} \dots (43)$$

Evaluando la integral (42) con el procedimiento indicado en el apéndice C se tiene que:

$$C_{PO_2} + (79.1/20.9)C_{PN_2} = C_1(T_2 - T_0) + C_2(T_2^2 - T_0^2) \dots (44)$$

donde:

$$C_1 = 0.14911 \text{ BTU}/(\text{ft}^3_{\text{std}} \text{ } ^\circ\text{C}) \dots (45)$$

$$C_2 = 1.34202 \times 10^{-5} \text{ BTU}/(\text{ft}^3_{\text{std}} \text{ } ^\circ\text{C}^2) \dots (46)$$

Evaluando la ecuación (33) para las condiciones de un kilogramo fuerza por centímetro cuadrado y 20°C, y considerando el factor de conversión de calorías a BTU se tiene que:

$$Q_{\text{máx}} = 452.11S_3 \dots (47)$$

Dividiendo las ecuaciones (45) y (46) entre la ecuación (47):

$$a_2 = (S_1 + 0.25S_2) / (3032 S_3) \dots (48)$$

$$b_2 = 0.9 \times 10^{-4} a_2 \dots (49)$$

Evaluando la integral (43) de la misma manera que la integral (42) se tiene que:

$$C_{PH2O} = C_3(T_2 - T_0) + C_4(T_2^2 - T_0^2) \dots(50)$$

donde:

$$C_3 = 0.2768 \text{ BTU}/(\text{ft}^3 \text{ std}^2 \text{ C}) \dots(51)$$

$$C_4 = 4.02605 \times 10^{-5} \text{ BTU}/(\text{ft}^3 \text{ std}^2 \text{ C}^2) \dots(52)$$

Dividiendo entre la ecuación (47):

$$a_3 = 1.8564 a_2 \dots(53)$$

$$b_3 = 3b_2 \dots(54)$$

Evaluando la integral (41) se obtiene:

$$C_5 = 0.1578(0.2Y_{N_2} + 0.25Y_{CO_2} + S_1 + 0.3S_2) \dots(55)$$

$$C_6 = 2.44648 \times 10^{-5}(0.1Y_{N_2} + 0.7Y_{CO_2} + S_1 + 0.2S_2) \dots(56)$$

Dividiendo entre la ecuación (47):

$$a_1 = (0.2Y_{N_2} + 0.25Y_{CO_2} + S_1 + 0.3S_2) / (2864 S_3) \dots(57)$$

$$b_1 = (0.1Y_{N_2} + 0.7Y_{CO_2} + S_1 + 0.2S_2) / (1.848 \times 10^7 S_3) \dots(58)$$



De la ecuación (40) se puede demostrar que:

$$A = a_1 + a_2E + a_3H(1+E) \dots(59)$$

$$B = b_1 + b_2E + b_3H(1+E) \dots(60)$$

$$(Q_2/Q_{M\acute{A}x}) = (AT_2 + BT_2^2) - (AT_0 + BT_0^2) \dots(61)$$

Con esta ecuación se calcula el contenido de calor de los gases de combustión en relación a la cantidad total de calor liberado por el combustible. Para esta ecuación  $T_2$  es la temperatura de salida de los gases de combustión y  $T_0$  es la temperatura ambiente o la temperatura a la que ingresa el combustible al horno; ambas deben estar en grados centígrados, E como fracción entre 0 y 1, la humedad debe darse en  $lb_{H_2O}/lb_{aire}$  seco y A y B son constantes características del gas combustible que se calculan con las ecuaciones (59) y (60).

### 5.5 Balance de energía para combustóleo:

En el caso del combustóleo, un análisis de laboratorio proporciona la siguiente información:

- 1.) Fracción peso de carbono.
- 2.) Fracción peso de hidrógeno ( $H_2$ ).
- 3.) Fracción peso de azufre.
- 4.) Fracción peso de agua.
- 5.) Poder calorífico del combustible.

Para hacer el balance de energía se considera que el sistema reaccionante está modelado por la figura 5.3. En el caso del combustóleo, el calor liberado por unidad de masa es el poder calorífico proporcionado por el laboratorio. Este poder calorífico se mide por medio de una bomba calorimétrica. Si se quiere determinar esta propiedad del combustible, se toma una muestra de peso conocido, se quema en presencia de oxígeno dentro de la bomba calorimétrica y la energía que se desprende se mide por el aumento de temperatura de la bomba y del aparato que la rodea. El valor que se determina en el calorímetro es el poder calorífico alto, para pasar del poder calorífico alto al bajo, hay que sumar el calor latente de vaporización del agua al poder calorífico alto. Por lo tanto:

$$Q_{\text{Máx}} = (\dot{S}H)_{\text{laboratorio}} \dots (62)$$

Para calcular el contenido de calor de los gases de combustión liberados por el combustóleo se utiliza la ecuación (28), donde el cálculo de los moles ( $N_i$ ) de los gases de combustión está dado por el siguiente balance de materia:

$$N_{\text{CO}_2} = (1/PM_C)f_C \dots (63)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = (1/PM_{\text{H}_2})f_{\text{H}_2} + [(1/PM_C)f_C + (1/PM_{\text{H}_2})f_{\text{H}_2} + (1/PM_S)f_S] \\ * [(29H(1+E))/(0.209*18)] + (1/PM_{\text{H}_2\text{O}})f_{\text{H}_2\text{O}} \dots (64)$$

$$N_{\text{SO}_2} = (1/PM_S)f_S \dots (65)$$

$$N_{O_2} = (E) \left[ \left( \frac{1}{PM_C} \right) f_C + \left( \frac{1}{PM_{H_2}} \right) f_{H_2} + \left( \frac{1}{PM_S} \right) f_S \right] \dots (66)$$

$$N_{N_2} = (1+E) (79.1/20.9) \left[ \left( \frac{1}{PM_C} \right) f_C + \left( \frac{1}{PM_{H_2}} \right) f_{H_2} + \left( \frac{1}{PM_S} \right) f_S \right] \dots (67)$$

sustituyendo las ecuaciones (63) a (66) en la (34) y reduciendo términos semejantes se obtiene que:

$$Q_2 = N_T \int_{T_e}^{T_z} (\delta_1 + \delta_2(E) + \delta_3 H(1+E)) dT \dots (68)$$

donde:

$$\delta_1 = 0.08326 f_C C_{PCO_2} + (0.49063 f_{H_2} + 0.05552 f_{H_2O}) C_{PH_2O} + 0.03119 f_S C_{PSO_2} + (0.31511 f_C + 0.93868 f_{H_2} + 0.11804 f_S) C_{PN_2} \dots (69)$$

$$\delta_2 = (S_1)_C (C_{PO_2} + (79.1/20.9) C_{PN_2}) \dots (70)$$

$$\delta_3 = (S_1)_C C_{PH_2O} \dots (71)$$

por lo que:

$$(S_1)_C = f_C + 3f_{H_2} + 0.375f_S \dots (72)$$

$$(S_2)_C = 0.15f_{H_2O} + 0.38f_S + f_C + 3.576f_{H_2} \dots (70)$$

Para evaluar las integrales (69) a (71) se sigue el mismo procedimiento indicado en el balance de energía del gas combustible. Se obtienen, para la ecuación (61), las siguientes constantes en el caso del combustible:

$$a_1 = 5.234(S_2)_C / Q_{Máx} \dots (74)$$

$$a_2 = 4.942(S_1)_C / Q_{M\acute{a}x} \dots(75)$$

$$a_3 = 1.8564 a_2 \dots(76)$$

$$b_1 = 0.832 \times 10^{-3} / Q_{M\acute{a}x} \dots(77)$$

$$b_2 = 0.9 \times 10^{-4} a_2 \dots(78)$$

$$b_3 = 3 b_2 \dots(79)$$

Los resultados obtenidos con las ecuaciones (74) a (79) se sustituyen en las ecuaciones (59) y (60) para calcular las constantes características del combustible.

#### 5.6 Cálculo de la cantidad de combustible requerido por el horno:

La eficiencia térmica de un horno se define como el cociente entre el calor absorbido por la corriente de proceso y el calor máximo que podría haber suministrado el combustible:

$$\eta = Q/Q_{Liberado} \dots(80)$$

donde  $\eta$  es la eficiencia,  $Q$  es el calor absorbido por la corriente de proceso (en este caso por el petróleo crudo) y  $Q_{Liberado}$  es el calor total liberado por el combustible. Un balance de energía en el horno requiere que se cumpla la siguiente ecuación:

$$Q_{Liberado} = Q + Q_2 + Q_{p\acute{e}rdidas} \dots(81)$$

Combinando las ecuaciones (80) y (81) se obtiene:

$$\eta = 1 - (Q_2/Q_{\text{Liberado}}) - (Q_{\text{pérdidas}}/Q_{\text{Liberado}}) \dots (82)$$

Normalmente las pérdidas de calor en un horno se dan a través de las paredes del horno y por fugas que existan en el hogar y en la zona de convección del mismo. Estas pérdidas de calor están dentro del rango de 2% a 5% del calor liberado por el combustible.

$Q_{\text{Liberado}}$  se calcula:

$$Q_{\text{Liberado}} = G_{\text{Combustible}} * Q_{\text{Máx}} \dots (83)$$

Por lo tanto, combinando las ecuaciones (82) y (83), el cálculo de la cantidad de combustible requerido para liberar una cierta cantidad de calor, requerida para la vaporización de petróleo crudo está dada por:

$$G_{\text{combustible}} = Q/Q_{\text{Máx}} \dots (84)$$

En caso de disponer de una mezcla de gas combustible y combustóleo, la cantidad de cada uno de los combustibles requeridos se calcula con las siguientes ecuaciones:

$$Q_{\text{Unitario}} = r_2(Q_{\text{Máx}})_{\text{Combustóleo}} [1 - (Q_2/Q_{\text{Máx}})_{\text{combustóleo}} - (Q_{\text{pérdida}}/Q_{\text{Máx}})] + (Q_{\text{Máx}})_{\text{Gas Combustible}} [1 - (Q_2/Q_{\text{Máx}})_{\text{Gas Combustible}} - (Q_{\text{pérdida}}/Q_{\text{Máx}})] \dots (85)$$

$$G_{\text{Gas Combustible}} = Q/Q_{\text{Unitario}} \dots (86)$$

$$G_{\text{Combustóleo}} = r_2 G_{\text{Gas Combustible}} \dots (87)$$

donde  $r_2$  es la relación de la cantidad de combustóleo por unidad de volúmen de gas combustible que se introduce en la mezcla.

### 5.7 Cálculo del estimado del calor de radiación y de la temperatura del hogar:

Con la finalidad de hacer un análisis más completo del balance de energía del horno de vaporización de petróleo, se utiliza el método de Lobo y Evans para hacer un estimado de la carga térmica absorbida en la sección de radiación y de la temperatura de los gases de combustión en el hogar del horno.

