



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*Estudio comparativo de la estimación de propiedades de
inspección para la fracción Pesada.*

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ANTONIO ROCHA JIMENEZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 2013



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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



JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: RAFAEL HERRERA NAJERA**

VOCAL: **Profesor: JOSE FERANDO BARRAGAN AROCHE**

SECRETARIO: **Profesor: MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA**

1er. SUPLENTE: **Profesor: HINOJOSA GOMEZ HUMBERTO**

2° SUPLENTE: **Profesor: SIMON LOPEZ RAMIREZ**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

JOSE FERNANDO BARRAGAN AROCHE

SUSTENTANTE:

ANTONIO ROCHA JIMENEZ



Índice

| | |
|---|-----|
| <i>Índice de Símbolos</i> | 4 |
| <i>Objetivo y Alcance</i> | 6 |
| <i>Capítulo 1 Introducción</i> | 8 |
| <i>Capítulo 2 Propiedades y Correlaciones para el estudio</i> | 14 |
| <i>Capítulo 3 Estrategia de estudio</i> | 24 |
| <i>Capítulo 4 Resultados</i> | 47 |
| <i>Capítulo 5 Conclusiones</i> | 99 |
| <i>Referencias</i> | 102 |
| <i>Apéndice</i> | 103 |



Índice de Símbolos

| | |
|------------------------|---|
| M_i | Masa molar de una fracción determinada |
| M_{C7+} | Masa molar promedio de la fracción pesada |
| β | Parámetro de relación |
| η | Peso molar mínimo encontrado en la fracción C_{7+} |
| α | Parámetro de la función Gamma que da la forma a la distribución. |
| C_{7+} | Índice que hace referencia al número de carbono que da inicio a la fracción pesada. |
| $\Gamma(\alpha)$ | Función Gamma |
| M_i | Peso molar promedio de una fracción. |
| γ | Gravedad Específica |
| K_w | Factor de Caracterización de Watson |
| $(\gamma_{C7+})_{exp}$ | Gravedad específica experimental de una mezcla |
| Z_{C7+} | Área bajo la curva de una sección determinada. |
| J_a | Factor de Caracterización de Jacobi |
| Y_a | Factor de Caracterización de Yarborough |
| C_f | Factor de Caracterización de Soreide |
| T_b | Temperatura Normal de Ebullición |
| IBP | Temperatura inicial de Ebullición (<i>Initial Boiling Point</i>) |
| FBP | Temperatura Final de Ebullición (<i>Final Boiling Point</i>) |
| T_c | Temperatura Crítica |
| T_{bf} | Temperatura de Ebullición en grados Fahrenheit |
| γ_{API} | Gravedad específica en grados API |
| P_c | Presión Crítica |



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

| | |
|------------|--|
| ω | Factor Acéntrico |
| T_{br} | Temperatura de Ebullición Reducida |
| ΔM | Incremento en masa |
| R^2 | Bondad de Ajuste |
| X_{td} | Fracción ó contribución molar del polinomio generado por todos los datos. |
| X_s | Fracción ó contribución molar del polinomio generado con los datos de compuestos puros saturados. |
| X_a | Fracción ó contribución molar del polinomio generado con los datos de compuestos puros aromáticos. |



Objetivo y Alcance del Estudio

- El primer objetivo de este estudio consiste en analizar la dependencia de la forma de la distribución molar de una mezcla de crudo, en la estimación de propiedades de inspección de un crudo que son la gravedad específica, la temperatura de ebullición, la temperatura crítica, la presión crítica y el factor acéntrico.
- El segundo objetivo consiste en determinar de una forma cuantitativa, cuál es el mejor camino de cálculo bajo las correlaciones de los autores más destacados para estimar las propiedades de inspección de un crudo cualquiera, de un crudo mayormente parafínico y de un crudo cuya composición es rico en compuestos saturados.
- El tercer objetivo de este estudio consiste en determinar si es posible construir una correlación para estimar las propiedades de inspección a partir de los resultados experimentales de compuestos puros.
- ❖ El alcance de este estudio consiste en la entrega de una correlación propuesta para cada propiedad de inspección, la cual depende únicamente de la masa molar promedio de una fracción cualquiera.
- ❖ De la misma forma se entrega una correlación para cada propiedad de inspección cuando se trata de un crudo con una composición mayormente parafínica y una correlación para una mezcla cuya composición es mayormente rica en compuestos saturados.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

- ❖ Por último se entrega como resultado los caminos más convenientes para estimar las propiedades de inspección de un crudo donde no se conoce la composición. De un crudo de composición mayormente parafínico. Y una mejor secuencia de cálculo para un crudo de composición mayormente saturada.



Capítulo 1

Introducción

El petróleo es uno de los recursos más utilizado por el hombre en este tiempo. Es utilizado por la civilización y la industria como fuente de energía, transporte y precursor de una infinidad de productos indispensables para la humanidad.

La palabra petróleo proviene del latín *petra* y *óleum* que significa piedra de aceite. Esta raíz que le da origen a la palabra, surge de las diversas formas en las que aparece el hidrocarburo.

Éste puede ser encontrado en rocas sedimentarias así como en forma de gas (gas natural), como líquido (petróleo crudo), en forma semisólida o bitumen y en su forma sólida como ceras.

Los principales elementos que componen al petróleo son el carbono (C), el hidrógeno (H) y pequeñas cantidades de azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O). De tal forma que la combinación de estos elementos en diversas proporciones, da lugar a la mezcla de miles de hidrocarburos diferentes que componen al petróleo.

Existen diversas teorías sobre la formación del petróleo, por lo general se cree que el petróleo es un producto derivado de los restos de plantas acuáticas y animales a través de la conversión de compuestos orgánicos en hidrocarburos bajo estrictas condiciones de presión, temperatura y un considerable periodo de tiempo.

Estos animales y plantas bajo condiciones subacuáticas, tuvieron la característica particular de utilizar su metabolismo para convertir compuestos inorgánicos disueltos en agua como el dióxido de carbono, en compuestos orgánicos. Esta conversión es realizada gracias a procesos biológicos y a la energía proveniente del sol.

La mezcla del hidrocarburo es sumamente compleja y rica en diversidad de compuestos, por esta razón es sumamente complicado conocer las propiedades de una mezcla cruda por las características de sus componentes individuales. Incluso utilizando los sistemas de análisis más avanzados no resultaría práctico tratar a la mezcla por sus componentes individuales y los costos de los estudios serían prohibitivos.

Por este motivo la mezcla de crudo se divide en diversas fracciones de compuestos que comparten un rango de masa o en punto de ebullición que aunque sean diferentes en composición, se asume tienen propiedades semejantes entre sí. Tales como la temperatura de ebullición y la temperatura crítica.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

Una típica división basada en el número de carbono de cada componente se muestra de la siguiente manera.¹

| Fracción | Rango de # Carbón | | Punto de Ebullición aproximado | |
|-------------------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|------------|
| | De | Hasta | °C | °F |
| | | | | |
| Gases Ligeros | C ₂ | C ₄ | -90 a 1 | -130 a -30 |
| Gasolinas (Ligeras y Pesadas) | C ₄ | C ₁₀ | -1 a -200 | 30-390 |
| Naftas (Ligeras y Pesadas) | C ₄ | C ₁₁ | -1 a -205 | 30-400 |
| Hydracina | C ₉ | C ₁₄ | 150-255 | 300-490 |
| Keroseno | C ₁₁ | C ₁₄ | 205-255 | 400-490 |
| Diesel | C ₁₁ | C ₁₆ | 205-290 | 400-550 |
| Gasóleo Ligero | C ₁₄ | C ₁₈ | 255-315 | 490-600 |
| Gasóleo Pesado | C ₁₈ | C ₂₈ | 315-425 | 600-800 |
| Ceras | C ₁₈ | C ₃₆ | 315-500 | 600-930 |
| Aceites Lubricantes | --- | >C ₂₅ | >400 | >750 |
| Gases de Presión Reducida | C ₂₈ | C ₅₅ | 425-600 | 800-1100 |
| Residuos | --- | >C ₅₅ | >600 | >1100 |

Tabla 1.0 Clasificación de componentes del Petróleo de acuerdo al número de carbón.¹

Para poder trabajar adecuadamente con un petróleo crudo sin importar el origen de la mezcla, es indispensable tener conocimiento de ciertos parámetros que son medibles bajo experimentos PVT (Presión, Volumen y Temperatura).

Con los parámetros iniciales determinados en los experimentos PVT, es posible calcular las propiedades de inspección para la fracción pesada.

Estas propiedades son la gravedad específica, la temperatura de ebullición, la temperatura crítica, la presión crítica y el factor acéntrico.

Como fue mencionado no es posible identificar los miles de compuestos del petróleo para estimar, mediante reglas de mezclado las propiedades de inspección de un crudo, por lo que se suele dividir la mezcla en pseudo componentes en base la masa molar ó al punto de ebullición a presión atmosférica.

Este problema de caracterización aproximada debe ser atacado bajo la estricta separación de la fracción pesada en divisiones más pequeñas en masa. Estas divisiones de la mezcla tendrán propiedades únicas a partir de las cuales es posible calcular las propiedades de inspección.



Propiedades:

Al seleccionar un crudo cualquiera y pretender estimar sus propiedades a través de correlaciones, es necesario contar con una descripción mínima del crudo.

Esta descripción nos indica a grandes rasgos la composición promedio de cualquier mezcla, mediante la relación que guarda la fracción mol y el peso molecular de todos los componentes que se encuentran presentes en la mezcla.

El modelo general que es aplicado para dar la distribución, es el modelo de la distribución Gamma de tres parámetros. Éste modelo es ideal para representar la distribución de la masa molar, representa una función de probabilidad que indica que masa tienen en promedio los compuestos más abundantes en un crudo.

La función de densidad de probabilidad Gamma es:

$$p(M) = \frac{(M-\eta)^{\alpha-1} \exp\{-(M-\eta)/\beta\}}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad (1)$$

Donde $\Gamma(\alpha)$ es la función Gamma de probabilidad; para fines prácticos de esta distribución el comportamiento del parámetro $\Gamma(\alpha)$ corresponde a $\Gamma(\alpha) = (\alpha - 1)!$

Esta relación indica que cuando alfa es igual a uno, la distribución molar será la curva exponencial.

El parámetro β esta dado por:

$$\beta = \frac{M_{C_{7+}} - \eta}{\alpha} \quad (1.1)$$

La función es conocida como la función Gamma de tres parámetros.

Estos parámetros son $M_{C_{7+}}$, que hace referencia el peso molar promedio de la fracción pesada, es decir de todos los compuestos con un peso mayor al C_{7+} .

El segundo parámetro es α (*alfa*); que define la forma de la distribución, el parámetro alfa es el que determina el comportamiento de la curva.

Por último el parámetro η representa el peso molecular mínimo encontrado en la fracción C_{7+} . En la siguiente figura se muestra la distribución de diversas distribuciones Gamma donde cambia el parámetro alfa.²

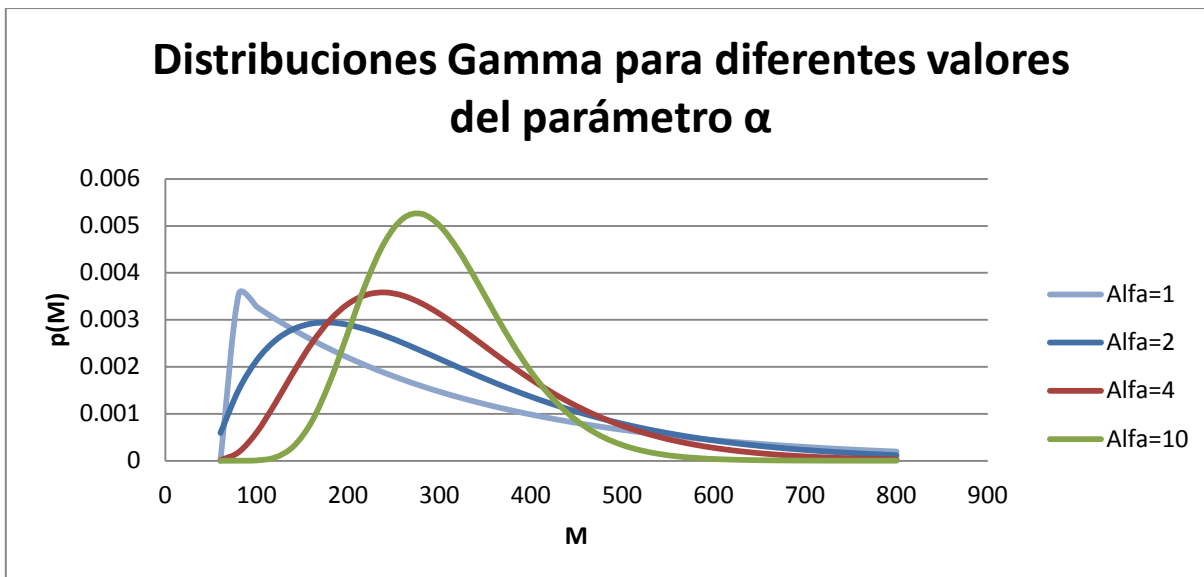


Gráfico 1.0 Distribuciones Gamma para diferentes valores del parámetro α .

En la gráfica anterior se pueden observar dos extremos del parámetro α .

En el caso donde $\alpha=1$, el máximo de la curva se encuentra antes del 100 en masa molar promedio, después de este valor la curva desciende hasta alcanzar un comportamiento asintótico.

Caso contrario la curva donde $\alpha=10$, el punto máximo de la curva se encuentra muy cerca del 300 en masa molar promedio, es decir que esta distribución representa una mezcla mucho más rica en compuestos pesados que una de un valor de α más pequeño.

Por definición propia de la función, las curvas están normalizadas para que el área bajo la curva integrada desde el valor de η (masa molar mínima) hasta infinito sea igual a la unidad;

$$\int_{\eta}^{\infty} p(M)dM = 1 \tag{1.2}$$

El área bajo la curva dividida en un número finito de secciones, da lugar a las fracciones o pseudo componentes.

Bajo una caracterización minuciosa de un crudo se puede determinar el comportamiento de un crudo construyendo una gráfica que relacione la masa molar, con la fracción molar de cada componente.

Para poder llevar a cabo el fraccionamiento del área total bajo la curva en i áreas asociadas y obtener la fracción mol de cada pseudocomponente se utiliza el método de los intervalos.



Después de especificar los valores de η y α y calcular el parámetro β mediante la ecuación 1.1 se utiliza el siguiente método.

El área asociada a un pseudocomponente i está delimitada por los pesos moleculares M_{bi-1} –y M_b mediante incrementos constantes hasta la fracción i -ésima. Esto se expresa:

$$M_{bi} - M_{bi-1} = \Delta M \quad (1.3)$$

Si el área desde η hasta el peso M_{bi} es definida como la sección i puede ser escrita como:

$$z_i = z_{C7+} [P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})] \quad (1.4)$$

De esta forma el peso molecular promedio puede ser calculado para el mismo intervalo como:

$$M_i = \eta + \alpha \beta \frac{[P_1(M_{bi}) - P_1(M_{bi-1})]}{[P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})]} \quad (1.5)$$

En donde:

$$P_0 = QS \quad (1.6)$$

$$P_1 = Q(S - \frac{1}{\alpha}) \quad (1.7)$$

Los parámetros Q y S se calculan de la siguiente manera:

$$Q = \frac{\exp(-y) y^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \quad (1.8)$$

$$S = \sum_{j=0}^{\infty} y^j \left[\prod_{k=0}^j (\alpha + k) \right]^{-1} \quad (1.9)$$

$$y = \frac{Mb - \eta}{\beta} \quad (1.10)$$



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

Para calcular el parámetro S con la ecuación 1.9 se utiliza un número suficiente de términos en la sumatoria para obtener un valor que resulte adecuado.

Para este trabajo se encontró que con 35 términos era suficiente. Cuando se selecciona el número de pseudocomponentes N , las ecuaciones 1.4 a 1.8 son aplicadas para los primeros $N-1$ pseudocomponentes, y el último es calculado de tal forma que M_N y Z_N cumplan con las siguientes restricciones:

$$z_{C7+} = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (1.11)$$

$$M_{C7+z_{C7+}} = \sum_{j=1}^N M_j Z_j \quad (1.12)$$



Capítulo 2

Propiedades y Correlaciones para el estudio

En base a lo anterior podemos comprender lo complejo que es manipular una mezcla de hidrocarburo donde las propiedades de inspección de cada fracción dependen de la masa molar promedio de ésta.

Para poder calcular estas propiedades existen diversas correlaciones realizadas por diversos autores. Estas correlaciones fueron realizadas con diferentes mezclas de crudos, en diferentes naciones y bajo diferentes sistemas de medición.

El problema radica en conocer qué correlaciones deben de preceder los cálculos para estimar las propiedades de acuerdo al tipo de petróleo que se tenga.

Es decir, si se conoce el parámetro de distribución alfa que representa la relación de la masa molar promedio con la fracción mol de los compuestos que lo conforman, debe existir un camino ideal que represente con una mayor fidelidad las propiedades de inspección de cada pseudo componente o fracción.

Para hacer el estudio de la precisión para calcular propiedades de inspección fueron seleccionadas diversas correlaciones.

A continuación se enlistan los autores y sus correlaciones utilizadas para el estudio.

Los autores y sus respectivas correlaciones en este capítulo se encuentran divididos en secciones de acuerdo a la propiedad de inspección que describen de la fracción pesada.

- **Gravedad Específica (γ_i);**

La gravedad específica ó también llamada densidad relativa, es una propiedad que indica la calidad en composición de un producto de petróleo.

Además de proveer información valiosa de la mezcla, es un excelente precursor de cálculo para otras propiedades de inspección.

Algunos métodos del cálculo para la gravedad específica, asumen que existe un factor particular de caracterización para toda la fracción C_{7+} .

Estos métodos de aproximación son altamente utilizados por su simpleza en el cálculo y su aproximación. De esta clase de métodos fueron escogidos los siguientes para los fines de este trabajo.



- 1) Factor de Watson ó factor universal para productos de petróleo (UOP Universal Oil Products). (K_w)^{3,4}

Este factor está basado en el punto normal de ebullición en grados Rankine y en la gravedad específica para una determinada fracción. La correlación que presenta Watson para poder estimar la gravedad específica a partir de la masa molar del corte es la siguiente:

$$\gamma_i = 6.0108M_i^{0.17947} * K_w^{-1.18241} \quad (2.0)$$

En la ecuación anterior el factor K_w es conocido como el factor de Watson. Este valor es propio de cada tipo de petróleo. Este valor debe ser calculado para que la gravedad específica de la fracción C_{7+} medida de forma experimental, sea coherente con la gravedad estimada.

$$(\gamma_{C_{7+}})_{exp} = \frac{Z_{C_{7+}}M_{C_{7+}}}{\sum_{i=1}^n Z_i * M_i / \gamma_i} \quad (2.1)$$

Para poder encontrar el valor numérico que satisfaga la ecuación anterior, es necesario utilizar un método iterativo numérico como Newton-Raphson

- 2) Factor de Aromaticidad de Jacoby (J_a)⁵

El factor de Aromaticidad de Jacoby representa el comportamiento de la gravedad específica en función de la masa molar. Al calcular la gravedad específica con el método de Jacoby, los valores crecen muy rápido para pesos molares bajos, y se estancan para los valores altos.

La relación que describe el factor de Jacoby es:

$$J_a = \frac{\gamma - .8468 + \left(\frac{15.8}{M}\right)}{.2456 - \left(\frac{1.77}{M}\right)} \quad (2.2)$$

La misma ecuación puede ser arreglada en términos de la gravedad específica.

$$\gamma_i = .8468 - \frac{15.8}{M} + J_a * \left(.2456 - \frac{1.77}{M} \right) \quad (2.3)$$



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

La ecuación anterior describe para $Ja=0$ la relación entre gravedad específica y la masa molar de parafinas normales.

El factor Jacoby (Ja) que satisface la gravedad específica experimental de la fracción pesada C_{7+} debe ser calculada por ensayo y error, o bajo algún método iterativo.

3) Factor de Aromaticidad de Yarborough (Ya)⁶

El factor de Yarborough es una modificación del factor de Jacoby para estimar la gravedad específica de una fracción cuando la fracción mol y el peso molar son conocidos.

La mejora que se intenta realizar sobre la relación de Jacoby consiste reflejar las características que cambian en las fracciones hasta C_{13} de una forma más adecuada. De la misma forma trata de representar el gran contenido de compuestos nafténicos en las fracciones pesadas.

No existe una relación simple para estimar la gravedad específica con el factor de Yarborough, sin embargo *Whiston et al*, ha ajustado siete diferentes curvas de aromaticidad que presenta la correlación de la gravedad específica y el número de carbón.

$$\gamma_i = \exp[A_0 + A_1 i^{-1} + A_2 i + A_3 \ln(i)] \quad (2.4)$$

Donde i representa el número de carbono de la fracción es cuestión, este número debe ser calculado en base a la masa molar de la fracción en cuestión.

El valor de Ya (Parámetro de ajuste de Yarborough) que satisface la ecuación, debe de ser encontrado bajo un método numérico de interpolación.

El factor de Yarborough determinara las constantes bajo las cuales se deberá calcular la gravedad específica.

En base a la investigación de *Whiston et al*, se muestra la siguiente tabla de constantes, como se puede observar el valor de la constante (Ya) debe estar acotado entre 0 y .8



| <i>Coefficientes para calcular el factor de aromaticidad de Yarborough</i> | | | | |
|--|-------------|-----------|-------------|------------|
| <i>Ya</i> | <i>A1</i> | <i>A2</i> | <i>A3</i> | <i>A4</i> |
| 0 | -0.0743855 | -1.72341 | 0.00138058 | -0.0334169 |
| 0.1 | -0.4258 | -0.700017 | -3.3095E-05 | 0.0865465 |
| 0.2 | -0.447553 | -0.76511 | 0.00017798 | 0.107746 |
| 0.3 | -0.439105 | -0.944068 | 0.00049371 | 0.119267 |
| 0.4 | -0.273719 | -1.3996 | 0.00038056 | 0.0592005 |
| 0.6 | -0.00739412 | -1.97063 | 0.00587273 | -0.0167141 |
| 0.8 | -0.317618 | -0.778432 | 0.00258616 | 0.00108382 |

Tabla 2.0 Coeficientes para la correlación de Yarborough.

4) Factor de Aromaticidad de Soreide (Cf)⁷

Soreide desarrolló un sistema con mucha precisión para calcular la gravedad específica, basada en el análisis de 843 fracciones (*True Boiling Point*) de 68 reservas de muestras C_{7+} . La correlación de Soreide para estimar la gravedad específica es:

$$\gamma_i = 0.2855 + Cf(M_i - 66)^{.13} \quad (2.5)$$

El factor Cf normalmente presenta valores que se encuentran entre .27 y .31, este parámetro se determina mediante un método numérico tipo Newton-Raphson y debe satisfacer un valor específico experimental para la fracción C_{7+} de tal forma que satisfaga la siguiente relación:

$$(\gamma_{C_{7+}})_{exp} = \frac{Z_{C_{7+}} M_{C_{7+}}}{\sum_{i=1}^n Z_i M_i / \gamma_i} \quad (2.6)$$

- **Temperatura normal de Ebullición (Tb)**

La temperatura de ebullición de un compuesto puro a una presión determinada es la temperatura donde el vapor y el líquido coexisten en equilibrio.

Cuándo esta presión es una atmósfera, podemos hablar de la temperatura normal de ebullición.

Por lo regular se utiliza el término temperatura de ebullición Tb para referirse a la temperatura normal de ebullición.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

Los compuestos puros tienen un solo valor de para su punto de ebullición. Peor al hablar de fracciones o pseudo componentes, la temperatura a la cual la vaporización ocurre, varía desde la temperatura del compuesto más bajo de la mezcla hasta la temperatura del compuesto menos volátil.

El punto de ebullición del compuesto más ligero es conocido como el punto de ebullición inicial ó IBP (*Initial Boiling Point*) por sus siglas en inglés.

De la misma forma el punto de ebullición del compuesto más pesado es conocido como el punto final de ebullición ó FBP (*Final Boiling Point*) por sus siglas en inglés.

Para fracciones de petróleo derivadas de una mezcla cruda, el punto de ebullición se encontrará en un rango acotado por el IBP y el FBP, Entre más pequeño sea el rango de estos dos valores más preciso será el valor estimado de la temperatura de ebullición para una fracción o un pseudo componente.

La temperatura de ebullición de una fracción, puede ser estimada a partir de la masa molar y la gravedad específica con alguna de las correlaciones propuestas.

1) Temperatura de Ebullición por Soreide.⁷

T_b=[°Rankine]

$$T_b = 1928.3 - (1.695 \times 10^5)M^{-0.03522}\gamma^{3.266} \times \exp[-(4.922 \times 10^{-3})M - 4.7685\gamma + 3.462 \times 10^{-3}M\gamma] \quad (2.7)$$

2) Temperatura de Ebullición por Kesler y Lee.⁸

T_b=[°Rankine]

$$M = [-12,272.6 + 9,486.4\gamma + (4.6523 - 3.3287\gamma)T_b] + \{(1 - 0.77084\gamma - 0.02058\gamma^2 \times (1.3437 - 720.79T_b - 1) \times 10^7 T_b - 1 + (1 - 0.80882\gamma + 0.02226\gamma^2) \times (1.8828 - 181.98T_b - 1) \times 10^{12} T_b - 3\} \quad (2.8)$$



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

- 3) Temperatura de Ebullición por Riazi y Daubert.^{9,10}

T_b=[°Rankine]

$$M = (4.5673 \times 10^{-5})T_b^{2.1962}\gamma^{-1.0164} \quad (2.9)$$

- 4) Temperatura de Ebullición por American Petroleum Institute (API).¹¹

T_b=[°Rankine]

$$M = (2.0438 \times 10^2)T_b^{0.1182}\gamma^{1.88}\exp(0.00218T_b - 3.07\gamma) \quad (2.10)$$

- 5) Temperatura de Ebullición por Rao y Bardón¹²

T_b=[Centígrados]

$$\ln M = (1.27 + 0.071K_w)\ln\left(\frac{1.8T_b}{22.31+1.68K_w}\right) \quad (2.11)$$

- 6) Temperatura de Ebullición por Watson^{3,4}

T_b=[°Rankine]

$$K_w = \frac{(1.8T_b)^{1/3}}{\gamma} \quad (2.12)$$

Acomodando la ecuación (2.12) en Términos de la temperatura de ebullición se tiene la siguiente relación:

$$T_b = (K_w * \gamma)^3 \quad (2.13)$$



• Temperatura Crítica (T_c)

Un punto crítico representa un punto en el diagrama presión-volumen-temperatura donde el líquido saturado y el vapor saturado son idénticos y no se pueden distinguir uno del otro.

La temperatura crítica (T_c) en otras palabras representa el valor más alto donde las fases líquido y vapor pueden coexistir en un equilibrio.

Las correlaciones mostradas a continuación devuelven la temperatura crítica en grados Rankine, por lo que la especificación individual de unidades ha sido eliminada. Las correlaciones para calcular la temperatura crítica utilizadas para este estudio son las siguientes.

- 1) Temperatura Crítica por Roess¹³

$$T_c = 645.83 + 1.6667[\gamma(T_{bF} + 100)] \quad (2.14)$$

$$T_{bF} = [Temperatura\ normal\ de\ ebullición\ en\ grados\ Fahrenheit]$$

- 2) Temperatura Crítica por Kesler y Lee.⁸

$$T_c = 341.7 + 811\gamma + (0.4244 + 0.1174\gamma)T_b + (0.4669 - 3.2623\gamma) \times 10^5 T_b^{-1} \quad (2.15)$$

- 3) Temperatura Crítica por Cavett.¹⁴

$$T_c = 768.07121 + 1.7133693T_{BF} - (0.10834003 \times 10^{-2})T_{BF}^2 - (0.89212579 \times 10^{-2}\gamma_{API}T_{BF} + 0.38890584 \times 10^{-6}T_{BF}^3 + 0.5309492 \times 10^{-5}\gamma_{API}T_{BF}^2 + (0.327116 \times 10^{-7})\gamma_{API}^2 T_{BF}^2 \quad (2.16)$$

$$T_{bF} = [Temperatura\ normal\ de\ ebullición\ en\ grados\ Fahrenheit]$$

$$\gamma_{API} = 141.5/\gamma - 131.5$$



- 4) Temperatura Crítica por Riazi y Daubert¹⁰

$$T_c = 24.27871T_b^{0.58848}\gamma^{0.3596} \quad (2.17)$$

- 5) Temperatura Crítica por Nokay¹⁵

$$T_c = 19.078T_b^{0.62164}\gamma^{0.2985} \quad (2.18)$$

• Presión Crítica (P_c)

Las correlaciones para la presión crítica son menos confiables que aquellas para la temperatura crítica.

Las siguientes correlaciones elegidas para el estudio, tienen unidades de *psia*.

- 1) Presión Crítica por Kesler y Lee⁸

$$\ln P_c = 8.3634 - \frac{0.0566}{\gamma} - \left[(0.24244 + \frac{2.2898}{\gamma} + \frac{0.11857}{\gamma^2}) \times 10^{-3} \right] T_b + \left[(1.4685 + \frac{3.648}{\gamma} + \frac{0.47227}{\gamma^2}) \times 10^{-7} \right] T_b^2 - \left[(0.42019 + \frac{1.6977}{\gamma^2}) \times 10^{-10} \right] T_b^3 \quad (2.19)$$

- 2) Presión Crítica por Cavett¹⁶

$$\begin{aligned} \log P_c = & 2.8290406 + (0.94120109 \times 10^{-3})T_{BF} - (0.30474749 \times 10^{-5})T_{BF}^2 \\ & - (0.2087611 \times 10^{-4})\gamma_{API}T_{BF} + (0.15184103 \times 10^{-8})T_{BF}^3 \\ & + (0.11047899 \times 10^{-7})\gamma_{API}T_{BF}^2 \\ & - (0.48271599 \times 10^{-7})\gamma_{API}^2T_{BF} + (0.13949619 \\ & \times 10^{-9})\gamma_{API}^2T_{BF}^2 \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\gamma_{API} = 141.5/\gamma - 131.5$$



3) Presión Crítica por Riazi y Daubert^{9,10}

$$P_c = (3.12281 \times 10^9) T_b^{-2.3125} \gamma^{2.3201} \quad (2.21)$$

• Factor Acéntrico (ω)

1) Factor Acéntrico por Kesler y Lee 1975¹⁷

$$(T_{br} = \frac{T_b}{T_c} < .8)$$

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{p_c}{14.7}\right) + A_1 + A_2 T_{br}^{-1} + A_3 \ln T_{br} + A_4 T_{br}^6}{A_5 + A_6 T_{br}^{-1} + A_7 \ln T_{br} + A_8 T_{br}^6} \quad (2.22)$$

Donde:

$$A_1 = -5.92714$$

$$A_2 = 6.09648$$

$$A_3 = 1.28862$$

$$A_4 = -0.169347$$

$$A_5 = 15.2518$$

$$A_6 = -15.6875$$

$$A_7 = -13.4721$$

$$A_8 = 0.43577$$

2) Factor Acéntrico por Kesler y Lee 1976⁸

$$(T_{br} = \frac{T_b}{T_c} < .8)$$

$$\omega = -7.904 + 0.1352K_w - 0.007465K_w^2 + 8.359T_{br} + (1.408 - 0.01063K_w)T_{br}^{-1}$$

(2.23)



3) Factor Acéntrico por Edmister¹⁸

$$\omega = \frac{3 \log \left(\frac{p_c}{14.7} \right)}{7 \left[\left(\frac{T_c}{T_b} - 1 \right) \right]} - 1$$

(2.24)



Capítulo 3

Estrategia de Estudio

La estrategia a seguir para este estudio comparativo consistió en tres etapas.

En la primera se realizó un análisis gráfico de las diferentes correlaciones propuestas por cada autor. Las funciones fueron graficadas contra datos experimentales de compuestos puros que se presume deben estar presentes en una mezcla cualquiera y por tanto las correlaciones deben arrojar datos cercanos a los puntos experimentales de compuestos puros.

Los resultados de las correlaciones fueron contrastados contra un total de ciento treinta datos experimentales de una base de datos tomada del “DIPPR, Desing Institute for Physical Properties Data Base”¹⁹ para observar la desviación de cada camino contra la tendencia central de los puntos de compuestos puros.

A continuación se enlistan los diversos compuestos elegidos para crear los polinomios de contraste

| <i>n-Alcanos</i> | <i>Mi</i> | <i>Tc(R)</i> | <i>Pc(ψia)</i> | <i>ω</i> | <i>Tb(°R)</i> |
|------------------|-----------|--------------|----------------|----------|---------------|
| Heptano | 100.20194 | 972.36 | 397.40412 | 0.349469 | 668.844 |
| Octano | 114.22852 | 1023.66 | 361.14462 | 0.399552 | 717.894 |
| Nonano | 128.2551 | 1070.28 | 332.13702 | 0.44346 | 763.146 |
| Decano | 142.28168 | 1111.86 | 306.03018 | 0.492328 | 805.149 |
| Un decano | 156.30826 | 1150.2 | 282.8241 | 0.530316 | 844.3404 |
| Dodecano | 170.33484 | 1184.4 | 263.96916 | 0.576385 | 881.0514 |
| Tridecano | 184.36142 | 1215 | 243.66384 | 0.617397 | 915.5088 |
| Tetra decano | 198.388 | 1247.4 | 227.70966 | 0.643017 | 948.1086 |
| Pentadecano | 212.41458 | 1274.4 | 214.65624 | 0.68632 | 978.903 |
| Hexadecano | 226.44116 | 1301.4 | 203.0532 | 0.717404 | 1008.025 |
| Heptadecano | 240.46774 | 1324.8 | 194.35092 | 0.769688 | 1035.54 |
| Octadecano | 254.49432 | 1344.6 | 184.19826 | 0.811359 | 1061.748 |
| Nonadecano | 268.5209 | 1364.4 | 175.49598 | 0.852231 | 1085.49 |
| Eicosano | 282.54748 | 1382.4 | 168.24408 | 0.906878 | 1110.474 |
| Heneicosano | 296.57406 | 1400.4 | 160.99218 | 0.942004 | 1133.37 |
| Docosano | 310.60064 | 1416.6 | 153.74028 | 0.97219 | 1155.15 |
| Tricosano | 324.62722 | 1432.8 | 147.93876 | 1.02617 | 1176.03 |
| Tetracosano | 338.6538 | 1447.2 | 142.13724 | 1.07102 | 1196.01 |
| Pentacosano | 352.68038 | 1461.6 | 137.7861 | 1.10526 | 1215.09 |
| Hexacosano | 366.70696 | 1474.2 | 131.98458 | 1.15444 | 1233.63 |
| Heptacosano | 380.73354 | 1486.8 | 128.06855 | 1.21357 | 1251.45 |
| Octacosano | 394.76012 | 1497.6 | 123.2823 | 1.23752 | 1268.55 |
| Nonacosano | 408.7867 | 1508.4 | 119.80139 | 1.26531 | 1285.11 |



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

| <i>n-Alcanos</i> | <i>Mi</i> | <i>Tc(R)</i> | <i>Pc(PSIA)</i> | ω | <i>Tb(°R)</i> |
|------------------|-----------|--------------|-----------------|----------|---------------|
| Triacotano | 422.81328 | 1519.2 | 116.0304 | 1.30718 | 1301.13 |
| Dotriacotano | 450.86644 | 1539 | 108.7785 | 1.37655 | 1329.93 |
| Hexatriacotano | 506.97276 | 1573.2 | 98.62584 | 1.52596 | 1386.27 |

Tabla 3.0 Datos de compuestos puros para generar líneas de tendencia. Saturados (Alcanos).

| <i>2,3,4-Alquenos</i> | <i>Mi</i> | <i>Tc(R)</i> | <i>Pc(PSIA)</i> | ω | <i>Tb(°R)</i> |
|-----------------------|-----------|--------------|-----------------|----------|---------------|
| trans-3-Hepteno | 98.18606 | 972 | 413.3583 | 0.334056 | 663.876 |
| cis-3-Hepteno | 98.18606 | 981 | 411.90792 | 0.294912 | 664.02 |
| trans-2-Hepteno | 98.18606 | 977.58 | 413.3583 | 0.336639 | 667.98 |
| cis-2-Hepteno | 98.18606 | 978.66 | 411.90792 | 0.336337 | 668.808 |
| trans-2-Octeno | 112.21264 | 1028.88 | 375.503382 | 0.384032 | 716.67 |
| trans-2-Noneno | 126.239 | 1074.78 | 343.74006 | 0.43035 | 761.76 |
| cis-2-Noneno | 126.239 | 1076.58 | 343.74006 | 0.430386 | 763.02 |
| cis-2-Deceno | 140.2658 | 1117.8 | 316.18284 | 0.475175 | 804.6 |
| cis-2-Dodeceno | 168.31896 | 1193.4 | 274.12182 | 0.56922 | 883.8 |
| trans-2-Pentadeceno | 210.3987 | 1262.88 | 227.274546 | 0.689358 | 966.6 |
| trans-2-Eicoseno | 280.5316 | 1335.24 | 177.091398 | 0.878423 | 1065.6 |

Tabla 3.1 Datos de compuestos puros para generar líneas de tendencia. (2,3,4-Alquenos).

| <i>Alquinos</i> | <i>Mi</i> | <i>Tc(R)</i> | <i>Pc(PSIA)</i> | ω | <i>Tb(°R)</i> |
|---------------------------------|-----------|--------------|-----------------|----------|---------------|
| 1,9-Decadieno, C10H18 | 138.24992 | 1092.24 | 328.801146 | 0.511 | 788.67 |
| Diciclopentadieno, C10H12 | 132.20228 | 1188 | 443.81628 | 0.288011 | 797.4 |
| 1-Decino, C10H18 | 138.24992 | 1115.73 | 343.74006 | 0.51783 | 804.87 |
| 1,5,9-Ciclododecatrieno, C12H18 | 162.27132 | 1341 | 433.66362 | 0.403066 | 926.37 |

Tabla 3.2 Datos de compuestos puros para generar líneas de tendencia. (Alquinos).

| <i>Difenil-Poliaromáticos</i> | <i>Mi</i> | <i>Tc(R)</i> | <i>Pc(PSIA)</i> | ω | <i>Tb(°R)</i> |
|---------------------------------------|-----------|--------------|-----------------|----------|---------------|
| Bifenilo, C12H10 | 154.2078 | 1391.4 | 490.22844 | 0.402873 | 950.67 |
| 1,1-Difeniletano, C14H14 | 182.26096 | 1395 | 388.70184 | 0.456636 | 982.404 |
| 2,2-Difenil Propano, C15H16 | 196.288 | 1404.72 | 354.182796 | 0.46076 | 997.812 |
| 1-(4-Etilfenil)-2-FeniletanoE, C16H18 | 210.31412 | 1387.8 | 314.73246 | 0.578211 | 1017.27 |
| Difenilacetileno, C14H10 | 178.2292 | 1497.6 | 420.6102 | 0.383595 | 1031.4 |
| 2,4-Difenil-4-Metilpentano-1, C18H20 | 236.3514 | 1503 | 290.076 | 0.546694 | 1105.2 |
| 1,1,2-Trifeniletano, C20H18 | 258.35692 | 1512 | 295.87752 | 0.611614 | 1119.6 |
| Trifenilmetano, C19H16 | 244.33034 | 1557 | 319.0836 | 0.573483 | 1137.87 |
| 1,1,2,2-Tetrafenilmetano, C26H22 | 334.45288 | 1488.6 | 242.21346 | 0.732152 | 1139.67 |
| p-Terfenilo, C18H14 | 230.30376 | 1634.4 | 433.66362 | 0.642594 | 1179.27 |
| Trifeniletileno, C20H16 | 256.34104 | 1634.4 | 304.5798 | 0.599841 | 1204.2 |
| Tetrafenilmetano, C25H20 | 320.4263 | 1769.4 | 259.61802 | 0.679388 | 1337.4 |
| Tetrafeniletileno, C26H20 | 332.437 | 1792.8 | 248.01498 | 0.728463 | 1368 |

Tabla 3.3 Datos de compuestos puros para generar líneas de tendencia. (Difenil-Poliaromáticos).