La ecuación básica para transferencia de calor entre dos superficies a las temperaturas  $T_a$  y  $T_b$  es la siguiente:

$$q_r = \sigma \cdot A \cdot F (T_a^4 - T_b^4) \dots (88)$$

Esta ecuación proviene de la ecuación de Stefan-Boltzman, en ella  $\sigma$  es una constante que vale  $0.173 \times 10^{-8}$  BTU/(ft<sup>2</sup>HR), A es el área de alguna de las superficies y F es un factor de intercambio que depende de la geometría del equipo de intercambio de calor y de la emisividad del fluido caliente, que en el caso del horno de vaporización de crudo corresponde a la temperatura de los gases de combustión en el hogar del horno.

Parte del calor irradiado durante la combustión es absorbido directamente por los tubos que contienen el petróleo. El calor restante llega a la pared con ladrillo refractario y es reflejado de regreso hacia los tubos, nuevamente parte de este calor es absorbido por los tubos. Este comportamiento es matemáticamente modelado al reemplazar el banco de tubos con una "superficie plana equivalente".

En un horno rectangular de vaporización de petróleo existe una hilera de tubos que divide la sección de radiación de la sección de convección. A estos tubos se les conoce como "tubos escudo", aunque mecánicamente pueden ser considerados como parte de la sección de convección, para el cálculo térmico se les considera parte de la sección de radiación. Por lo tanto, el cálculo de la superficie plana equivalente debe considerar a los tubos escudo.

El banco de tubos de la sección de radiación no llega a absorber toda la energía radiante correspondiente a su superficie plana equivalente, por lo cual esta superficie debe corregirse con un factor de eficiencia  $\bar{A}$ . La superficie plana equivalente para el banco de tubos en la sección de radiación se calcula:

$$A_{\text{tubrad}} = (\text{No. tubos en sección radiación}) * (\text{Long. expuesta tubo}) * (\text{Distancia entre centro tubos}) * \bar{A} \dots (89)$$

El factor  $\bar{A}$  se lee de la figura 5.4. En el caso de los tubos escudo, éstos no se encuentran junto a una pared refractaria, por lo que la energía que éstos no absorben directamente pasa hacia la zona de convección, por lo tanto el factor de eficiencia  $\bar{A}$  es igual a la unidad. La superficie plana equivalente para los tubos escudo se calcula:

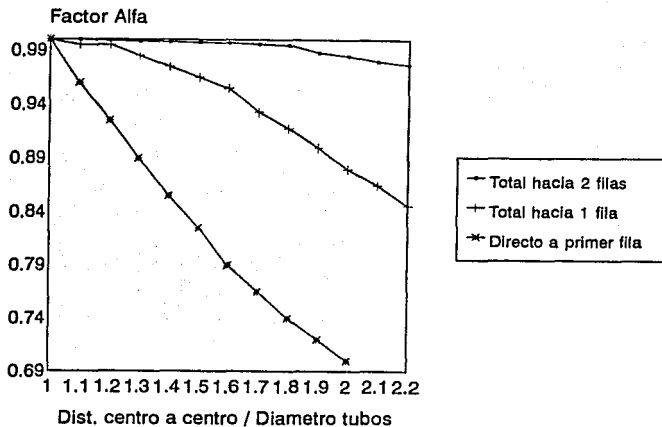
$$A_{\text{tubesc}} = (\text{No. tubos escudo}) * (\text{Long. expuesta tubo}) * (\text{Distancia entre centro tubos}) \dots (90)$$

la superficie plana equivalente total se calcula de la siguiente manera:

$$A_{\text{pet}} = A_{\text{tubrad}} + A_{\text{tubesc}} \dots (91)$$



FIG.5.3 Factor de efectividad (alfa) vs distancia centro a centro de tubos entre diametro externo



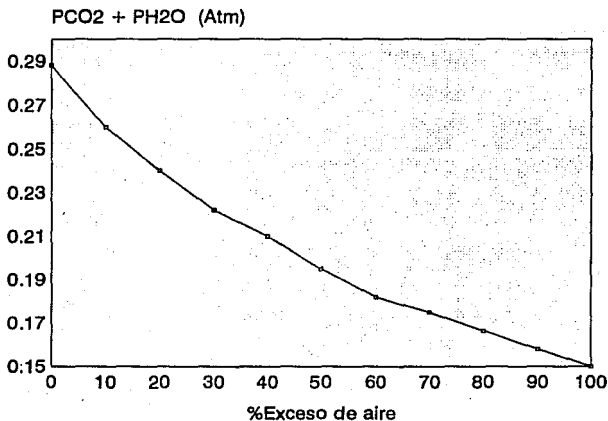
Los gases de combustión en el hogar del horno no se comportan como un cuerpo negro. Los únicos compuestos de los gases de combustión que contribuyen significativamente a la emisión de radiación son el bióxido de carbono y el agua. La emisividad depende de la concentración de estos dos compuestos, del exceso de aire, de las dimensiones del calentador y de la temperatura en el hogar del horno. Lobo y Evans han demostrado que la composición y los efectos dimensionales pueden ser contabilizados por un término formado por la suma de las presiones parciales del agua más la presión parcial del bióxido de carbono (Figura 5.5),

multiplicado por la longitud media del haz de radiación. En la figura 5.6 se muestra gráficamente la correlación de Lobo y Evans para la determinación de la emisividad del gas en función del término  $(P_{CO_2} + P_{H_2O}) * L$ .

Tabla 5.1 Longitud media de radiación.

Dimensiones del horno	Longitud media (L)
<b>Hornos rectangulares</b>	
Longitud-Anchura-Altura	
(Sin importar el orden)	
1-1-1 a 1-1-3	$2/3(\text{Volumen del Horno})^{1/3}$
1-1-2 a 1-2-4	$2/3(\text{Volumen del Horno})^{1/3}$
1-1-4 a 1-1-infinito	1*Dimensión más pequeña
1-2-5 a 1-2-infinito	1.3*Dimensión más pequeña

Fig.5.4 Gráfica de presiones parciales de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O vs %Exceso de aire



El factor F depende, también, de la cantidad de energía reflejada por el refractario. De este modo, un horno con un gran área de refractario transfiere más calor por unidad de superficie de tubo. Este efecto ha sido correlacionado también por Lobo y Evans, dicha correlación se muestra en la figura 5.7 donde la relación  $A_w/A_{pet}$  es el cociente del área efectiva del refractario entre la superficie equivalente total; el área efectiva del refractario se calcula:

$$A_w = A_{Refrac} - A_{tubrad} \dots(92)$$

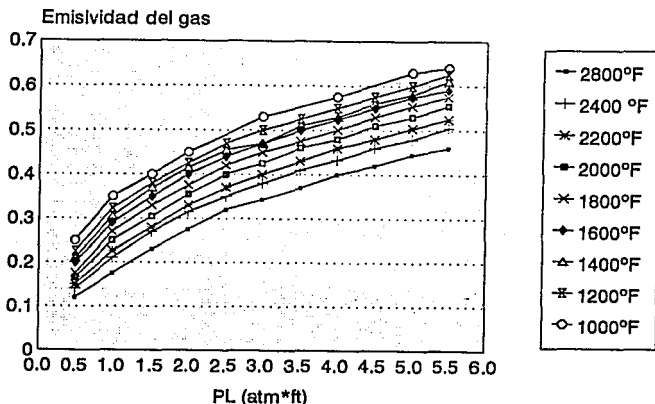
donde:

$$A_{Refrac} = 2(\text{Ancho pared} \cdot \text{alto pared}) + 2(\text{Long.expuesta tubos}) \cdot (\text{ancho pared} + \text{alto pared}) \dots(93)$$

La ecuación de transferencia de calor por radiación queda:

$$Q_{Radiación} = \epsilon A_{pet} F (T_a^4 - T_b^4) \dots(94)$$

Fig.5.5 Gráfica de emisividad del gas vs PL



Pese a que el mecanismo de transferencia de calor que predomina en la sección de radiación es este último, no se puede despreciar la contribución del mecanismo de convección. Según Wimpres el coeficiente de transferencia de calor por convección para un horno es de aproximadamente 2.0 BTU/(ft<sup>2</sup>hr), el área equivalente de transferencia de calor es dos veces la superficie equivalente total y el factor F es 1.7544 (1/0.57) veces el de la zona de radiación. Por esto, el coeficiente de transferencia de calor por convección está dado por:

$$Q_{\text{convección}} = (2.0)(2A_{\text{pet}})(F/0.57)(T_a - T_b) \dots (95)$$

de donde:

$$Q_{\text{convección}} = 7.0 A_{\text{pet}} F (T_a - T_b) \dots (96)$$

Finalmente, el calor total absorbido en la sección radiante es la suma del calor transferido por radiación, más el calor transferido por convección:

$$Q_{\text{zona radiación}} = \sigma (T_a^4 - T_b^4) + 7.0 A_{\text{pet}} F (T_a - T_b) \dots (97)$$

En esta ecuación  $T_a$  es la temperatura promedio de los gases de combustión en  $Q_F$  y  $T_b$  es la temperatura de la pared del tubo en  $Q_F$ . La temperatura efectiva promedio de los gases de combustión en el hogar depende en general de la forma del horno y de las condiciones de combustión. La experiencia muestra que para hornos de hogar rectangular y con áreas no muy largas de refractario, la temperatura promedio de gas es muy cercana a la temperatura de salida de los gases de la zona de radiación. La temperatura de la pared del tubo depende de la temperatura del fluido interno, su coeficiente de transferencia de calor y el flujo total de calor. La temperatura del fluido interno se puede tomar como la media aritmética entre la temperatura de entrada y la temperatura de salida de la sección de radiación. La diferencia entre el fluido y la temperatura de la pared del tubo se puede determinar a través de las correlaciones usuales para determinación de coeficientes de película. Sin embargo, debido a que el grado de absorción de calor radiante es

insensible a la temperatura de la pared, un estimado suficientemente correcto de la temperatura de la pared del tubo es agregar 100 °F a la temperatura promedio del fluido.

El calor es introducido a la sección de radiación a través de las siguientes fuentes:

- a) El calor neto de combustión.
- b) El calor sensible del aire.
- c) El calor sensible de los gases de combustión.

El calor que sale de la sección de radiación es:

- a) El calor absorbido por los tubos.
- b) Las pérdidas de calor.
- c) El calor contenido por los gases de combustión a la entrada de la zona de convección.

En base a lo anterior, un balance de energía en la sección de radiación está dado por la siguiente ecuación:

$$Q_{\text{zona radiación}} = Q_{\text{máx}} - Q_{\text{pérdidas}} - Q_2 \dots (98)$$

Dividiendo entre  $Q_{\text{máx}} \cdot A_{\text{pet}} \cdot F$ :

$$Q_{\text{zona radiación}} / Q_{\text{máx}} \cdot A_{\text{pet}} \cdot F = (Q_{\text{máx}} - Q_{\text{pérdidas}} - Q_2) / A_{\text{pet}} \cdot F \dots (99)$$

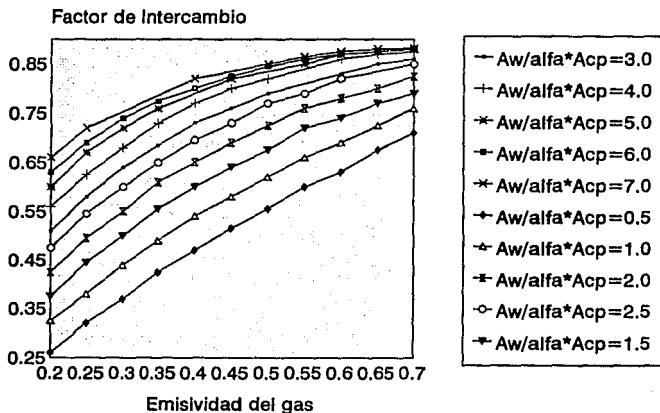
Despejando:

$$\frac{Q_{\text{zona radiación}}}{A_{\text{pet}} * F} = \frac{Q_{\text{máx}}}{A_{\text{pet}} * F} * (Q_{\text{máx}} - Q_{\text{pérdidas}} Q_2)$$

...(100)

En este balance  $Q_2$  es el contenido calorífico de los gases de combustión a la temperatura de salida de los gases de la zona de radiación [27,28,29,32]. Para calcular el calor absorbido en la zona de radiación y la temperatura de los gases de combustión en el hogar del calentador:

**Fig.5.6 Gráfica de Factor de Intercambio vs Emisividad**



1º) Se lee o estima la temperatura del crudo a la salida de la zona de radiación:

$$T_{\text{estimada}} = T_{\text{salida crudo}} - 0.7(T_{\text{salida crudo}} - T_{\text{entrada crudo}})$$

2º) Se estima una temperatura promedio del crudo en la zona de radiación:

$$T_{\text{PC}} = (T_{\text{estimada}} + T_{\text{salida crudo}}) / 2$$

3º) Se estima una temperatura promedio del crudo en la pared de los tubos:

$$T_{\text{PP}} = T_{\text{PC}} + 100^{\circ}\text{F}$$

4º) Se calcula el calor con la ecuación de transferencia de calor (Ecuación 97)

5º) Se calcula  $A_{\text{pet}}$ .

6º) Se calcula el calor con el balance de energía en la zona de radiación (Ecuación 100)

7º) Se defina la función error como:

$$\text{Error} = (Q_{\text{rad}} / A_{\text{pet}} * F)_{\text{Trans de Q}} - (Q_{\text{rad}} / A_{\text{pet}})_{\text{Balance de Q}}$$

8º) Si error está dentro de una cierta tolerancia se termina el algoritmo, en caso contrario se aplica el siguiente método numérico de Newton Raphson:

8.1)  $T_{\text{g}}' = T_{\text{g}} + 10$

8.2) Se repiten los pasos 4º), 5º) y 6º)

8.3) Se calcula  $\text{Error}'$

8.4)  $T_{\text{gNueva}} = T_{\text{g}} - ((\text{Error}' * (T_{\text{g}}' - T_{\text{g}})) / (\text{Error}' - \text{Error}))$



## 6. DESCRIPCION DEL PROGRAMA CRUDO

El programa CRUDO calcula las propiedades termodinámicas y físicas necesarias para predecir las propiedades líquido-vapor de un petróleo crudo con una ecuación de estado, éstas mismas propiedades se utilizarán para calcular la cantidad de calor y de combustibles necesarios en el horno para cumplir con las condiciones que se fijan en la zona de flash de la torre de destilación atmosférica.

Durante la programación de CRUDO se procuró seguir el esquema de programación estructurada, con la finalidad de crear una serie de subrutinas independientes que puedan ser llamadas, indistintamente, por otros programas que formen parte del proyecto "EQFASES" descrito en el prólogo.

El programa CRUDO se puede dividir en 2 grandes áreas o subrutinas (Véase Figura 6.1):

- 1.) Cálculo de propiedades (Subprogramas de caracterización y de cálculo de propiedades con ecuación de estado).
- 2.) Cálculo del balance de materia y energía en el horno de vaporización.

Ambas subrutinas son controladas a partir del programa CONTROL, esto se hace para garantizar la posterior incorporación de los programas al proyecto "EQFASES". El programa CONTROL llama al programa ECUACEDO, que contiene las rutinas de cálculo de propiedades (subprogramas CARACTER Y PPIEDAD), en este subprograma se llama al subprograma CARACTER, que es el subprograma de caracterización de petróleo crudo.

#### 6.1 Descripción del subprograma de caracterización.

El subprograma de caracterización tiene como objetivo:

- a) Calcular los rendimientos de gasolina, turbosina, querosina, diesel y gasóleo que hay en el crudo.
- b) Caracterizar cada uno de estos productos.
- c) Predecir las propiedades termodinámicas necesarias para el cálculo del equilibrio líquido-vapor del petróleo utilizando ecuaciones de estado.

#### Datos que deben ser proporcionados al subprograma CARACTER.

Este subprograma caracteriza petróleo crudo a partir de la siguiente información:

- a) Curva de destilación TBP.
- b) Curva de densidad en grados API.
- c) Propiedades Generales del crudo
  - c.1) Factor de caracterización de Watson.
  - c.2) Densidad del crudo.

Como mínimo, la información requerida por el subprograma son la curva de destilación TBP y la curva de densidad en grados API. Es necesario proporcionar al programa un mínimo de 6 datos de la curva de destilación TBP (en °F o en °C), y 6 datos de la curva de densidad (en API o en spgr a 60 grados fahrenheit). El máximo de puntos de TBP y densidad que se puede proporcionar al programa es de 30 datos.

Los análisis de densidad de cortes de hidrocarburos, en una prueba de laboratorio, se reportan generalmente usando una de las siguientes convenciones:

- a) Base Independiente.
- b) Base Dependiente.

La base dependiente es cuando las propiedades físicas (como densidad o peso molecular) son corregidas, y reportadas como

propiedades finales. La base independiente es cuando las propiedades físicas son reportadas como propiedades medias.

El programa de caracterización que forma parte de esta tesis considera que la curva de densidad proporcionada es de base independiente, por lo que no requiere ninguna corrección durante el procedimiento de caracterización. Para que la caracterización y propiedades calculadas con el subprograma de caracterización sean confiables, es recomendable que los puntos experimentales que se proporcionen cubran todo el rango posible de destilación.

#### Información que proporciona el subprograma CHARACTER.

El subprograma CHARACTER efectúa una caracterización de acuerdo al procedimiento indicado en el capítulo de caracterización y proporciona la siguiente información:

- a) Curva TBP simulada de cada producto.
- b) Gravedad específica de cada producto.
- c) Temperatura de ebullición promedio de cada producto.
- d) Factor de caracterización (UOP) de cada producto.
- e) Temperatura crítica de cada producto.
- f) Presión crítica de cada producto.
- g) Factor acéntrico de cada producto.
- h) Peso molecular de cada producto.
- i) Por ciento en volumen, masa y mol de cada producto.

Descripción y ejemplo del subprograma de caracterización:

Al iniciar el subprograma de caracterización aparece la siguiente pantalla:

P E T R O L E O   R E F I N A C I O N  
 Refinería "Miguel Hidalgo"  
 Planta de Destilación Combinada

¿Cuál es el nombre de la muestra?crudo.dat

¿De qué tipo de información dispone?

- 1.) Curva TBP y Curva API.
- 2.) Curva TBP, Curva API y propiedades. gales.

Seleccione el número de la opción deseada -> 1

Es necesario que el usuario proporcione un nombre con el cual pueda identificar el ensayo de laboratorio que va a analizar con el subprograma de caracterización. A continuación pide al usuario indicar de qué tipos de datos dispone. Se tienen las siguientes opciones: 1.) CURVA TBP Y CURVA DE DENSIDAD Y 2.) CURVA DE TBP, CURVA DE DENSIDAD Y PROPIEDADES GENERALES DEL PETROLEO (K Y DENSIDAD). En caso de seleccionar la opción número 2, el programa pedirá, además de las curvas de destilación TBP y densidad, los valores del factor de caracterización de Watson y de densidad API del crudo. El programa calculará la TBP y densidad al 100% en volumen a partir de las propiedades generales del petróleo crudo.

Después que se ha seleccionado el tipo de datos disponibles, se pregunta al usuario si la muestra de datos experimentales desea leerse desde disco, en caso de responder "no" el subprograma hará las siguientes preguntas:

1.) ¿CUANTOS CONJUNTOS DE VALORES VA A INTRODUCIR?: Es decir, cuántos datos de destilación y densidad se van a proporcionar. Es necesario que se proporcione el mismo número de datos de temperatura de destilación TBP que de densidad, ambos referidos al mismo porcentaje en volumen de hidrocarburos destilados.

2.) Una vez indicado el número de datos, se pregunta al usuario ¿EN QUE UNIDADES TIENE LA TEMPERATURA (°C/°F)? y también se pregunta: ¿EN QUE UNIDADES TIENE LA DENSIDAD (API/SG)?.

Una vez indicado el tipo de unidades, el subprograma solicita el por ciento en volumen destilado y la temperatura TBP y densidad que le corresponden a ese porcentaje. Una vez introducidos la totalidad de los datos, éstos son ordenados de menor a mayor en función del valor del porcentaje de volumen destilado. En caso de haber elegido la opción de datos correspondiente a curvas TBP y densidad con propiedades generales del petróleo crudo, el subprograma calculará una predicción de la TBP y densidad del crudo al 100% de volumen destilado.

En caso de haber elegido la opción de datos correspondiente a curvas TBP y densidad únicamente, aparece en pantalla la siguiente pregunta:

1.) ¿QUE TIPO DE CORRELACION DESEA PARA EXTRAPOLAR?: Las opciones a escoger son una extrapolación de tipo cuadrática, o una extrapolación de tipo lineal. La primera opción se recomienda en la mayoría de los casos, o en aquellos crudos que no muestran un máximo con la predicción de segundo grado.

Al hacer la extrapolación el programa toma únicamente 6 puntos seleccionados a lo largo de las curvas experimentales de TBP y de densidad.

Cuando el programa ha ordenado los datos y hecho la extrapolación pedirá al usuario que proporcione las temperaturas de corte (indicando si estos puntos de corte están en °F o en °C) para los siguientes productos: gasolina, turbosina, querosina, diesel y gasóleo.

Conociendo los puntos de corte, el programa procederá a realizar la caracterización a través de los siguientes pasos:

- 1.) Lectura del volumen correspondiente a cada temperatura de corte.
- 2.) Cálculo del por ciento en volumen de cada producto.
- 3.) Cálculo de las curvas simuladas de destilación de cada uno de los productos.
- 4.) Cálculo de la temperatura de ebullición volumétrica promedio para cada producto.
- 5.) Cálculo de la densidad de cada producto correspondiente a la temperatura de ebullición volumétrica promedio.
- 6.) Cálculo de la temperatura crítica, presión crítica, factor acéntrico, peso molecular y constantes de la ecuación de capacidad calorífica.
- 7.) Cálculo de las fracciones mol y masa de cada producto.

En el momento de calcular la presión crítica y la temperatura crítica, es necesario responder a la pregunta ¿QUE TIPO DE CORRELACIONES DESEA UTILIZAR?. Se puede seleccionar alguna de las siguientes posibilidades: Lee-Kesler, API Technical Data Book y Cavett, es necesario hacer notar que la selección de correlaciones es únicamente para el cálculo de la presión y la temperatura crítica.