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

| Alquil-Benzoatos | Mi | Tc(R) | Pc(PSIA) | ω | Tb(°R) |
|---|-----------|--------------|-----------------|----------------------------|---------------|
| Ftalato de Dioctilo, C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | 390.55612 | 1450.8 | 171.14484 | 1.14203 | 1182.87 |
| Trioctilo Trimetilato, C ₃₃ H ₅₄ O ₆ | 546.778 | 1400.22 | 123.354819 | 2.02449 | 1236.87 |
| DiisociloFtalato , C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | 390.55612 | 1531.8 | 171.14484 | 1.08797 | 1249.2 |

Tabla 3.4 Datos de compuestos puros para generar líneas de tendencia. (Alquil Benzoatos).

| Naftalenos | Mi | Tc(R) | Pc(PSIA) | ω | Tb(°R) |
|--|-----------|--------------|-----------------|----------------------------|---------------|
| 1-n-Fenil Naftaleno, C ₁₅ H ₁₈ | 198.30342 | 1445.4 | 353.89272 | 0.535388 | 1042.47 |
| 1-n-Nonil Naftaleno, C ₁₉ H ₂₆ | 254.41 | 1503.18 | 238.297434 | 0.72156 | 1150.47 |
| 1-n-Decil Naftaleno, C ₂₀ H ₂₈ | 268.436 | 1519.2 | 220.892874 | 0.745568 | 1173.87 |

Tabla 3.5 Datos de compuestos puros para generar líneas de tendencia. (Naftalenos).

| Alquilbencenos | Mi | Tc(R) | Pc(PSIA) | ω | Tb(°R) |
|--|-----------|--------------|-----------------|----------------------------|---------------|
| Benceno, C ₆ H ₆ | 78.11184 | 1011.69 | 709.96101 | 0.2103 | 635.832 |
| Tolueno, C ₇ H ₈ | 92.13842 | 1065.15 | 595.816104 | 0.264012 | 690.804 |
| Etilbenceno, C ₈ H ₁₀ | 106.165 | 1110.87 | 523.442142 | 0.30347 | 736.83 |
| n-Propilbenceno, C ₉ H ₁₂ | 120.19158 | 1149.03 | 464.1216 | 0.344391 | 778.3038 |
| n-Butilbenceno, C ₁₀ H ₁₄ | 134.21816 | 1188.9 | 419.15982 | 0.394149 | 821.619 |
| n-Heptilbenceno, C ₁₃ H ₂₀ | 176.2979 | 1285.2 | 316.18284 | 0.527166 | 934.65 |
| 1,3,5-Tri-tert-Butilbenceno | 246.431 | 1292.04 | 240.182928 | 0.486533 | 953.64 |
| 1,2,4,5-Tetraisopropilbenceno | 246.431 | 1265.4 | 225.679128 | 0.635984 | 961.2 |
| n-Octilbenceno | 190.32448 | 1312.2 | 292.97676 | 0.567041 | 967.59 |
| n-Nonilbenceno | 204.35106 | 1333.8 | 274.84701 | 0.633063 | 999.36 |
| n-Decilbenceno | 218.37764 | 1355.4 | 256.71726 | 0.679718 | 1027.872 |
| Hexaetilbenceno | 246.4308 | 1342.8 | 250.91574 | 0.753357 | 1028.07 |
| n-Undecilbenceno | 232.40422 | 1375.2 | 242.503536 | 0.728731 | 1055.52 |
| n-Docecilbenceno | 246.4308 | 1404 | 226.25928 | 0.733309 | 1081.368 |
| n-Tridecilbenceno | 260.45738 | 1422 | 214.65624 | 0.779866 | 1105.974 |
| n-Tetradecilbenceno | 274.48396 | 1440 | 203.0532 | 0.812954 | 1128.87 |
| n-Pentadecilbenceno | 288.51054 | 1456.2 | 192.90054 | 0.856716 | 1150.47 |
| n-Hexadecilbenceno | 302.53712 | 1472.4 | 184.19826 | 0.899552 | 1172.07 |
| n-Heptadecilbenceno | 316.5637 | 1486.8 | 175.49598 | 0.919461 | 1191.87 |
| n-Octadecibenceno | 330.59028 | 1501.2 | 168.24408 | 0.950469 | 1211.67 |

Tabla 3.6 Datos de compuestos puros para generar líneas de tendencia. (Alquilbencenos).

| Alcoholes Aromáticos | Mi | Tc(R) | Pc(PSIA) | ω | Tb(°R) |
|-----------------------------|-----------|--------------|-----------------|----------------------------|---------------|
| Nonilfenol | 220.35046 | 1386 | 300.22866 | 0.879536 | 1063.368 |
| 2,6-Di-tert-Butil-p-Cresol | 220.35046 | 1303.2 | 306.03018 | 0.678777 | 974.07 |
| p-tert-Octilfenol | 206.32388 | 1377 | 330.68664 | 0.632553 | 1014.48 |
| p-Cumilfenol | 212.28694 | 1501.2 | 414.80868 | 0.688847 | 1094.67 |
| Dinonilfenol | 346.58968 | 1623.6 | 179.84712 | 1.12457 | 1323 |

Tabla 3.7 Datos de compuestos puros para generar líneas de tendencia. (Alcoholes Aromáticos)



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

| Ácidos Carboxílicos | Mi | Tc(R) | Pc(PSIA) | ω | Tb(°R) |
|----------------------------|-----------|--------------|-----------------|----------------------------|---------------|
| Ácido Acético | 60.052 | 1065.51 | 839.189868 | 0.466521 | 703.89 |
| Ácido Propiónico | 74.0785 | 1081.458 | 677.037384 | 0.579579 | 745.776 |
| n-Ácido Butírico | 88.1051 | 1108.26 | 588.85428 | 0.675003 | 785.556 |
| n-Ácido Pentanóico | 102.132 | 1150.488 | 526.48794 | 0.706632 | 826.11 |
| n-Ácido Hexanóico | 116.158 | 1188.36 | 479.785704 | 0.733019 | 861.93 |
| n-Ácido Heptanóico | 130.185 | 1219.14 | 441.350634 | 0.759934 | 893.07 |
| n-Ácido Octanóico | 144.211 | 1249.668 | 403.060602 | 0.773427 | 923.13 |
| n-Ácido Nonanóico | 158.238 | 1279.26 | 364.625532 | 0.778706 | 951.75 |
| n-Ácido Decanóico | 172.265 | 1299.78 | 330.68664 | 0.813724 | 977.67 |
| n-Ácido Undecanóico | 186.291 | 1317.6 | 303.12942 | 0.85309 | 1002.87 |
| n-Ácido Dodecanóico | 200.318 | 1337.4 | 279.92334 | 0.89828 | 1029.33 |
| n-Ácido Tridecanóico | 214.344 | 1357.2 | 259.61802 | 0.913368 | 1053.45 |
| n-Ácido Tetradecanóico | 228.371 | 1373.4 | 237.86232 | 0.953534 | 1078.83 |
| n-Ácido Pentadecanóico | 242.398 | 1393.2 | 227.70966 | 0.963881 | 1099.17 |
| n-Ácido Hexadecanóico | 256.424 | 1413 | 216.10662 | 0.991904 | 1121.67 |
| n-Ácido Heptadecanóico | 270.451 | 1425.6 | 198.70206 | 1.01866 | 1142.37 |
| n-Ácido Octadecanóico | 284.477 | 1445.4 | 192.90054 | 1.03936 | 1164.87 |
| n-Ácido Nonadecanóico | 298.504 | 1459.8 | 184.19826 | 1.06769 | 1182.87 |
| n-Ácido Eicosánico | 312.53 | 1476 | 174.0456 | 1.08228 | 1203.354 |

Tabla 3.8 Datos de compuestos puros para generar líneas de tendencia. (Ácidos Carboxílicos).

| Polióles | Mi | Tc(R) | Pc(PSIA) | ω | Tb(°R) |
|--------------------------------|-----------|--------------|-----------------|----------------------------|---------------|
| 2-Butil-2-Etil-1,3-Propanodiol | 160.2539 | 1317.6 | 376.663686 | 0.69073 | 966.78 |
| Tripropilenglicol | 192.2527 | 1218.6 | 368.39652 | 1.25671 | 972.63 |
| Tetraetilenglicol | 194.22552 | 1431 | 375.64842 | 0.917442 | 1084.86 |
| Bisfenol A | 228.28634 | 1528.2 | 424.96134 | 0.945495 | 1140.57 |
| o,p-Bisfenol A | 228.286 | 1528.38 | 424.23615 | 0.93202 | 1140.66 |
| Agatadiol | 306.48276 | 1422 | 233.51118 | 1.28074 | 1152 |

Tabla 3.9 Datos de compuestos puros para generar líneas de tendencia. (Polióles).

Todos los compuestos puros utilizados para el estudio, se presentan en la tabla 3.10 separados por tipo de compuesto.

Esta tabla es de gran utilidad ya que muestra la contribución por cada tipo de compuestos al polinomio generado como central para ser contrastado contra los diversos caminos de cálculo.

En esta clasificación se pretende incluir los compuestos puros típicos mediante los cuales se conforma una mezcla de crudo cualquiera, para que de esta forma los polinomios generados correspondan con el comportamiento de una mezcla cualquiera.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

| <i>Clasificación</i> | <i>Número de Compuestos</i> | <i>Fracción</i> |
|------------------------|-----------------------------|-----------------|
| Alcanos | 26 | 20% |
| Alquenos | 20 | 15% |
| 2,3,4-Alquenos | 11 | 8% |
| Alquinos | 4 | 3% |
| Difenil-Poliaromáticos | 13 | 10% |
| Alquil-Benzoatos | 3 | 2% |
| Naftalenos | 3 | 2% |
| Alquilbencenos | 20 | 15% |
| Alcoholes Aromáticos | 5 | 4% |
| Ácidos Carboxílicos | 19 | 15% |
| Polióles | 6 | 5% |

Tabla 3.10 Clasificación y fracción de compuestos puros utilizados para el estudio.

Los compuestos puros que fueron elegidos para contrastar las funciones, son una serie de compuestos representativos de un crudo cualquiera. Es decir fueron escogidos teniendo la certeza de que estos compuestos se encuentran presentes en un crudo convencional, o representan un compuesto base que conforma cadenas y compuestos de pesos moleculares grandes.

Para dar inicio al estudio se consideraron las siguientes correlaciones.

| γ_i | T_b | T_c | P_c | ω |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| Watson | Watson | ---- | ---- | ---- |
| Soreide | Soreide | Nokay | ---- | ---- |
| Jacoby | Riazi y Daubert | Riazi y Daubert | Riazi y Daubert | ---- |
| Yarborough | API | Cavett | Cavett | Edmister |
| ---- | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |
| ---- | Rao y Bardon | Roess | ---- | Kesler y Lee 1975 |

Tabla 3.11 Autores seleccionados para el estudio para cada propiedad.

Una vez escogidas las ecuaciones para trabajar en el estudio comparativo:

- Cuatro ecuaciones para estimar la gravedad específica.
- Seis relaciones para temperatura de ebullición.
- Cinco correlaciones para estimar la temperatura crítica.
- Tres ecuaciones para presión crítica
- Tres relaciones para calcular el factor acéntrico

Fueron reproducidos los cálculos de la tabla 5.4 del libro "Phase Behavior, Curtis H. Whitson and Michael R. Brule."² Donde fueron calculados los valores de Masa molar



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

promedio para un crudo determinado dividido en fracciones con un cambio de masa de 14 unidades por fracción.

Estos datos fueron los utilizados para hacer el estudio. La decisión de reproducir unos datos se determina por el hecho de que con éstos se tiene la seguridad que los datos utilizados para probar las correlaciones son iguales a los de una fuente confiable y de esta forma los valores representan una mezcla real comprobada previamente por otro autor.

Tabla 5.4 "Phase Behavior, Curtis H. Whitson and Michael R. Brule."

| Número de Fracción | $\alpha=1$ | |
|------------------------|----------------|------------|
| | Fracción Molar | Masa Molar |
| 1 | 0.1195 | 96.852 |
| 2 | 0.1052247 | 110.852 |
| 3 | 0.0926497 | 124.852 |
| 4 | 0.0815774 | 138.852 |
| 5 | 0.0718284 | 152.852 |
| 6 | 0.0632444 | 166.852 |
| 7 | 0.0556863 | 180.852 |
| 8 | 0.0490314 | 194.852 |
| 9 | 0.043719 | 208.852 |
| 10 | 0.0380125 | 222.852 |
| 11 | 0.0334698 | 236.852 |
| 12 | 0.0294699 | 250.852 |
| 13 | 0.0259481 | 264.852 |
| 14 | 0.0228471 | 278.852 |
| 15 | 0.0201167 | 292.852 |
| 16 | 0.0177127 | 306.852 |
| 17 | 0.0155959 | 320.852 |
| 18 | 0.0137231 | 334.852 |
| 19 | 0.012091 | 348.852 |
| 20 | 0.0890834 | 466.852 |
| Total | 1.000000 | |
| $\eta=90, M_{C7+}=200$ | | |

Tabla 3.12 Masa molar de una fracción escogida con $\alpha(\alpha)=1^2$

De la tabla 3.12 de los resultados fueron calculados para una distribución Gamma de tres parámetros con una $\alpha(\alpha)=1$, una $\eta(\eta)=90$ y una $M_{C7+}=200$.

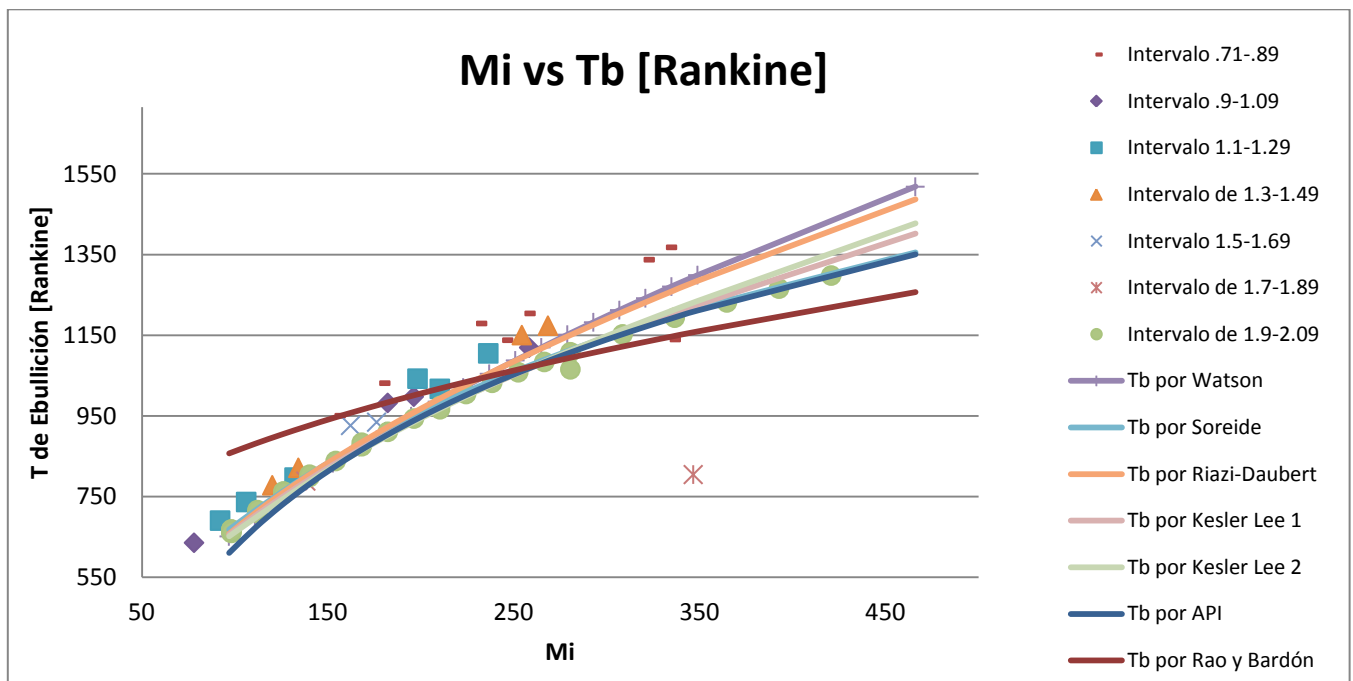
En base a la tabla 3.12 fueron desarrolladas las siguientes gráficas.

El primer análisis gráfico fue realizado para contrastar los modelos propuestos y poder observar si alguna correlación no devolvía datos cercanos a los experimentales.



En cada gráfica se puede observar una leyenda del lado izquierdo que habla de la naturaleza de los datos experimentales de compuestos puros contrastados. El intervalo representa el cociente H/C, es decir la relación de Hidrógeno a Carbono en cada compuesto.

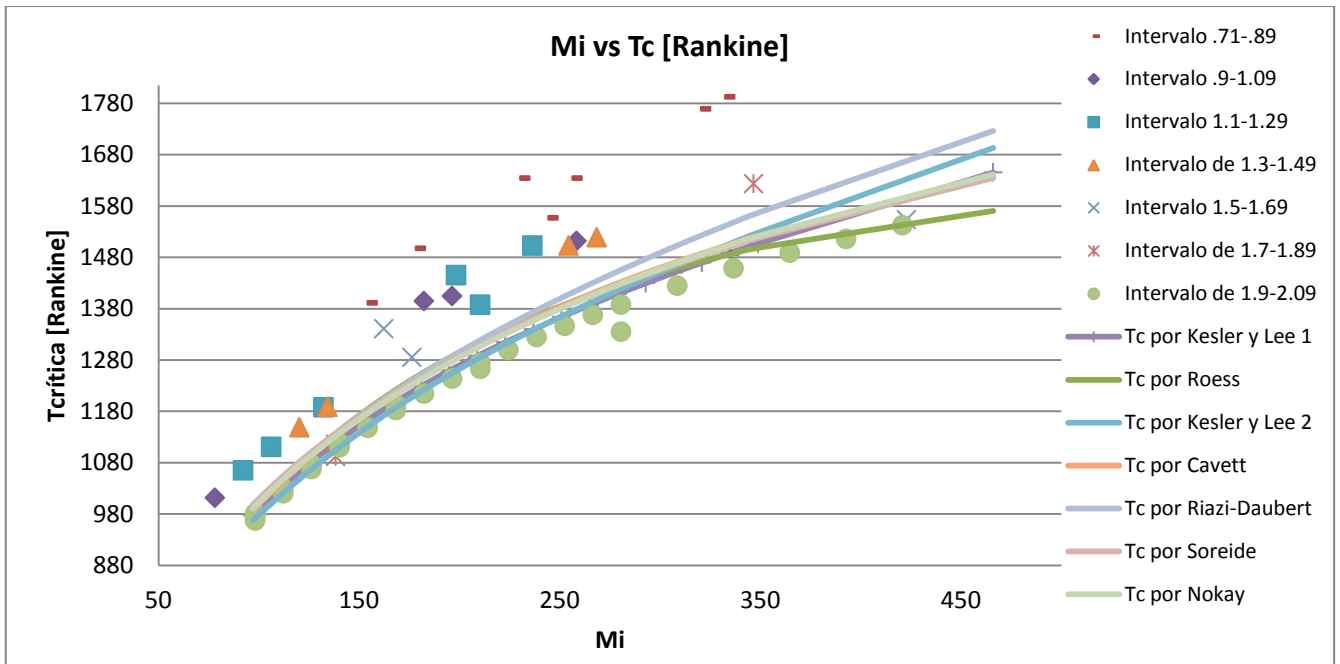
Cuando este cociente es igual a dos, se trata de compuestos saturados.



Gráfica 3.13 Masa Molar promedio vs Temperatura de Ebullición [°Rankine] Diferentes Correlaciones. Los puntos de contraste son datos experimentales de compuestos puros.

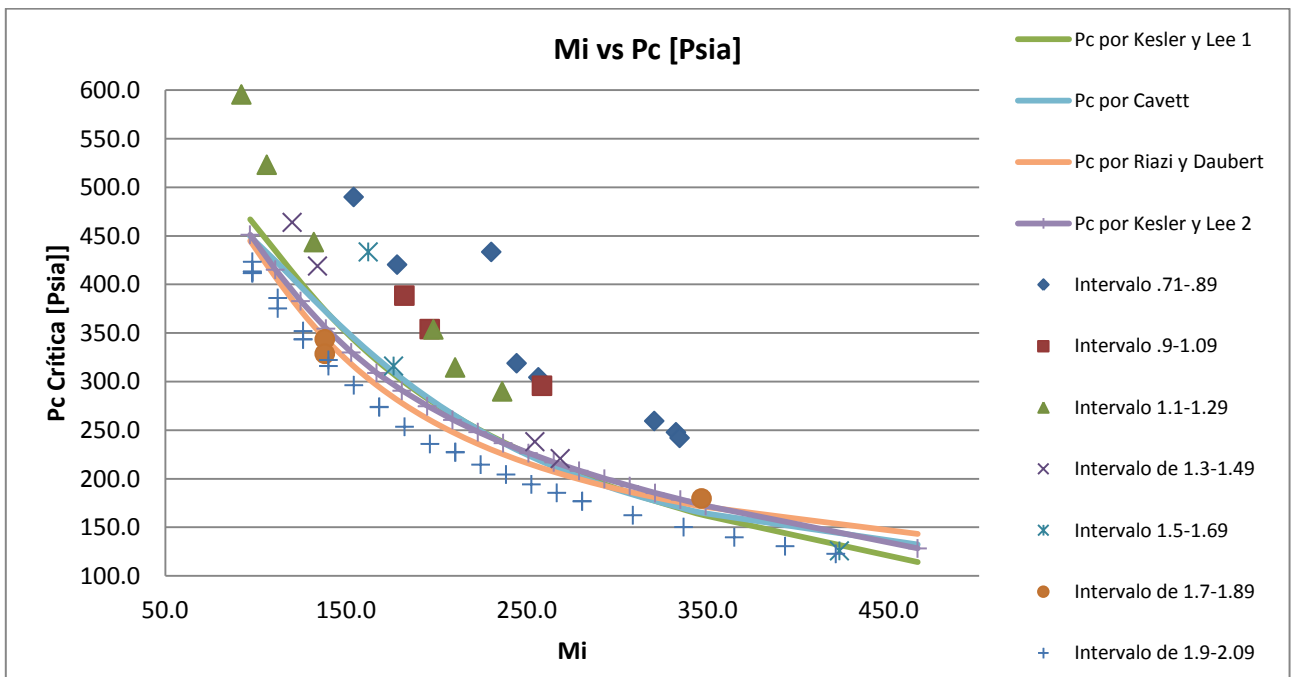
Del análisis para la temperatura de ebullición, podemos observar que la línea que describe la correlación de Rao y Bardón está muy alejada de las demás correlaciones y de los datos propuestos para contrastar las funciones. Además de presentar un máximo en su comportamiento cercano al valor en masa de 450.

Este comportamiento no es útil para el estudio, ya que un máximo quiere decir que será imposible interpolar para fracciones mas pesadas.



Gráfica 3.14 Masa Molar vs Temperatura Crítica [°Rankine] Diferentes Correlaciones.

En el gráfico 3.14 podemos observar una banda formada por las diferentes correlaciones. La correlación de Roess presenta un máximo a una temperatura de alrededor de 1480°R. Este tipo de comportamiento no es útil al estudio por la incapacidad de interpolar para compuestos de una masa molar mayor a la que le corresponde el máximo que se puede observar en el gráfico.

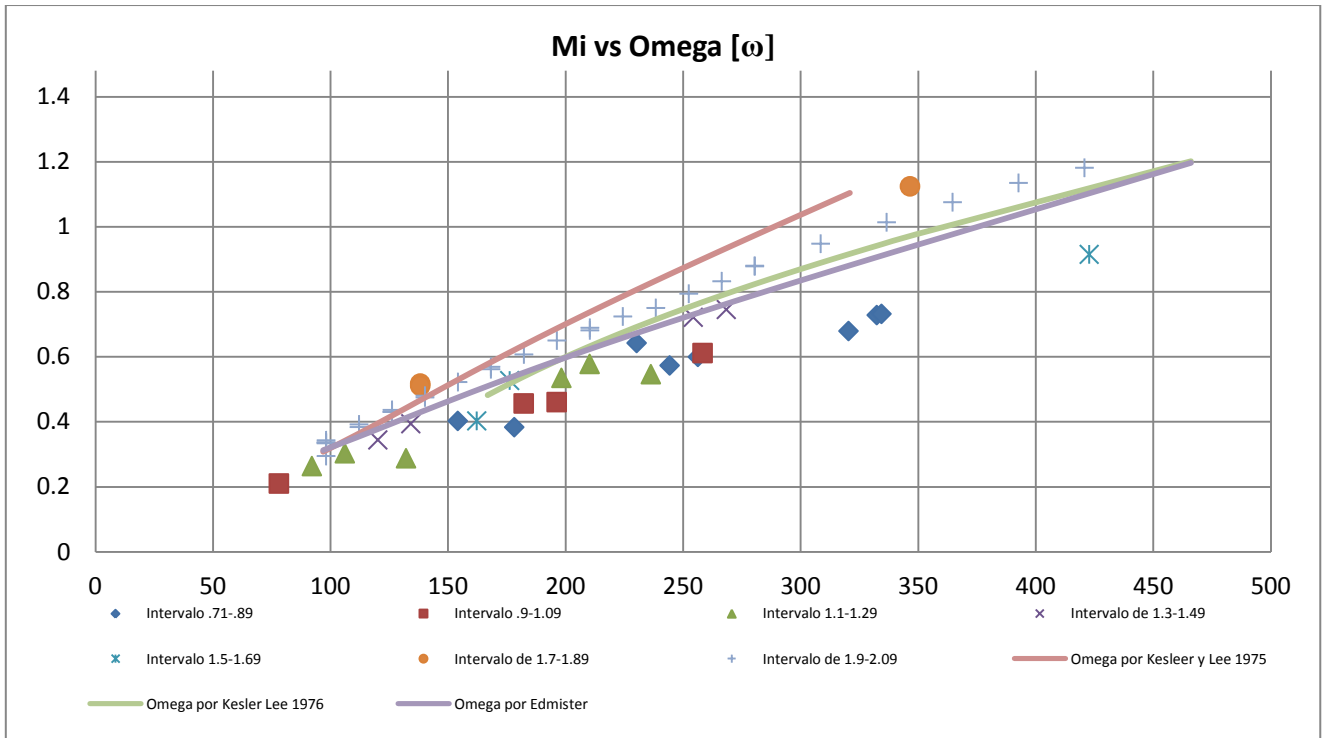


Gráfica 3.15 Masa Molar vs Presión Crítica [Psia] Diferentes Correlaciones.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

En la gráfica 3.15 se puede observar que todas las correlaciones propuestas se encuentran acotadas por una banda de resultados, por lo que no fue descartada ninguna relación para el estudio.



Gráfica 3.16 Masa Molar vs Factor Acéntrico Diferentes Correlaciones.

El análisis anterior mediante la gráfica 3.16 nos muestra la banda en donde se encuentran las correlaciones y su cercanía con diversos puntos experimentales que representan los puntos individuales de los componentes del petróleo.

Haciendo este primer análisis visual se determinaron las siguientes correlaciones como adecuadas para estudiar los caminos coherentes para calcular las propiedades de inspección.

| γ_i | T_b | T_c | P_c | ω |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| Watson | Watson | ----- | ----- | ----- |
| Soreide | Soreide | Nokay | ----- | ----- |
| Jacoby | Riazi y Daubert | Riazi y Daubert | Riazi y Daubert | Edmister |
| Yarborough | API | Cavett | Cavett | Kesler y Lee 1975 |
| ----- | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |

Tabla 3.17 Selección final de Autores por correlación para el estudio.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

La siguiente etapa en la metodología de estudio consistió en hacer un análisis de coherencia de cálculo, es decir revisar todos los caminos posibles para estimar las propiedades y poder analizar la precisión de los mismos a través de un parámetro cuantitativo.

En la tabla 3.17 las propiedades se enlistan de izquierda a derecha en orden de aparición en los diversos algoritmos de cálculo.

Esto implica que una vez encontrada la masa de una fracción determinada, la primera relación que se puede calcular únicamente con la masa, es la gravedad específica (γ_i), una vez obtenida esta propiedad de inspección, podemos utilizar alguna relación de las propuestas para calcular la temperatura normal de ebullición, y así sucesivamente con la temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico.

Por lo tanto la precisión del cálculo del factor acéntrico dependerá de todas las estimaciones anteriores.

Para determinar los caminos a estudiar se tomó como base cierta que aquellos autores que propusieron correlaciones para más de una propiedad de inspección, por definición la coherencia en los cálculos es más precisa siguiendo las correlaciones del mismo autor, que cualquier otro camino.

De la misma forma existen correlaciones de cálculo que están basados en su definición a través de resultados de otros autores.

Por ejemplo la correlación propuesta por Kesler y Lee (1976) para determinar el factor acéntrico, tiene como parámetro de cálculo el factor de Watson (K_w).

De tal suerte que un camino trazado por cualquier otro factor por definición no tendrá buenos resultados para el estudio.

Por lo tanto que los caminos elegidos para el estudio se representan mediante el siguiente diagrama.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

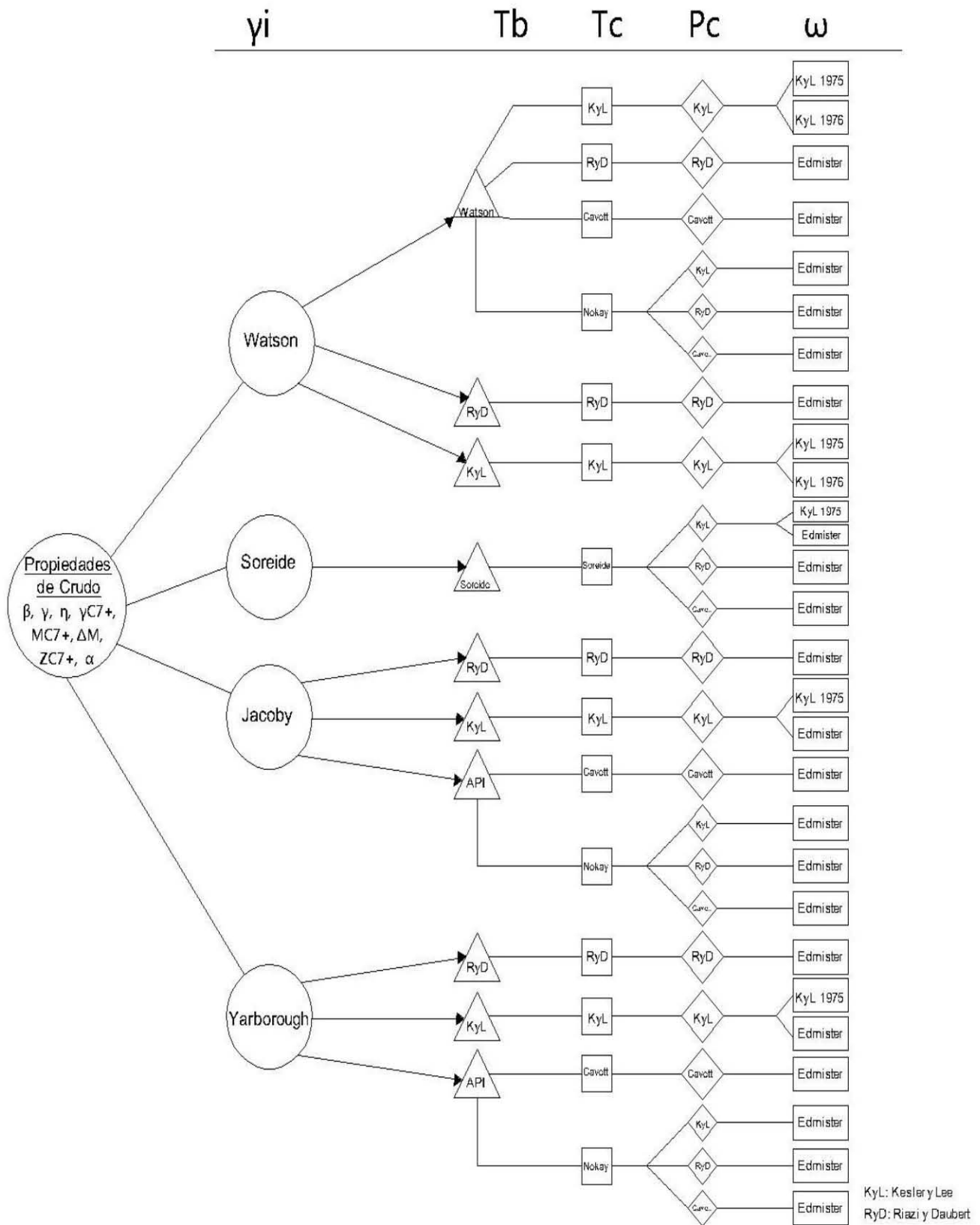


Imagen 3.18 Árbol de caminos a estudiar dividido por propiedades de inspección y correlaciones.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

En el diagrama 3.18 podemos apreciar que las propiedades de inspección a estudiar parten de las propiedades de un crudo, que a su vez fueron calculados por la distribución Gamma de tres parámetros.

Las propiedades indispensables para poder estimar todas las propiedades de inspección son;

Alfa α (forma de distribución), η (masa molar mínimo en la fracción C_{7+}), β (parámetro de distribución molar calculado), $M_{C_{7+}}$ (masa molar promedio de la fracción pesada), ΔM (el incremento en masa de cada fracción) y (γ_{exp}) la gravedad específica experimental de la mezcla.

A partir de estas propiedades se puede seguir la línea de cálculo comenzando por los cuatro caminos diferentes para calcular la gravedad específica y las demás combinaciones.

Para facilitar el análisis de resultados y no depender únicamente de la imagen anterior, se elaboró una tabla con la distribución de los 28 caminos trazados previamente en el diagrama.

| Camino # | γ_i | Tb | Tc | Pc | ω |
|-----------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| | Caminos para estimar propiedades de inspección. | | | | |
| 1 | Watson | Watson | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |
| 2 | Watson | Watson | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1976 |
| 3 | Watson | Watson | Riazi y Daubert | Riazi y Daubert | Edmister |
| 4 | Watson | Watson | Cavett | Cavett | Edmister |
| 5 | Watson | Watson | Nokay | Kesler y Lee | Edmister |
| 6 | Watson | Watson | Nokay | Riazi y Daubert | Edmister |
| 7 | Watson | Watson | Nokay | Cavett | Edmister |
| 8 | Watson | Riazi y Daubert | Riazi y Daubert | Riazi y Daubert | Edmister |
| 9 | Watson | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |
| 10 | Watson | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1976 |
| 11 | Soreide | Soreide | Soreide | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |
| 12 | Soreide | Soreide | Soreide | Kesler y Lee | Edmister |
| 13 | Soreide | Soreide | Soreide | Riazi y Daubert | Edmister |
| 14 | Soreide | Soreide | Soreide | Cavett | Edmister |
| 15 | Jacoby | Riazi y Daubert | Riazi y Daubert | Riazi y Daubert | Edmister |
| 16 | Jacoby | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |
| 17 | Jacoby | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Edmister |



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

| Camino # | γ_i | T_b | T_c | P_c | ω |
|-----------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| | Caminos para estimar propiedades de inspección. | | | | |
| 18 | Jacoby | API | Cavett | Cavett | Edmister |
| 19 | Jacoby | API | Nokay | Kesler y Lee | Edmister |
| 20 | Jacoby | API | Nokay | Riazi y Daubert | Edmister |
| 21 | Jacoby | API | Nokay | Cavett | Edmister |
| 22 | Yarborough | Riazi y Daubert | Riazi y Daubert | Riazi y Daubert | Edmister |
| 23 | Yarborough | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |
| 24 | Yarborough | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Edmister |
| 25 | Yarborough | API | Cavett | Cavett | Edmister |
| 26 | Yarborough | API | Nokay | Kesler y Lee | Edmister |
| 27 | Yarborough | API | Nokay | Riazi y Daubert | Edmister |
| 28 | Yarborough | API | Nokay | Cavett | Edmister |

Tabla 3.19 Diversos caminos para estimar las propiedades de inspección.

Una vez calculadas las diversas propiedades por los diversos caminos propuestos para las propiedades del crudo determinado, el problema de analizar los gráficos y ser contrastados para determinar el mejor camino, fue analizado mediante el siguiente mecanismo cuantitativo;

Mediante un conglomerado de datos experimentales para compuestos puros que cubre características de los compuestos que construyen la mezcla de un crudo, se generó un polinomio representativo para cada propiedad de inspección.

De esta forma se pretende comparar el polinomio representativo de los datos experimentales contra la función que describe un camino de cálculo en particular.

De esta forma fueron determinados los siguientes polinomios.

Para la temperatura normal de ebullición:

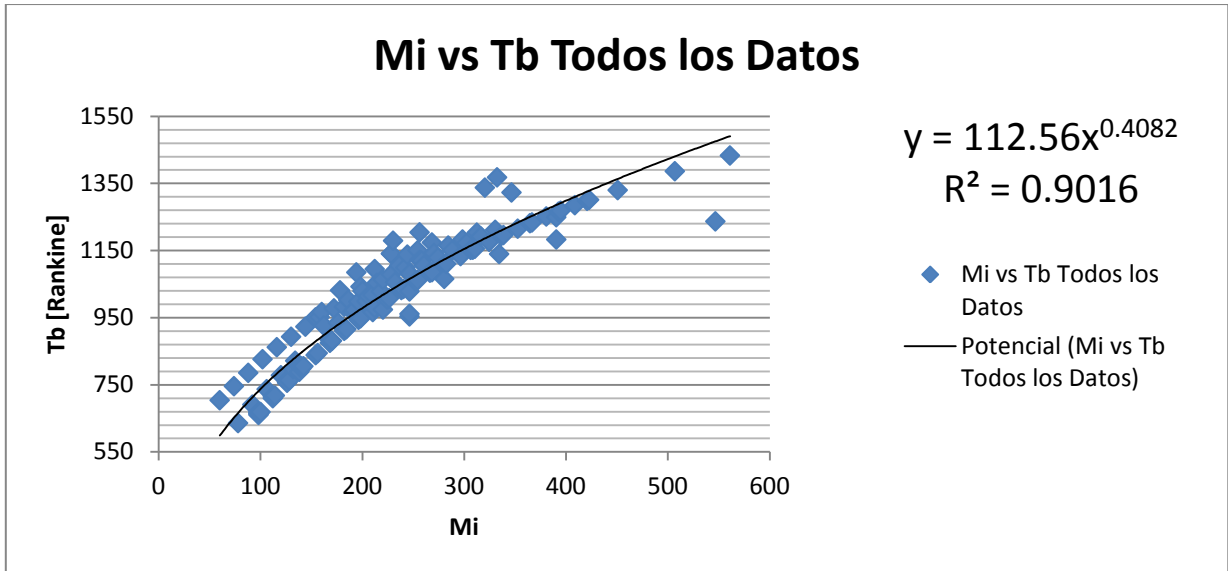


Gráfico 3.20 Masa Molar vs Temperatura de Ebullición todos los datos compuestos puros.

Los puntos individuales del punto de ebullición de diversos compuestos puros, dan origen a una relación potencial para calcular la temperatura de ebullición a partir de la masa molar.

$$Tb = 112.56 * Mi^{0.4082} \quad (3.0)$$

$$R^2 = .9016$$

Para la Temperatura Crítica

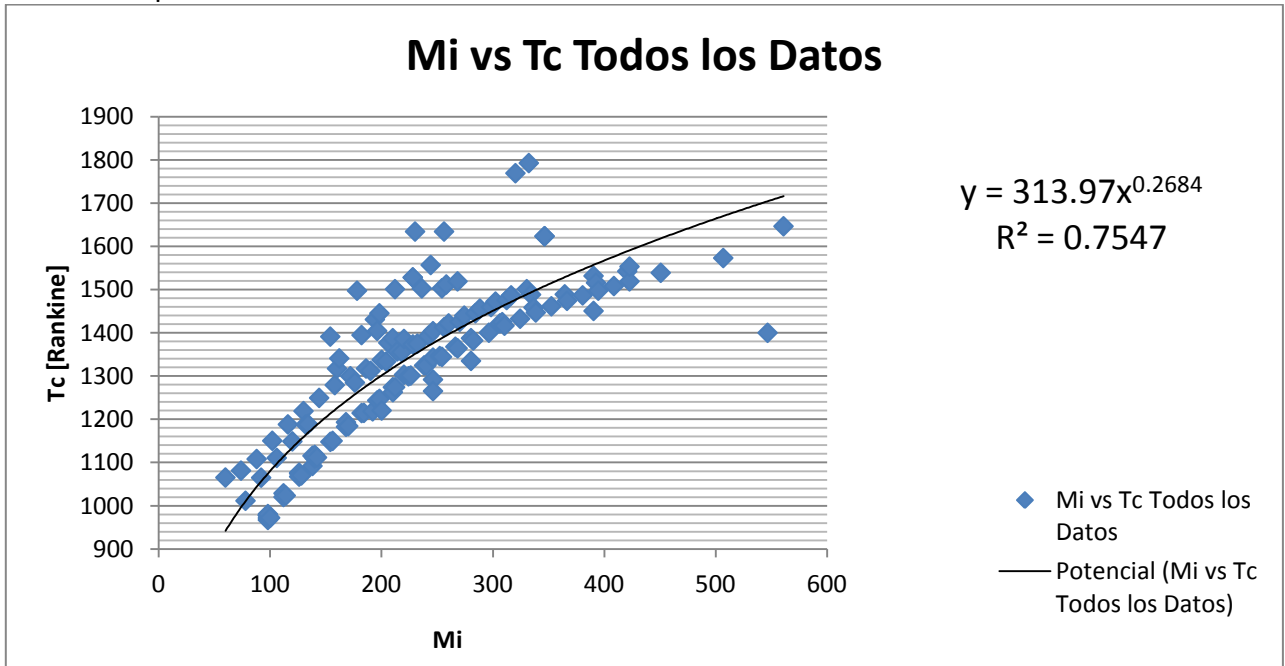


Gráfico 3.21 Función potencial Masa Molar vs Temperatura Crítica. Desarrollado por valores experimentales de compuestos puros.



$$Tc = 313.97 * Mi^{0.2684} \quad (3.1)$$

$$R^2 = .7547$$

Para la Presión Crítica

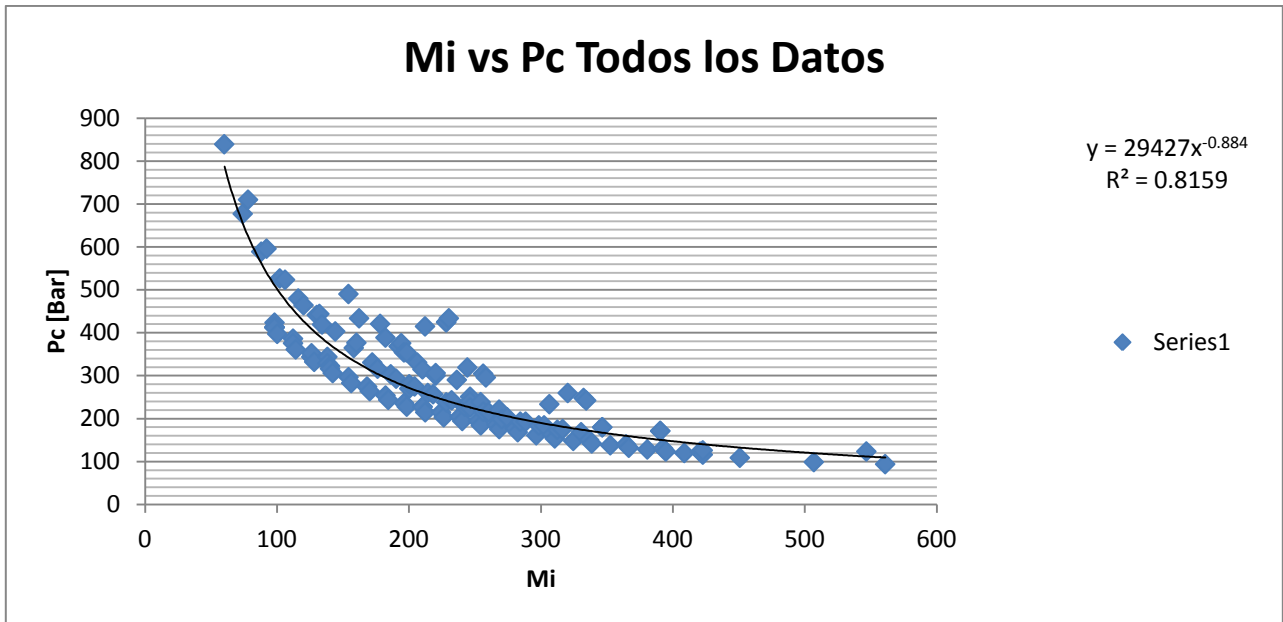


Grafico 3.22 Masa Molar vs Presión Crítica. Función potencial desarrollada mediante datos experimentales de compuestos puros.

$$Pc = 29427 * Mi^{-0.884} \quad (3.2)$$

$$R^2 = .8159$$

Para el factor acéntrico

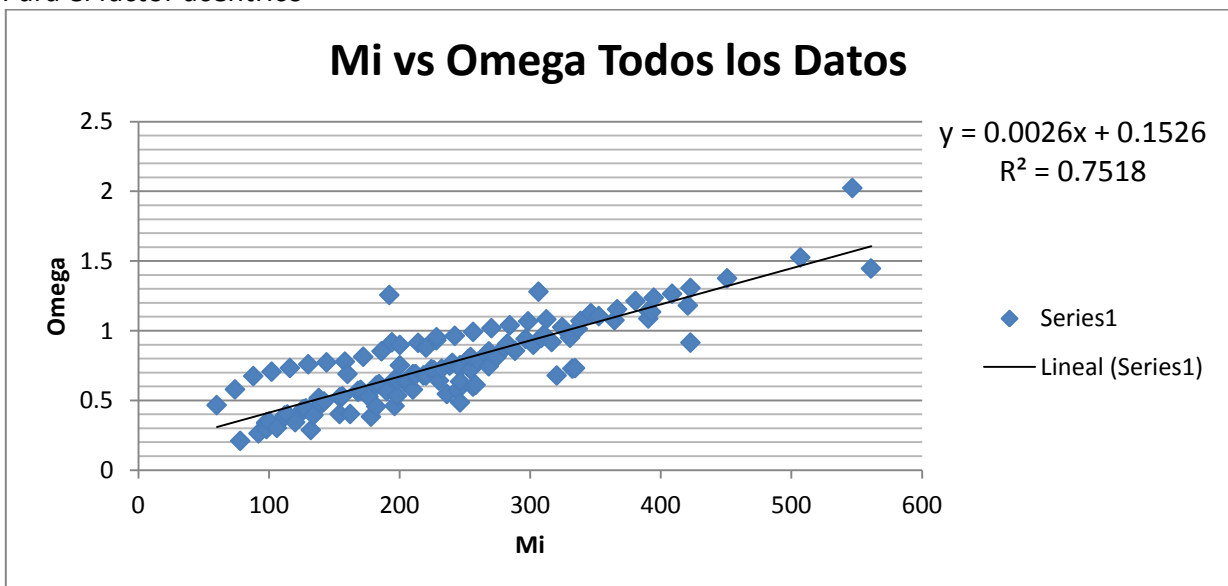


Grafico 3.23 Masa Molar vs Factor Acéntrico. Función lineal desarrollada mediante datos experimentales de compuestos puros.



$$\omega = 0.0026 * Mi + 0.1526 \quad (3.3)$$

$$R^2 = .7518$$

Las líneas de tendencia trazadas para cada propiedad representan una función obtenida de puntos experimentales de compuestos puros presentados en las tablas anteriores mostradas en el capítulo tres (3.0-3.9).

Mediante la función que describen estos componentes puros, se puede tener la certeza de que las propiedades de un crudo convencional estarán acotadas por esta banda de datos.

Las tablas anteriores cuentan con compuestos saturados, aromáticos, resinas y con los compuestos base que conforman a los asfaltenos. Cubriendo de esta forma todas las características de un petróleo convencional.

Por lo que el método cuantitativo para estimar el mejor camino de distribución consistió en hacer la sumatoria de los errores cuadrados para cada punto de la función.

Es decir, qué tanto se aleja el camino seleccionado en contraste con la línea de tendencia propuesta por los datos experimentales.

Utilizando la siguiente relación:

$$Error = \left(\frac{Valor\ esperado - Valor\ calculado}{Valor\ esperado} \right)^2 \quad (3.4)$$

Mediante esta ecuación podemos conocer la precisión de cada camino de cálculo. Esta revisión sistemática se realizó para todo el esquema de cálculo y para cada una de las alfas acotadas por este estudio.

Los parámetros de inicio que se fijan para un crudo no fueron variados para este estudio. Únicamente el factor alfa fue probado bajo diferentes valores para simular un crudo con diferentes características en masa molar promedio.

A medida que incrementa el parámetro alfa, el punto máximo de la curva de distribución representa una masa molar media mucho más pesada.

Para fines del estudio el parámetro alfa fue sustituido por 1, 2, 4 y 10.

Para analizar los resultados de una forma adecuada, en cada gráfica aparece un código para cada camino; cuando observamos una línea continua en una gráfica podemos conocer el camino por la leyenda del recuadro del lado derecho.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

En el recuadro se muestra una leyenda que dice por ejemplo “Omega vs Mi (Ja, API,Cv,Cv,Ed)”.

En el paréntesis existen cinco posiciones cada una representa una variable estimada por una correlación de un autor diferente, la primera posición hace referencia a la gravedad específica, la segunda a la temperatura de ebullición, la tercera a la temperatura crítica la cuarta a la presión crítica y la quinta al factor acéntrico. ($\gamma_i, T_b, T_c, P_c, \omega$).

En el caso del ejemplo anterior (Ja, API,Cv,Cv,Ed), la curva está representando el factor acéntrico mediante la correlación de Edmister, teniendo como datos la presión crítica calculada por Cavett, la temperatura Crítica calculada por Cavett, la temperatura de ebullición calculada por API y la gravedad específica calculada por Jacoby. (Ja, API,Cv,Cv,Ed)”.

Si observamos la relación en la tabla que muestra los diversos caminos y seguimos el código de posición, podemos darnos cuenta que este camino es el número 18.

La abreviatura que representa a los distintos los autores es la siguiente:

| <i>Autor</i> | <i>Abreviatura</i> |
|---------------------|---------------------------|
| Watson | <i>W</i> |
| Soreide | <i>S</i> |
| Jacoby | <i>Ja</i> |
| Yarborough | <i>Ya</i> |
| Riazi y Daubert | <i>RD</i> |
| Kesler y Lee | <i>KL</i> |
| API | <i>API</i> |
| Cavett | <i>Cv</i> |
| Nokay | <i>No</i> |

Tabla 3.24 Abreviatura de Cada Autor para código de estudio.



Segunda Fase

Una vez completada la fase del estudio donde los caminos fueron contrastados contra una línea de tendencia generada por un conglomerado de puntos, análogamente fueron propuestos diversos polinomios y líneas de tendencia potencial para las propiedades de inspección, tomando únicamente los puntos de los compuestos saturados y de los compuestos aromáticos.

Este segundo ejercicio consiste en determinar qué camino es óptimo para un crudo que, sin considerar la masa molar promedio tenga una composición donde abunden los saturados o en su caso los compuestos aromáticos.

En base a esta intención se tomaron los siguientes datos para generar los polinomios para los saturados.

| Saturados | Mi | Tc(R) | Pc(PSIA) | ω | Tb(°R) |
|------------------|-----------|--------------|-----------------|----------------------------|---------------|
| Heptano | 100.20194 | 972.36 | 397.40412 | 0.349469 | 668.844 |
| Octano | 114.22852 | 1023.66 | 361.14462 | 0.399552 | 717.894 |
| Nonano | 128.2551 | 1070.28 | 332.13702 | 0.44346 | 763.146 |
| Decano | 142.28168 | 1111.86 | 306.03018 | 0.492328 | 805.149 |
| Undecano | 156.30826 | 1150.2 | 282.8241 | 0.530316 | 844.3404 |
| Docdecane | 170.33484 | 1184.4 | 263.96916 | 0.576385 | 881.0514 |
| Tridecano | 184.36142 | 1215 | 243.66384 | 0.617397 | 915.5088 |
| Tetradecano | 198.388 | 1247.4 | 227.70966 | 0.643017 | 948.1086 |
| Pentadecano | 212.41458 | 1274.4 | 214.65624 | 0.68632 | 978.903 |
| Hexadecano | 226.44116 | 1301.4 | 203.0532 | 0.717404 | 1008.025 |
| Heptadecano | 240.46774 | 1324.8 | 194.35092 | 0.769688 | 1035.54 |
| Octadecano | 254.49432 | 1344.6 | 184.19826 | 0.811359 | 1061.748 |
| Nonadecano | 268.5209 | 1364.4 | 175.49598 | 0.852231 | 1085.49 |
| Eicosano | 282.54748 | 1382.4 | 168.24408 | 0.906878 | 1110.474 |
| Heneicosano | 296.57406 | 1400.4 | 160.99218 | 0.942004 | 1133.37 |
| Docosano | 310.60064 | 1416.6 | 153.74028 | 0.97219 | 1155.15 |
| Tricosano | 324.62722 | 1432.8 | 147.93876 | 1.02617 | 1176.03 |
| Tetracosano | 338.6538 | 1447.2 | 142.13724 | 1.07102 | 1196.01 |
| Pentacosano | 352.68038 | 1461.6 | 137.7861 | 1.10526 | 1215.09 |
| Hexacosano | 366.70696 | 1474.2 | 131.98458 | 1.15444 | 1233.63 |
| Heptacosano | 380.73354 | 1486.8 | 128.06855 | 1.21357 | 1251.45 |
| Octacosano | 394.76012 | 1497.6 | 123.2823 | 1.23752 | 1268.55 |
| Nonacosano | 408.7867 | 1508.4 | 119.80139 | 1.26531 | 1285.11 |
| Triacotano | 422.81328 | 1519.2 | 116.0304 | 1.30718 | 1301.13 |
| Dotriacotano | 450.86644 | 1539 | 108.7785 | 1.37655 | 1329.93 |
| Hexatriacotano | 506.97276 | 1573.2 | 98.62584 | 1.52596 | 1386.27 |

Tabla 3.25 Datos de compuestos puros para generar líneas de tendencia de Saturados.

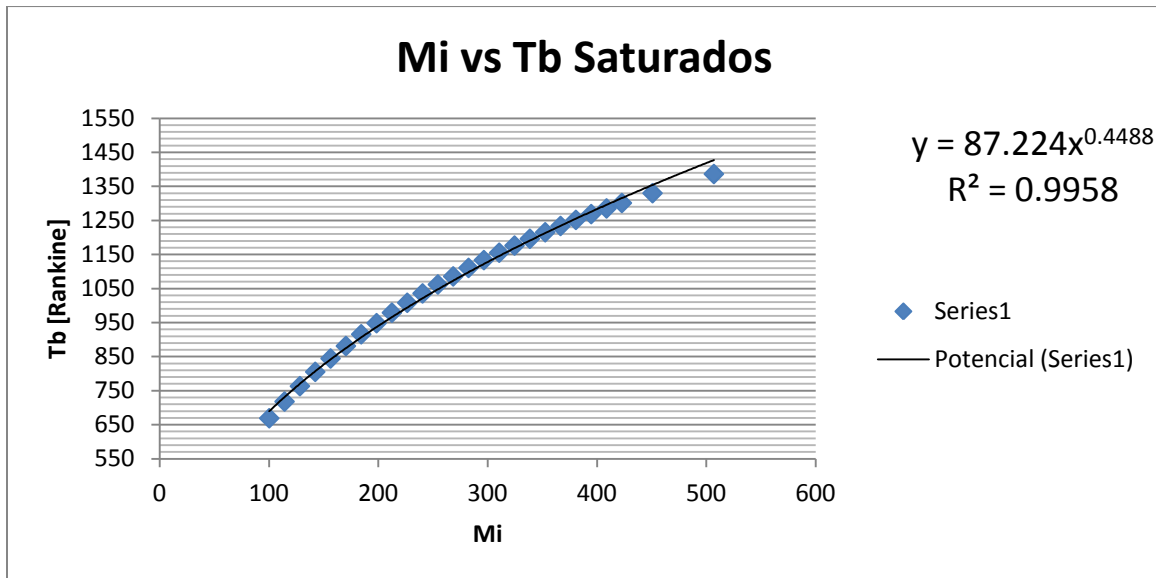


Gráfico 3.26 Masa molar vs Temperatura de ebullición Para compuestos puros Saturados.

Del gráfico anterior se obtiene la siguiente función para la temperatura de ebullición de compuestos saturados.

$$Tb_{saturados} = 87.224 * Mi^{0.9958} \quad (3.5)$$

$$R^2 = 0.9958$$

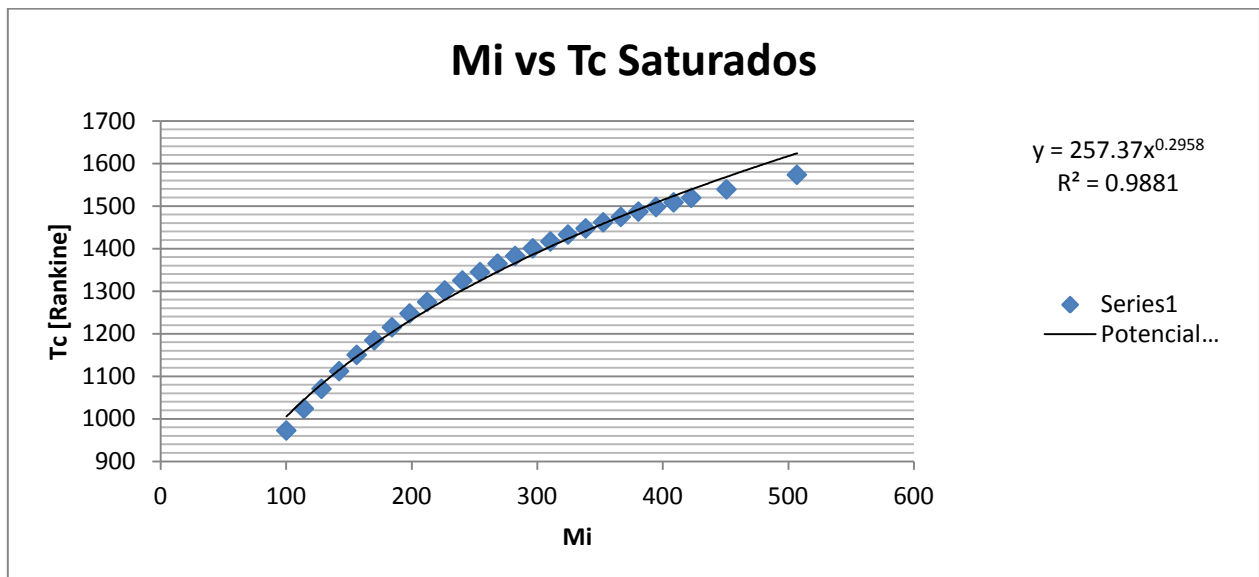


Gráfico 3.27 Masa molar vs Temperatura crítica Para compuestos puros Saturados.

Del gráfico anterior se obtiene la siguiente relación potencial para la temperatura crítica

$$Tc_{saturados} = 257.37 * Mi^{0.9881} \quad (3.6)$$

$$R^2 = 0.9881$$

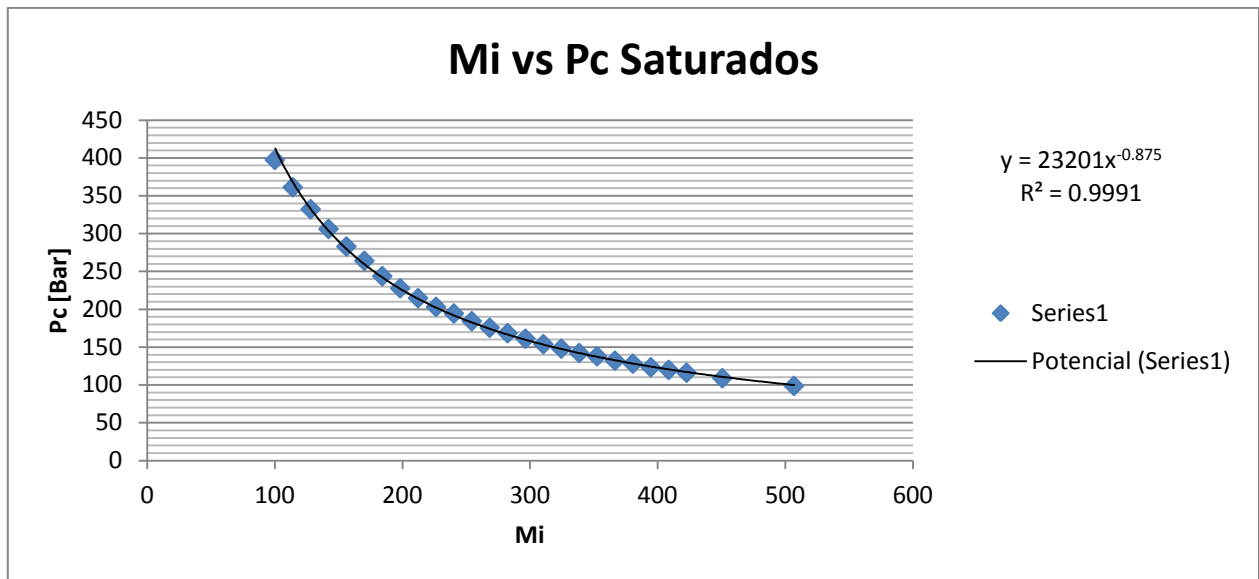


Gráfico 3.28 Masa molar vs Presión crítica. Para compuestos puros Saturados.

$$Pc_{saturados} = 23201 * Mi^{-0.875} \quad (3.7)$$

$$R^2 = 0.9991$$

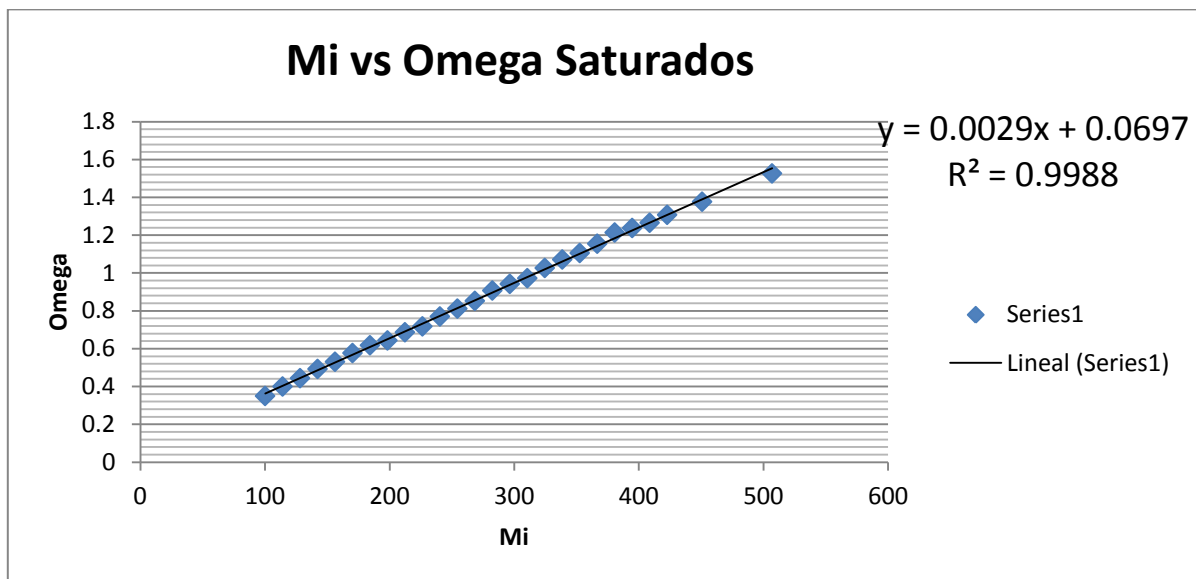


Gráfico 3.29 Masa molar vs Factor Acéntrico. Para compuestos puros Saturados.

$$Omega \omega_{saturados} = 0.0029 * Mi + 0.0697 \quad (3.8)$$

$$R^2 = 0.9988$$



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

El mismo mecanismo fue realizado para contrastar los caminos de correlaciones contra una mezcla de petróleo que es rica en compuestos aromáticos. Los compuestos utilizados para generar las líneas de tendencia fueron los siguientes.

| Alquilbencenos | Mi | Tc(R) | Pc(PSIA) | ω | Tb(°R) |
|--|-----------|--------------|-----------------|----------------------------|---------------|
| Benceno, C ₆ H ₆ | 78.11184 | 1011.69 | 709.96101 | 0.2103 | 635.832 |
| Tolueno, C ₇ H ₈ | 92.13842 | 1065.15 | 595.816104 | 0.264012 | 690.804 |
| Etilbenceno, C ₈ H ₁₀ | 106.165 | 1110.87 | 523.442142 | 0.30347 | 736.83 |
| n-Propilbenceno, C ₉ H ₁₂ | 120.19158 | 1149.03 | 464.1216 | 0.344391 | 778.3038 |
| n-Butilbenceno, C ₁₀ H ₁₄ | 134.21816 | 1188.9 | 419.15982 | 0.394149 | 821.619 |
| n-Heptilbenceno, C ₁₃ H ₂₀ | 176.2979 | 1285.2 | 316.18284 | 0.527166 | 934.65 |
| 1,3,5-Tri-tert-Butilbenceno | 246.431 | 1292.04 | 240.182928 | 0.486533 | 953.64 |
| 1,2,4,5-Tetraisopropilbenceno | 246.431 | 1265.4 | 225.679128 | 0.635984 | 961.2 |
| n-Octilbenceno | 190.32448 | 1312.2 | 292.97676 | 0.567041 | 967.59 |
| n-Nonilbenceno | 204.35106 | 1333.8 | 274.84701 | 0.633063 | 999.36 |
| n-Decilbenceno | 218.37764 | 1355.4 | 256.71726 | 0.679718 | 1027.872 |
| Hexaetilbenceno | 246.4308 | 1342.8 | 250.91574 | 0.753357 | 1028.07 |
| n-Undecilbenceno | 232.40422 | 1375.2 | 242.503536 | 0.728731 | 1055.52 |
| n-Docecilbenceno | 246.4308 | 1404 | 226.25928 | 0.733309 | 1081.368 |
| n-Tridecilbenceno | 260.45738 | 1422 | 214.65624 | 0.779866 | 1105.974 |
| n-Tetradecilbenceno | 274.48396 | 1440 | 203.0532 | 0.812954 | 1128.87 |
| n-Pentadecilbenceno | 288.51054 | 1456.2 | 192.90054 | 0.856716 | 1150.47 |
| n-Hexadecilbenceno | 302.53712 | 1472.4 | 184.19826 | 0.899552 | 1172.07 |
| n-Heptadecilbenceno | 316.5637 | 1486.8 | 175.49598 | 0.919461 | 1191.87 |
| n-Octadecilbenceno | 330.59028 | 1501.2 | 168.24408 | 0.950469 | 1211.67 |

Tabla 3.30 Datos de compuestos puros para generar líneas de tendencia de compuestos aromáticos.

Con la tabla anterior se obtienen las siguientes gráficas de contraste.

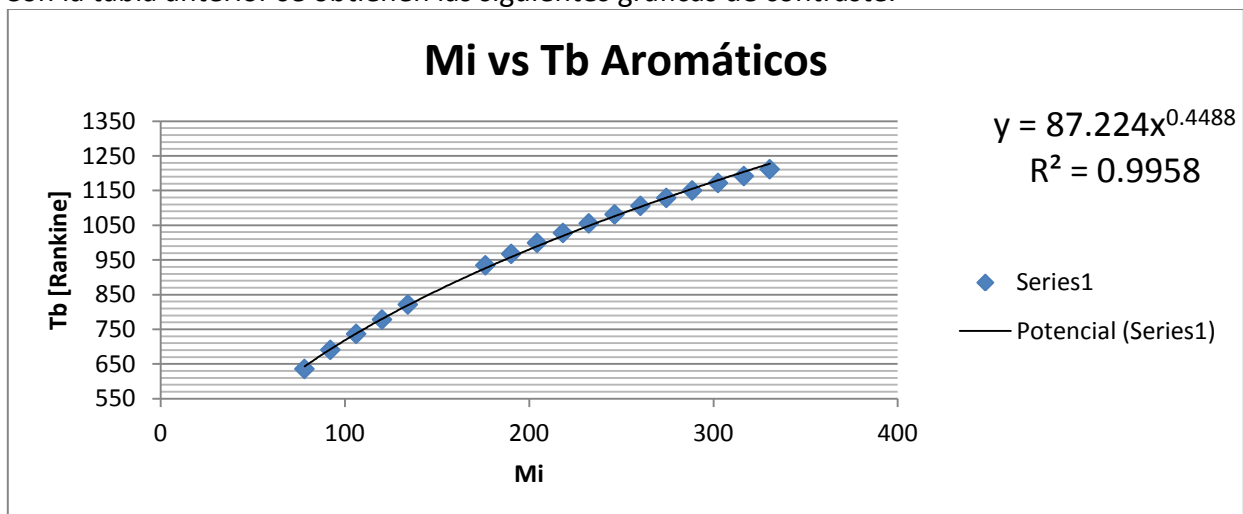


Gráfico 3.31 Masa molar vs Temperatura de ebullición Para compuestos puros Aromáticos.



$$Tb_{aromáticos} = 87.224 * Mi^{0.4488} \quad (3.9)$$

$$R^2 = 0.9958$$

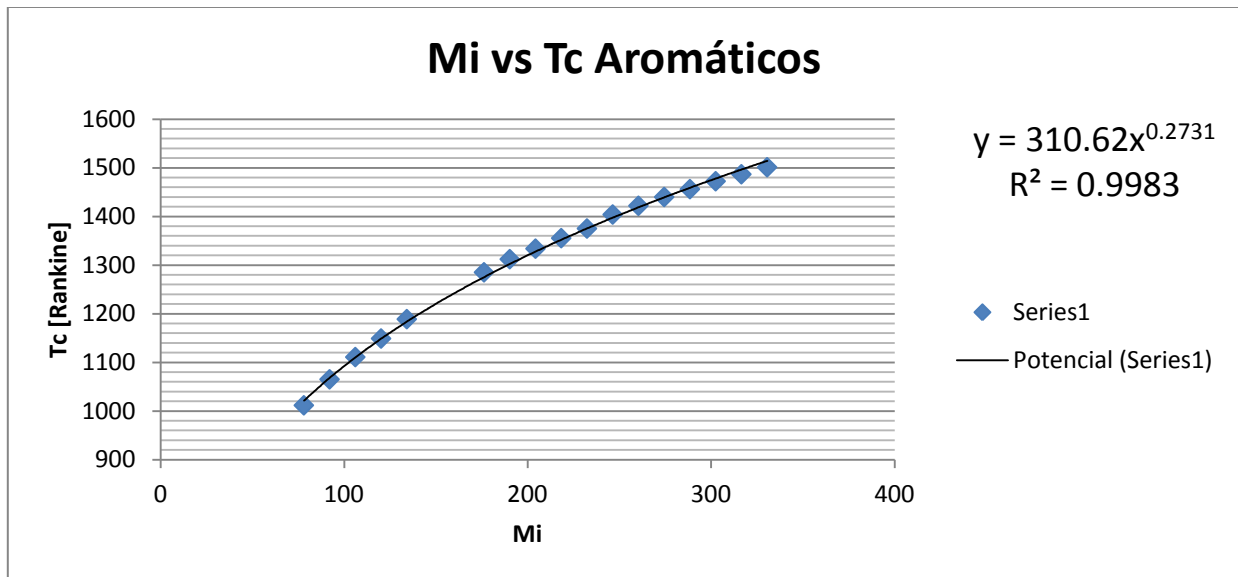


Gráfico 3.32 asa molar vs Temperatura crítica Para compuestos puros Aromáticos.

$$Tc_{aromáticos} = 310.62 * Mi^{0.2731} \quad (3.10)$$

$$R^2 = 0.9983$$

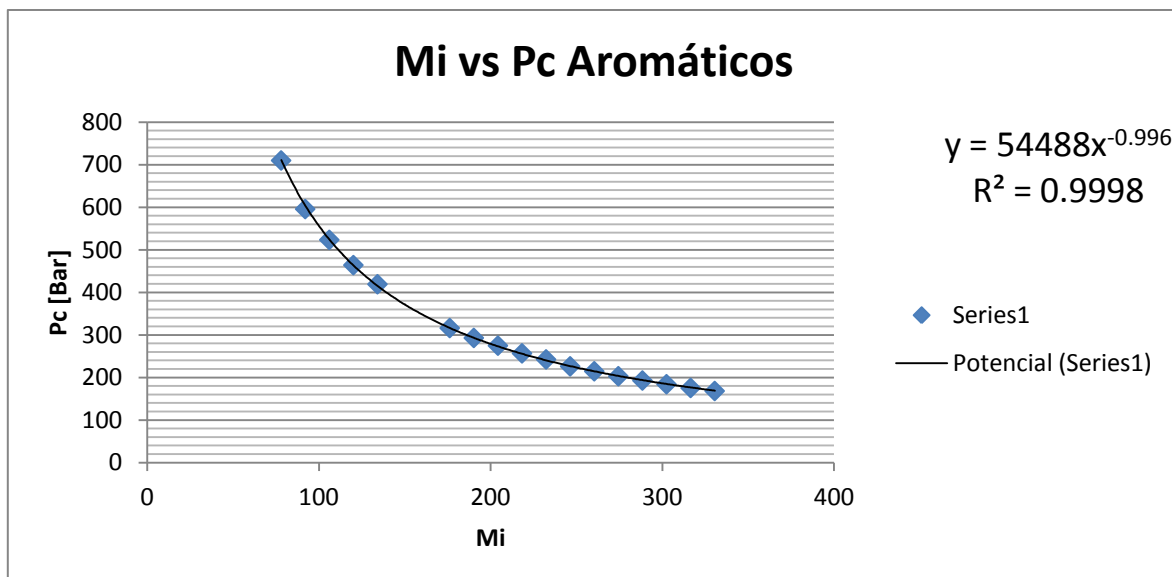


Gráfico 3.33 Masa molar vs Presión crítica Para compuestos puros Aromáticos.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

$$P_{C_{aromáticos}} = 54488 * Mi^{-0.996} \quad (3.11)$$

$$R^2 = 0.9998$$

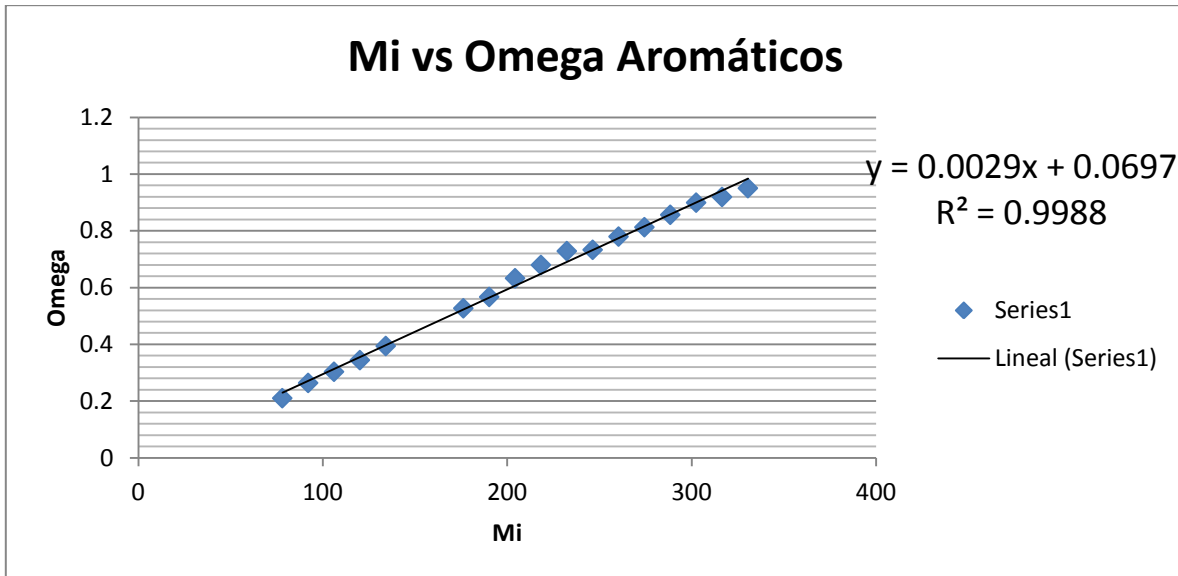


Gráfico 3.34 Masa molar vs Factor acéntrico Para compuestos puros Aromáticos.

$$Omega \omega_{aromáticos} = 0.0029 * Mi + 0.0697 \quad (3.12)$$

$$R^2 = 0.9988$$



Capítulo 4

Resultados

Los resultados de este estudio fueron obtenidos mediante la programación de celdas en la herramienta Excel. Los diversos caminos fueron construidos como ramificaciones de una serie de valores iniciales y una vez corroborados los parámetros alfa fueron sustituidos y realizado el análisis que se presenta a continuación.