Para el cálculo del peso molecular hasta los 315.5 grados centígrados se utiliza la correlación de Bergman, y a partir de esta temperatura se utiliza la correlación de Lee-Kesler. Para el cálculo de las constantes de la capacidad calorífica se usan las correlaciones de Lee-Kesler en todos los casos.

Para realizar las determinaciones de temperatura y densidad a partir de los datos experimentales, se utiliza una interpolación de Lagrange de segundo grado entre el primero y segundo puntos experimentales, y una interpolación lineal hasta el último dato experimental proporcionado por el usuario, el resto de los datos son predichos con la extrapolación. Si se eligió la extrapolación lineal, únicamente los puntos al 95% y 100% presentan esta característica, el resto son calculados con una correlación cuadrática. Para asegurar la continuidad de los datos proporcionados por el usuario y la extrapolación que realiza el subprograma, los coeficientes que se calculan para la ecuación de correlación son ajustados para que pasen exactamente por el último punto experimental. El cálculo de por ciento en masa y mol se hace tomando como base de cálculo 1 barril de petróleo crudo.

Una vez que se han calculado las propiedades de cada uno de los productos aparece la siguiente pantalla:

¿Qué resultados desea ver en pantalla?  
 1.) Curvas TBP de los productos  
 2.) Propiedades de los productos  
 3.) Imprimir ensayo y resultados.  
 4.) Dar nuevas temperaturas de corte.  
 5.) Grabar prueba laboratorio (incluye extrapolación).  
 6.) Iniciar programa de caracterización.  
 7.) Salir del programa de caracterización.  
 Seleccione el número de la opción deseada ==>

A continuación se describe la acción del programa al seleccionar cada una de las acciones.

1.) CURVA TBP DE LOS PRODUCTOS: Al seleccionar esta opción el programa muestra en pantalla una tabla como la siguiente:

¿En qué unidades desea el resultado?(C/F) f

CURVAS TBP DE LOS PRODUCTOS

PRODUCTO	0%	20%	40%	50%	60%	80%	90%	100%
gasolina	269.1	283.8	301.8	313.1	324.5	348.6	363.2	377.9
turbosina	377.9	389.9	402.8	409.9	417.1	431.5	438.6	445.8
querosina	445.8	459.1	475.7	484.9	494.1	512.4	521.6	530.8
diesel	530.8	559.1	587.4	601.5	615.7	643.9	654.4	664.0
gasóleo	664.0	700.7	737.5	755.9	774.0	807.8	824.7	841.6
residuo	841.6	961.0	1076.0	1133.0	1189.8	1305.5	1365.0	1426.4

2.) PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS: En esta opción el programa desplegará en pantalla lo siguiente:

PDMEX REFINACI(0) Refinería Miguel Hidalgo 04:34:13.86 01/01/91					
PRODUCTO	TEMP('F)	SPGR(60/60)	Kvat	Tc(R)	
gasolina	316.3	0.7741	11.87	1104.08	
turbosina	410.6	0.8044	11.87	1197.67	
querosina	485.8	0.8233	11.92	1267.40	
diesel	600.7	0.8510	11.96	1370.06	
gasóleo	754.6	0.8853	12.04	1502.50	
residuo	1133.3	0.9516	12.27	1801.92	

PRODUCTO	Pc(psia)	Omega	PH	%PESO	%VOL	%OL
gasolina	372.82	0.42424	129.29	11.43	28.86	13.23
turbosina	315.62	0.52770	162.73	4.86	9.75	5.42
querosina	273.94	0.61993	194.50	4.62	7.75	5.02
diesel	222.25	0.76849	253.12	7.35	9.46	7.74
gasóleo	169.83	0.92102	346.88	14.59	13.73	14.76
residuo	83.60	1.46582	613.00	57.15	30.44	53.83

PRODUCTO	CpA(Btu/lb°F)	CpB(Btu/lb°F2)	CpC(Btu/lb°F3)	Cp@temp('F)
gasolina	-0.0424130	0.0006502	-0.000001961	0.4992631
turbosina	-0.0387437	0.0008407	-0.000001928	0.5467996
querosina	-0.0329659	0.0008310	-0.000001885	0.5842676
diesel	-0.0259390	0.0008191	-0.000001831	0.6367552
gasóleo	-0.0192577	0.0008073	-0.000001780	0.6986266
residuo	-0.0027709	0.0007883	-0.000001667	0.8301412

¿Desea imprimir estos resultados?

3.) ENSAYO Y EXTRAPOLACION: Con esta opción el usuario puede visualizar los valores de las curvas TBP y de densidad, en las mismas unidades en las que se proporcionaron los datos. La tabla proporciona los valores hasta el 100% de volumen destilado, es decir, incluye los valores de la extrapolación.

4.) DAR NUEVAS TEMPERATURAS DE CORTE: Cuando el usuario selecciona este punto, el programa le pide nuevos puntos de corte para volver a calcular las propiedades de los productos. Este inciso tiene como finalidad que el usuario ajuste las propiedades generales de los productos a través del cambio de las temperaturas inicial y final de cada uno de ellos.

5.) GRABAR PRUEBA LABORATORIO (INCLUYE EXTRAPOLACION): Con la finalidad de poder repetir el cálculo en cualquier momento, el subprograma permite grabar el ensayo, que consiste en la grabación de la curva TBP o la curva ASTM proporcionada por el usuario, así como la grabación de la curva de densidad. Una vez seleccionada esta opción, el programa solicitará un nombre para el archivo que contendrá la información descrita, este nombre deberá tener un máximo de 8 caracteres.

7.) SALIR DEL PROGRAMA DE CARACTERIZACION: Con esta opción el usuario sale del programa de caracterización, hacia el programa de cálculo con ecuación de estado.

Al salir del subprograma CARACTER, éste transmitirá al subprograma PPIEDAD la siguiente información para cada producto: temperatura crítica, presión crítica, factor acéntrico, composición en mol y masa de los productos, constantes de la capacidad calorífica, número de componentes, rendimiento en volumen y densidad promedio.

6.2 Descripción del subprograma de cálculo de las condiciones de la zona de flash (incluye rutinas para uso de las ecuaciones de estado).

El subprograma PPIEDAD tiene como objetivo:

- a) Calcular el balance de materia en la zona de flash de la torre de destilación atmosférica.
- b) Calcular la temperatura en la zona de flash de la torre de destilación atmosférica en función de la presión y de la cantidad de crudo que se desea vaporizar.
- c) Calcular la cantidad de calor que debe proporcionarse en el horno de vaporización de petróleo crudo.

Datos que deben ser proporcionados al subprograma PPIEDAD.

Este subprograma hace los cálculos mencionados a partir de la siguiente información:

- a) Presión total en la zona de flash.
- b) Por ciento en masa del petróleo que se desea vaporizar en el horno
- c) Flujo de alimentación en bariles por día.

Descripción y ejemplo del subprograma de cálculo de propiedades:

Al entrar en el subprograma PPIEDAD se despliega en la pantalla el siguiente menú:

¿QUE TIPO DE CALCULO DESEA?

- 1.) Balance térmico del horno.
- 2.) Cálculo de vaporización a presión constante.
- 3.) Cálculo de vaporización a temperatura constante.
- 4.) Terminar con el programa.

Se selección ==>

Si se eligen las opciones 2.) CALCULO DE VAPORIZACION A PRESION CONSTANTE o 3.) CALCULO DE VAPORIZACION A TEMPERATURA CONSTANTE el subprograma PPIEDAD preguntará qué tipo de ecuación de estado se desea utilizar, para esta selección hay dos opciones: la ecuación de Peng-Robinson o la ecuación de Soave-Redlich-Kwong. Ambas ecuaciones proporcionan prácticamente los mismos resultados.

Posteriormente, PPIEDAD preguntará al usuario la presión o la temperatura a la cual se va a hacer el cálculo de la vaporización a presión constante (dicho cálculo se hace desde el 10% en mol de vaporización hasta el 90% en mol de

vaporización). Antes de realizar el cálculo PPIEDAD hará la siguiente pregunta: ¿DESEA AUTOINICIALIZACION? (0=SI/1=NO). En caso de contestar que sí el programa procederá a hacer un cálculo ideal de flash (Es decir, un cálculo con gas ideal y considerando que la constante de equilibrio no está en función de las composiciones). Con los resultados obtenidos en este cálculo se comenzarán los cálculos iterativos en los que se calcula el flash isotérmico dados presión y relación V/F. En caso de contestar que no se desea autoinicialización, el usuario debe proporcionar a PPIEDAD la siguiente información: valor estimado de la temperatura o presión que se desea calcular, valor estimado de la composición de los productos en la fase líquida (en fracción mol) y valor estimado de la composición de los productos en fase vapor (también en fracción mol).

Si se elige la opción 1.) BALANCE TERMICO DEL HORNO el subprograma PPIEDAD preguntará qué tipo de ecuación de estado se desea utilizar. Ambas ecuaciones proporcionan prácticamente los mismos resultados. A continuación CRUDO solicitará la siguiente información:

- a) Gasto de alimentación a la torre en barriles/día.
- b) Por ciento en peso de vaporización que se desea.
- c) Presión total en la zona de flash.

A continuación PPIEDAD preguntará si se desea autoinicialización, en caso de ser así debe proporcionársele una temperatura estimada en la zona de flash de la torre y las composiciones en mol de las fases líquida y vapor. Finalmente, PPIEDAD solicitará al usuario la temperatura y presión del crudo a la entrada del horno, con la finalidad de hacer el balance de energía. Una vez proporcionada toda esta información PPIEDAD presentará en pantalla la siguiente información:

- 1.) Temperatura, presión y composición de la corriente de entrada al horno.
- 2.) Temperatura, presión y composición de la corriente de salida del horno.
- 3.) Cantidad de hidrocarburos vaporizados en la zona de flash.
- 4.) Cantidad de vapor de agua en la zona de flash.
- 5.) Presión parcial de hidrocarburos en la zona de flash.
- 6.) Carga térmica que se debe proporcionar en el horno de vaporización de petróleo.
- 7.) Peso molecular y densidad promedio del crudo.
- 8.) Gasto de petróleo crudo que se desea vaporizar



Una vez que PPIEDAD ha calculado la cantidad total de calor que requiere el petróleo crudo llama al subprograma HORNO con la finalidad de calcular, con mayor detalle, el balance de materia y energía en el horno. En esta parte del programa el subprograma PPIEDAD regresa hacia ECUACEDO, para que éste pueda transmitir su información al programa CONTROL, quien a su vez llamará al subprograma HORNO

### 6.3 Descripción del subprograma del balance térmico del horno de vaporización de petróleo crudo.

El subprograma ECUACEDO transmite al subprograma HORNO, como única información, la cantidad de calor que se debe proporcionar al crudo para vaporizarlo hasta las condiciones de la zona de flash. El subprograma HORNO tiene como objetivo calcular la cantidad de combustible requerido para proporcionar la cantidad mencionada de calor, ya sea que este combustible sea combustóleo, gas combustible o una mezcla de ambos. A su vez, proporciona un estimado de la cantidad de calor transmitido en la zona de radiación del horno y una temperatura promedio estimada de los gases de combustión en la caja de combustión que hay en el horno (antes de la zona de convección), estos últimos datos se estiman utilizando el método de Lobo y Evans.