El factor de ajuste para cada correlación que relaciona la gravedad específica con la masa de la fracción.

| Factor γ_i | Alfa=1 | Alfa=2 | Alfa=4 | Alfa=10 |
|-------------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Watson (Kw) | 12.0801 | 12.0006 | 11.9536 | 11.9185 |
| Soreide (Cf) | 0.2863 | 0.2875 | 0.2882 | 0.2889 |
| Jacoby (Ja) | 0.2794 | 0.2758 | 0.2736 | 0.2738 |
| Yarborough (Ya) | 0.2299 | 0.2702 | 0.2797 | 0.2873 |

Tabla 4.0 Factor de ajuste para la gravedad específica, todos los autores variando alfa.

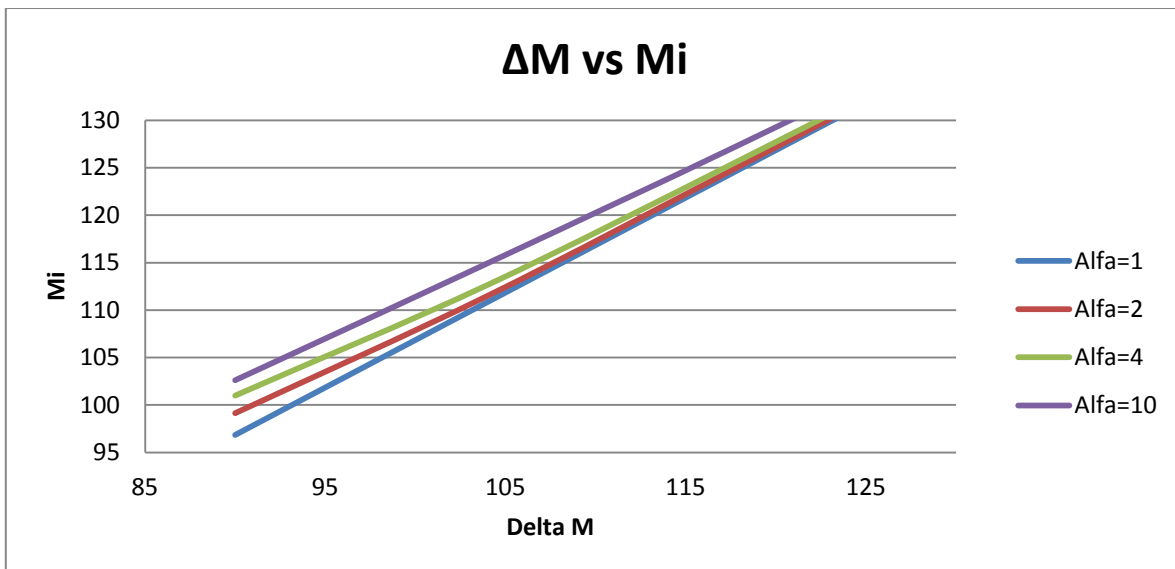


Gráfico 4.1 Incremento en masa contra Masa molar para cada alfa propuesta.

En la gráfica anterior donde en el eje “x” se grafica el cambio de masa entre una fracción y otra y en el eje “y” la masa molar promedio, se puede ver el cambio de la masa molar promedio bajo cada uno de los valores propuestos para el parámetro alfa.

El cambio ligero que se puede apreciar entre las cuatro líneas rectas corresponde al desplazamiento del máximo en la curva de distribución mencionada en el primer capítulo.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

Esta gráfica es fundamental para el análisis de resultados, ya que podemos observar que la capacidad de predecir resultados a través de los diversos caminos de cálculo, es prácticamente independiente del parámetro alfa.

El cambio que se observa no afectará la precisión de los caminos, sino únicamente la masa molar promedio de cada fracción, la cual dará el parámetro de inicio para calcular la gravedad específica.

Como un primer acercamiento al análisis de resultados, fueron graficados todos los caminos propuestos para hacer un análisis visual que determine el rango donde se encuentran las funciones escogidas para el estudio.

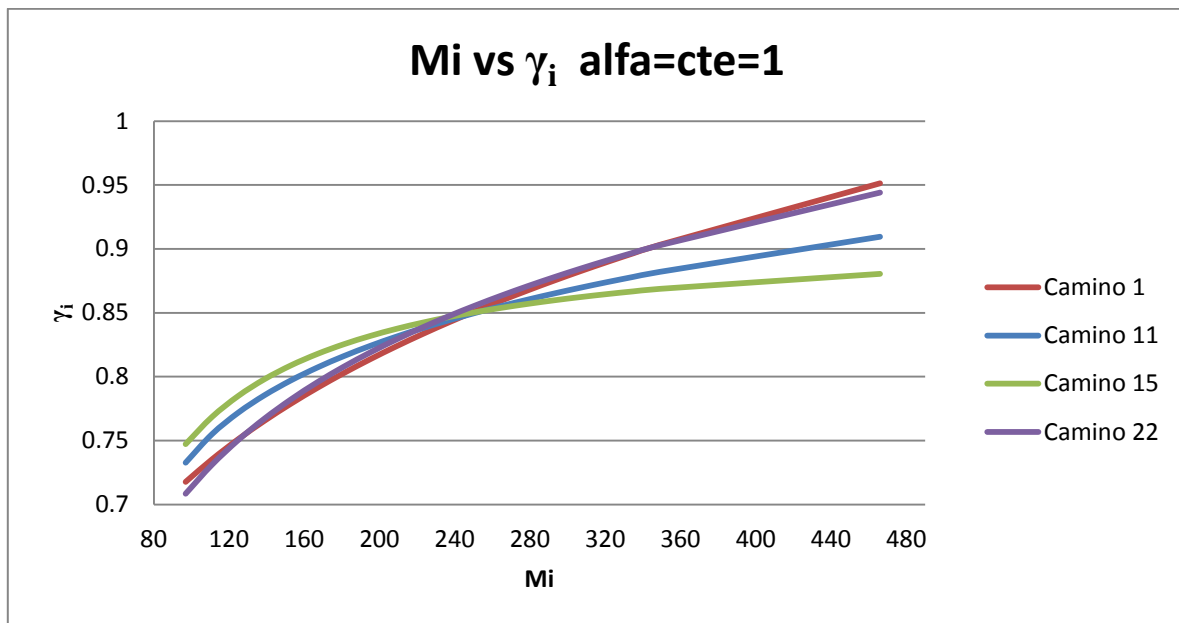


Gráfico 4.2 Masa molar vs Gravedad específica. 1-Watson, 11-Soreide, 15-Jacoby, 22-Yarborough.

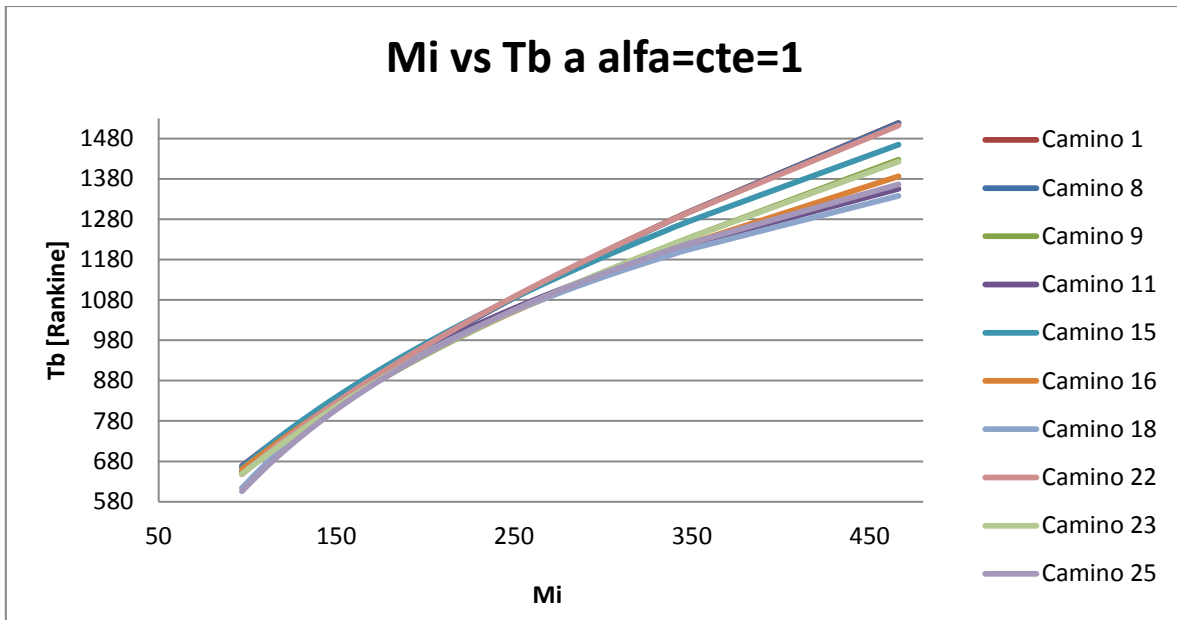


Gráfico 4.3 Temperatura de Ebullición todos los caminos diferentes $\alpha = cte = 1$.

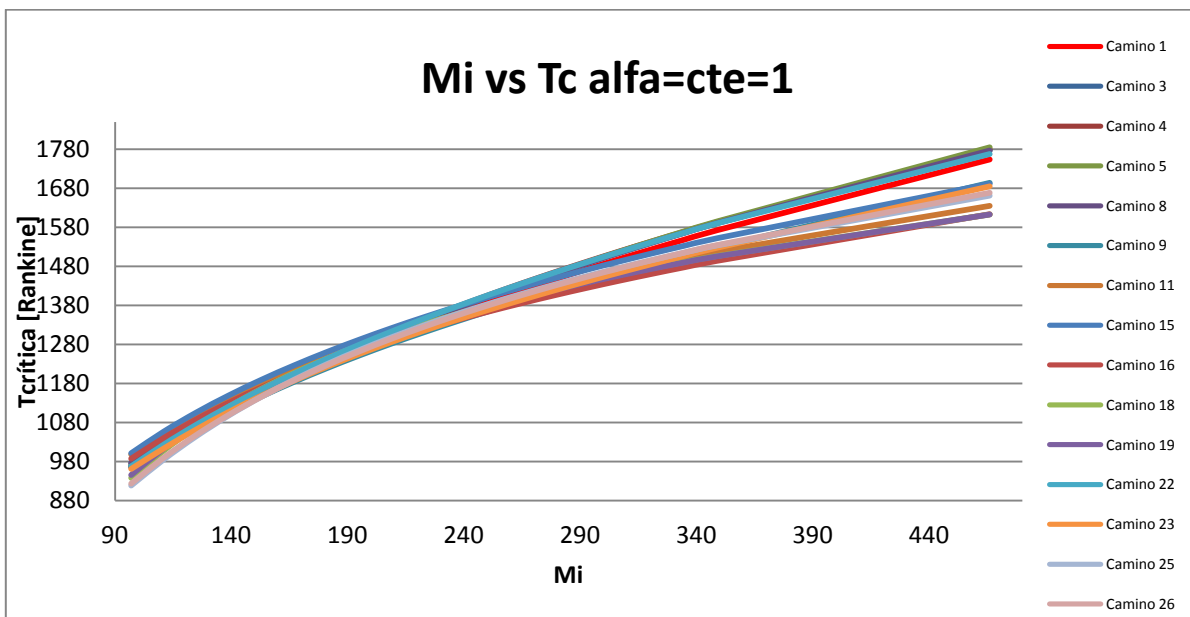


Gráfico 4.4 Masa molar vs Temperatura Crítica todos los caminos diferentes $\alpha = cte = 1$.

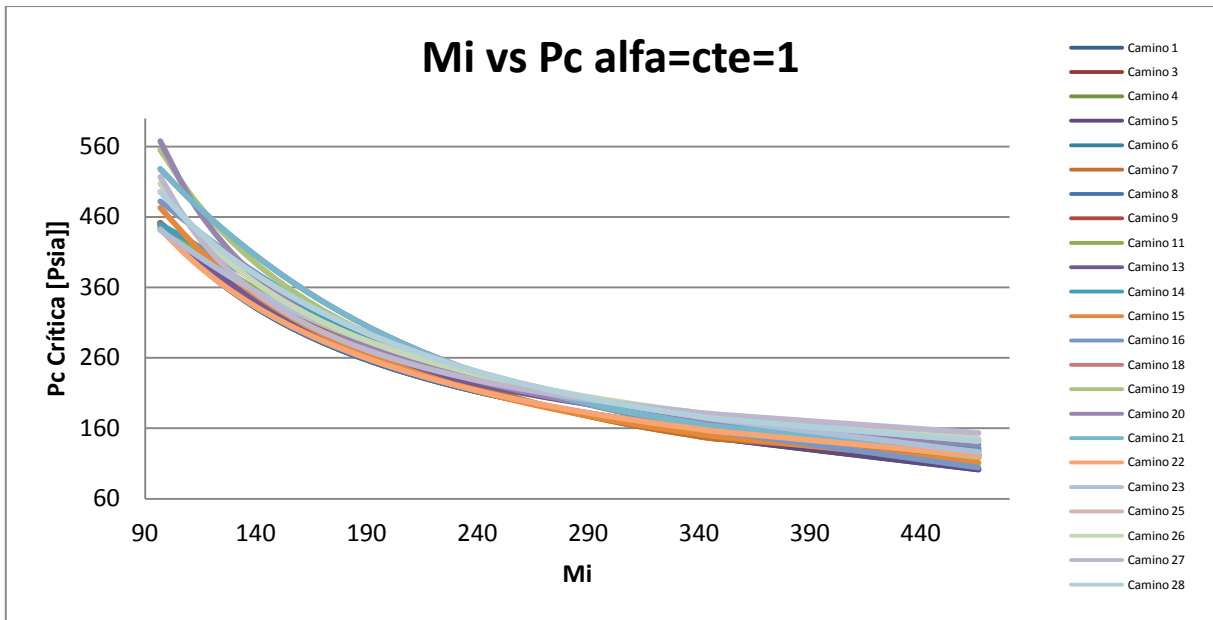


Gráfico 4.5 Masa molar vs Presión Crítica todos los caminos diferentes alfa=cte=1.

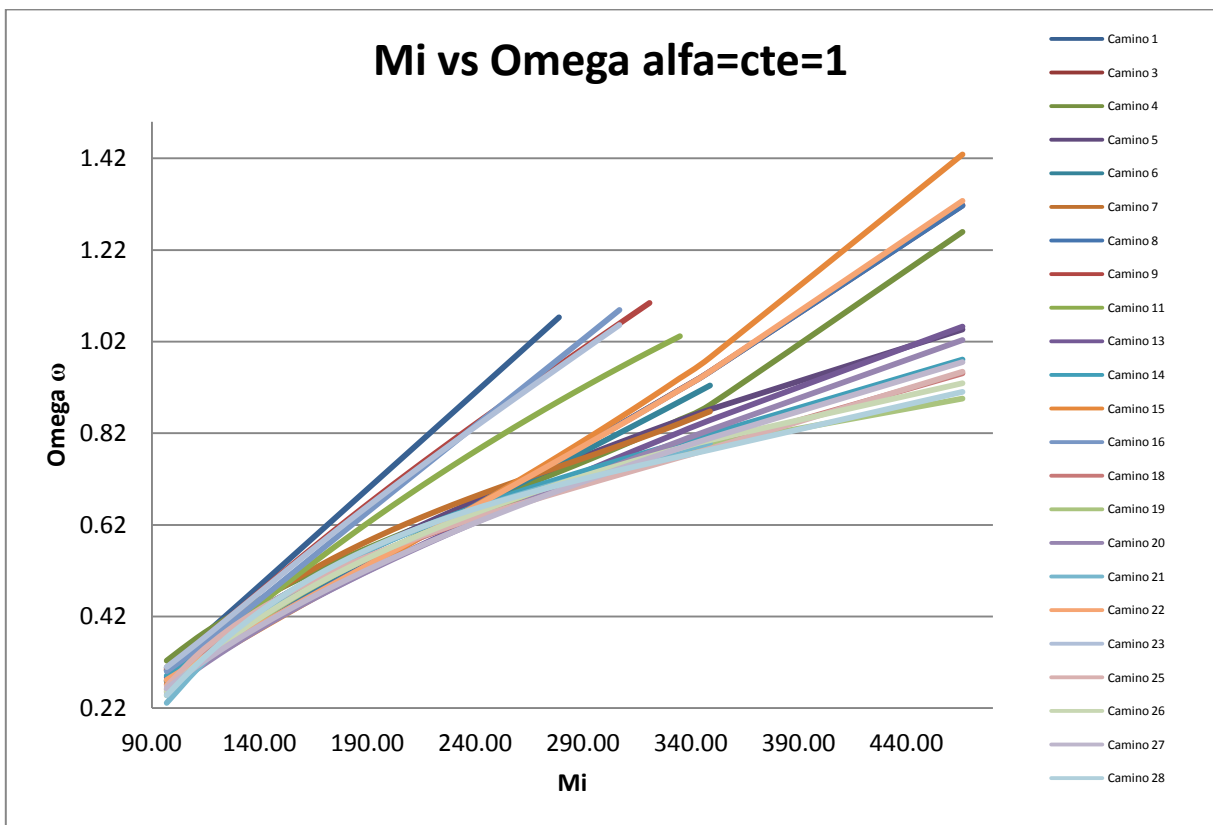


Gráfico 4.6 Masa molar vs Factor acéntrico todos los caminos diferentes alfa=cte=1.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

Los gráficos anteriores resultan de gran utilidad para analizar rápidamente la variabilidad que existe entre todos los caminos.

Los resultados principales que arroja este estudio, pueden ser analizados cuantitativamente mediante la sumatoria de los errores cuadrados propuesta anteriormente. La siguiente tabla muestra la sumatoria de los errores cuadrados de cada camino y bajo cada parámetro alfa. La sumatoria es un reflejo de aquellos caminos que se alejan poco de la tendencia central generada por los datos experimentales de los compuestos puros. La columna que tiene como encabezado “jerarquía” muestra en orden ascendente el mejor camino para de todas las propiedades de inspección para cada alfa. Siendo así el mejor camino el número once, y el más deficiente para estimar las propiedades de inspección el camino número veintisiete.

| <i>Sumatoria de Errores, Todas las Propiedades</i> | | | | | | |
|--|---------------|---------------|---------------|----------------|--------------|------------------|
| <i>Camino #</i> | <i>Alfa=1</i> | <i>Alfa=2</i> | <i>Alfa=4</i> | <i>Alfa=10</i> | <i>Total</i> | <i>Jerarquía</i> |
| 1 | 1.0921 | 0.9283 | 0.8421 | 0.8933 | 3.7558 | 17 |
| 2 | 1.0762 | 0.9562 | 0.8881 | 0.8494 | 3.7699 | 18 |
| 3 | 0.8740 | 0.8492 | 0.8470 | 0.8318 | 3.4020 | 13 |
| 4 | 0.6526 | 0.6309 | 0.6197 | 0.5956 | 2.4989 | 7 |
| 5 | 0.8231 | 0.7217 | 0.6695 | 0.6881 | 2.9024 | 9 |
| 6 | 0.8063 | 0.7695 | 0.7526 | 0.7361 | 3.0646 | 10 |
| 7 | 0.6609 | 0.6414 | 0.6278 | 0.6151 | 2.5452 | 8 |
| 8 | 0.8745 | 0.8525 | 0.8476 | 0.8391 | 3.4137 | 14 |
| 9 | 0.3842 | 0.3391 | 0.3247 | 0.3222 | 1.3702 | 2 |
| 10 | 1.0641 | 1.0430 | 1.0314 | 1.0104 | 4.1489 | 21 |
| 11 | 0.2963 | 0.2820 | 0.2791 | 0.2764 | 1.1338 | 1 |
| 12 | 0.8673 | 0.8433 | 0.8340 | 0.8696 | 3.4142 | 15 |
| 13 | 1.0206 | 1.0145 | 1.0165 | 1.0455 | 4.0971 | 20 |
| 14 | 0.7760 | 0.7684 | 0.7659 | 0.8035 | 3.1138 | 11 |
| 15 | 0.8532 | 0.8261 | 0.8184 | 0.8068 | 3.3045 | 12 |
| 16 | 0.5096 | 0.4587 | 0.4339 | 0.4790 | 1.8812 | 5 |
| 17 | 0.4664 | 0.4337 | 0.4206 | 0.4385 | 1.7591 | 4 |
| 18 | 1.0619 | 1.0355 | 1.0106 | 1.0811 | 4.1891 | 23 |
| 19 | 1.0968 | 1.0551 | 1.0233 | 1.0599 | 4.2350 | 25 |
| 20 | 1.1354 | 1.1133 | 1.0944 | 1.0918 | 4.4349 | 27 |
| 21 | 1.0539 | 1.0188 | 0.9866 | 0.9985 | 4.0578 | 19 |
| 22 | 0.8757 | 0.8591 | 0.8560 | 0.8466 | 3.4374 | 16 |
| 23 | 0.3855 | 0.3491 | 0.3364 | 0.3330 | 1.4040 | 3 |
| 24 | 0.4930 | 0.4982 | 0.5093 | 0.5224 | 2.0228 | 6 |
| 25 | 1.0700 | 1.0376 | 1.0283 | 1.0510 | 4.1869 | 22 |
| 26 | 1.1050 | 1.0526 | 1.0337 | 1.0761 | 4.2674 | 26 |
| 27 | 1.2556 | 1.2126 | 1.1990 | 1.2439 | 4.9110 | 28 |
| 28 | 1.0825 | 1.0382 | 1.0201 | 1.0619 | 4.2028 | 24 |

Tabla 4.7 Sumatoria de errores cuadrados para todos los caminos y todas las alfas propuestas.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

De la tabla 4.7 podemos escoger los mejores caminos para determinar las propiedades de inspección de un crudo de cuya composición no tenemos ningún conocimiento previo.

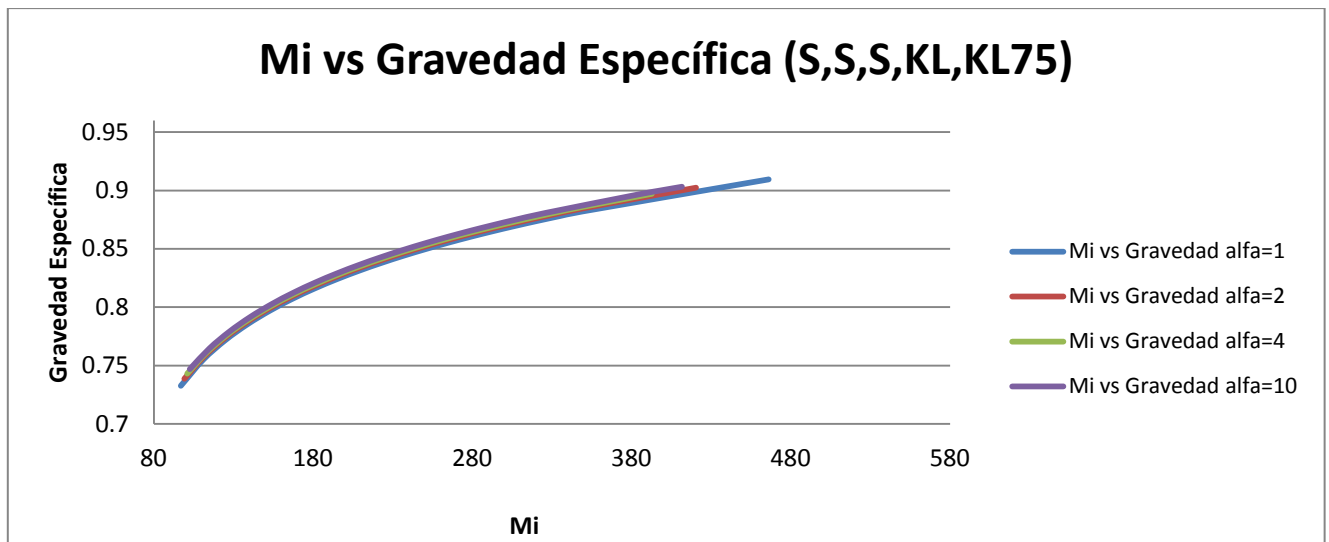
| Jerarquía Ascendente | Camino # | γ_i | T_b | T_c | P_c | ω |
|----------------------|----------|------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|
| 1 | 11 | Soreide | Soreide | Soreide | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |
| 2 | 9 | Watson | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |
| 3 | 23 | Yarborough | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |

Tabla 4.8 Mejores caminos en jerarquía ascendente.

De acuerdo a la tabla 4.8 el mejor camino de cálculo es el once. A continuación se muestran los gráficos que fueron generados por este camino de correlaciones.

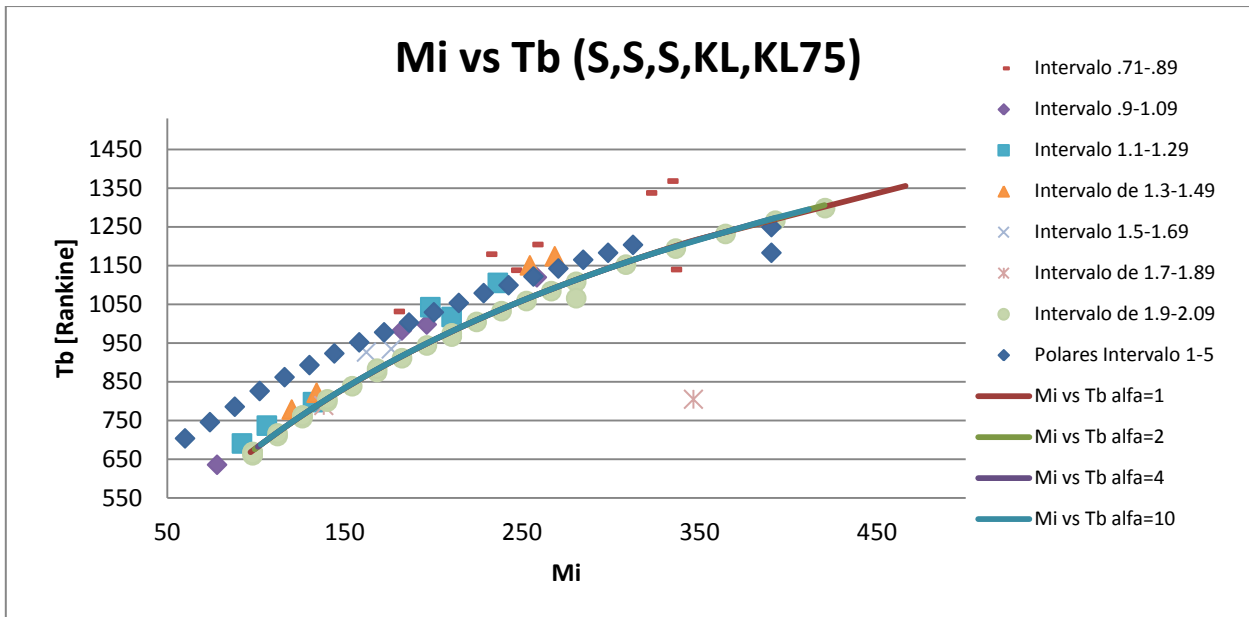
| Jerarquía Ascendente | Camino # | γ_i | T_b | T_c | P_c | Ω |
|----------------------|----------|------------|---------|---------|--------------|-------------------|
| 1 | 11 | Soreide | Soreide | Soreide | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |

Tabla 4.9 Mejor camino para estimar propiedades de inspección para un crudo de composición desconocida.



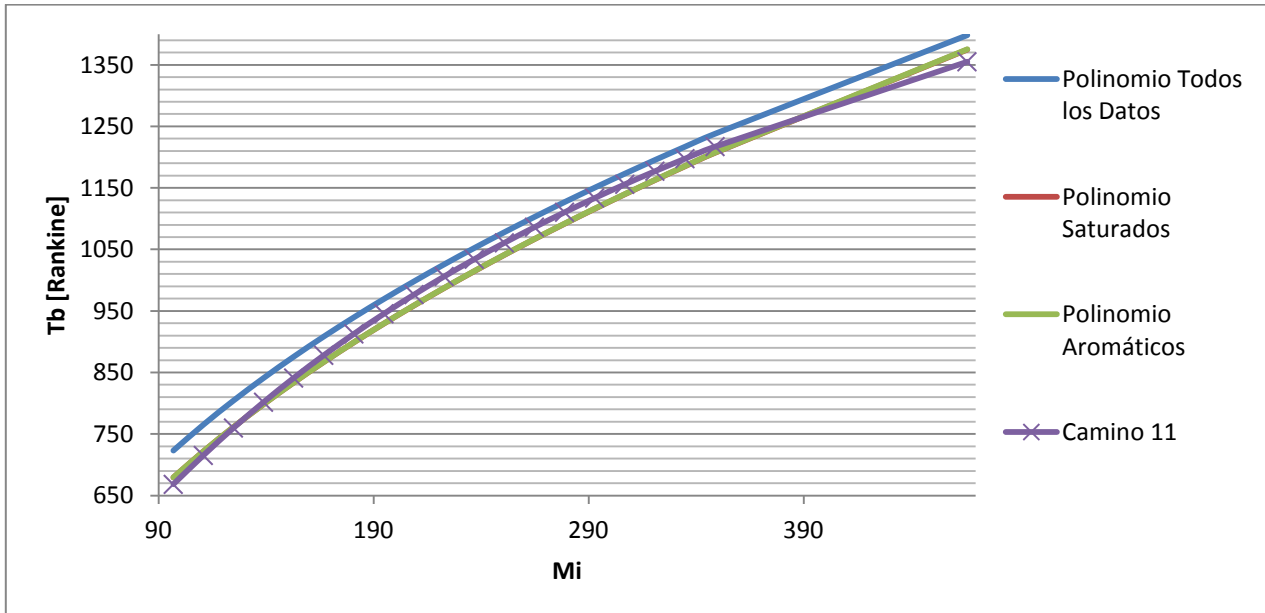
Gráfica 4.10 Masa molar vs gravedad específica camino once (S,S,S,KL,KL75).

En el gráfico 4.10 es posible observar la tendencia de la gravedad específica estimada para diversos crudos, lo que cambia en cada uno de ellos es la distribución molar que es función del parámetro alfa.

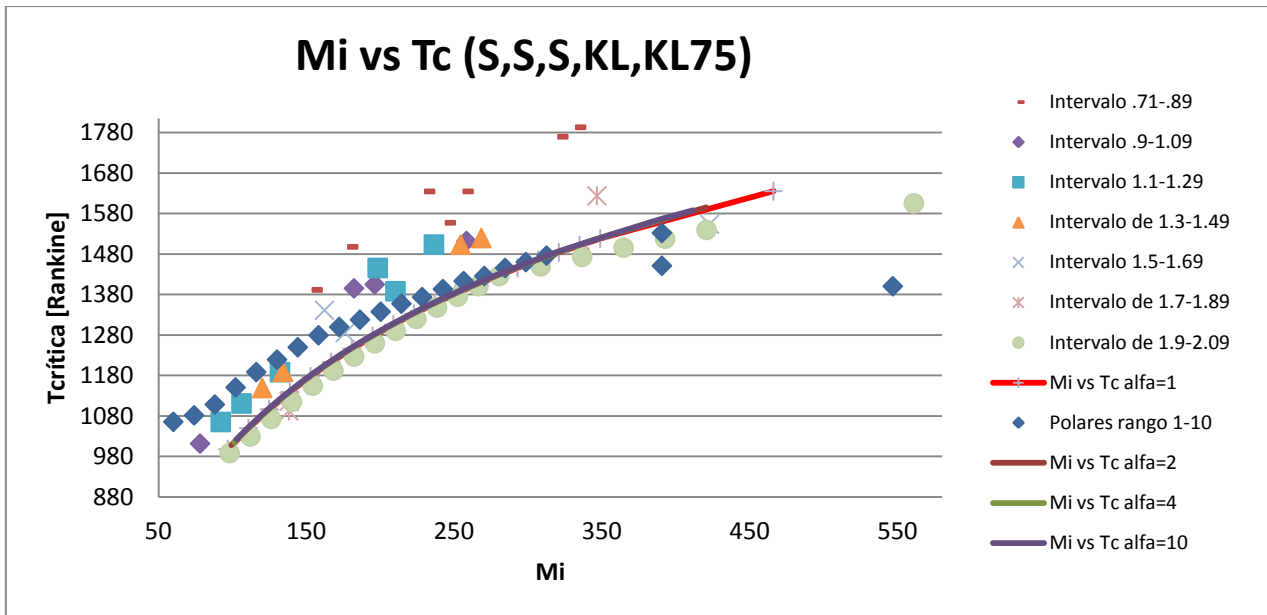


Gráfica 4.11 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino once (S,S,S,KL,KL75).

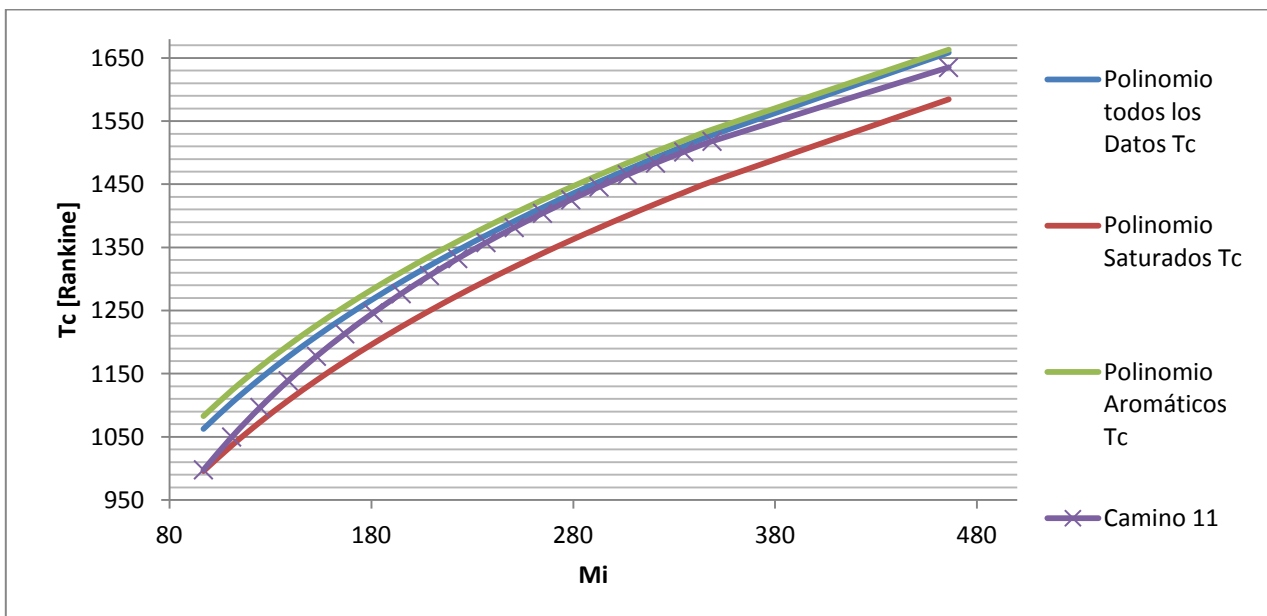
En el gráfico 4.11 es posible ver la dispersión de los datos experimentales de acuerdo al cociente H/C. Entre más cercano es a 2 (puntos grises) las funciones se apega mas a los datos.



Gráfica 4.12 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino once contraste con polinómios (S,S,S,KL,KL75).

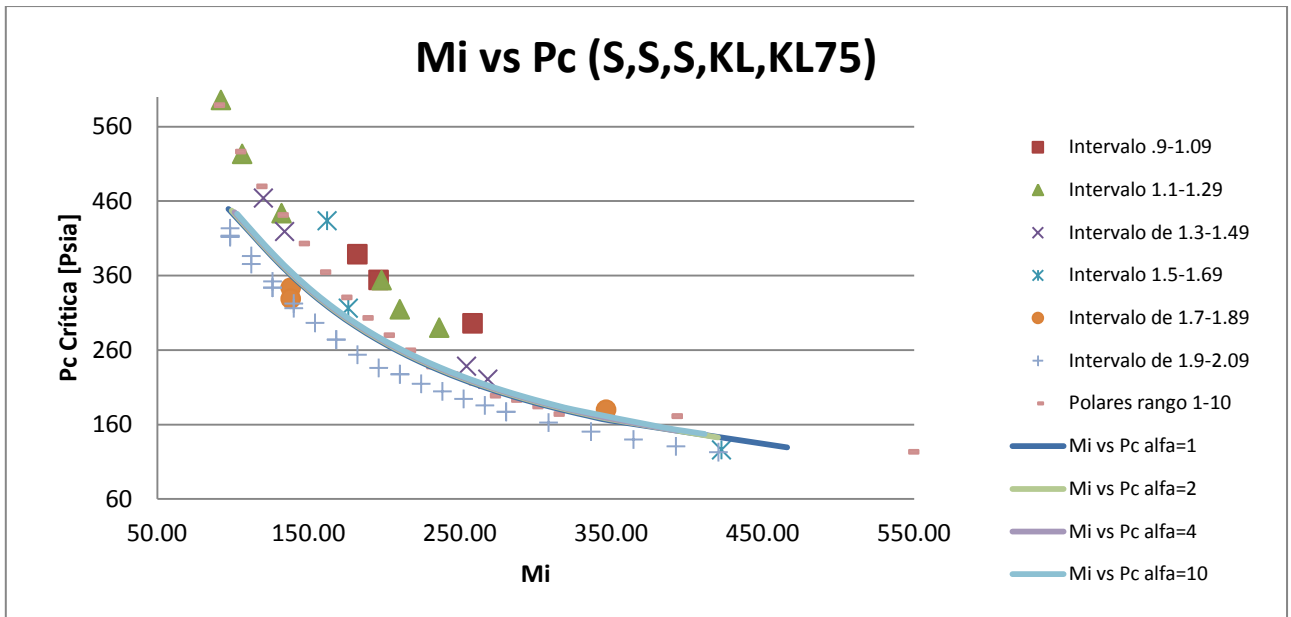


Gráfica 4.13 Masa molar vs Temperatura crítica camino once (S,S,S,KL,KL75).

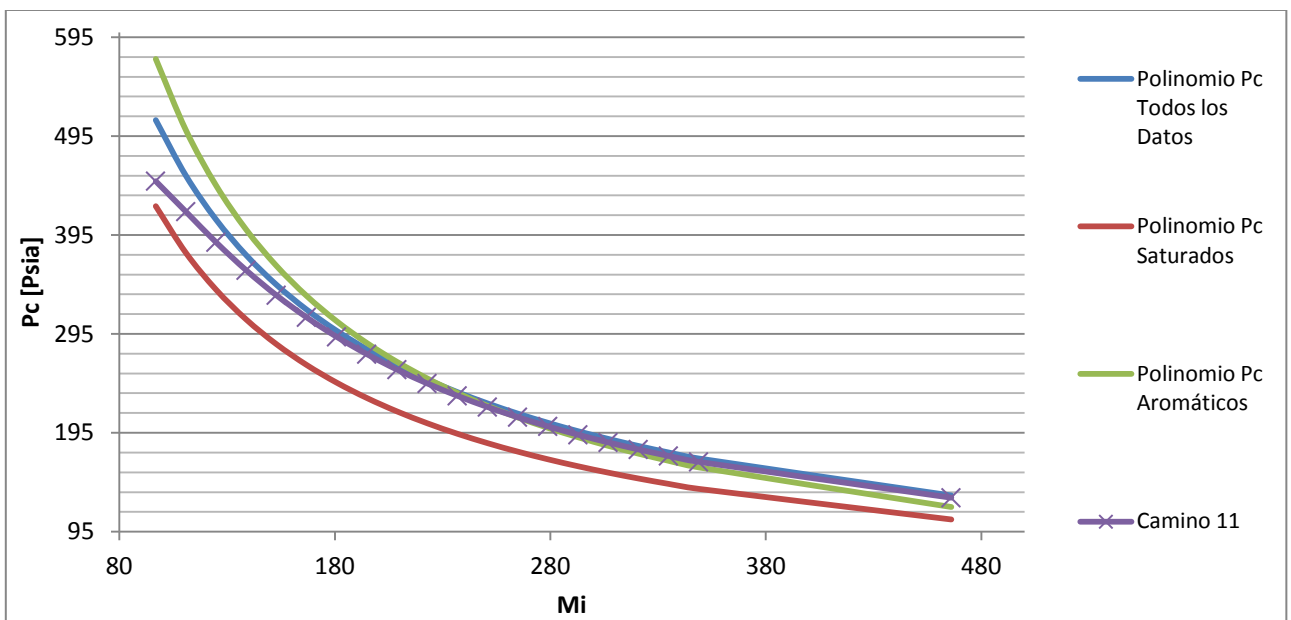


Gráfica 4.14 Masa molar vs Temperatura crítica camino once contraste con polinómios (S,S,S,KL,KL75).

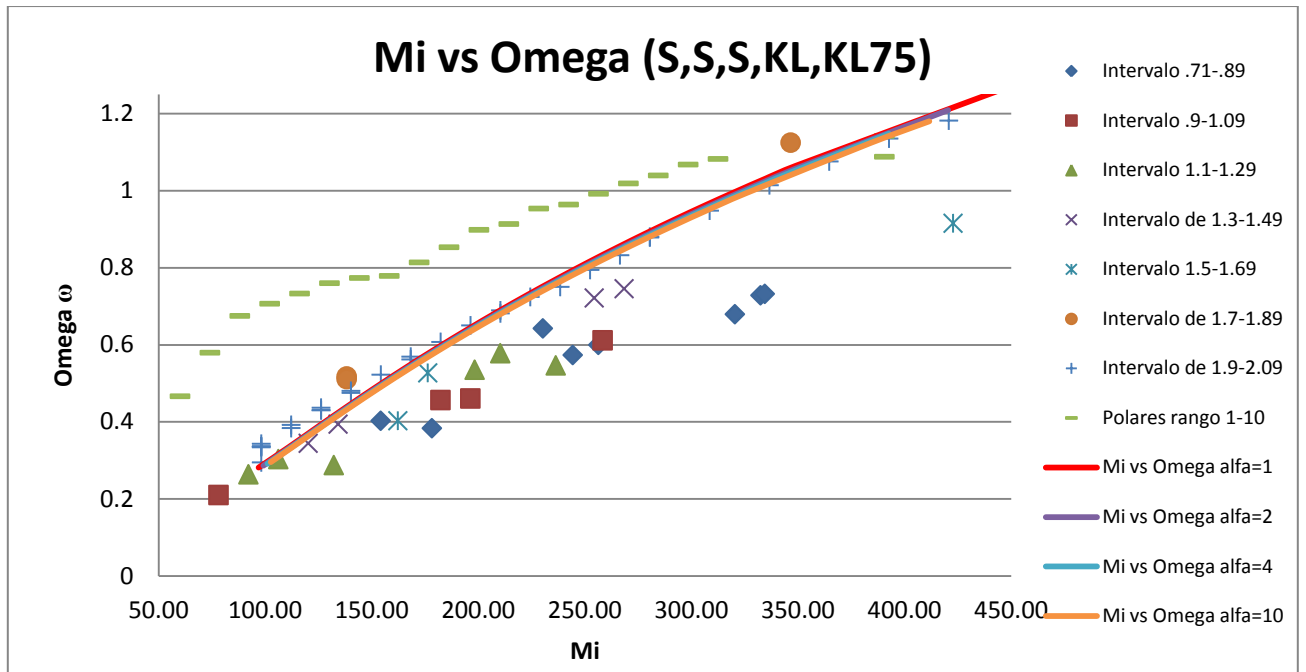
El gráfico 4.14 muestra la función que describe el camino once en contraste a los polinomios propuestos a través de los datos experimentales de compuestos puros.



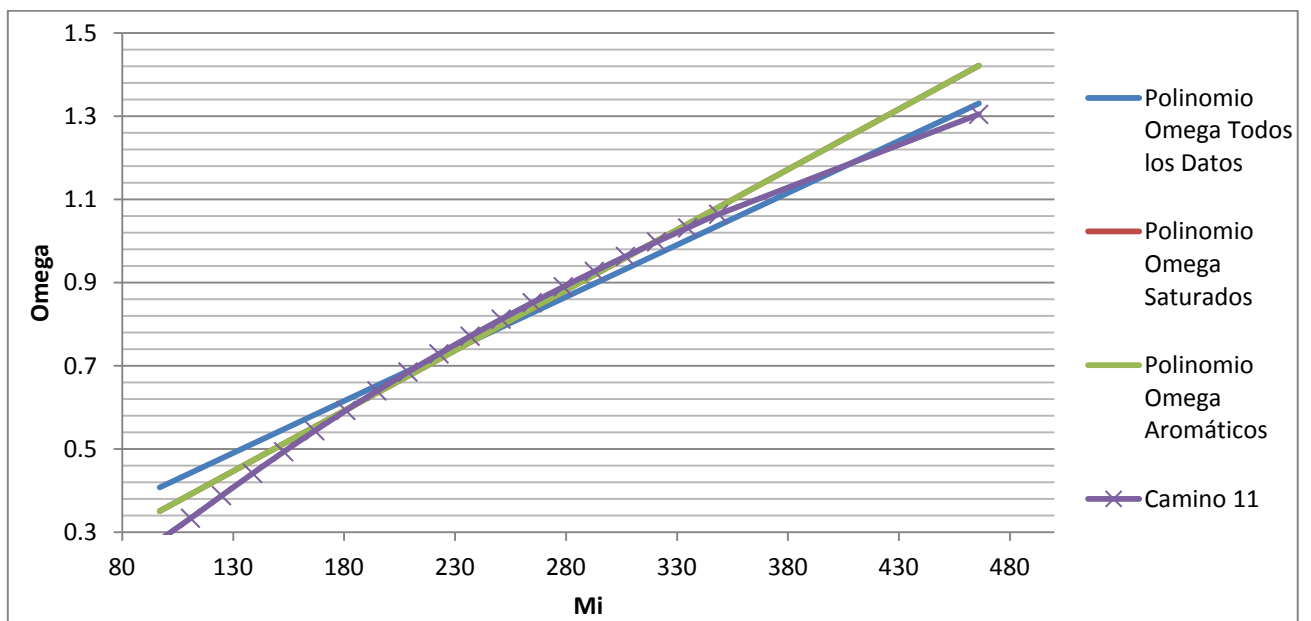
Gráfica 4.15 Masa molar vs Presión crítica camino once (S,S,S,KL,KL75).



Gráfica 4.16 Masa molar vs Presión crítica camino once contaste con polinomios generados (S,S,S,KL,KL75).



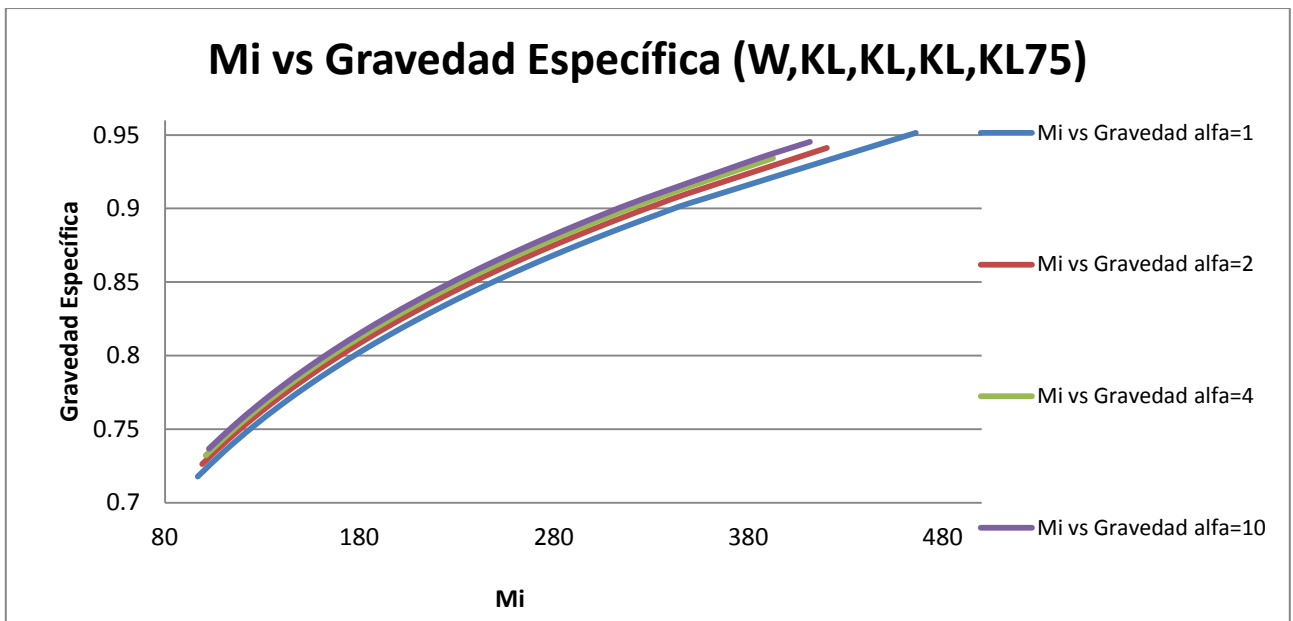
Gráfica 4.17 Masa molar vs Factor acéntrico camino once (S,S,S,KL,KL75).



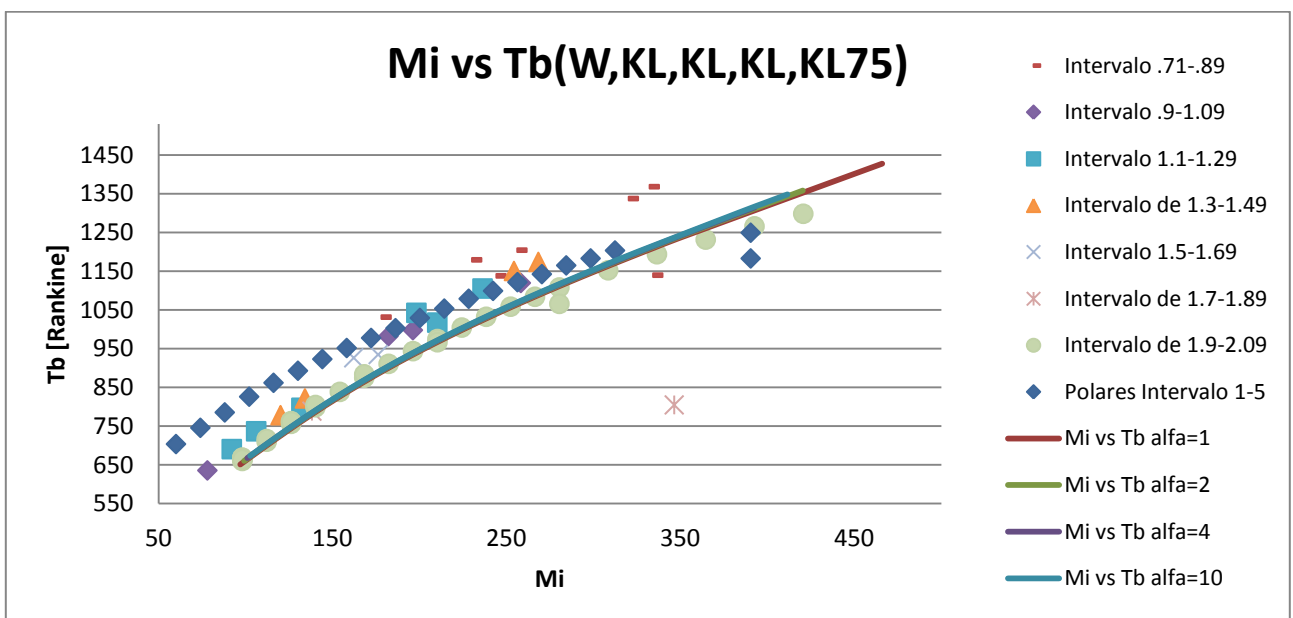
Gráfica 4.18 Masa molar vs Factor acéntrico camino once contraste con polinomios generados (S,S,S,KL,KL75).



El segundo mejor camino en orden ascendente es el número 9. Camino que representa la secuencia Watson, Kesler y Lee, Kesler y Lee, Kesler y Lee, Kesler y Lee 1975



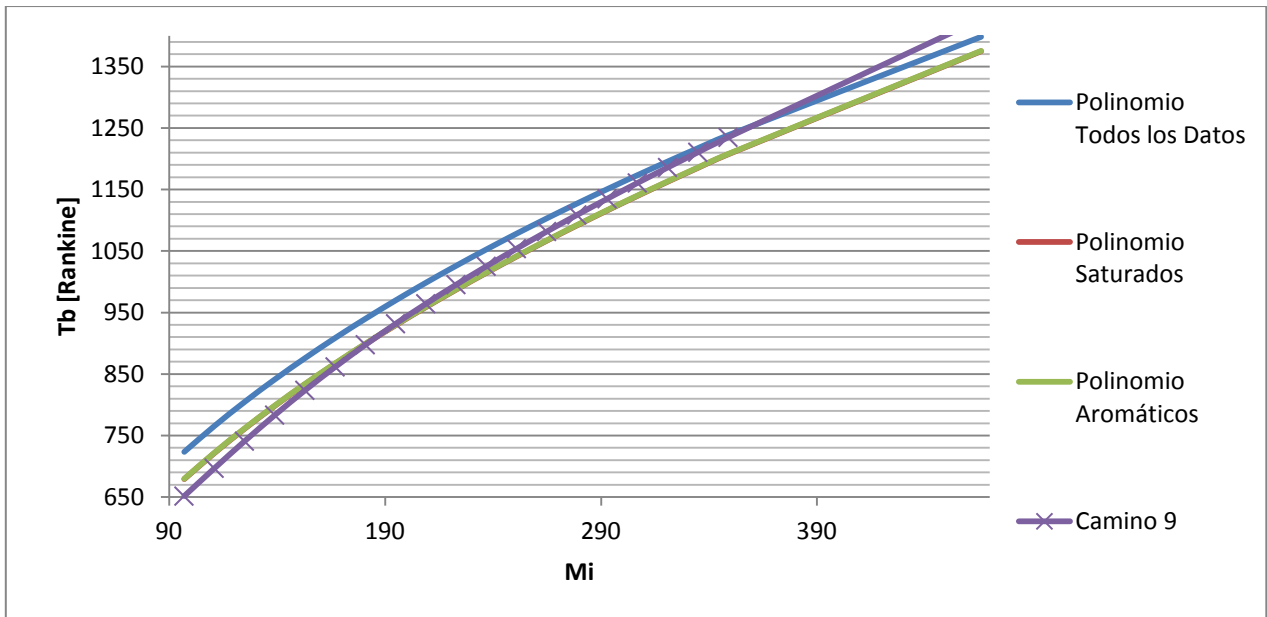
Gráfica 4.19 Masa molar vs Gravedad específica camino Nueve (W, KL, KL, KL, KL75).



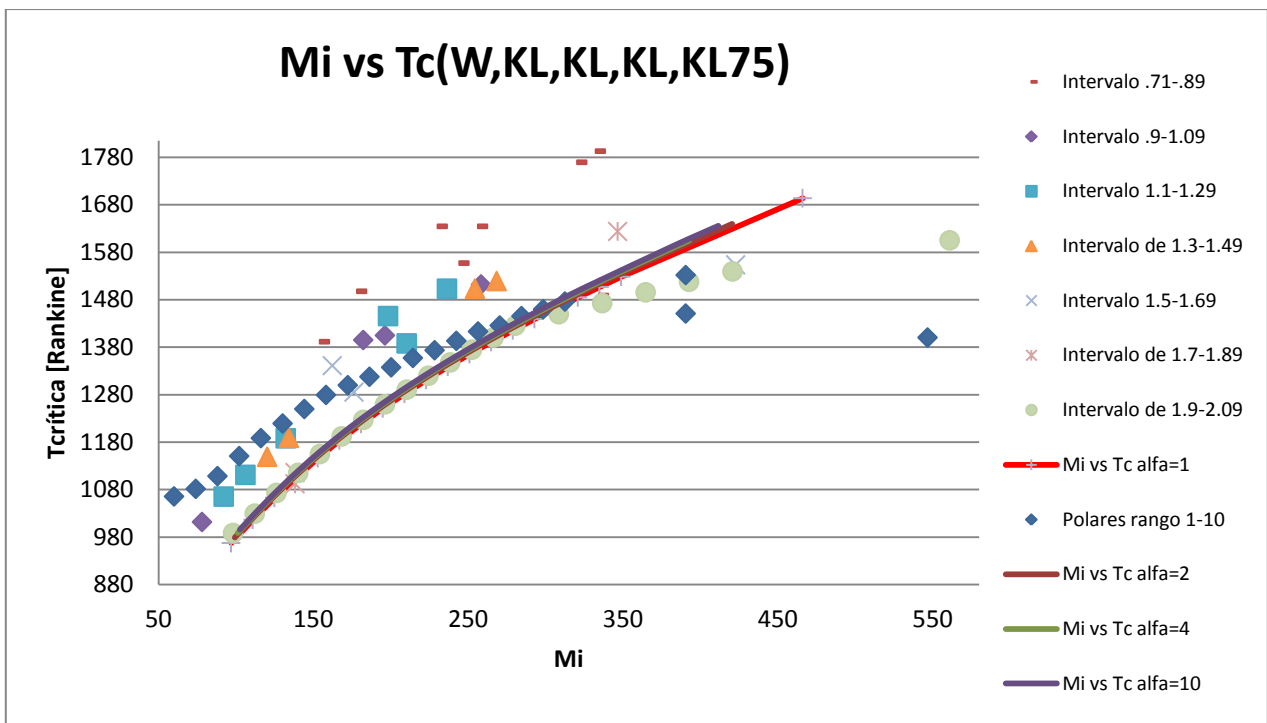
Gráfica 4.20 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino Nueve (W, KL, KL, KL, KL75).



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



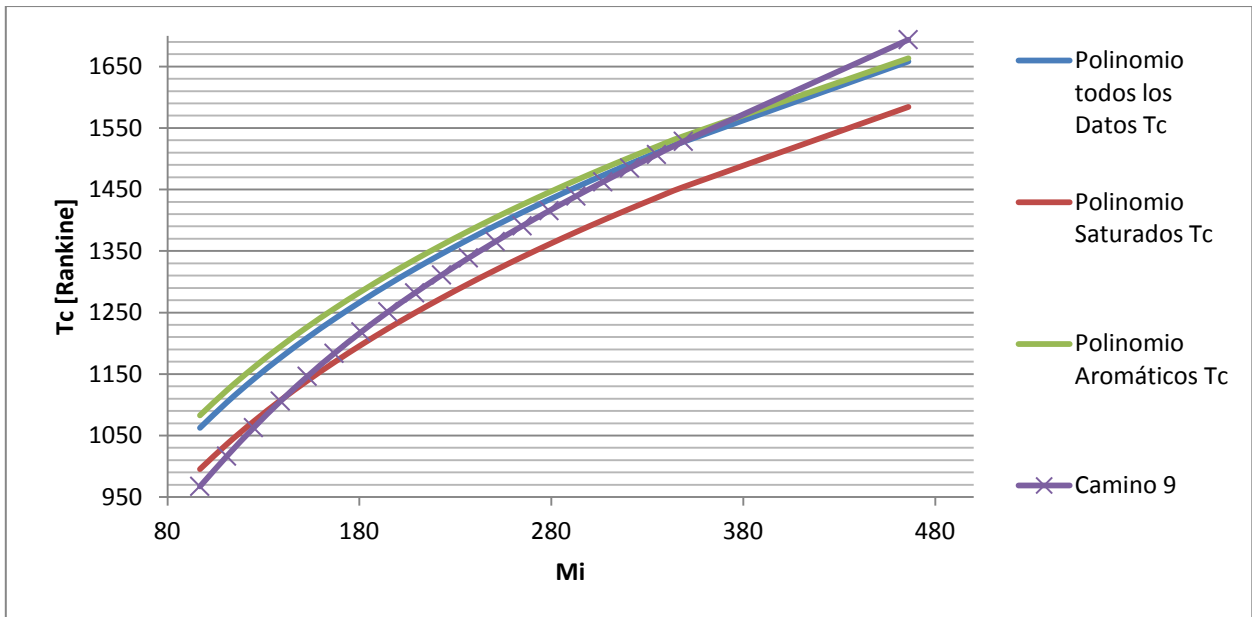
Gráfica 4.21 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino Nueve contraste con polinomios generados. (W,KL,KL,KL,KL75).



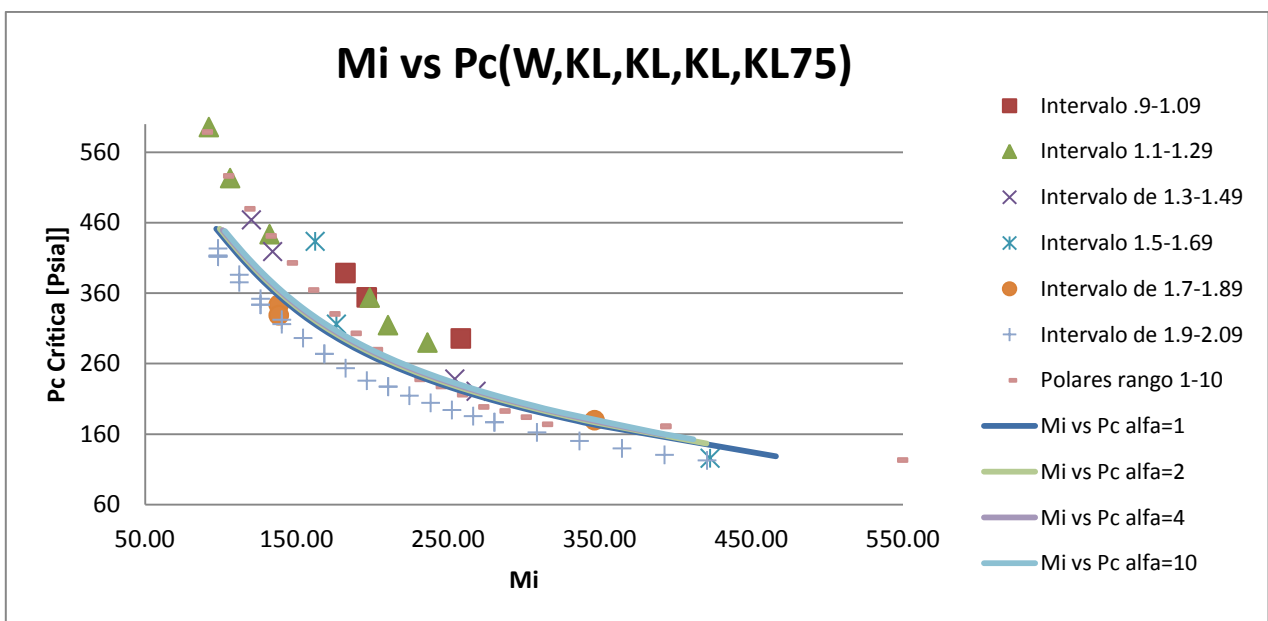
Gráfica 4.22 Masa molar vs Temperatura crítica camino Nueve (W,KL,KL,KL,KL75).



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



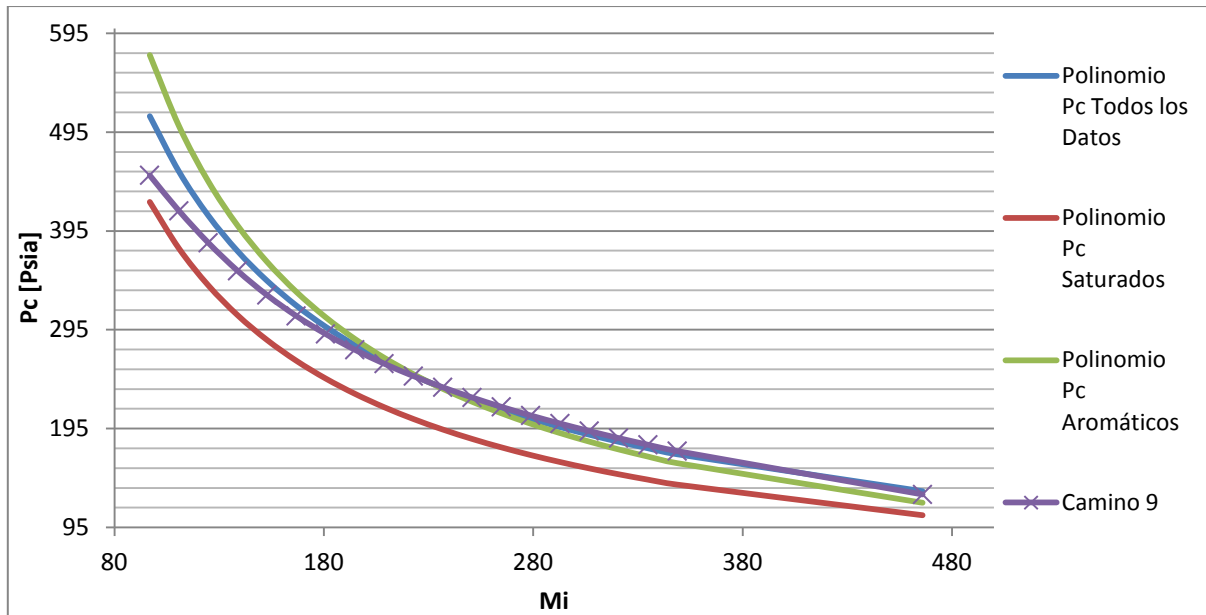
Gráfica 4.23 Masa molar vs Temperatura crítica camino Nueve contraste con polinomios generados. (W,KL,KL,KL,KL75).



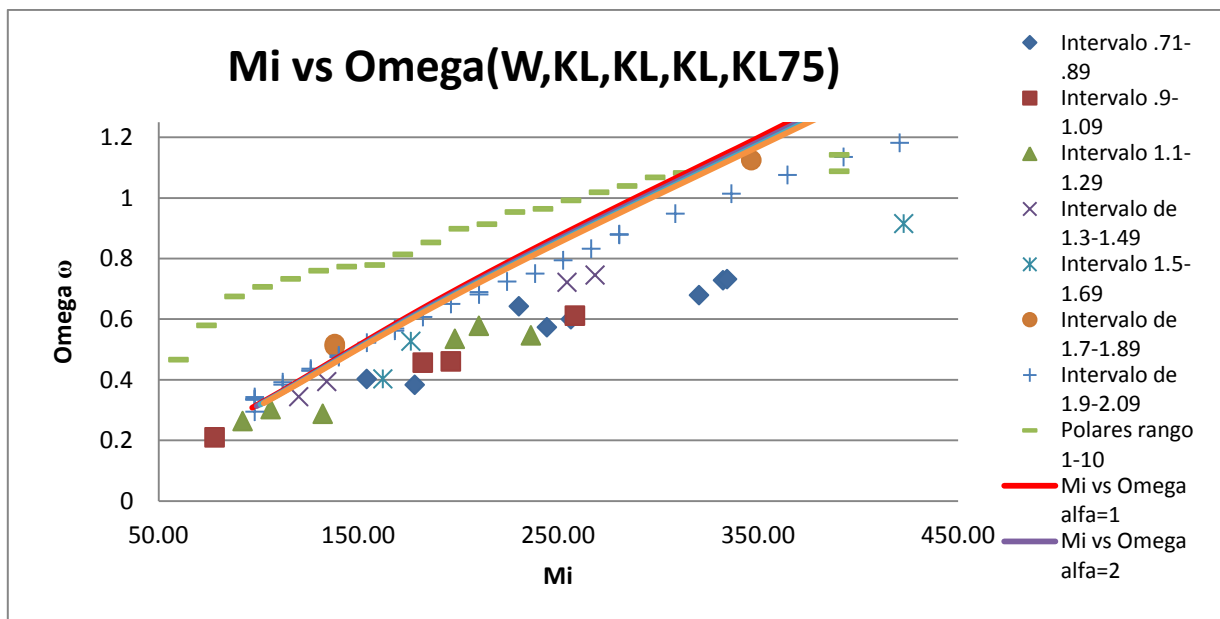
Gráfica 4.24 Masa molar vs Presión crítica camino Nueve (W,KL,KL,KL,KL75).



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



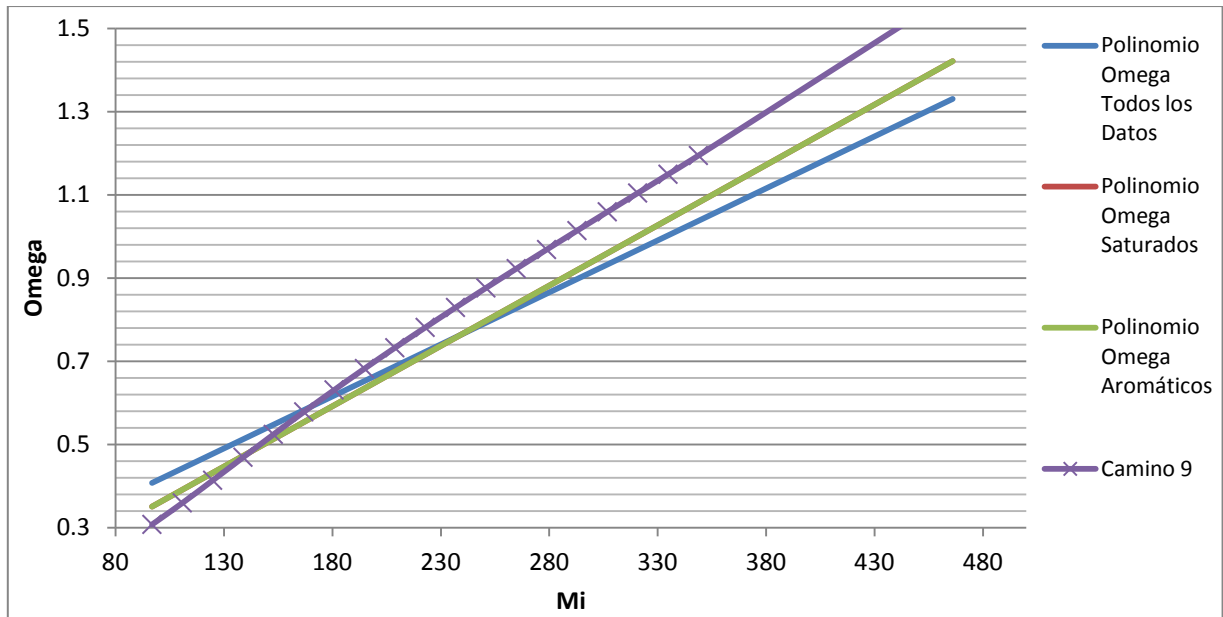
Gráfica 4.25 Masa molar vs Presión crítica camino Nueve contraste con polinomios generados. (W,KL,KL,KL,KL75).



Gráfica 4.26 Masa molar vs Factor acéntrico camino Nueve (W,KL,KL,KL,KL75).