Datos que deben ser proporcionados al subprograma HORNO.

Este subprograma calcula el balance de energía de un horno de vaporización de petróleo crudo a partir de la siguiente información:

- a) Tipo de combustible.
- b) Composición de los combustibles.
  - b.1) Si es combustóleo:
    - b.1.1) % Peso de agua.
    - b.1.2) % Peso de azufre.
    - b.1.3) % Peso de carbono.
    - b.1.4) % Peso de hidrógeno.
    - b.1.5) Poder calorífico bajo en BTU/lb.
  - b.2) Si es gas combustible:
    - b.2.1) % Mol de  $\text{CH}_4$ .
    - b.2.2) % Mol de  $\text{C}_2\text{H}_6$ .
    - b.2.3) % Mol de  $\text{C}_3\text{H}_8$ .
    - b.2.4) % Mol de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .
    - b.2.5) % Mol de  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ .
    - b.2.6) % Mol de  $\text{H}_2$ .
    - b.2.7) % Mol de  $\text{N}_2$ .
    - b.2.8) % Mol de  $\text{CO}_2$ .
- c) Relación combustibles o gasto de uno de ellos
- d) Temperatura ambiente.
- e) Temperatura de gases de combustión en chimenea.
- f) Temperatura de ingreso de los combustibles.
- g) Humedad del ambiente.

h) Alguno de los siguientes datos:

- h.1) Por ciento de exceso de aire.
- h.2) %O<sub>2</sub> y %CO en volumen base seca.
- h.3) %O<sub>2</sub> en volumen base seca.
- h.4) Análisis completo de gases de combustión en base seca.

En caso de no disponer de los valores de temperatura y de la humedad del ambiente, el programa utilizará los valores promedio del sitio para el cual se realiza el cálculo. En este caso se escogió arbitrariamente los valores de temperatura ambiente y humedad de Tula de Allende, en el estado de Hidalgo.

Información que proporciona el programa HORNO.

La información que se obtiene con el subprograma HORNO es la siguiente:

- a) Gasto de gas combustible.
- b) Gasto de combustóleo.
- c) Contenido de calor de los gases combustión en la chimenea del horno.
- d) Pérdidas de calor (3%).
- e) Calor liberado por los combustibles.
- f) Calor absorbido por el crudo.
- g) Estimado de calor absorbido en zona de radiación.

- h) Estimado de temperatura de los gases combustión en el hogar del horno.
- i) Constantes características de los combustibles para el balance de energía.

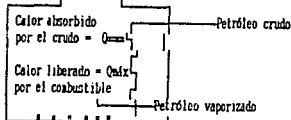
Descripción y ejemplo del subprograma para el balance de energía del horno de vaporización:

Al iniciar el subprograma HORNO aparece una pantalla en la que se pregunta el tipo de combustible disponible (combustóleo, gas combustible o ambos). Una vez hecha esta selección el usuario tiene la posibilidad de leer la caracterización desde disco, o bien proporcionar las características del tipo de combustible que se eligió. En caso de disponer de una mezcla de combustóleo y gas combustible se deben proporcionar las características de ambos combustibles. En caso de indicar que no se desea hacer la lectura desde disco el programa preguntará el nombre del combustible o combustibles, un nombre para el combustóleo y otro para el gas combustible, empezando por el combustóleo y después por el gas combustible.

A continuación el subprograma HORNO pedirá al usuario el resto de la información mencionada anteriormente. Primero aparecerá la siguiente pantalla:

T0 = Temp. ambiente; H = Humedad del aire ambiente

T2\* Temp. gases combustión después zona convección



$$r1 = \{(\text{pie}^3\text{std}/\text{h})\text{gas}\} / \{(\text{lb}/\text{h})\text{combustóleo}\}$$

$$r2 = \{(\text{lb}/\text{h})\text{combustóleo}\} / \{(\text{pie}^3\text{std}/\text{h})\text{gas}\}$$

¿Qué dato del combustible va a proporcionar?

- 1.) r1 ó r2
  - 2.) Gasto del gas en pie<sup>3</sup>std/h
  - 3.) Gasto combustóleo en lb/h
- Selección ==>

Esta pantalla aparecerá únicamente en el caso en que se haya seleccionado la opción 3 en el tipo de combustibles, es decir, que se desea utilizar una mezcla de ambos combustibles. Hay 3 posibles datos de combustible a proporcionar:

1.) r1 o r2: En este caso se debe proporcionar una relación de gastos de combustible o gas combustóleo. r1 es el inverso de r2 y es igual a la cantidad de combustóleo en libras por hora que trae el combustible por pie cúbico estándar (En el subprograma HORNO se han considerado como condiciones estándar 20 grados centígrados de temperatura y 1 kilogramo fuerza por centímetro cuadrado de presión).

2.) GASTO DEL GAS EN pie<sup>3</sup>std/h: Fija la cantidad de gas combustible que se va a quemar en el horno.

3.) GASTO DEL COMBUSTOLEO EN lb/h: Fija la cantidad de combustóleo que se va a quemar en el horno.

Después el programa solicita las siguientes temperaturas:

1.) Temperatura ambiente: Debe proporcionarse en grados centígrados.

2.) Temperatura gases de chimenea: Es la temperatura que tienen los gases de combustión en la chimenea al salir de la zona de convección. Se considera que no ha habido intercambio de calor con ningún otro fluido además del petróleo crudo. Debe propocionarse en grados centígrados.

3.) Temperatura del combustóleo: Es la temperatura del combustóleo al entrar al horno. Esta opción sólo aparece si se selecciona como tipo de combustible la opción uno o tres. Debe propocionarse en grados centígrados.

4.) Temperatura del gas combustible: Es la temperatura del gas combustible al entrar al horno. Esta opción sólo aparece si se selecciona como tipo de combustible la opción dos o tres. También debe propocionarse en grados centígrados.

A continuación el programa solicita la humedad del ambiente en libras de agua por libra de aire seco; y por último, aparece la siguiente pantalla:

¿De qué información dispone para el exceso de aire?

- 1.) Por ciento de exceso de aire.
- 2.) Análisis completo de gases de combustión en base seca.
- 3.)  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}$  en volumen base seca.
- 4.)  $\text{SO}_2$  en volumen base seca.

Selección ==>

En esta parte del subprograma horno se tienen 4 opciones para conocer la cantidad de aire que se utiliza en el horno, dichas opciones son:

1.) POR CIENTO DE EXCESO DE AIRE.

2.) ANALISIS COMPLETO DE GASES DE COMBUSTION EN BASE SECA: En este caso el usuario debe proporcionar el por ciento en volumen, base seca de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ , y  $\text{SO}_2$ . Al seleccionar esta opción, el programa revisa que la suma de los porcentajes proporcionados sea igual a 100, en caso de no ser así sale un letrero indicando que se proporcionen nuevamente estos datos, después el programa

revisa la consistencia de los datos proporcionados a través de un balance de materia. Si los datos son inconsistentes aparece un mensaje indicando el por ciento de error entre el balance de materia y los datos proporcionados, y finalmente calcula el por ciento de exceso de aire correspondiente al análisis proporcionado.

3.) %O<sub>2</sub> Y %CO EN VOLUMEN BASE SECA: Calcula el por ciento de exceso de aire.. Si el tipo de combustible seleccionado es una mezcla de combustóleo y gas combustible el subprograma HORNO calcula un valor ponderado de C' en base a la relación r2. Si no se conoce dicha relación el programa toma un valor intermedio para C' igual a 0.9225, este es un valor intermedio entre el valor para combustóleo y el valor para el gas combustible.

4.) %O<sub>2</sub> EN VOLUMEN BASE SECA: Calcula el por ciento de exceso de aire. También en este caso, si el tipo de combustible seleccionado es una mezcla de combustóleo y gas combustible el subprograma HORNO calcula un valor ponderado de C' en base a la relación r2. Si no se conoce dicha relación el programa toma un valor para C' igual a 0.9225.



Una vez introducidos todos los datos requeridos para el balance de materia y energía en el horno de vaporización de petróleo crudo, HORNO calcula el contenido de calor. Conocido el contenido calórico de los gases de combustión el programa calcula el flujo requerido de combustible. Finalmente, HORNO despliega las siguientes pantallas:

PEMEX REFINACION Refinería Miguel Hidalgo 04:45:57.13 01/01/91

BALANCE TERMICO DEL HORNO

COMBUSTIBLE Gas combustible y Combustóleo

Constantes características Combustóleo

a1= .0003682 a2= .0003310 a3= .0006145  
 b1= 0.0000000514 b2= 0.0000000298 b3= 0.0000000894  
 c1= 14.81687 c2= 9.70302 c3= 9.20302  
 (H/C)peso= 0.11908  
 Poder Calorífico= 17700.000

Constantes características Gas Combustible

a1= .0003974 a2= .0003425 a3= .0006358  
 b1= 0.0000000008 b2= 0.0000000308 b3= 0.0000000925  
 c1= 8.01182 c2= 5.47629 c3= 4.97629  
 (H/C)peso= 0.30777  
 Poder Calorífico= 989.090

Gas(113std/h) Comb(lb/h) %Exc. aire Q2(Btu/h) Qp(Btu/h) Qredx(Btu/h) Qcrud(Btu/h)  
 44703.929 10632.943 0.310 54586829 6960710. 232023668. 170476129.

La información proporcionada en esta pantalla corresponde al balance de materia y energía en el horno considerando que el calor proporcionado es absorbido únicamente por el crudo.

El programa presenta al usuario la posibilidad de repetir los cálculos desde el programa de caracterización (repite desde subprograma CHARACTER), desde el cálculo de propiedades con la ecuación de estado (cálculos de equilibrio líquido-vapor repitiendo subprograma ECUACEDO) o proporcionar condiciones diferentes para el balance de energía (repitiendo el subprograma HORNO). En caso de desear terminar el programa se elige la opción número 4.

## 7. CONCLUSIONES.

CRUDO es un programa de fácil manejo, que interactúa con el usuario. Este programa se concibió para que pudiera ser utilizado por operadores de una planta de destilación de petróleo sin que exista la necesidad de que tengan conocimientos de computación.

Los beneficios que tiene el uso de un programa para la predicción del balance térmico de un horno de vaporización de petróleo crudo son los siguientes:

a) Con la predicción del balance térmico para un horno de vaporización de petróleo crudo se tiene la posibilidad de estimar por anticipado la cantidad de combustible que se necesita para la operación del horno, permitiendo una planeación de los costos del combustible, así como una planeación del tipo de petróleo que conviene alimentar a la torre de destilación.

b) Durante la etapa de ingeniería de una planta de destilación primaria, la predicción del balance térmico para un horno de vaporización de petróleo crudo influye de manera importante para lograr un adecuado dimensionamiento del horno, con su consecuente impacto en las actividades de procuración e instalación del mismo.

c) Es ventajoso predecir, a través de un programa de computadora, el equilibrio líquido-vapor en la vaporización del petróleo crudo debido a que la cantidad y calidad de los productos obtenidos en la destilación primaria depende en gran medida de la cantidad de calor que se proporciona en el horno. Una vaporización menor a la requerida por el tipo de crudo que se desea destilar provoca que los productos comiencen a condensar antes de llegar a su correspondiente plato de extracción en la torre de destilación.

d) La estructura del programa CRUDO se utiliza para predecir las condiciones de temperatura en la zona de flash de la torre de destilación, en función del tipo de petróleo que se desea destilar.