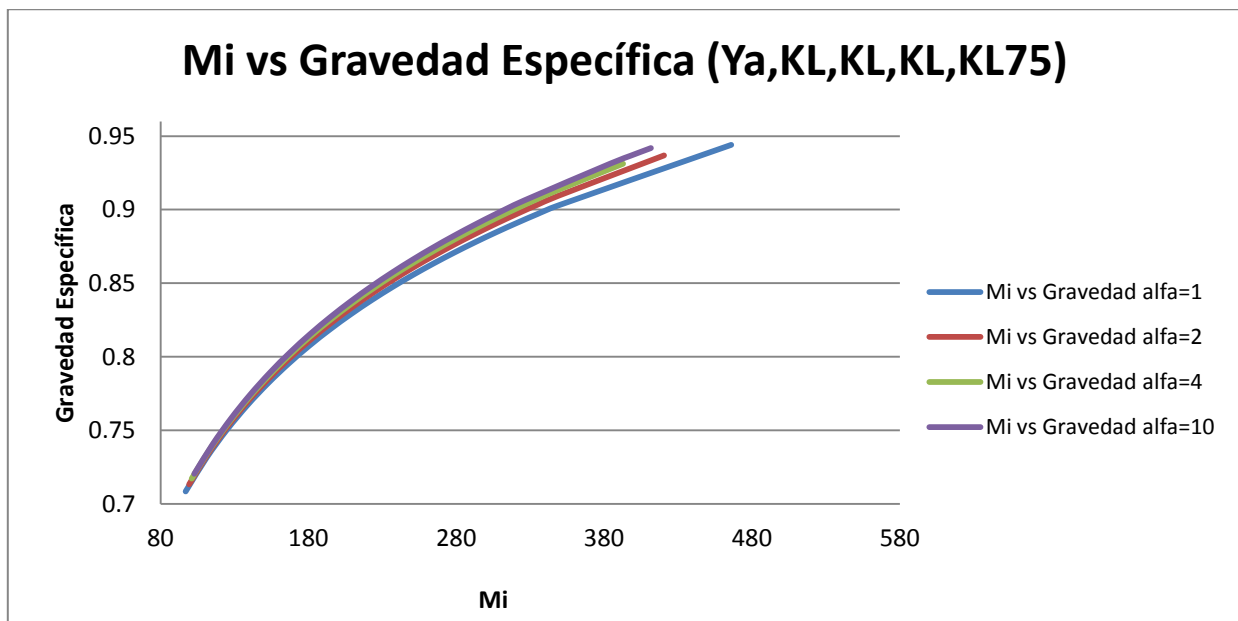


Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

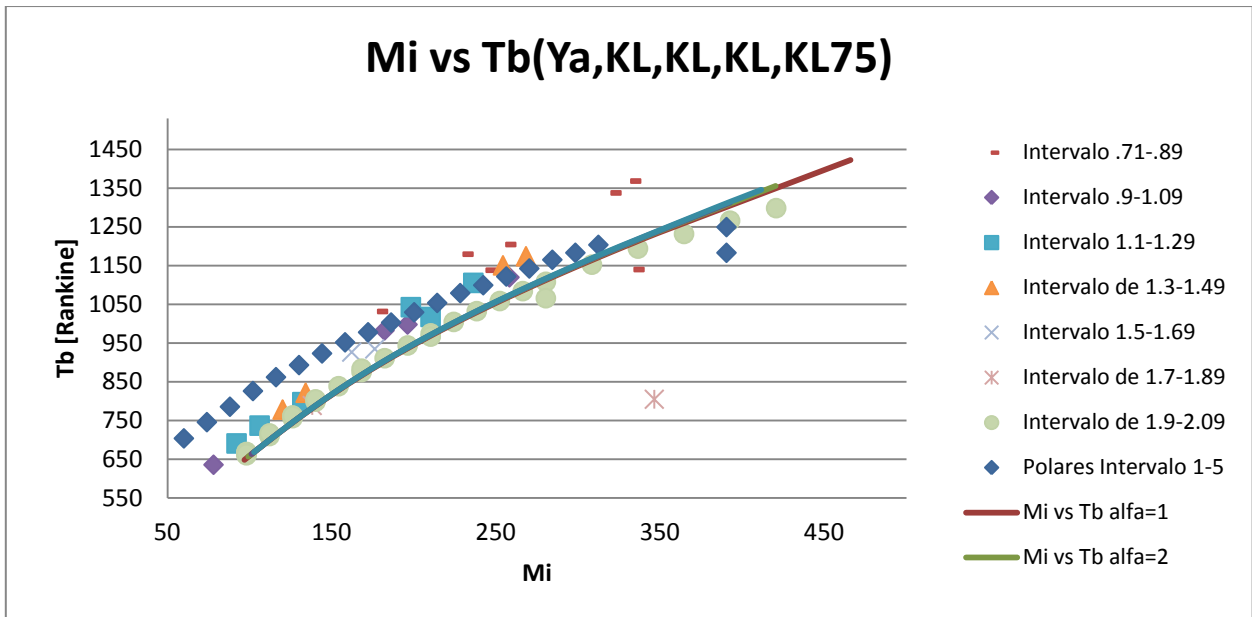


Gráfica 4.26 Masa molar vs Factor acéntrico camino Nueve contraste polinomios generados. (W,KL,KL,KL,KL75).

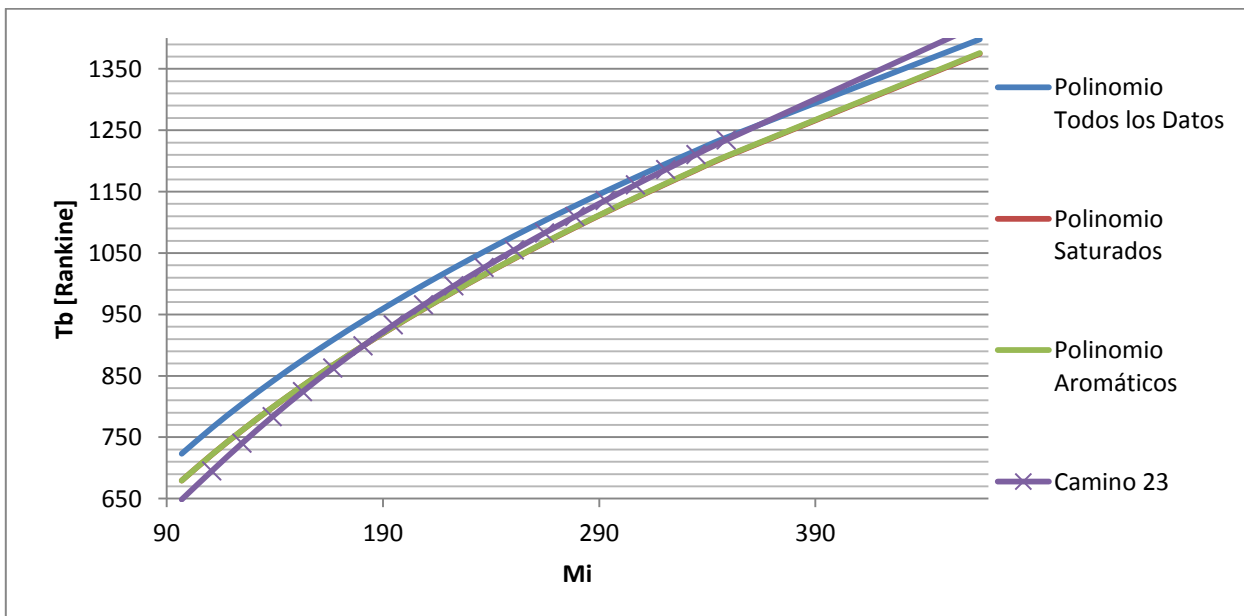
El tercer mejor camino para calcular las propiedades de inspección, es el número 23. Que sigue la secuencia Yarborough, Kelsler y Lee, Kesler y Lee, Kesler y Lee, Kesler y Lee 1975



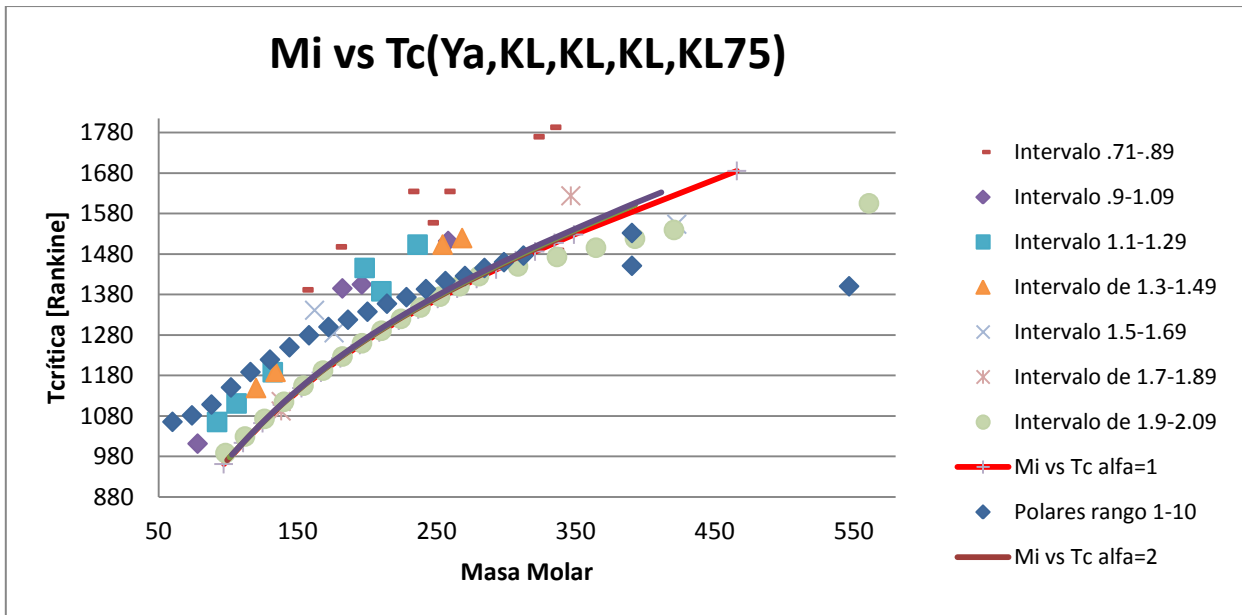
Gráfica 4.27 Masa molar vs Gravedad específica camino Veintitrés (Ya,KL,KL,KL,KL75).



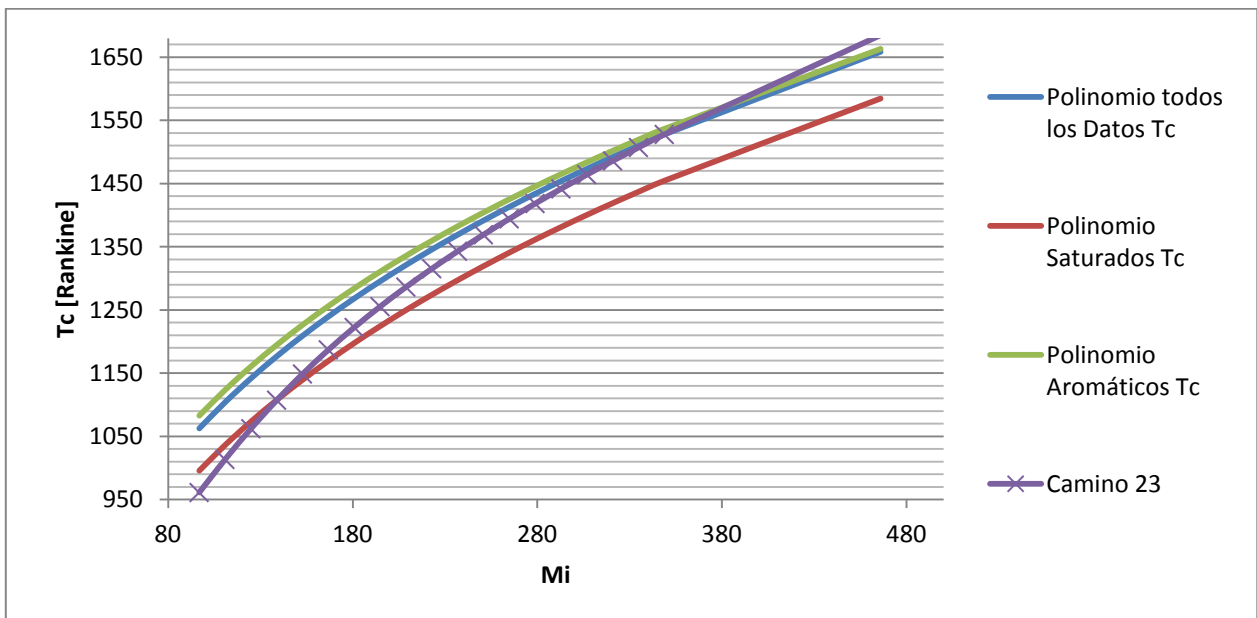
Gráfica 4.28 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino Veintitrés (Ya,KL,KL,KL,KL75).



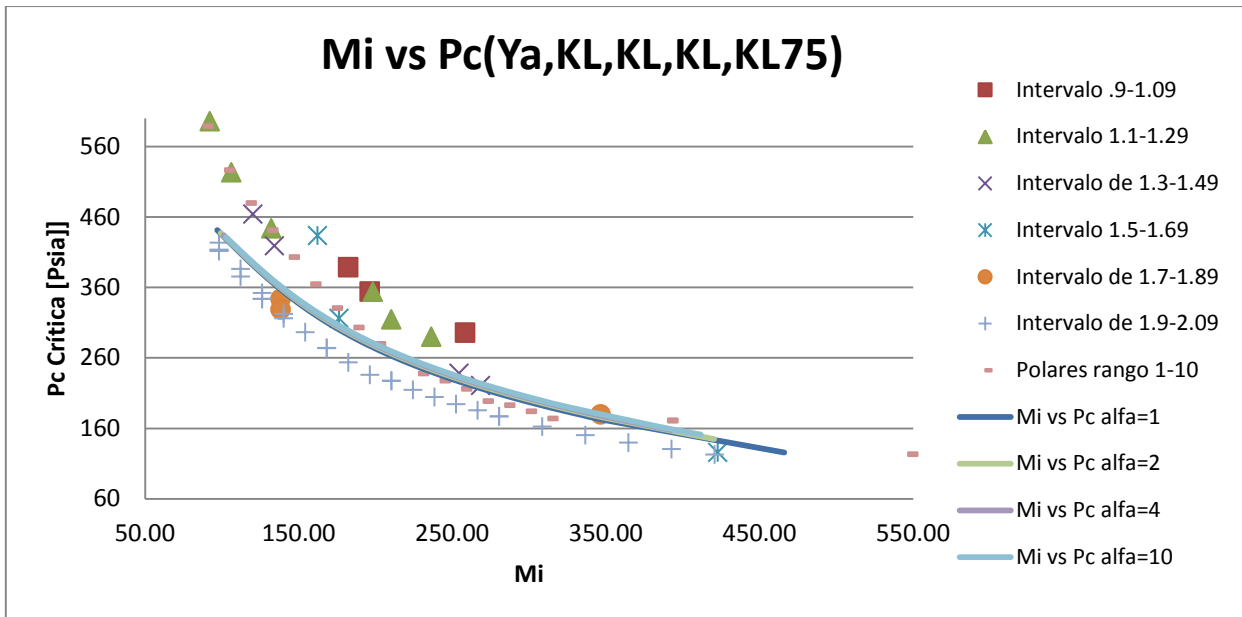
Gráfica 4.29 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino Veintitrés contraste polinomios generados (Ya,KL,KL,KL,KL75).



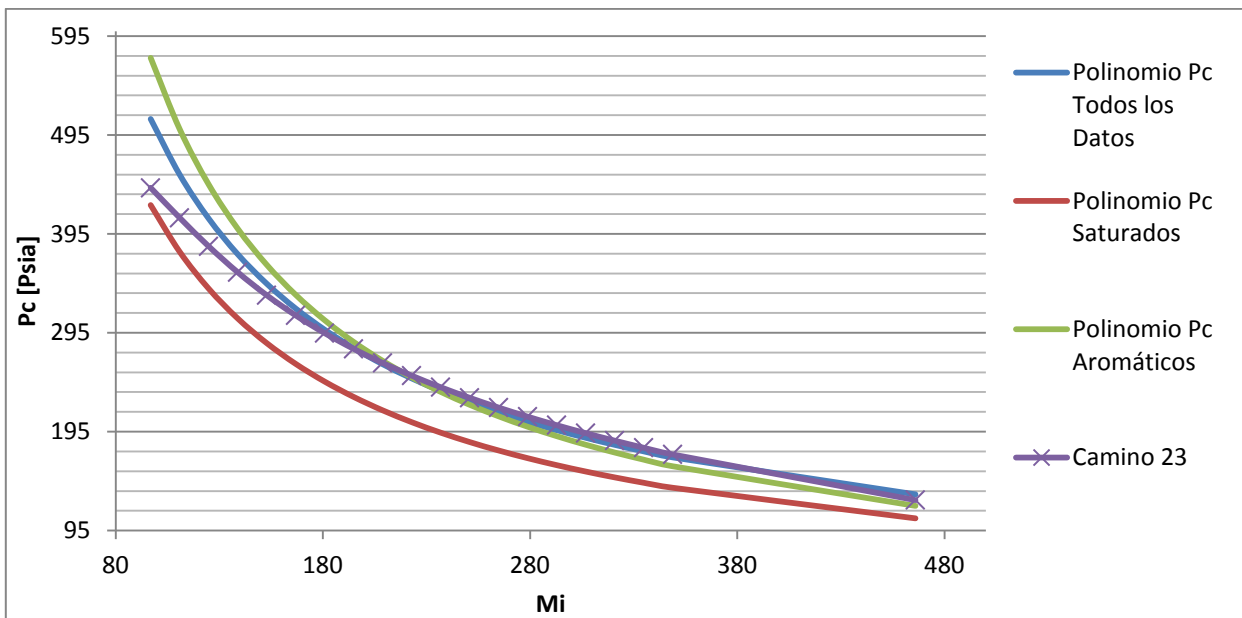
Gráfica 4.30 Masa molar vs Temperatura crítica camino Veintitrés (Ya,KL,KL,KL,KL75).



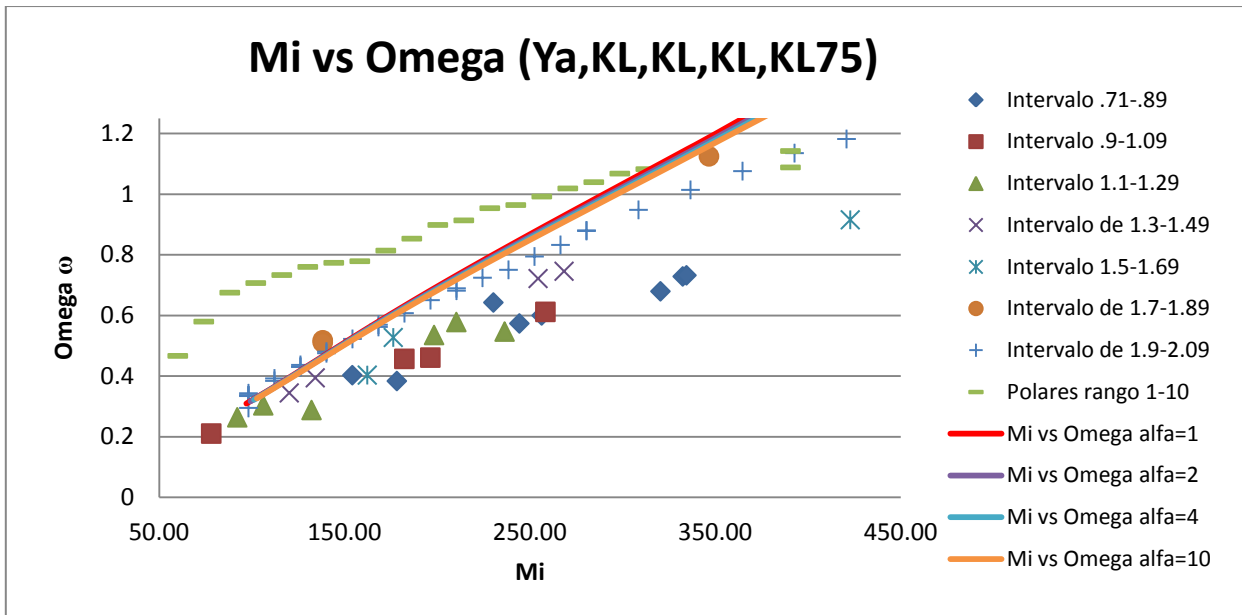
Gráfica 4.31 Masa molar vs Temperatura crítica camino Veintitrés contraste con polinomios Generados (Ya,KL,KL,KL,KL75).



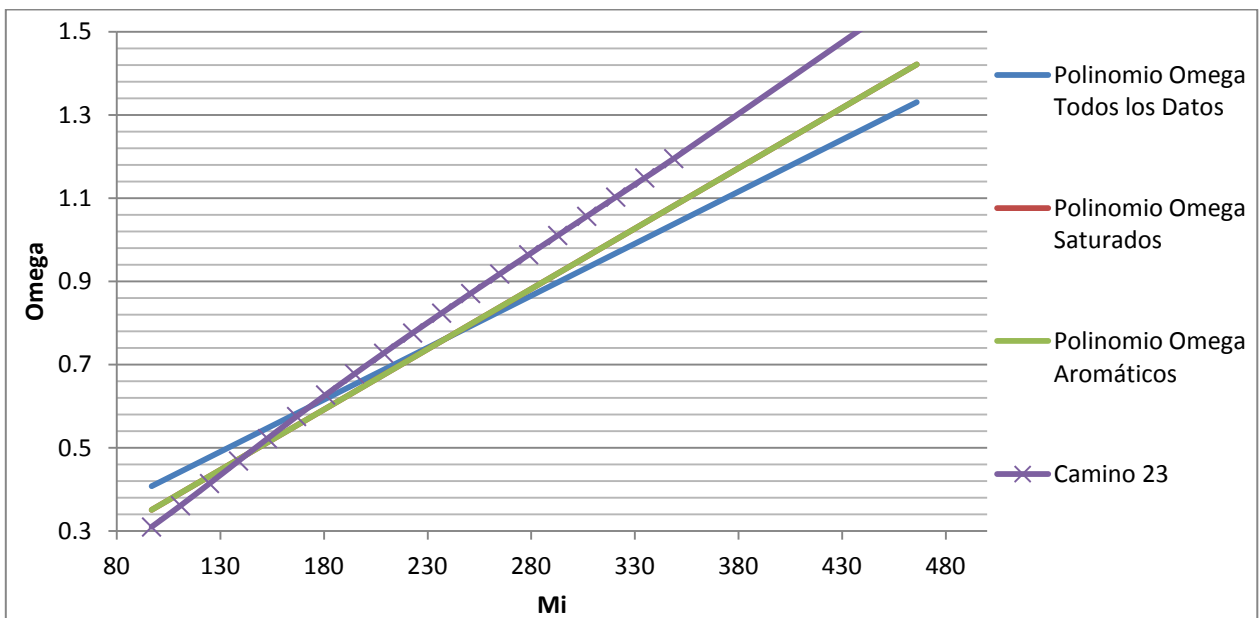
Gráfica 4.32 Masa molar vs Presión crítica camino Veintitrés (Ya, KL, KL, KL, KL75).



Gráfica 4.33 Masa molar vs Presión crítica camino Veintitrés contraste con polinomios generados. (Ya, KL, KL, KL, KL75).



Gráfica 4.34 Masa molar vs Factor acéntrico camino Veintitrés (Ya,KL,KL,KL,KL75).



Gráfica 4.35 Masa molar vs Factor acéntrico camino Veintitrés contraste con polinomios Generados (Ya,KL,KL,KL,KL75).



En contraste los caminos más deficientes para estimar las propiedades de inspección contrastados contra un polinomio son los siguientes.

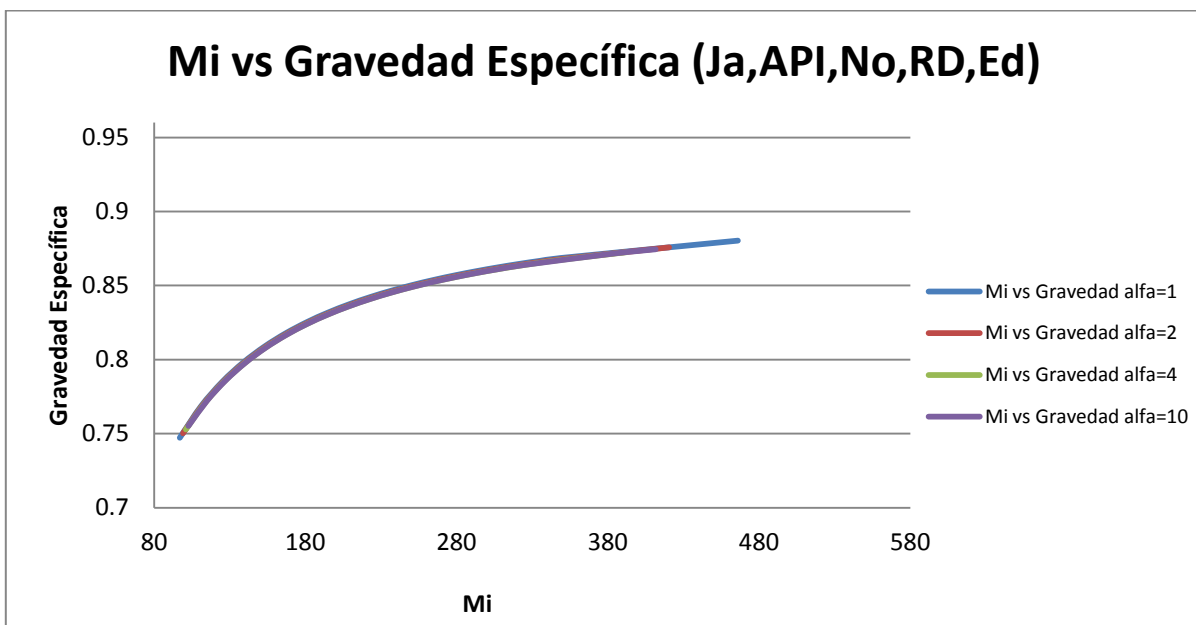
| <i>Jerarquía Ascendente</i> | <i>Camino #</i> | γ_i | T_b | T_c | P_c | ω |
|-----------------------------|-----------------|------------|-------|-------|-----------------|----------|
| 26 | 26 | Yarborough | API | Nokay | Kesler y Lee | Edmister |
| 27 | 20 | Jacobi | API | Nokay | Riazi y Daubert | Edmister |
| 28 | 27 | Yarborough | API | Nokay | Riazi y Daubert | Edmister |

Tabla 4.36 Jerarquía de caminos más deficientes para calcular propiedades de inspección, orden ascendente.

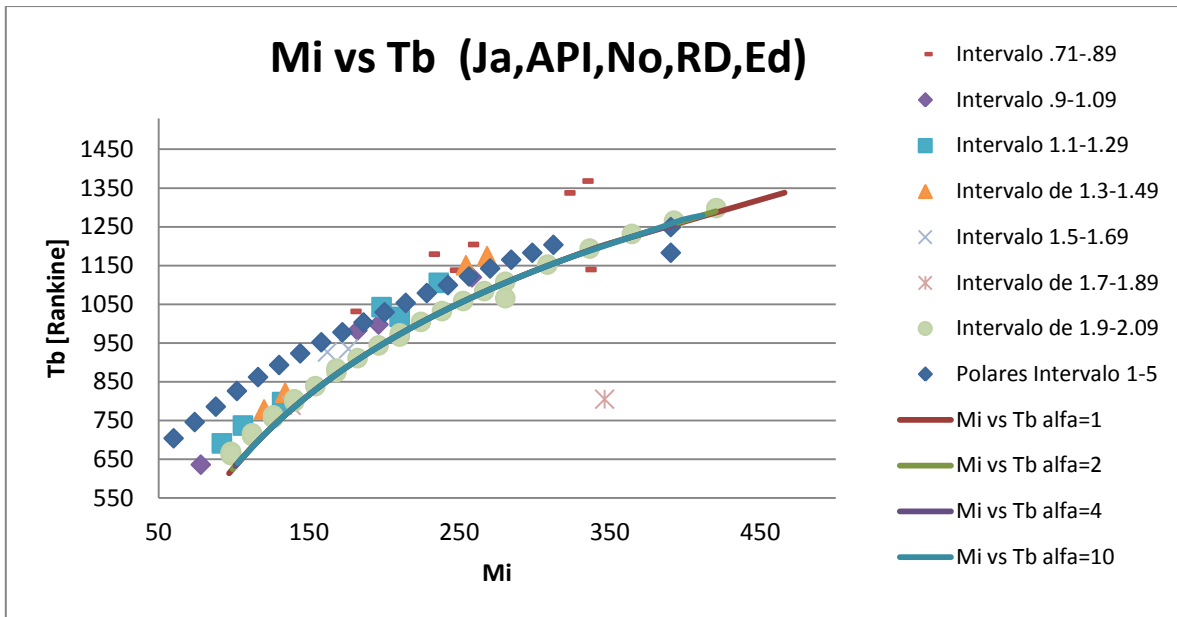
Para poder tener un contraste visual de un arreglo que presenta un apego a las líneas de tendencia contra un camino de cálculo deficiente, se muestran los dos caminos que presentan una mayor desviación contra la línea de tendencia.

En orden ascendente, el camino número 20 representa el lugar número 27 de 28 caminos posibles. A continuación se muestran las gráficas correspondientes a este camino de correlaciones.

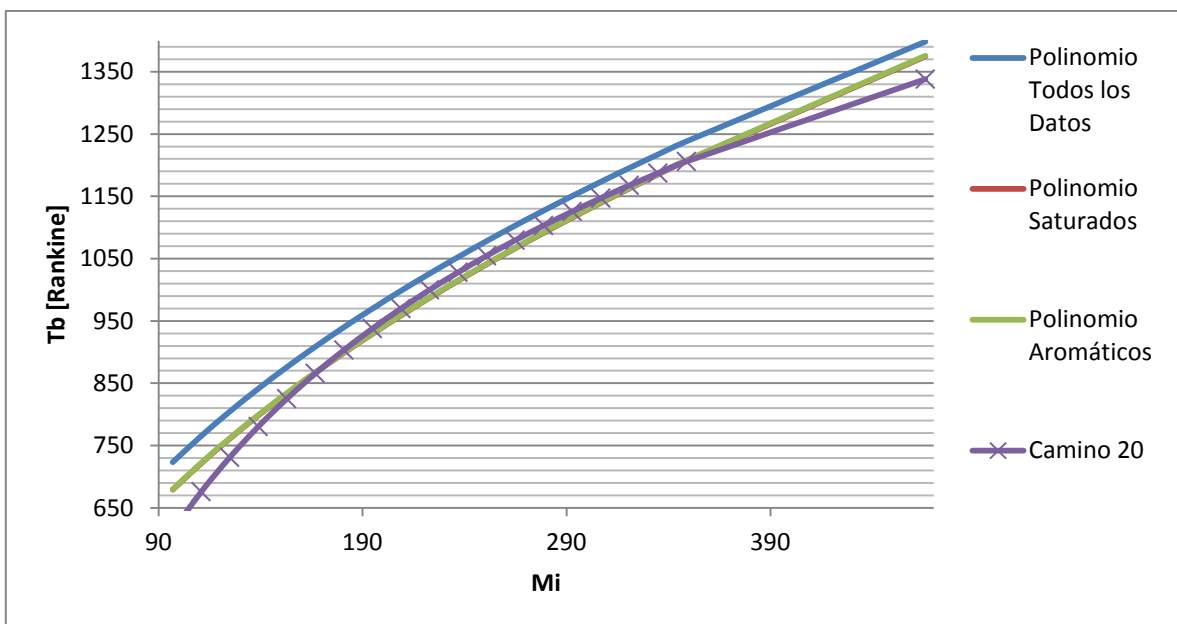
El camino número 20 corresponde a la secuencia. Jacoby, API, Nokay, Riazi y Daubert, Edmister.



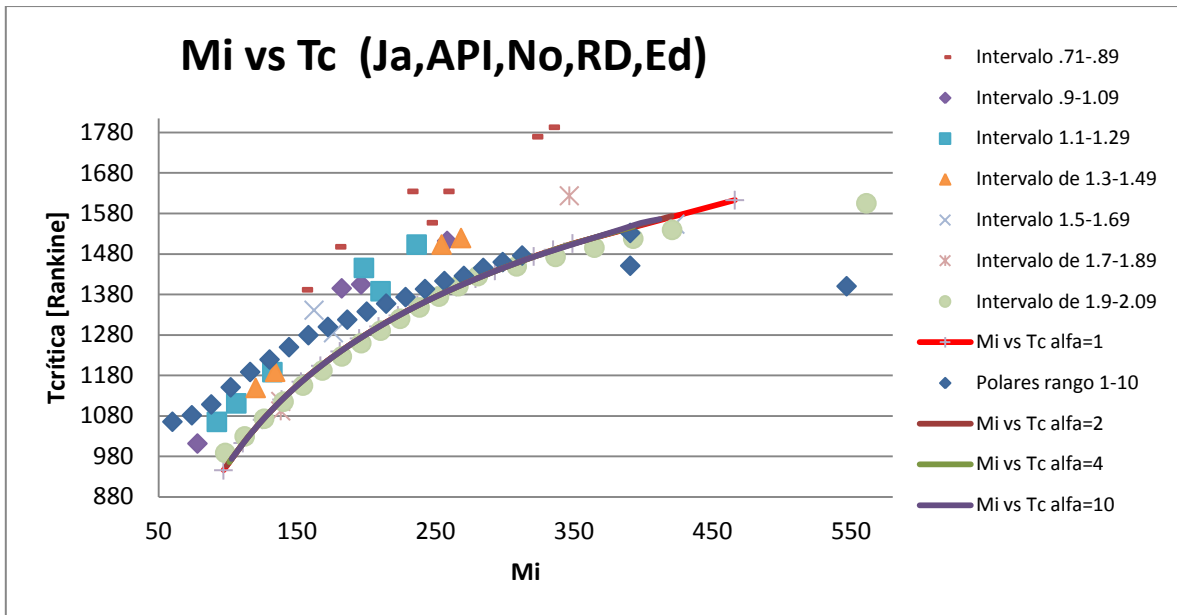
Gráfica 4.37 Masa molar vs Gravedad Específica camino Veinte (Ja,API,No,RD,Ed).



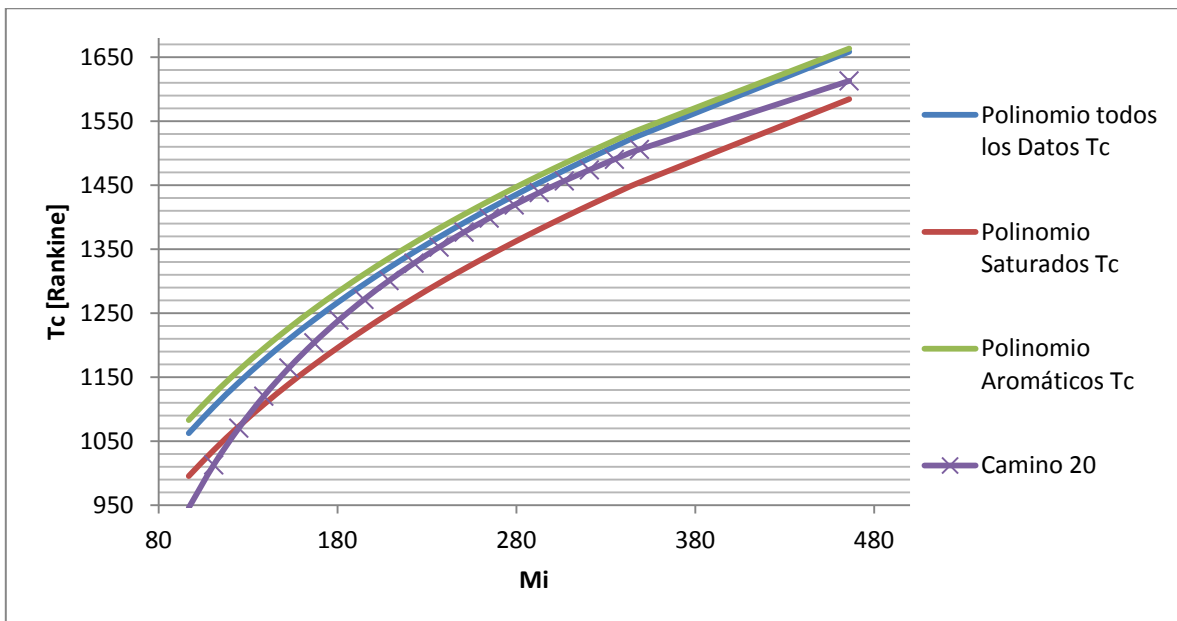
Gráfica 4.38 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino Veinte (Ja,API,No,RD,Ed).



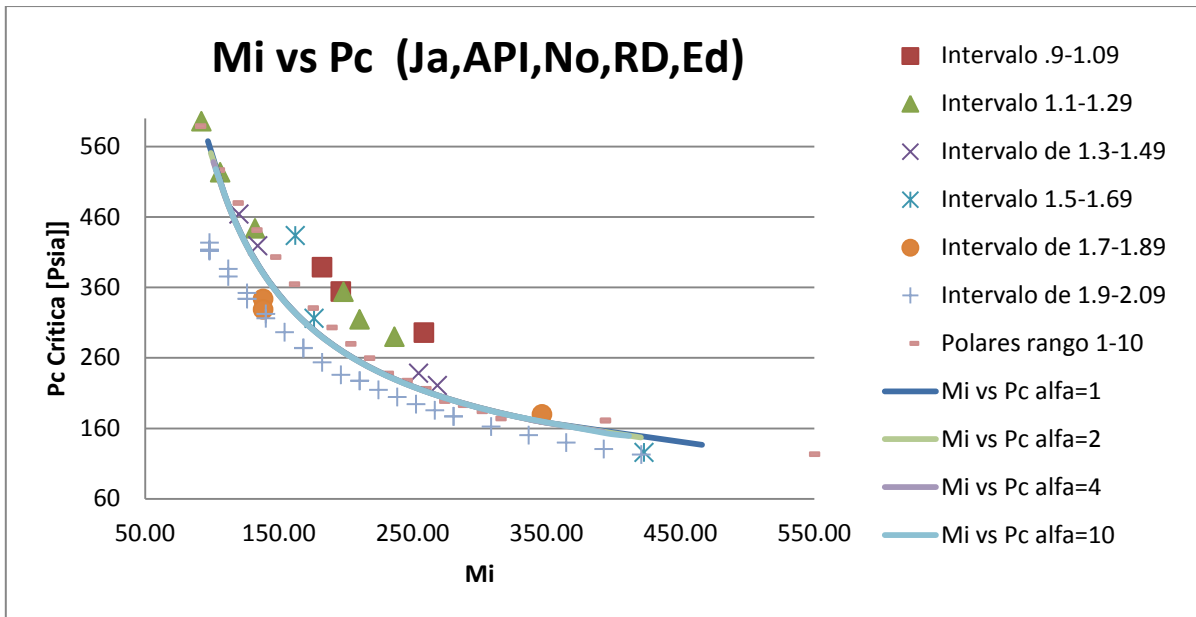
Gráfica 4.39 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino Veinte contraste con polinomios generados (Ja,API,No,RD,Ed).