Nótese que la cantidad de calor que se necesita proporcionar a través de los combustibles, y en consecuencia el gasto de los mismos, varía en función del tipo de crudo que se destile.

Durante la elaboración de CRUDO, se evidenció la importancia que tiene una correcta caracterización del petróleo para lograr una predicción precisa en el equilibrio líquido-vapor, tanto del petróleo como de sus fracciones. Las desventajas que tiene CRUDO a este respecto son las siguientes:

a) La caracterización del petróleo en CRUDO supone que los datos de laboratorio no requieren ninguna corrección de tipo estadístico o matemático.

b) Las correlaciones para el cálculo del peso molecular no siempre predicen valores suficientemente precisos. Esto es importante debido a que el cálculo de la composición molar de los productos depende de estas correlaciones.

Debido a que en este trabajo se planteó que para la caracterización CRUDO no solicitaría una curva de peso molecular, ni un análisis de ligeros, una continuación de este trabajo podría solicitar al usuario una curva experimental de peso molecular y un análisis de ligeros, con los cuales se mejoraría la predicción del equilibrio líquido-vapor con ecuaciones de estado debido a que la predicción inicial de dicho equilibrio, y el cálculo de la composición molar de los productos sería más preciso. También podría incluir una curva de destilación al vacío hecha en laboratorio (de acuerdo a la norma ASTM D1160) para ampliar el rango de la curva experimental de destilación, y en consecuencia mejorar la predicción del equilibrio mencionado.

## APENDICE A

### ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS

#### Forma general de las ecuaciones cúbicas.

La forma general para las ecuaciones de estado cúbicas es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + uv + wb^2}$$

En el punto crítico (en donde la primera y segunda derivadas de la presión respecto al volumen para componentes puros son iguales a cero), a partir de las siguientes ecuaciones se pueden obtener los parámetros a y b para componentes puros:

$$b = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c}$$

y

$$a = \Omega_c \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha$$

donde

$$\alpha = \left[ 1 + m_j \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_j}}} \right) \right]^2$$

$$m_j = r_1 + r_2 \omega_j + r_3 \omega_j^2 + r_4 \omega_j^3$$

Las anteriores constantes pueden ser expresadas por sus análogas adimensionales.

$$A_j = \frac{a_j P}{(RT)^2}$$

$$B_j = \frac{b_j F}{RT}$$

Para mezclas se utilizan las siguientes expresiones:

$$a = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} x_i x_j a_{ij}$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$$

$$b = \sum_{i=1}^{n_c} x_i b_i$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

$$A_{ij} = \frac{a_{ij}P}{(RT)^2}$$

Los valores de las constantes  $u$ ,  $w$ ,  $\omega_a$ ,  $\omega_b$  para las ecuaciones de Redlich-Kwong-Soavd (RKS) y Peng-Robinson aparecen en la siguiente tabla:



Constantes de la forma general de las ecuaciones de estado cúbicas.

Constantes	Redlich-Kwong-Soave	Peng-Robinson
$a$	1	2
$b$	0	-1
$Q_1$	0.42748025	0.45723553
$Q_2$	0.06664035	0.077796074
$r_1$	0.48508	0.378893
$r_2$	1.55171	1.4897153
$r_3$	-0.15613	-0.17131848
$r_4$	0.0	0.0196554

Para el cálculo de la entalpía y la entropía se emplean las siguientes ecuaciones:

$$h = h^* + RT \left[ z - 1 + \left( \frac{A' - A}{B} \right) z \right]$$

$$s = s^* + R \left[ \ln(z - B) + \frac{A' z}{B} \right]$$

donde

$$A' = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j A_{ij} \left( \frac{T}{a_i} \frac{da_i}{dT} + \frac{T}{a_j} \frac{da_j}{dT} \right)$$

Para  $T \leq T_{ci}$

$$\frac{T}{a_i} \frac{da_i}{dT} = \frac{1}{\alpha_i^{1/3}} \left[ -m_i \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right]$$

y

(para Redlich-Kwong)

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) Z - AB = 0$$

$$\phi = \ln \left[ \frac{(z+B)}{z} \right]$$

(para Peng-Robinson)

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

$$\phi = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left[ \frac{z+B(1+\sqrt{2})}{z+B(1-\sqrt{2})} \right]$$

Finalmente, para el cálculo del coeficiente de fugacidad:

$$\ln \phi_i = -\ln(z-B) + (z-1) \frac{B_i}{B} - \frac{A}{B} \left( \frac{B_i}{B} - \frac{T_i}{A} \right) \phi$$

$$\bar{A}_i = 2 \sum_j X_j A_{ij}$$

APENDICE B

CALCULO DE LAS CONSTANTES DEL BALANCE DE ENERGIA

Para evaluar la integral (42) del capítulo de Balance de Materia y Energía en un Horno se tiene la siguiente información:

T(°C)	$C_{PO_2} + (79.1/20.9)C_{PN_2}$ [BTU/(ft <sup>3</sup> °C)]
25.0	0.14978
67.5	0.15092
110.0	0.15207
152.5	0.15321
195.0	0.15435
237.5	0.15549
280.0	0.15663
322.5	0.15777
365.0	0.15891
407.5	0.16005
450.0	0.16119
492.5	0.16233
500.0	0.16253

Calculando numéricamente  $I_2 = C_{PO_2} + (79.1/20.9)C_{PN_2} \dots (38)$  y dividiendo entre  $(T_2 - T_0)$ :

$T(^{\circ}C)$	$I_2/(T_2 - T_0)$
67.5	0.1508504
110.0	0.1509218
152.5	0.1514921
195.0	0.1520625
237.5	0.1526329
280.0	0.1532032
322.5	0.1537736
365.0	0.1543440
407.5	0.1549144
450.0	0.1554847
492.5	0.1560551
500.0	

Al ajustar esta información con una línea recta se obtiene la siguiente ecuación:

$$I_1/(T_2 - T_0) = C_1 + C_2(T_2 + T_0) \dots (39)$$

que equivale a:

$$I_1 = C_1(T_2 - T_0) + C_2(T_2^2 - T_0^2) \dots (40)$$

Resolviendo con los datos de la tabla anterior se obtiene que:

$$C_1 = 0.14911 \text{ BTU}/(\text{ft}^3_{\text{std}}^{\circ\text{C}}) \dots (41)$$

$$C_2 = 1.34202 \times 10^{-5} \text{ BTU}/(\text{ft}^3_{\text{std}}^{\circ\text{C}^2}) \dots (42)$$

Para evaluar la integral (37) se tiene la siguiente información:

T(°C)	C <sub>PH2O</sub> [BTU/(ft <sup>3</sup> °C)]
25.0	0.278813
67.5	0.282235
110.0	0.285657
152.5	0.289079
195.0	0.292502
237.5	0.295924
280.0	0.299346
322.5	0.302768
365.0	0.306190
407.5	0.309612
450.0	0.313034
492.5	0.316457
500.0	

Calculando numéricamente  $I_3 = C_{PH_2O} \dots (46)$

T(°C)	$I_3/(T_2-T_0)$
67.5	0.2805241
110.0	0.2822352
152.5	0.2839462
195.0	0.2856573
237.5	0.2873684
280.0	0.2890795
322.5	0.2907905
365.0	0.2925016
407.5	0.2942127
450.0	0.2959237
492.5	0.2976348
500.0	

Al ajustar una línea recta se obtiene:

Dividiendo entre la ecuación (43):

$$a_3 = 1.8564 a_2 \dots (49)$$

$$b_3 = 3b_2 \dots (50)$$

Siguiendo el mismo procedimiento para la evaluación de la integral representada por la ecuación (41) se obtiene:

$$C_5 = 0.1578(0.2Y_{N_2} + 0.25Y_{CO_2} + S_1 + 0.3S_2) \dots (52)$$

$$C_6 = 2.44648 \times 10^{-5} (0.1Y_{N_2} + 0.7Y_{CO_2} + S_1 + 0.2S_2) \dots (53)$$

Dividiendo entre la ecuación (43):

$$a_1 = (0.2Y_{N_2} + 0.25Y_{CO_2} + S_1 + 0.3S_2) / (2864 S_3) \dots (54)$$

$$b_1 = (0.1Y_{N_2} + 0.7Y_{CO_2} + S_1 + 0.2S_2) / (1.848 \times 10^7 S_3) \dots (55)$$

## APENDICE C

## CURVAS EXPERIMENTALES DE DESTILACION Y DENSIDAD

A continuación se muestran las curvas experimentales de destilación y densidad utilizados para obtener los modelos de extrapolación para la elaboración de CRUDO.

1.) Muestras obtenidas en el Instituto Mexicano del Petróleo.

Número de la muestra: 1

Tipo de crudo: Istmo 100% sin despuntar.

%Volumen	TBP(°C)	Densidad(°API)
10.0	200.75	77.50
20.0	302.53	64.00
30.0	392.00	53.00
40.0	482.00	45.00
50.0	594.50	38.80
60.0	707.00	26.90



Número de la muestra: 2

Tipo de crudo: Maya 100% sin despuntar.

<u>%Volumen</u>	<u>TBP(°C)</u>	<u>Densidad(°API)</u>
10.0	239.00	60.00
20.0	369.50	46.30
30.0	527.00	34.60
40.0	695.75	25.00
50.0	874.62	17.50

Número de la muestra: 3

Tipo de crudo: Istmo 70%-Maya 30% sin despuntar.

<u>%Volumen</u>	<u>TBP(°C)</u>	<u>Densidad(°API)</u>
10.0	216.50	65.00
20.0	313.25	55.00
30.0	410.00	45.00
40.0	482.00	36.30
50.0	617.00	38.80
60.0	752.00	22.50

Número de la muestra: 4

Tipo de crudo: Istmo60%-Maya 40% sin despuntar.

<u>%Volumen</u>	<u>TBP(°C)</u>	<u>Densidad(°API)</u>
10.0	223.34	63.00
20.0	324.50	52.50
30.0	419.00	42.50
40.0	527.00	35.00
50.0	650.84	27.50
60.0	797.00	20.00

Número de la muestra: 5

Tipo de crudo: Istmo 55%-Maya 45% sin despuntar.

<u>%Volumen</u>	<u>TBP(°C)</u>	<u>Densidad(°API)</u>
10.0	243.50	63.00
20.0	347.00	51.30
30.0	451.63	42.00
40.0	560.75	33.80
50.0	662.00	26.30
60.0	792.50	20.00

Número de la muestra: 6

Tipo de crudo: Istmo 50%-Maya 50% sin despuntar.

%Volumen	TBP(°C)	Densidad(°API)
10.0	234.50	62.50
20.0	347.00	51.00
30.0	437.00	41.30
40.0	549.50	33.00
50.0	684.50	25.00
60.0	864.50	18.30

2.) Muestras obtenidas de la refinería "Miguel Hidalgo" de  
Petróleos Mexicanos:

Número de la muestra: 7

Tipo de crudo: Crudo proveniente de torre despuntadora.

%Volumen	TBP(°C)
10.0	132.00
20.0	202.00
30.0	240.00
40.0	271.00
50.0	322.00
60.0	360.00

Número de la muestra: 8

Tipo de crudo: Crudo proveniente de torre despuntadora.

<u>%Volumen</u>	<u>TBP(°C)</u>
10.0	141.80
20.0	199.00
30.0	246.00
40.0	288.78
50.0	341.33
60.0	410.50

Número de la muestra: 9

Tipo de crudo: Crudo proveniente de torre despuntadora.

<u>%Volumen</u>	<u>TBP(°C)</u>
10.0	135.72
20.0	209.28
30.0	248.56
40.0	295.00
50.0	345.61
60.0	398.94

Número de la muestra: 10

Tipo de crudo: Crudo proveniente de torre despuntadora.

<u>%Volumen</u>	<u>TBP(°C)</u>
10.0	135.72
20.0	209.27
30.0	248.55
40.0	293.94
50.0	346.78
60.0	409.11

Número de la muestra: 11

Tipo de crudo: Crudo proveniente de torre despuntadora.

<u>%Volumen</u>	<u>TBP(°C)</u>
10.0	143.00
20.0	208.67
30.0	255.33
40.0	308.89
50.0	361.00
60.0	423.11

Número de la muestra: 12

Tipo de crudo: Crudo proveniente de torre despuntadora.

<u>%Volumen</u>	<u>TBP(°C)</u>
10.0	172.28
20.0	203.00
30.0	239.83
40.0	341.33
50.0	474.16
60.0	534.67

## APENDICE D

### SUBROUTINAS PRINCIPALES DE SUBPROGRAMAS CARACTER Y HORNO

#### 1.) SUBPROGRAMA CARACTER.

Subroutine WASG(j,r,temp,api,tevp,grav,wats)

Función: Calcula densidad y factor de caracterización.

Variable	Descripción	Tipo
j	No. datos proporcionados por usuario	Entrada
r	Temperatura promedio absoluta	Entrada
temp	Vector de temperaturas TBP	Entrada
api	Vector densidad experimental	Entrada
tevp	Temperatura ebullición producto	Entrada
grav	Densidad del producto	Salida
wats	Factor caracterización producto	Salida

Subroutine TCR (En forma de función)

Función: Calcula la temperatura crítica.

Variable	Descripción	Tipo
tcr	Temperatura crítica producto	Salida
correla	Selección de correlación	Entrada

r	Temperatura promedio absoluta	Entrada
spgr	Densidad del producto	Entrada

Subroutine PCR (En forma de función)

Función: Calcula la presión crítica.

Variable	Descripción	Tipo
pcr	Temperatura crítica producto	Salida
correla	Selección de correlación	Entrada
r	Temperatura promedio absoluta	Entrada
spgr	Densidad del producto	Entrada

Subroutine FAPM(r,tc,pc,wats,spgr,omeg,pem)

Función: Calcula factor acéntrico y del peso molecular.

Variable	Descripción	Tipo
r	Temperatura promedio absoluta	Entrada
tc	Temperatura crítica producto	Entrada
pc	Presión crítica producto	Entrada
wats	Factor caracterización producto	Entrada
spgr	Densidad del producto	Entrada
omeg	Factor acéntrico producto	Salida
pem	Peso molecular producto	Salida



Subroutine CAPCAL(r,spgr,wats,a,b,c,cpfin)

Función: Calcula constantes de la capacidad calorífica.

Variable	Descripción	Tipo
r	Temperatura promedio absoluta	Entrada
spgr	Densidad del producto	Entrada
wats	Factor caracterización producto	Entrada
a	Cte. independiente Cp producto	Salida
b	Cte. término lineal Cp producto	Salida
c	Cte. término cuadrático Cp producto	Salida
cpfin	Cp producto a la temperatura promedio	Salida

Subroutine CURVA(l,inf,vol,temp,api)

Función: Llama subrutinas extrapolación y corrige densidad.

Variable	Descripción	Tipo
l	No. datos proporcionados por usuario	Entrada
inf	Identificador de información	Entrada
vol	Vector por ciento en volumen	Ent/Sal
temp	Vector de temperaturas TBP	Ent/Sal
api	Vector densidad experimental	Ent/Sal

Subroutine EXTRATBP(*inf, l, x, y, cua0, cual, cua2*)

Función: Hace las extrapolaciones curva TBP.

Variable	Descripción	Tipo
<i>inf</i>	Identificador de información	Entrada
<i>l</i>	No. datos proporcionados por usuario	Entrada
<i>x</i>	Vector de abcisas para extrapolar	Entrada
<i>y</i>	Vector de ordenadas para extrapolar	Entrada
<i>cua0</i>	Término independiente extrapolación	Salida
<i>cual</i>	Término lineal extrapolación	Salida
<i>cua2</i>	Término cuadrático extrapolación	Salida

Subroutine EXTRAAPI(*inf, l, x, y, cua0, cual, cua2*)

Función: Hace las extrapolaciones curva de densidad.

Variable	Descripción	Tipo
<i>inf</i>	Identificador de información	Entrada
<i>l</i>	No. datos proporcionados por usuario	Entrada
<i>x</i>	Vector de abcisas para extrapolar	Entrada
<i>y</i>	Vector de ordenadas para extrapolar	Entrada
<i>cua0</i>	Término independiente extrapolación	Salida
<i>cual</i>	Término lineal extrapolación	Salida
<i>cua2</i>	Término cuadrático extrapolación	Salida

Subroutine INTER(inf,n,x,y,ax,ay)

Función: Hace las interpolaciones.

Variable	Descripción	Tipo
inf	Identificador de información	Entrada
n	Número de datos	
x	Vector de abcisas para interpolar	Entrada
y	Vector de ordenadas para interpolar	Entrada
ax	Abcisa con que se desea interpolar	Entrada
ay	Ordenada interpolada	Salida

Subroutine COMPOS(spgr,pm,rvol,amasa,fma)

Función: Calcula la masa y los moles de los productos.

Variable	Descripción	Tipo
spgr	Densidad del producto	Entrada
pm	Peso molecular producto	Entrada
rvol	Rendimiento volumétrico producto	Entrada
amasa	Masa del producto (Base:1 barril)	Salida
fma	Moles del producto (Base:1 barril)	Salida

Subroutine: FRACMOL(i, fm, pfamasa, pfm, pfmas, xmol, xmas)

Función: Calcula el por ciento en masa y mol de productos.

Variable	Descripción	Tipo
i	Identificador de producto	Entrada
fm	Moles del producto (Base:1 barril)	Entrada
pfamasa	Masa del producto (Base:1 barril)	Entrada
pfm	Moles totales de petróleo	Entrada
pfmas	Masa total de petróleo	Entrada
xmol	Vector por ciento mol productos	Salida
xmas	Vector por ciento masa productos	Salida

Subroutine PORVOL(i, volumen, rvol)

Función: Calcula el por ciento en volumen de productos.

Variable	Descripción	Tipo
i	Identificador de producto	Entrada
volumen	Vol. en ensayo a T	Entrada
rvol	Rendimiento volumétrico producto	Salida

Subroutine CURTBP(inf,i,j,vol,temp,volumen,rvol,tbp)

Función: Genera las curvas TBP de los productos.

Variable	Descripción	Tipo
inf	Identificador de información	Entrada
i	Identificador de producto	Entrada
j	No. datos proporcionados por usuario	Entrada
vol	Vector por ciento en volumen	Entrada
temp	Vector de temperaturas TBP	Entrada
volumen	Vol. en ensayo a T	Entrada
rvol	Rendimiento volumétrico producto	Entrada
tbp	Vector TBP para cada producto	Salida

Subroutine CURTBP(i,tbp,tbps,tevp)

Función: Genera las curvas TBP de los productos.

Variable	Descripción	Tipo
i	Identificador de producto	Entrada
tbp	Vector TBP para cada producto	Entrada
tbps	Temperatura promedio TBP	Entrada
tevp	Temperatura ebullición producto	Salida

Subroutine PUNTO(1,vol,temp,api,papi,pkuop)

Función: Calcula el punto al 100% con propiedades generales.

Variable	Descripción	Tipo
1	No. datos proporcionados por usuario	Entrada
vol	Vector por ciento en volumen	Ent/Sal
temp	Vector de temperaturas TBP	Ent/Sal
api	Vector densidad experimental	Ent/Sal
papi	Densidad del petróleo	Entrada
pkuop	Factor caracterización del petróleo	Entrada

2.) SUBPROGRAMA HORNO.

Subroutine BALANCE(opcion1,pocalcom,pocalgas,ggas,gcomb,q2qmgas,q2qmcomb,perdida,qmax,q2,qp)

Función: Calcula calor máximo, de gases chimenea y perdido.

Variable	Descripción	Tipo
opcion1	Identificador de combustible	Entrada
pocalcom	Poder calorífico combustóleo	Entrada
pocalgas	Poder calorífico gas combustible	Entrada
ggas	Gasto del gas combustible	Entrada
gcomb	Gasto del combustóleo	Entrada
q2qmgas	Relación de calores gas combustible	Entrada
q2qmcomb	Relación de calores combustóleo	Entrada
perdida	Porcentaje de calor perdido	Entrada

qmax	Calor liberado por combustible	Salida
q2	Calor contenido en gases combustión	Salida
qp	Calor perdido	Salida

Subroutine FLUJMEZ(qcrudo,r2,pocalcom,pocalgas,q2qmgas,  
q2qmcomb,opcombus,perdida,ggas,gcomb)

Función: Calcula flujo de una mezcla de combustibles.

Variable	Descripción	Tipo
qcrudo	Calor absorbido por el crudo	Entrada
r2	Relación de gasto decombustibles	Entrada
pocalcom	Poder calorífico combustóleo	Entrada
pocalgas	Poder calorífico gas combustible	Entrada
q2qmgas	Relación de calores gas combustible	Entrada
q2qmcomb	Relación de calores combustóleo	Entrada
opcombus	Identificador dato mezcla combustible	Entrada
perdida	Porcentaje de calor perdido	Entrada
ggas	Gasto del gas combustible	Salida
gcomb	Gasto del combustóleo	Salida

Subroutine FLUJGAS(qcrudo,pocalgas,q2qmgas,perdida,gcomb)

Función: Calcula flujo de gas combustible.

Variable	Descripción	Tipo
qcrudo	Calor absorbido por el crudo	Entrada
pocalgas	Poder calorífico gas combustible	Entrada
q2qmgas	Relación de calores gas combustible	Entrada
perdida	Porcentaje de calor perdido	Entrada
gcomb	Gasto del combustóleo	Salida

Subroutine FLUJCOMB(qcrudo,pocalcom,q2qmcomb,perdida,ggas)

Función: Calcula flujo de combustóleo.