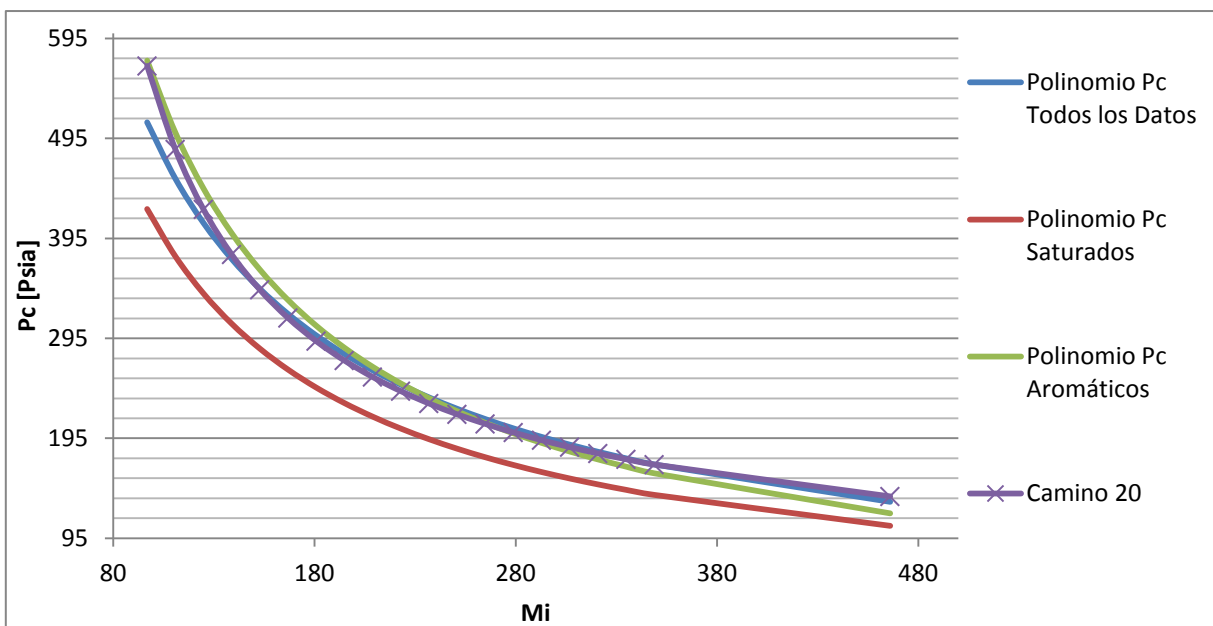
Gráfica 4.40 Masa molar vs Temperatura crítica camino Veinte (Ja,API,No,RD,Ed).



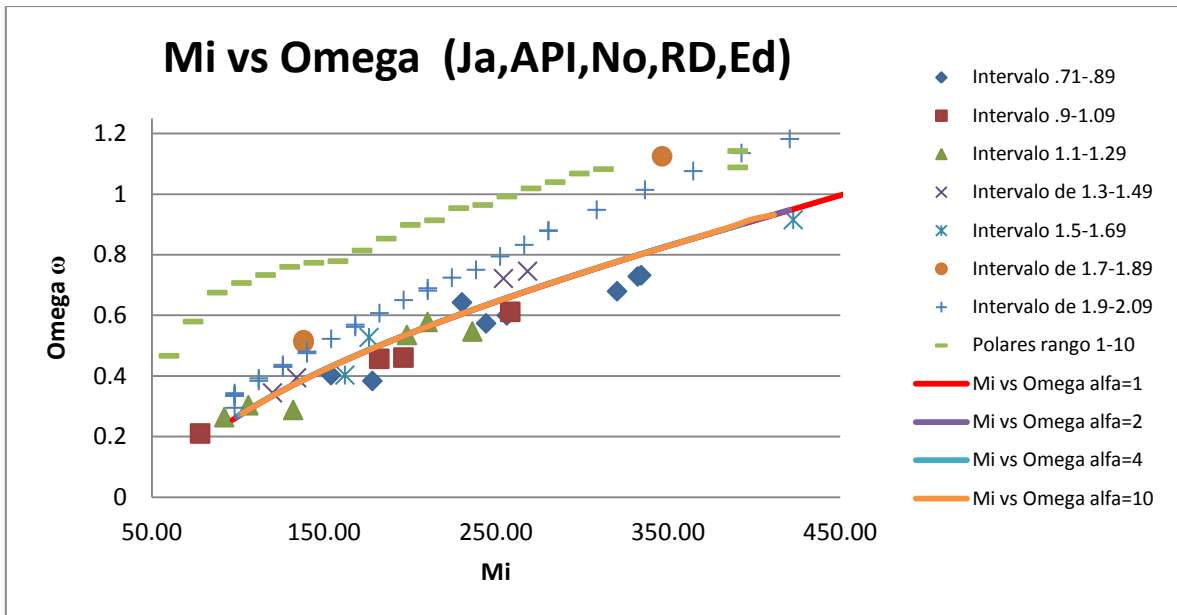
Gráfica 4.41 Masa molar vs Temperatura crítica camino Veinte contraste con polinomios generados (Ja,API,No,RD,Ed).



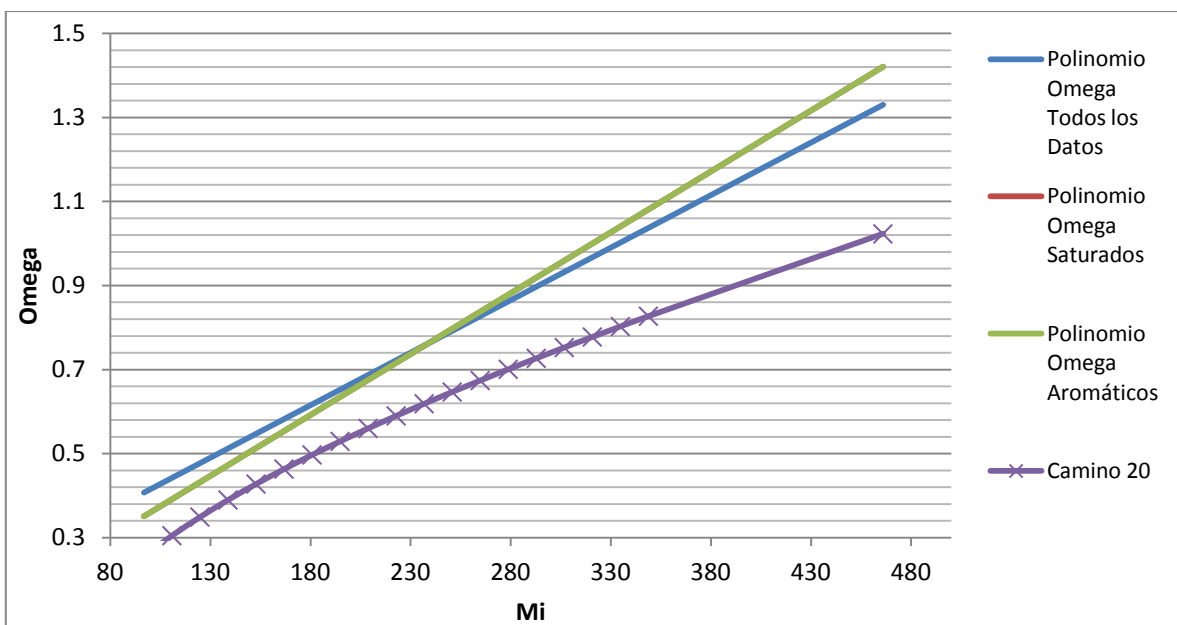
Gráfica 4.42 Masa molar vs Presión crítica camino Veinte (Ja,API,No,RD,Ed).



Gráfica 4.43 Masa molar vs Presión crítica camino Veinte contraste con polinomios generados (Ja,API,No,RD,Ed).



Gráfica 4.44 Masa molar vs Factor acéntrico camino Veinte (Ja,API,No,RD,Ed).



Gráfica 4.45 Masa molar vs Factor acéntrico camino Veinte contraste con polinomios generados. (Ja,API,No,RD,Ed).

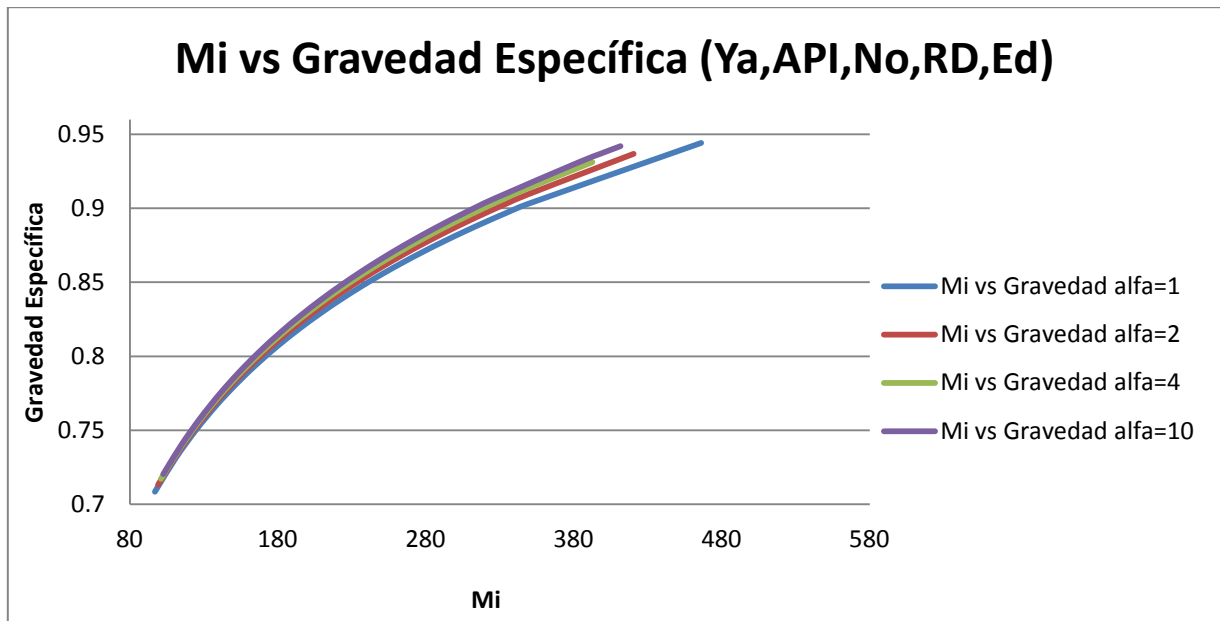
En el gráfico 4.45 es posible observar la función que describe el camino 20 alejada de la tendencia central generada por los polinomios hechos a base de datos experimentales de compuestos puros.



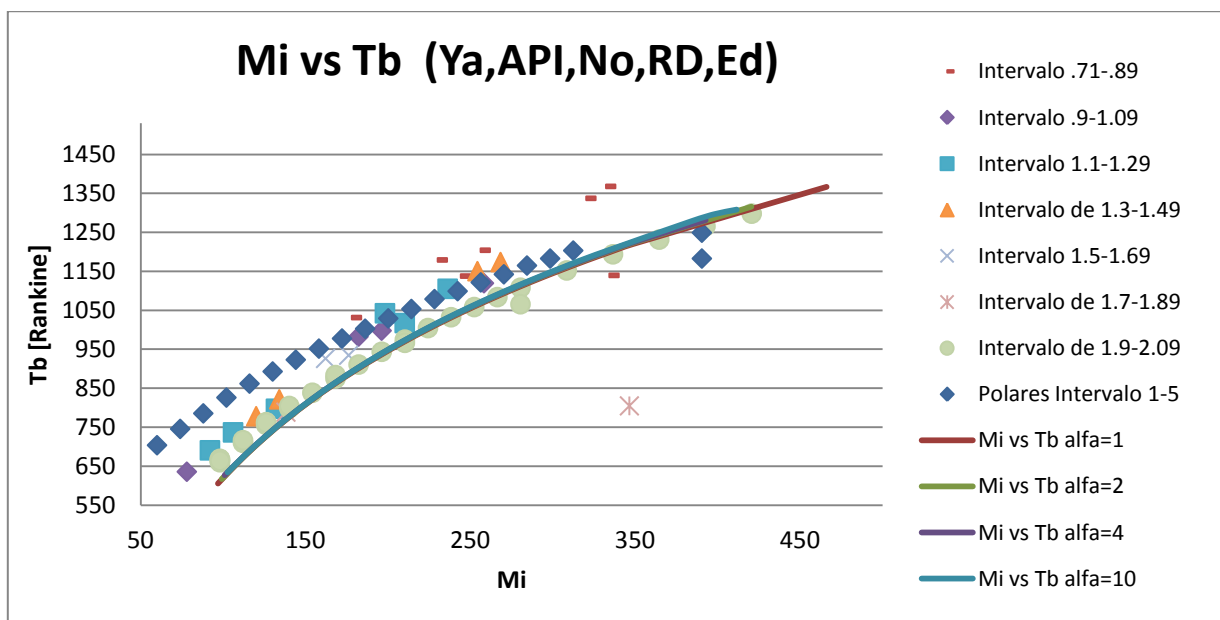
Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

El camino que presentó una mayor desviación con referencia a las líneas de tendencia fue el camino número 27. Este camino sigue la secuencia de las correlaciones Yarborough, API, Nokay, Riazi y Daubert, Edmister.

Se muestran a continuación los gráficos obtenidos para esta secuencia.



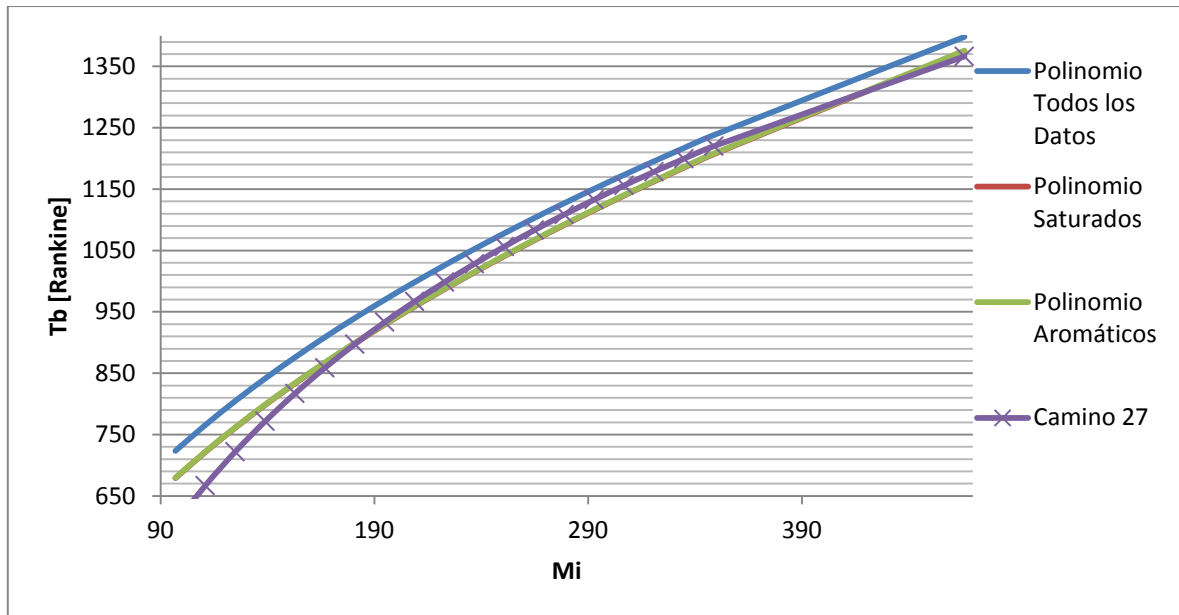
Gráfica 4.46 Masa molar vs Gravedad Específica camino Veintisiete (Ya,API,No,RD,Ed).



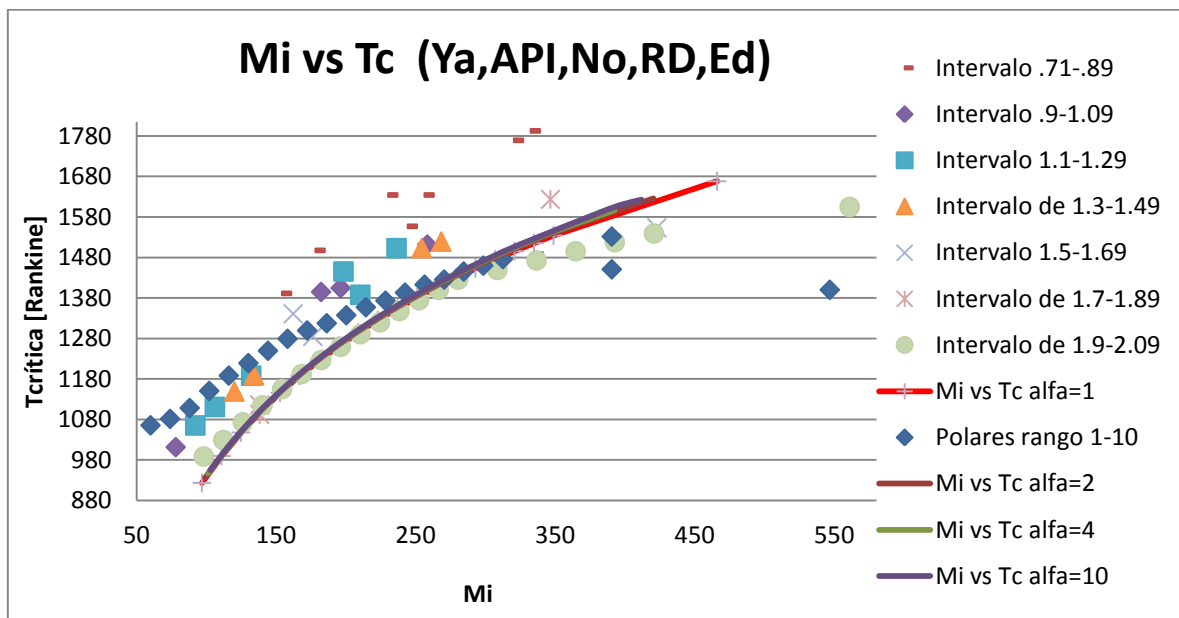
Gráfica 4.47 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino Veintisiete (Ya,API,No,RD,Ed).



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



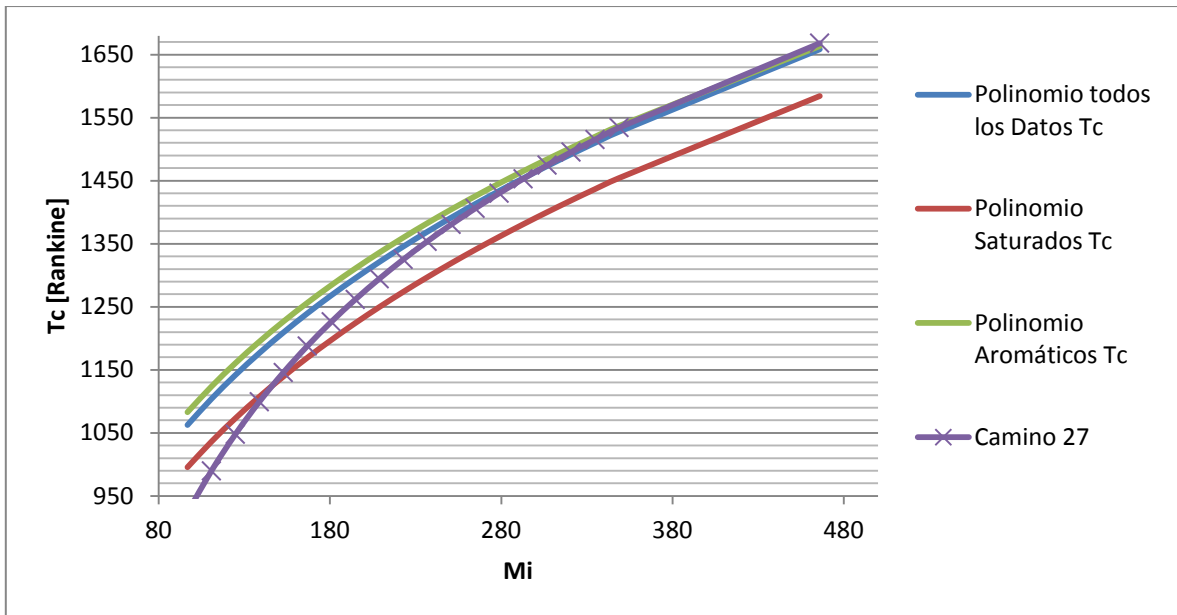
Gráfica 4.48 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino Veintisiete contraste con polinomios generados (Ya,API,No,RD,Ed).



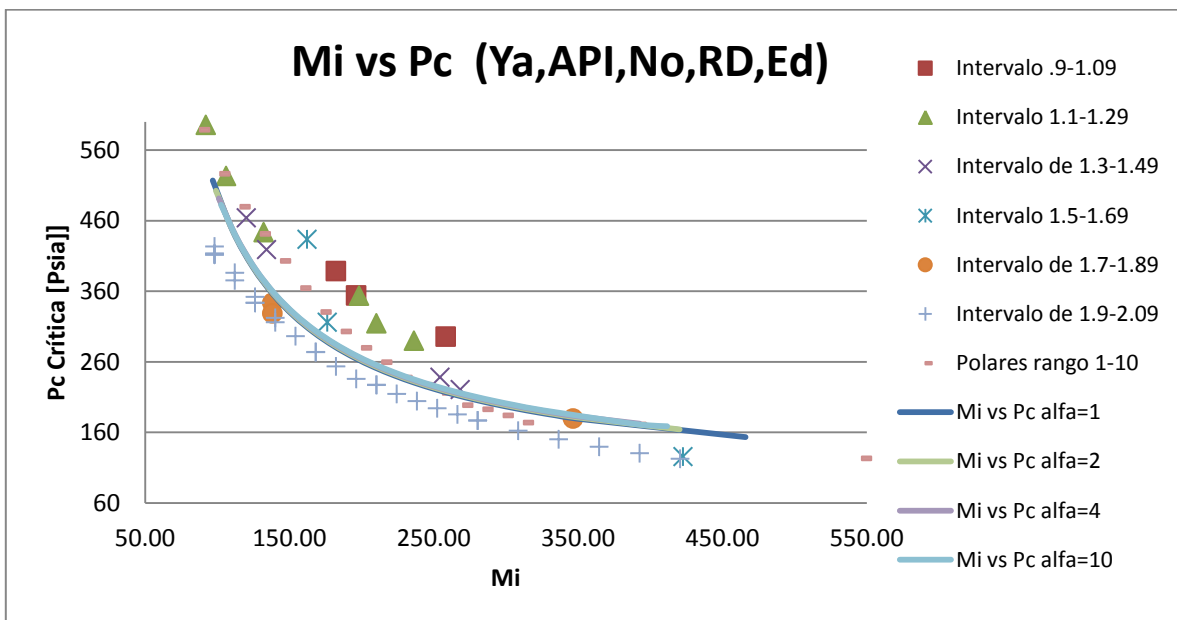
Gráfica 4.49 Masa molar vs Temperatura crítica camino Veintisiete (Ya,API,No,RD,Ed).



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



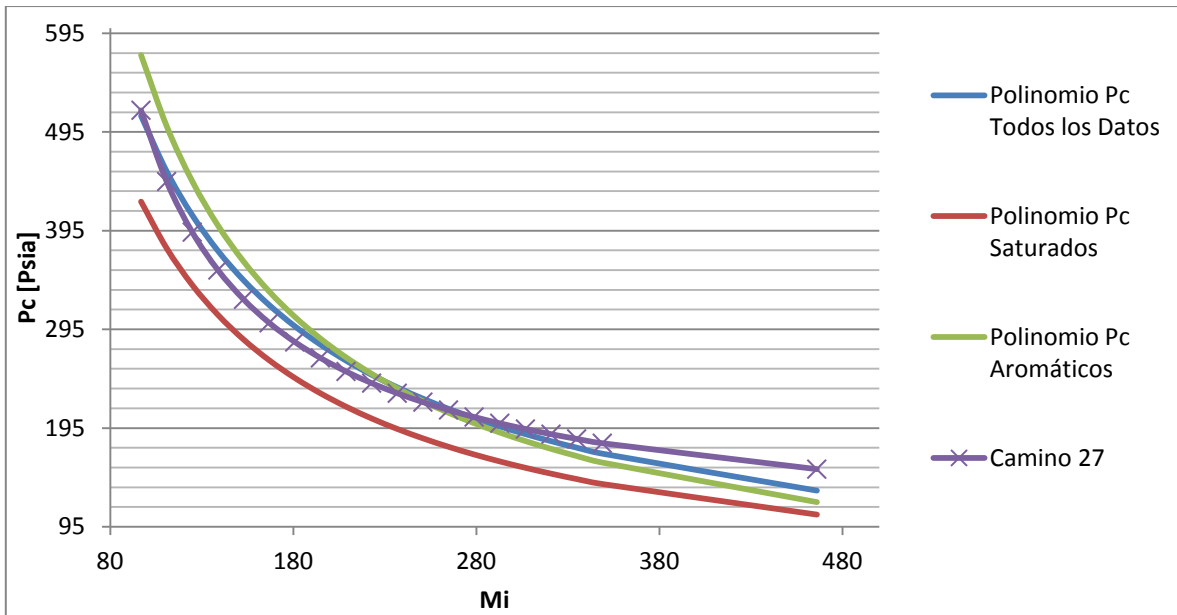
Gráfica 4.50 Masa molar vs Temperatura crítica camino Veintisiete contraste con polinomios generados (Ya,API,No,RD,Ed).



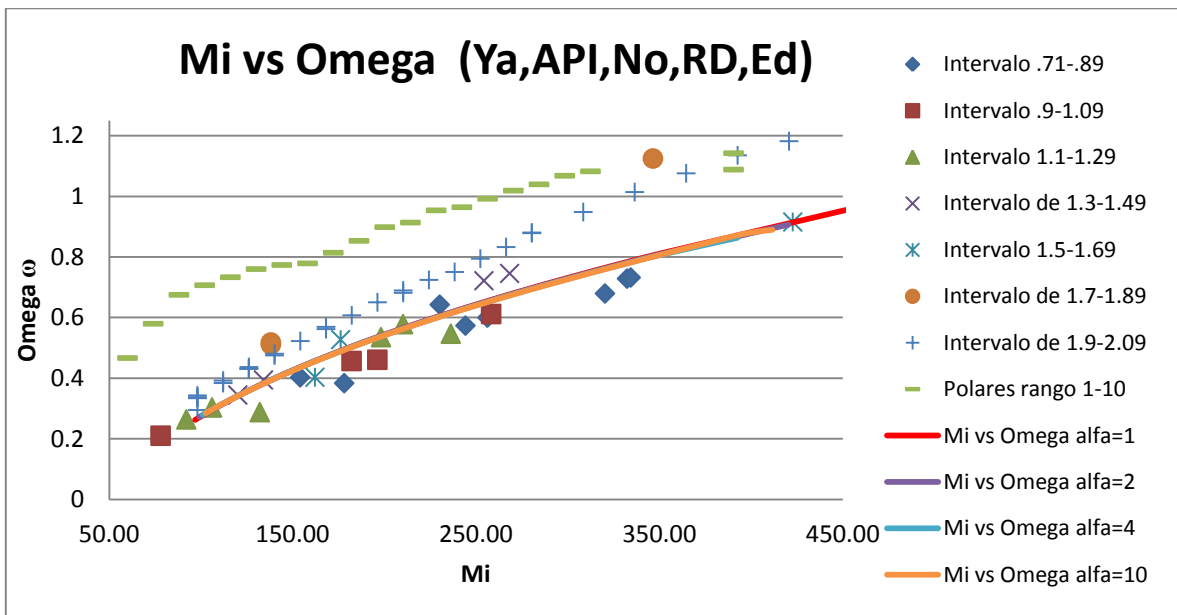
Gráfica 4.51 Masa molar vs Presión crítica camino Veintisiete (Ya,API,No,RD,Ed).



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



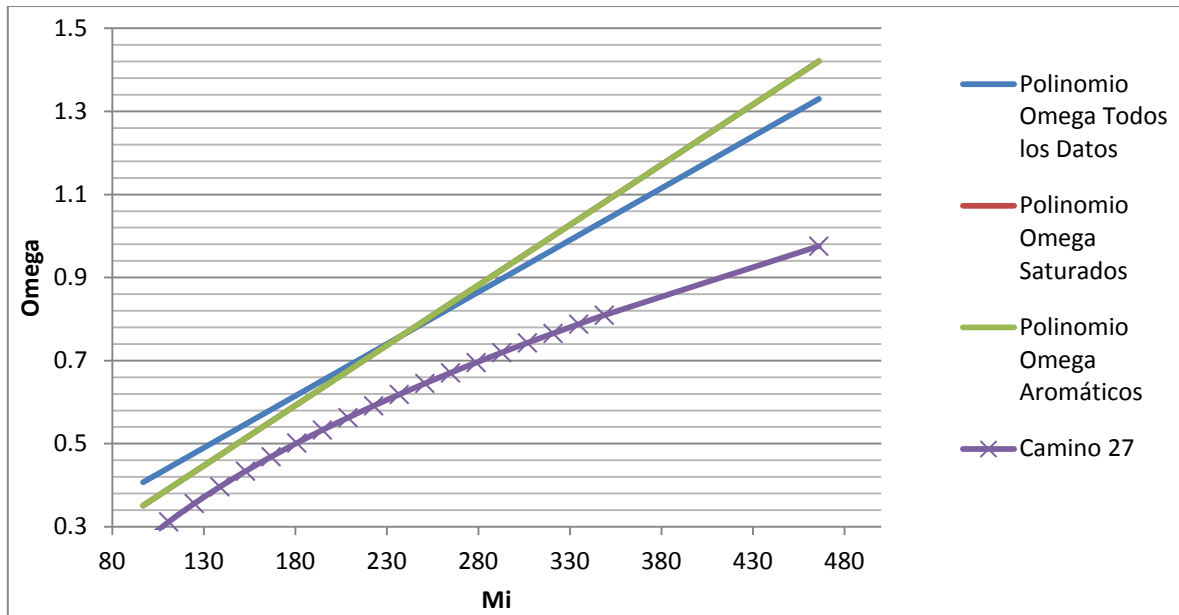
Gráfica 4.52 Masa molar vs Presión crítica camino Veintisiete contraste con polinomios generados. (Ya,API,No,RD,Ed).



Gráfica 4.53 Masa molar vs Factor acéntrico camino Veintisiete (Ya,API,No,RD,Ed).



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



Gráfica 4.54 Masa molar vs Factor acéntrico camino Veintisiete contraste con polinomios generados (Ya,API,No,RD,Ed).

Los caminos reportados anteriormente presentan la menor desviación respecto a los polinomios generados previamente para este estudio a partir de los datos experimentales para compuestos puros.

Para la segunda fase del estudio donde fueron contrastados los caminos de cálculo contra polinomios formados únicamente por compuestos saturados y posteriormente aromáticos, fueron utilizados para este análisis únicamente los mejores caminos reportados por la primera parte del estudio.

Los diez caminos que presentaron una menor desviación frente a los polinomios generados por todos los datos se reportan en la siguiente tabla.

| Mejores caminos | Camino # | | | | | |
|-----------------|----------|------------|---------------------|---------------------|-----------------|-------------------|
| | | γ_i | <i>Tb [Rankine]</i> | <i>Tc [Rankine]</i> | <i>Pc</i> | <i>Omega</i> |
| 1 | 11 | Soreide | Soreide | Soreide | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |
| 2 | 9 | Jacoby | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Edmister |
| 3 | 23 | Yarborough | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Edmister |
| 4 | 17 | Yarborough | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |
| 5 | 16 | Watson | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |
| 6 | 24 | Yarborough | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Edmister |
| 7 | 4 | Watson | Watson | Cavett | Cavett | Edmister |
| 8 | 7 | Watson | Watson | Nokay | Cavett | Edmister |
| 9 | 5 | Watson | Watson | Nokay | Kesler y Lee | Edmister |
| 10 | 6 | Watson | Watson | Nokay | Riazi y Daubert | Edmister |

Tabla 4.55 Mejores diez caminos en base al estudio de los 28 caminos propuestos.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

El análisis para determinar un camino ideal para un crudo rico en compuestos saturados fue realizado por el mismo camino que la metodología cuantitativa para los gráficos de todos los puntos.

Los diez caminos anteriores fueron contrastados numéricamente contra los polinomios generados por los datos de componentes puros saturados.

En base a los datos se generó un error para cada propiedad de inspección bajo la siguiente metodología.

$$Error = \left(\frac{Valor\ esperado - Valor\ calculado}{Valor\ esperado} \right)^2 \quad (4.0)$$

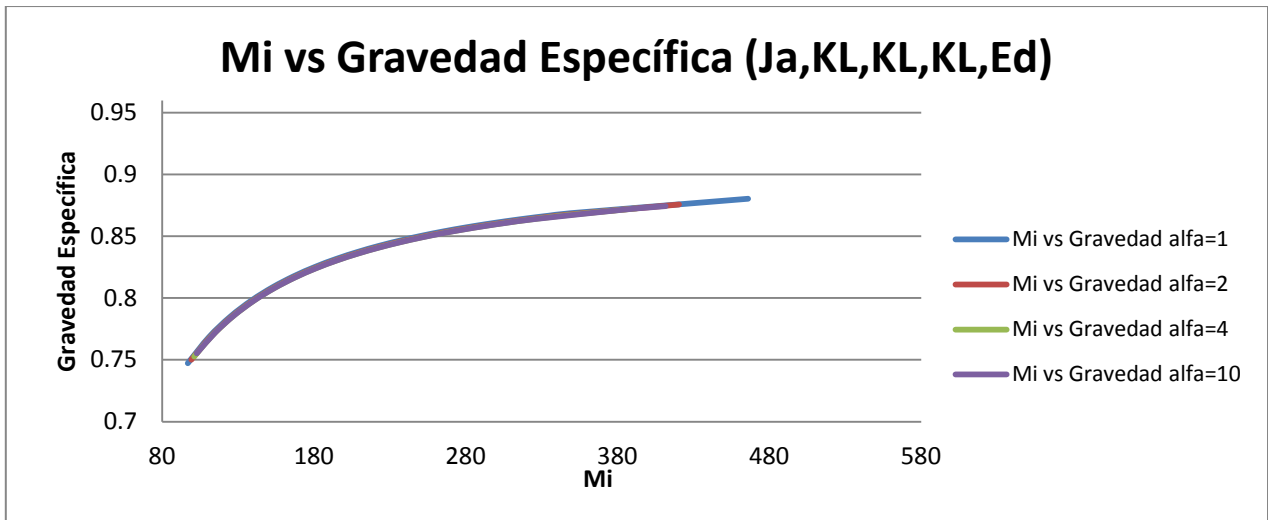
La sumatoria de los errores cuadrados para cada propiedad, fueron sumados para los diferentes valores del parámetro de distribución alfa.

| Camino # | Alfa=1 | Alfa=2 | Alfa=4 | Alfa=10 | Total | Jerarquía |
|----------|--------|--------|--------|---------|--------|-----------|
| 11 | 0.7878 | 0.8648 | 0.9153 | 0.9771 | 3.5449 | 6 |
| 9 | 1.0067 | 1.1739 | 1.2849 | 1.3589 | 4.8245 | 8 |
| 23 | 1.0589 | 1.1868 | 1.2716 | 1.3201 | 4.8375 | 9 |
| 17 | 0.2612 | 0.2550 | 0.2509 | 0.2577 | 1.0249 | 1 |
| 16 | 1.1491 | 1.1152 | 1.0988 | 1.0906 | 4.4537 | 7 |
| 24 | 1.1379 | 1.3041 | 1.4111 | 1.4916 | 5.3447 | 10 |
| 4 | 0.7911 | 0.8686 | 0.9217 | 0.9415 | 3.5230 | 4 |
| 7 | 0.7870 | 0.8699 | 0.9224 | 0.9587 | 3.5380 | 5 |
| 5 | 0.5966 | 0.7427 | 0.8491 | 0.8901 | 3.0785 | 2 |
| 6 | 0.7001 | 0.7636 | 0.8033 | 0.8333 | 3.1003 | 3 |

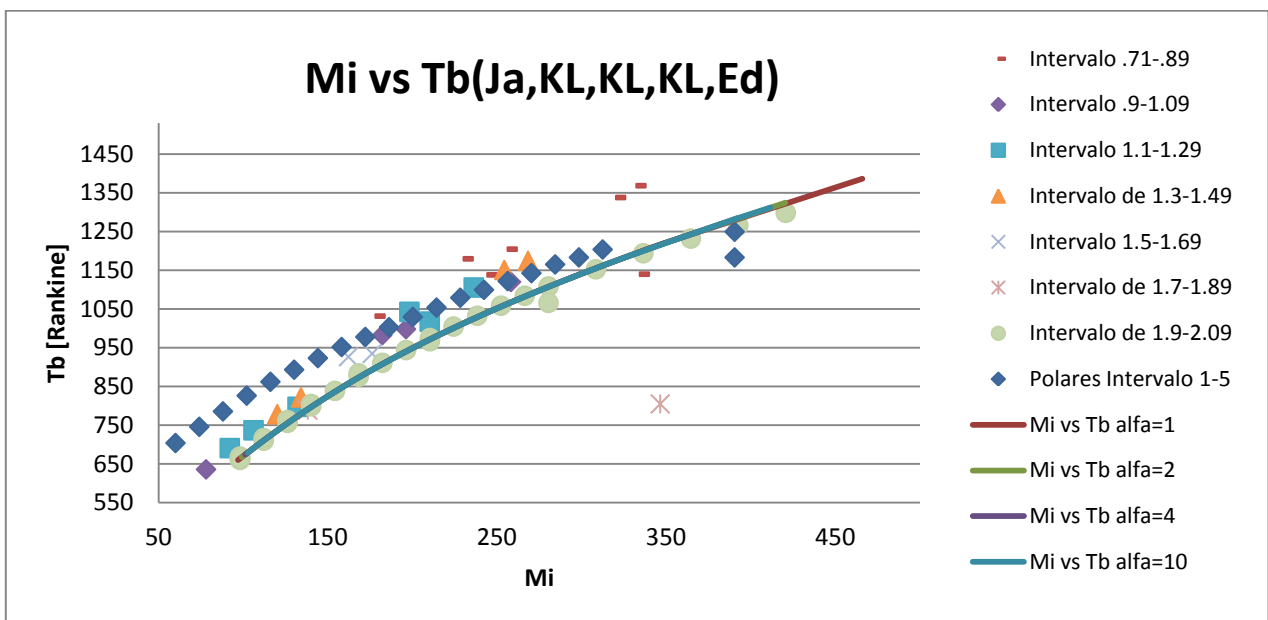
Tabla 4.56 Suma de errores para la comparación de correlaciones contra líneas de tendencia realizadas con compuestos puros saturados.