Variable	Descripción	Tipo
qcrudo	Calor absorbido por el crudo	Entrada
pocalcom	Poder calorífico combustóleo	Entrada
q2qmcomb	Relación de calores combustóleo	Entrada
perdida	Porcentaje de calor perdido	Entrada
ggas	Gasto del gas combustible	Salida



Subroutine Q2GAS(t2,t0,algas,a2gas,a3gas,b1gas,b2gas,b3gas,  
e,q2qmgas)

Función: Calcula relación de calores gas combustible.

Variable	Descripción	Tipo
t2	Temperatura gases de combustión	Entrada
t0	Temperatura ambiente	Entrada
algas,a2gas	Ctes.características gas combustible	Entrada
a3gas,b1gas	Ctes.características gas combustible	Entrada
b2gas,b3gas	Ctes.características gas combustible	Entrada
e	Por ciento de exceso de aire	Entrada
q2qmgas	Relación de calores gas combustible	Salida

Subroutine Q2COMB(t2,t0,alcomb,a2comb,a3comb,b1comb,b2comb,  
b3comb,e,q2qmcomb)

Función: Calcula relación de calores combustóleo.

Variable	Descripción	Tipo
t2	Temperatura gases de combustión	Entrada
t0	Temperatura ambiente	Entrada
alcomb,a2comb	Ctes.características combustóleo	Entrada
a3comb,b1comb	Ctes.características combustóleo	Entrada
b2comb,b3comb	Ctes.características combustóleo	Entrada

e	Por ciento de exceso de aire	Entrada
q2qmcomb	Relación de calores combustóleo	Salida

Subroutine ctescomb(fracpeso,pocalcom,alcomb,a2comb,a3comb,b1comb,b2comb,b3comb,hccomb)

Función: Calcula constantes para balance del combustóleo.

Variable	Descripción	Tipo
fracpeso	Vector de composición combustóleo	Entrada
pocalcom	Poder calorífico combustóleo	Entrada
alcomb,a2comb	Ctes.características combustóleo	Salida
a3comb,b1comb	Ctes.características combustóleo	Salida
b2comb,b3comb	Ctes.características combustóleo	Salida
hccomb	Relación H/C combustóleo	Salida

Subroutine ctesgas(fracmol,algas,a2gas,a3gas,b1gas,b2gas,b3gas,hcgas,pocalgas)

Función: Calcula constantes para balance de gas combustible.

Variable	Descripción	Tipo
fracmol	Vector composición gas combustible	Entrada
algas,a2gas	Ctes.características gas combustible	Salida
a3gas,b1gas	Ctes.características gas combustible	Salida
b2gas,b3gas	Ctes.características gas combustible	Salida

hcgas	Relación H/C gas combustible	Salida
pocalgas	Poder calorífico gas combustible	Salida

Subroutine O2PORVOL(opcion1,opcombust,hccomb,hcgas,r2,e)

Función: Calcula exceso de aire a partir de %Vol de O<sub>2</sub>.

Variable	Descripción	Tipo
opcion1	Identificador de combustible	Entrada
opcombust	Identificador dato mezcla combustible	Entrada
hccomb	Relación H/C combustóleo	Entrada
hcgas	Relación H/C gas combustible	Entrada
r2	Relación de gasto decombustibles	Entrada
e	Por ciento de exceso de aire	Salida

Subroutine COYO2PORVOL(opcion1,opcombust,hccomb,hcgas,r2,e)

Función: Calcula exceso de aire a partir de %Vol de O<sub>2</sub> Y CO.

Variable	Descripción	Tipo
opcion1	Identificador de combustible	Entrada
opcombust	Identificador dato mezcla combustible	Entrada
hccomb	Relación H/C combustóleo	Entrada
hcgas	Relación H/C gas combustible	Entrada

r2	Relación de gasto de combustibles	Entrada
e	Por ciento de exceso de aire	Salida

Subroutine ANALISIS(e)

Función: Calcula exceso de aire a partir de %Vol de O<sub>2</sub> Y CO.

Variable	Descripción	Tipo
e	Por ciento de exceso de aire	Salida

Subroutine SUMGAS(fracmol, s1gas, s2gas, s3gas)

Función: Calcula las sumatorias del balance de materia.

Variable	Descripción	Tipo
fracmol	Vector composición gas combustible	Entrada
s1gas, s2gas	Sumatorias para gas combustible	Salida
s2gas, s3gas	Sumatorias para gas combustible	Salida

Subroutine SUMCOMB(fracpeso, s1comb, s2comb, s3comb)

Función: Calcula las sumatorias del balance de materia.

Variable	Descripción	Tipo
fracpeso	Vector composición combustóleo	Entrada
s1comb, s2comb	Sumatorias para combustóleo	Salida
s2comb, s3comb	Sumatorias para combustóleo	Salida

**Subroutine:** LOBOEVAN(opcion1,tsal,tent,tg,e,qmas,perdida,  
h,t0,alcomb,a2comb,a3comb,b1comb,b2comb,b3comb,  
algas,a2gas,a3gas,b1gas,b2gas,b3gas,ggas,gcomb,  
pocalgas,pocalcom,grad)

**Función:** Calcula estimado calor radiación y T del hogar.

Variable	Descripción	Tipo
opcion1	Identificador de combustible	Entrada
tsal	Temperatura salida del horno	Entrada
tent	Temperatura entrada del horno	Entrada
tg	Temperatura en hogar del horno	Salida
e	Por ciento de exceso de aire	Entrada
qmax	Calor liberado por combustible	Entrada
perdida	Porcentaje de calor perdido	Entrada
h	Humedad del ambiente	Entrada
t0	Temperatura ambiente	Entrada
alcomb,a2comb	Ctes.características combustóleo	Entrada
a3comb,b1comb	Ctes.características combustóleo	Entrada
b2comb,b3comb	Ctes.características combustóleo	Entrada
algas,a2gas	Ctes.características gas combustible	Entrada
a3gas,b1gas	Ctes.características gas combustible	Entrada
b2gas,b3gas	Ctes.características gas combustible	Entrada
ggas	Gasto del gas combustible	Entrada
gcomb	Gasto del combustóleo	Entrada
pocalgas	Poder calorífico gas combustible	Salida
pocalcom	Poder calorífico combustóleo	Entrada
grad	Calor de radiación en el horno	Salida

## BIBLIOGRAFIA

1. Petróleos Mexicanos. Subdirección de Transformación Industrial. Folletos informativos de las refinerías de Tula, Salamanca y Salina Cruz. 1990, México.

2. Bell H. S., American Petroleum Refining, Ed D.V. Van Nostrand Co. Inc. 1959, N. Y. E.U.A.

3. Nelson W. L., Petroleum Refinery Engineering 3rd. ed. McGraw-Hill N.Y. 1944

4. Gary J. H., Refino de petróleo, Ed. Reverté, Barcelona 1980.

5. Celanese Mexicana. La petroquímica en México. México 1991

6. Lima González Pedro Antonio et. al., Caracterización de fracciones de petróleo para la determinación de sus propiedades termodinámicas. Tesis de Licenciatura U.N.A.M. 1988

7. API Technical Data Book, American Petroleum Institute, Petroleum Refining, Washington 1980

8. Watson K. M., Nelson E. F., et. al., Characterization of petroleum fractions IEC, 27, 1460, 1935

9. Perry R. H., Chemical Engineer's Handbook, Fifth edition McGraw-Hill 1973
10. American Society for Testing of Materials- IPS standards, Standard methods for distillation of petroleum products, 3749-3768
11. Data on file. Petróleos Mexicanos, Refinería Miguel Hidalgo. 1992
12. Instituto Mexicano del Petróleo, Evaluación de los aceites crudo istmo, maya y mezclas istmo-maya. 1980
13. Guía del usuario HYSYIM Process simulation Hyprotech's Corporation 1990
14. Cavett R. H., Physical data for distillation calculations vapor-liquid equilibria, API Division of Refining, 42 (III), 351, 1962
15. Bergman D., Predicting the phase behaviour of natural gas pipe lines, Ph. D. Thesis University of Michigan, USA 1976
16. Lee B. K., Kesler M. G., Improve prediction of enthalpy of fractions, Hydrocarbon Processing, 55 (3), 153, 1976
17. Pedersen K. S., Thomassen P., et al, SRK-EOS calculation for crude oils, Fluid Phase Equilibria 14, 209, 1983

18. Peng D. Y., Robinson D. B., A new two constant equation of state, Ind. Eng. Chem Fundam, 15, 1976
  
19. Soave G., Equilibrium constant from a modified Redlich-Kwong equation of state, Chem Eng Sci, 27, 1972
  
20. Riazi M. R., Prediction of termophysical properties of petroleum fractions, Ph. D. Thesis University of Pennsylvania E. U. A. 1979
  
21. Riazi M. R., Dauber T. E., Prediction of the composition of petroleum fractions IEC Process Des Dev 19 (2), 1980
  
22. Henley E. J., Seader J. D., Operaciones de separación por etapas de equilibrio en Ingeniería Química. Ed. Replasa, México 1990
  
23. Watkins R.N., How to design crude distillation, Hydrocarbon Processing, december 1969
  
24. Watkins R. N., Petroleum Refinery Distillation Ed. John Willey & Sons. E. U. A. 1978
  
25. Smith and Van Ness, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 2nd. edition McGraw-Hill N.Y. 1959.
  
26. Prausnitz, Molecular Thermodynamics of fluid phase equilibria, Prentice-Hall Englewood Cliffs New Jersey 1969



27. Mallen Garza I. J. Diseño de calentadores de fuego directo por el método de Lobo y Evans, Tesis de Licenciatura U.N.A.M. 1973

28. Alvarez Gómez I., Evaluación del diseño térmico de calentadores a fuego directo por computadora., Tesis de Licenciatura U.N.A.M. 1984

29. Wimpres R. N. et. al., Rating Fired Heaters, Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner, Vol.42 No. 10 Oct. 1963

30. Grisswold J. Fuegos, combination and furnaces., First ed. McGraw-Hill N.Y. E.U.A. 1946

31. Berman H.L., Fired Heaters I-Finding the basic design for your application. Chemical Engineering. Junio, 1978

32. Berman H.L., Fired Heaters III-How combustion conditions influence desing and operation. Chemical engineering Chemical Engineering. Agosto, 1978.

33. Berman H.L., Fired Heaters IV-How to reduce your fuel bill, Chemical Engineering, septiembre 11, 1978, 165-169.

34. Sandler H., Luckiewicz E., Practical process engineering Ed. McGraw-Hill, 1987

35. Petróleos Mexicanos, Memoria de labores 1991, México.

36.) Carnahan, Brice, Applied Numerical Methods, Ed. John and Willey , N.Y.  
1973 .

37.) Meyers Robert, Petroleum Refining Processes, McGraw-Hill, E. U. A. 1a.  
edicion 1986

38.) Kirk-Othmer, Enciclopaedia of Chemical Technology, John and Willey,  
N.Y. 3era. edicion, 1978