De acuerdo a la tabla anterior el camino número 11 compuesto por Jacoby (γ_i), Kesler y Lee(Tb), Kesler y Lee(Tc), Kesler y Lee(Pc), Edmister(ω).

Puede generar una predicción mucho más precisa que cualquier otro camino cuando se trata de un crudo cuya composición principal consta de compuestos saturados.



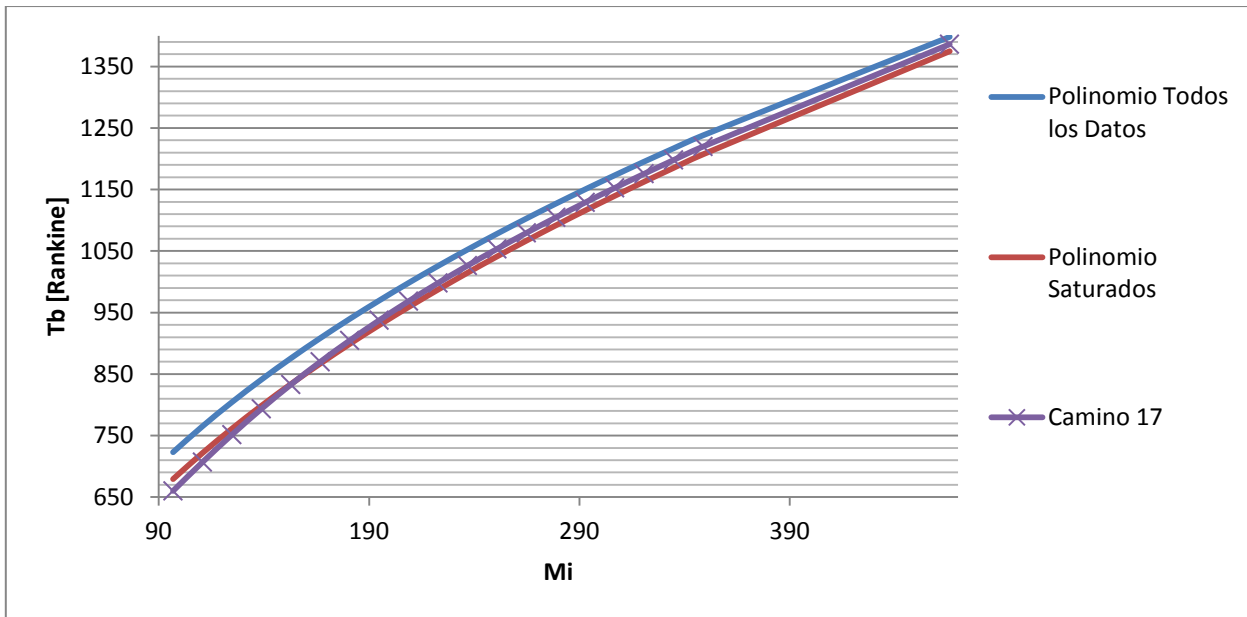
Gráfica 4.57 Masa molar vs Gravedad específica camino once (Ja,KL,KL,KL,Ed).



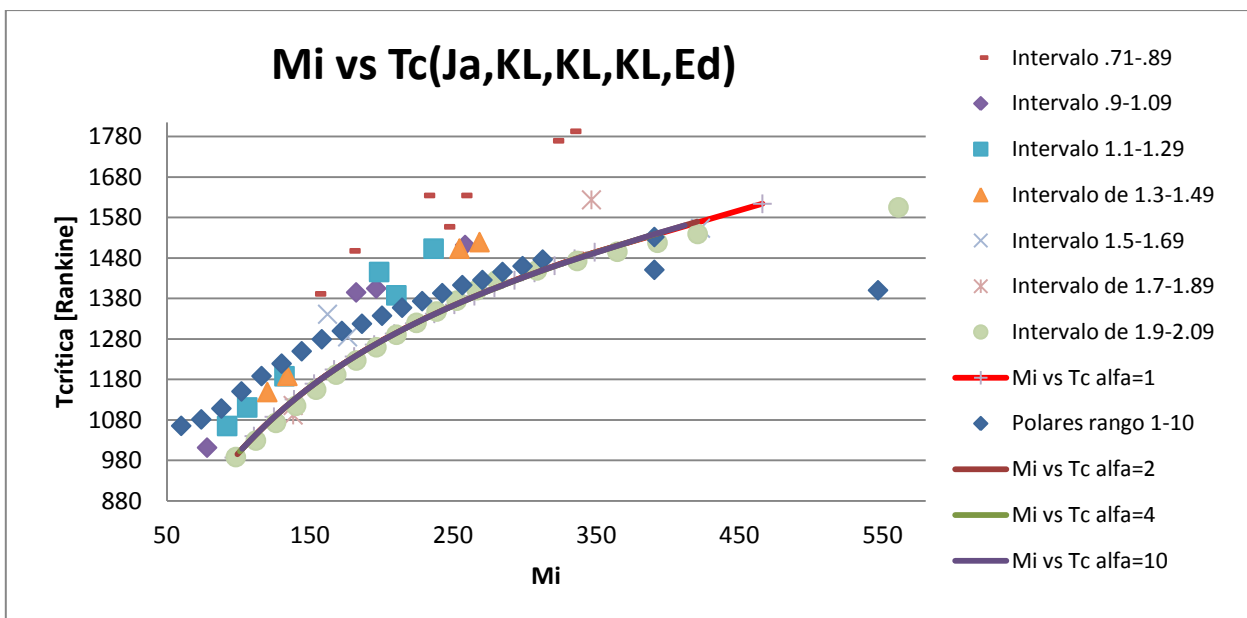
Gráfica 4.58 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino diecisiete (Ja,KL,KL,KL,Ed).



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



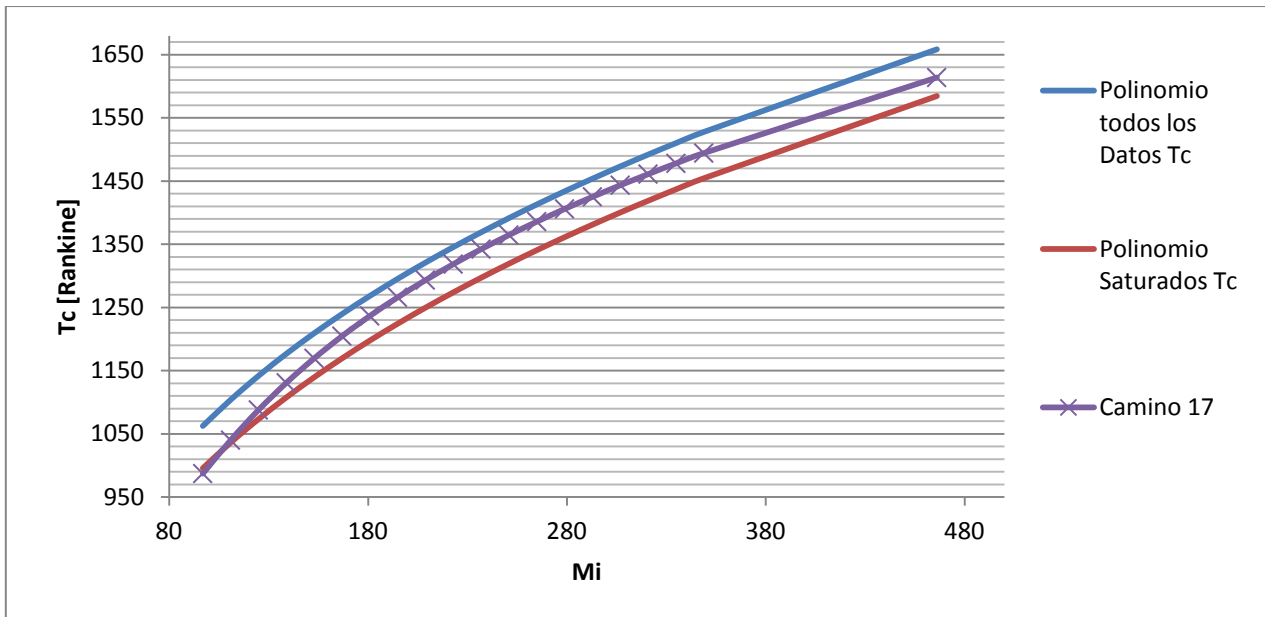
Gráfica 4.59 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino diecisiete análisis de polinomio saturados (Ja,KL,KL,KL,Ed)



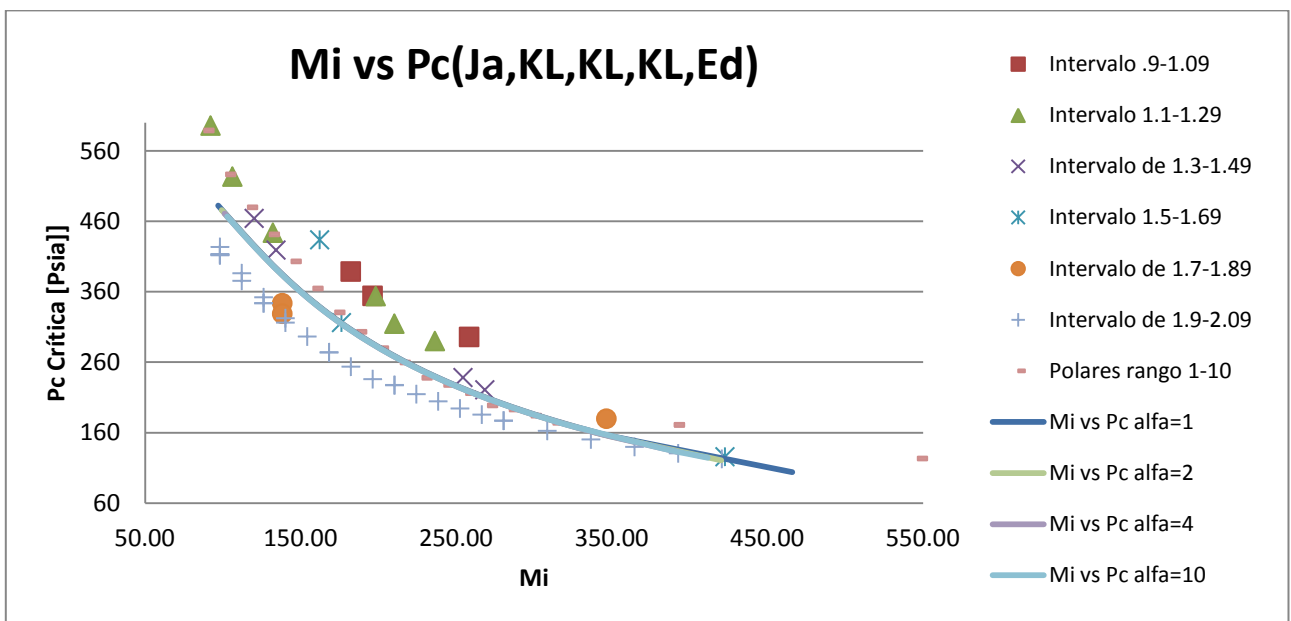
Gráfica 4.60 Masa molar vs Temperatura crítica camino diecisiete (Ja,KL,KL,KL,Ed).



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



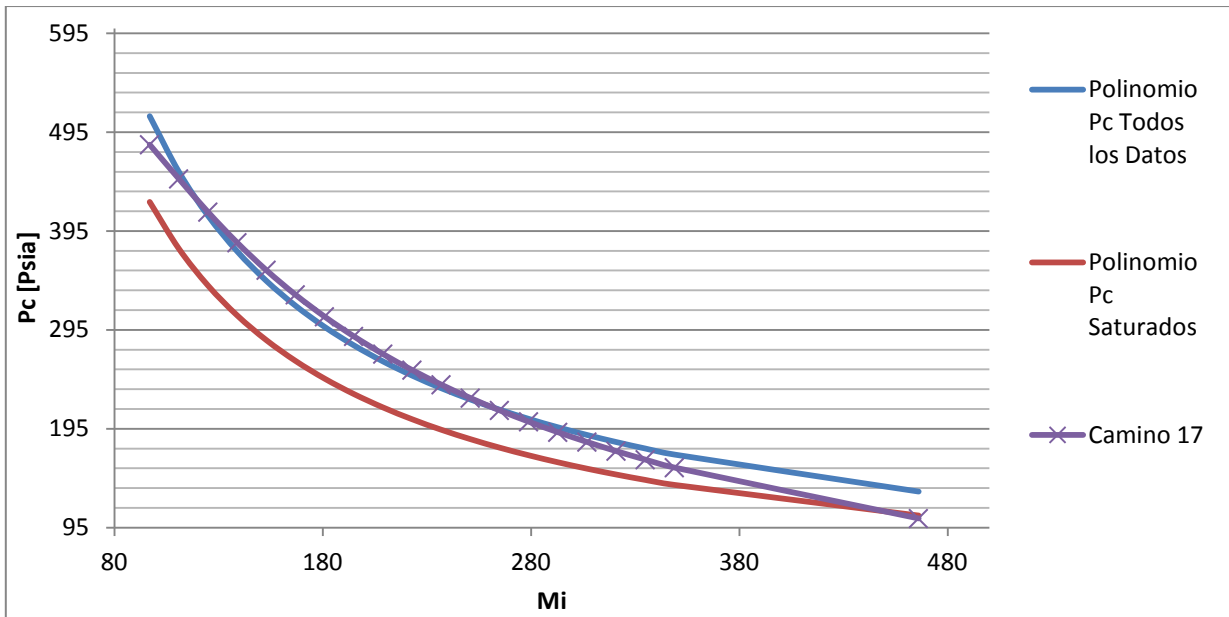
Gráfica 4.61 Masa molar vs Temperatura crítica camino diecisiete análisis de polinomio saturados (Ja,KL,KL,KL,Ed).



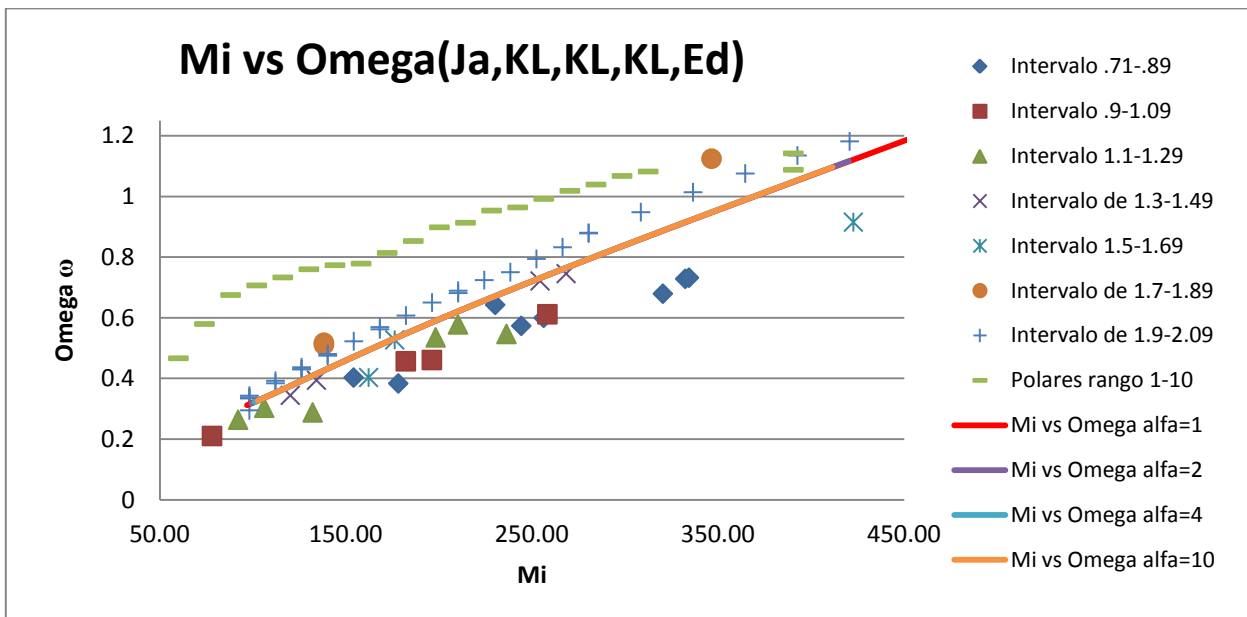
Gráfica 4.62 Masa molar vs Presión crítica camino diecisiete (Ja,KL,KL,KL,Ed).



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



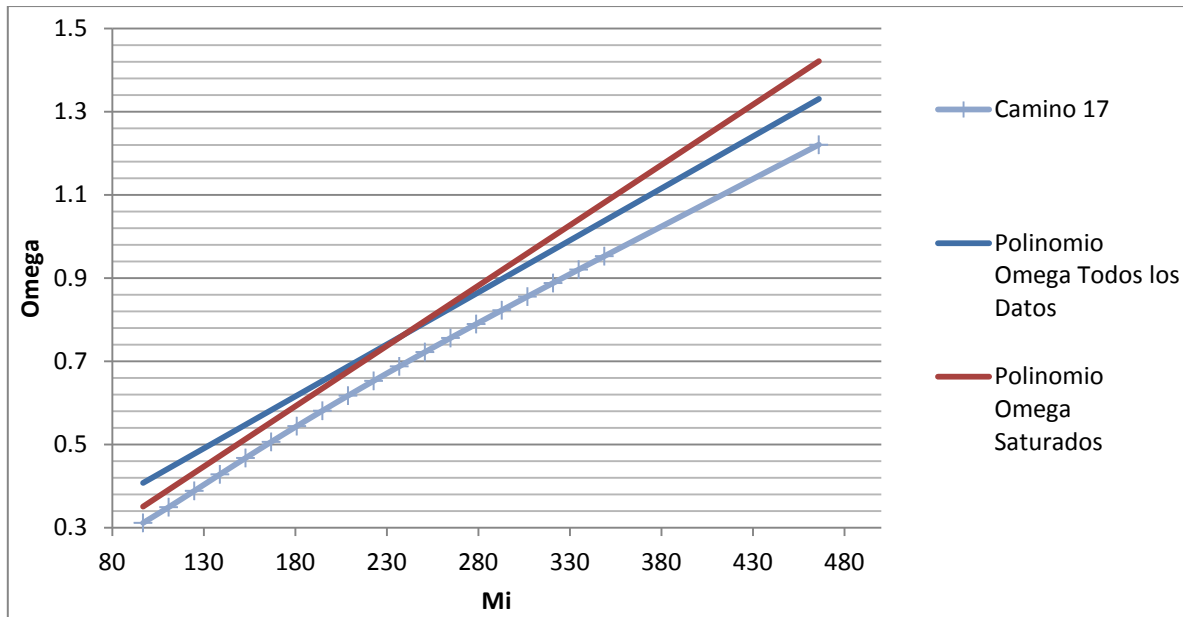
Gráfica 4.63 Masa molar vs Presión crítica camino diecisiete análisis de polinomio saturados (J_a, K_L, K_L, K_L, E_d).



Gráfica 4.64 Masa molar vs Factor acéntrico camino diecisiete (J_a, K_L, K_L, K_L, E_d).



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



Gráfica 4.65 Masa molar vs Factor acéntrico camino diecisiete análisis de polinomio saturados (Ja,KL,KL,KL,Ed).

El mecanismo anterior fue realizado de igual manera para los compuestos aromáticos. Es decir, que los mejores caminos seleccionados por su capacidad predictiva ante los polinomios generados por todo el conglomerado de datos, fueron contrastados ahora contra polinomios propuestos para este tipo de compuestos y una vez mas fue realizada una suma de errores cuadráticos.

| Camino # | Alfa=1 | Alfa=2 | Alfa=4 | Alfa=10 | Total | Jerarquía |
|----------|--------|--------|--------|---------|--------|-----------|
| 11 | 0.2388 | 0.2264 | 0.2186 | 0.2258 | 0.9097 | 1 |
| 9 | 0.3740 | 0.3366 | 0.3195 | 0.3146 | 1.3447 | 4 |
| 23 | 0.3696 | 0.3510 | 0.3414 | 0.3370 | 1.3989 | 5 |
| 17 | 0.3110 | 0.2949 | 0.2854 | 0.2964 | 1.1877 | 2 |
| 16 | 0.3510 | 0.3245 | 0.3078 | 0.3242 | 1.3076 | 3 |
| 24 | 0.4486 | 0.4683 | 0.4808 | 0.5085 | 1.9062 | 6 |
| 4 | 0.5874 | 0.5675 | 0.5538 | 0.5310 | 2.2397 | 7 |
| 7 | 0.5838 | 0.5693 | 0.5552 | 0.5482 | 2.2564 | 8 |
| 5 | 0.7345 | 0.6447 | 0.5957 | 0.6167 | 2.5915 | 9 |
| 6 | 0.7276 | 0.6997 | 0.6829 | 0.6762 | 2.7865 | 10 |

Tabla 4.66 Sumatoria de errores para los caminos propuestos contrastados contra los polinomios aromáticos.

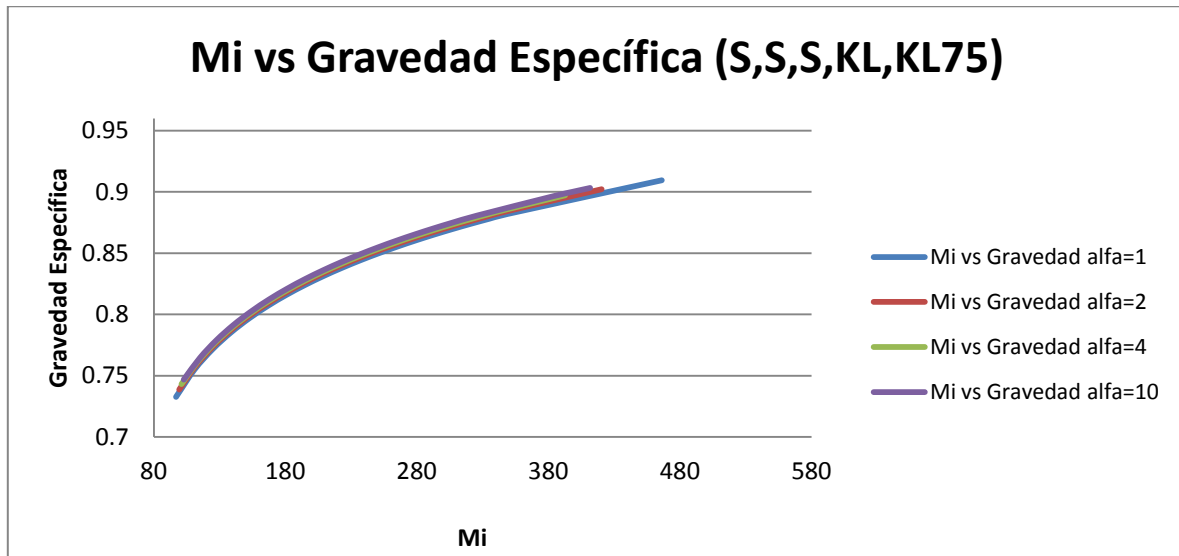
Mediante la tabla anterior podemos ver que el camino número once tiene una sumatoria de errores cuadráticos menor a la del resto de las secuencias de cálculo propuestas. Este método presentaba ya anteriormente el menor error para estimar las propiedades de un crudo de una mezcla cualquiera (polinomios generados con todos los datos).



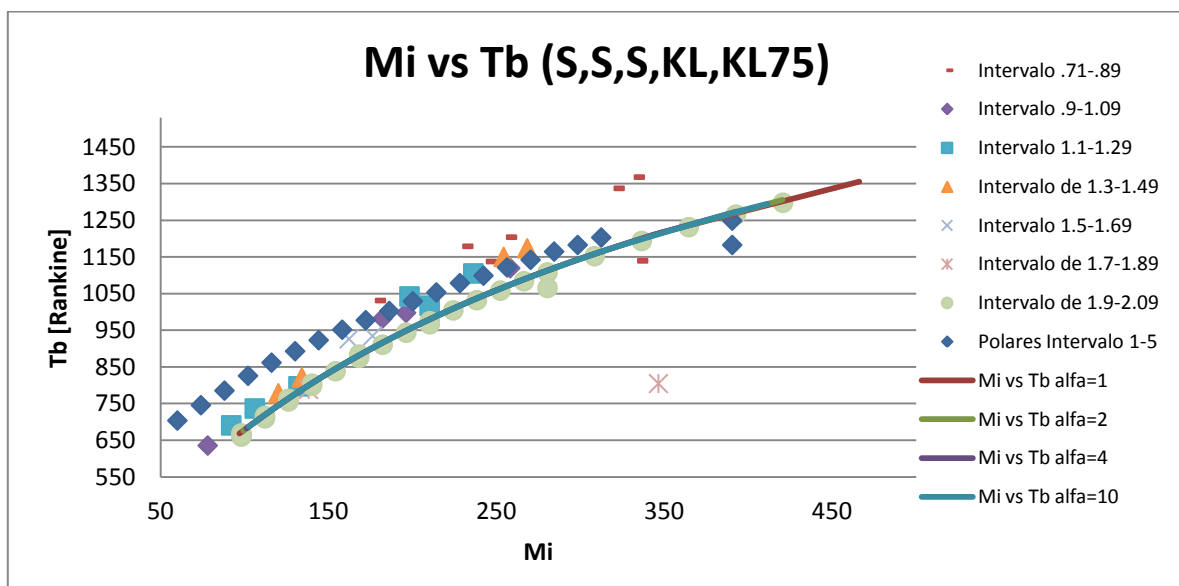
Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

Y a su vez presenta el menor error para estimar las propiedades de inspección cuando se trata de una mezcla rica en compuestos aromáticos.

A continuación se muestran las gráficas que representan los caminos once y diecisiete, que forman el mejor y el segundo mejor camino para estimar las propiedades de inspección en mezclas ricas de compuestos aromáticos.



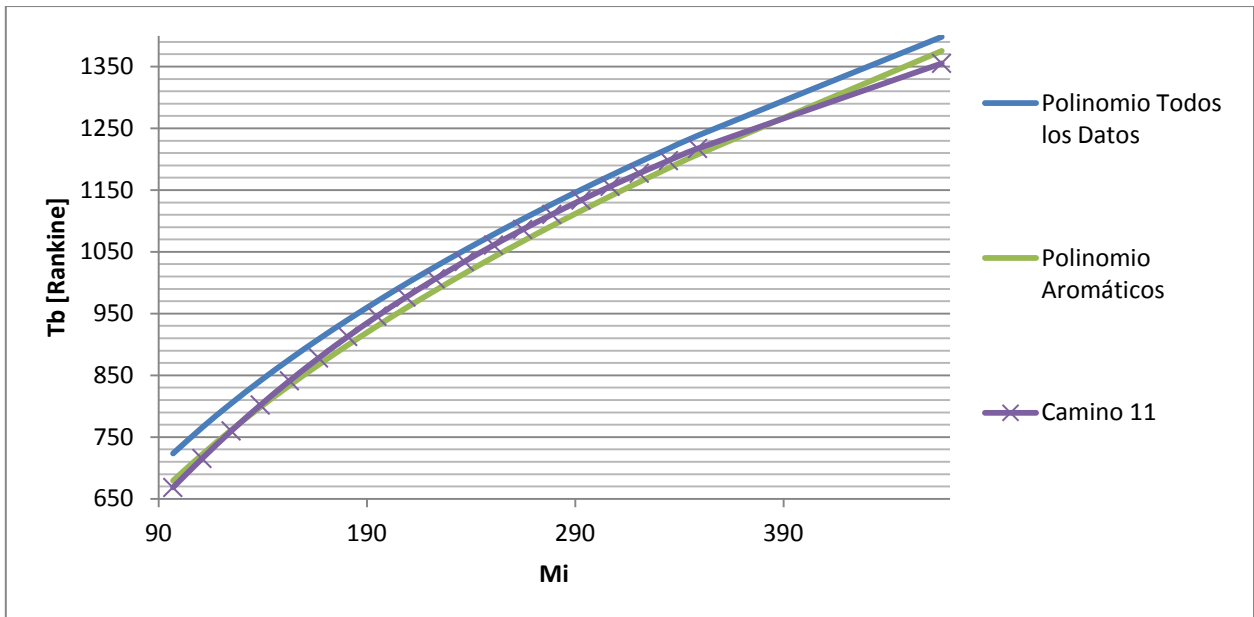
Gráfica 4.67 Masa molar vs Gravedad específica camino 11 (S,S,S,KL,KL75) mejor para Aromáticos.



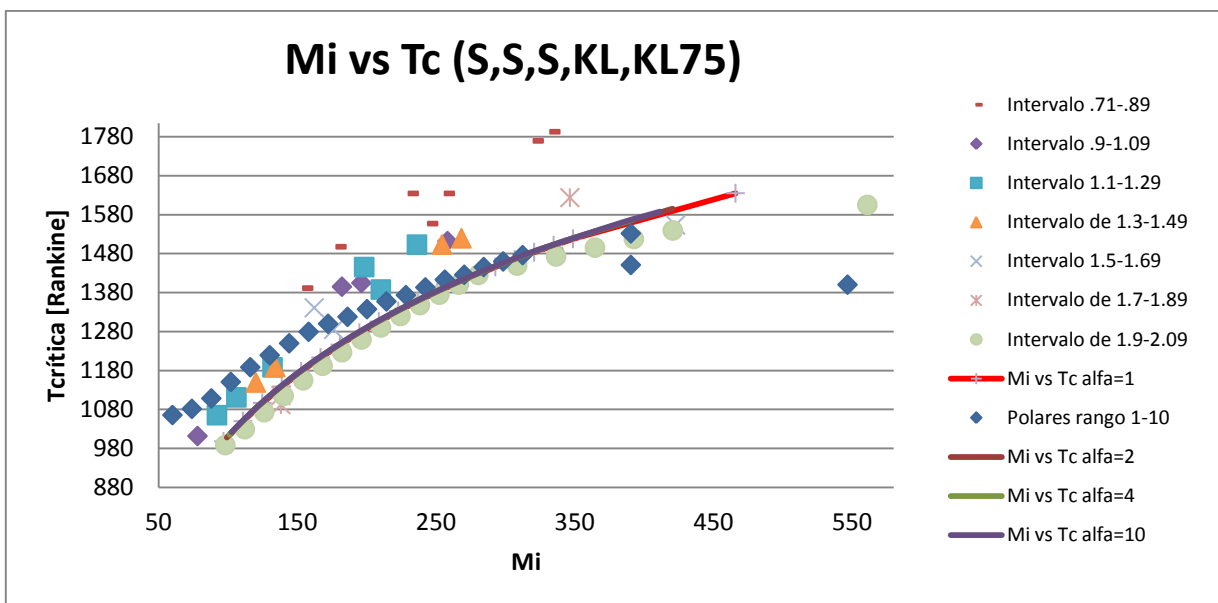
Gráfica 4.68 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino 11 (S,S,S,KL,KL75) mejor para Aromáticos.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



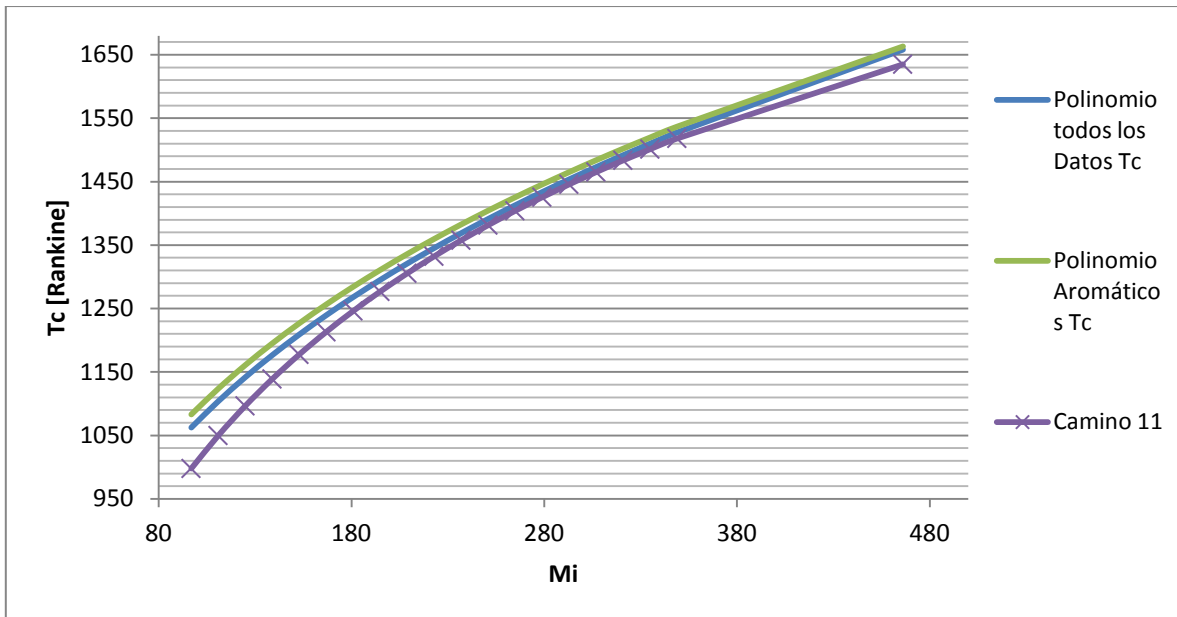
Gráfica 4.69 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino 11 (S,S,S,KL,KL75) análisis contra polinomio de aromáticos.



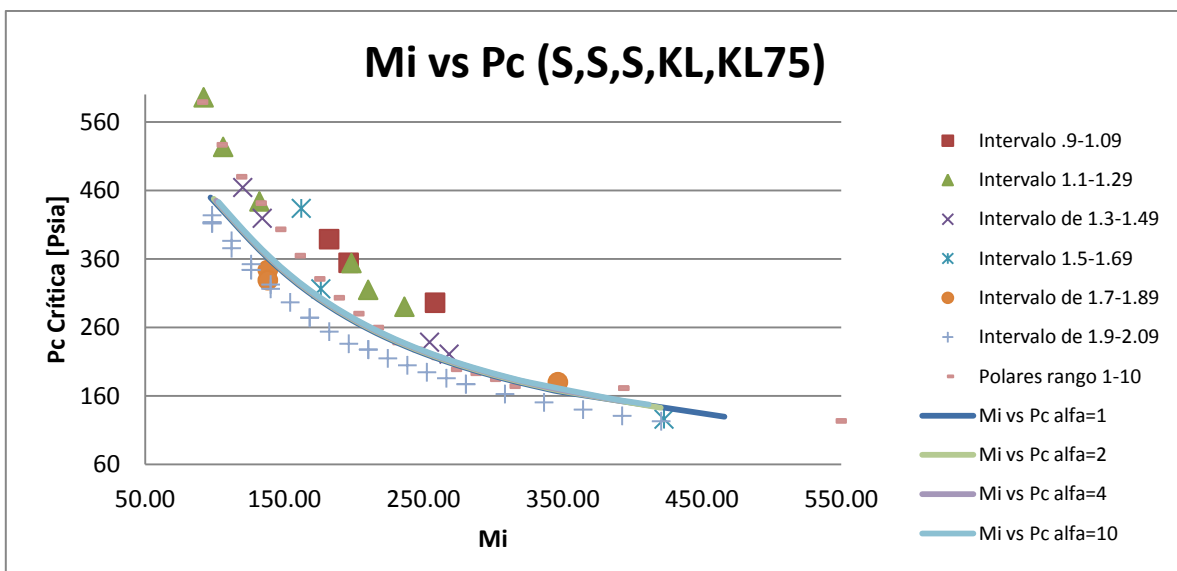
Gráfica 4.70 Masa molar vs Temperatura crítica camino 11 (S,S,S,KL,KL75) mejor para Aromáticos.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



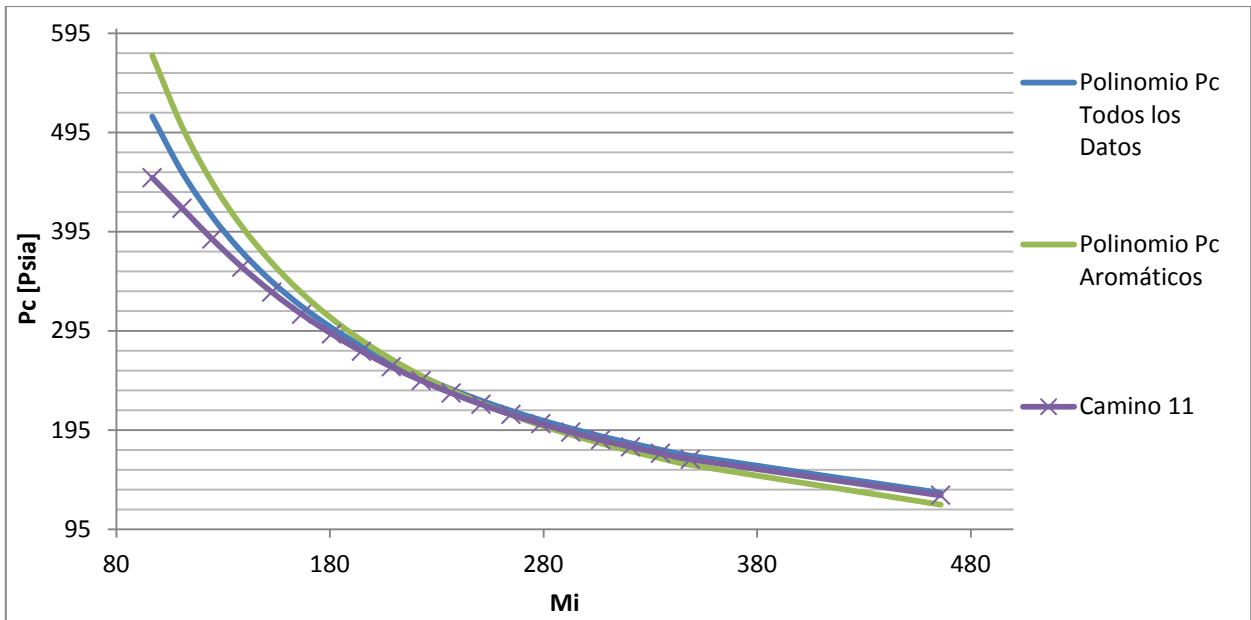
Gráfica 4.71 Masa molar vs Temperatura crítica camino 11 (S,S,S,KL,KL75) contraste con polinomio aromáticos.



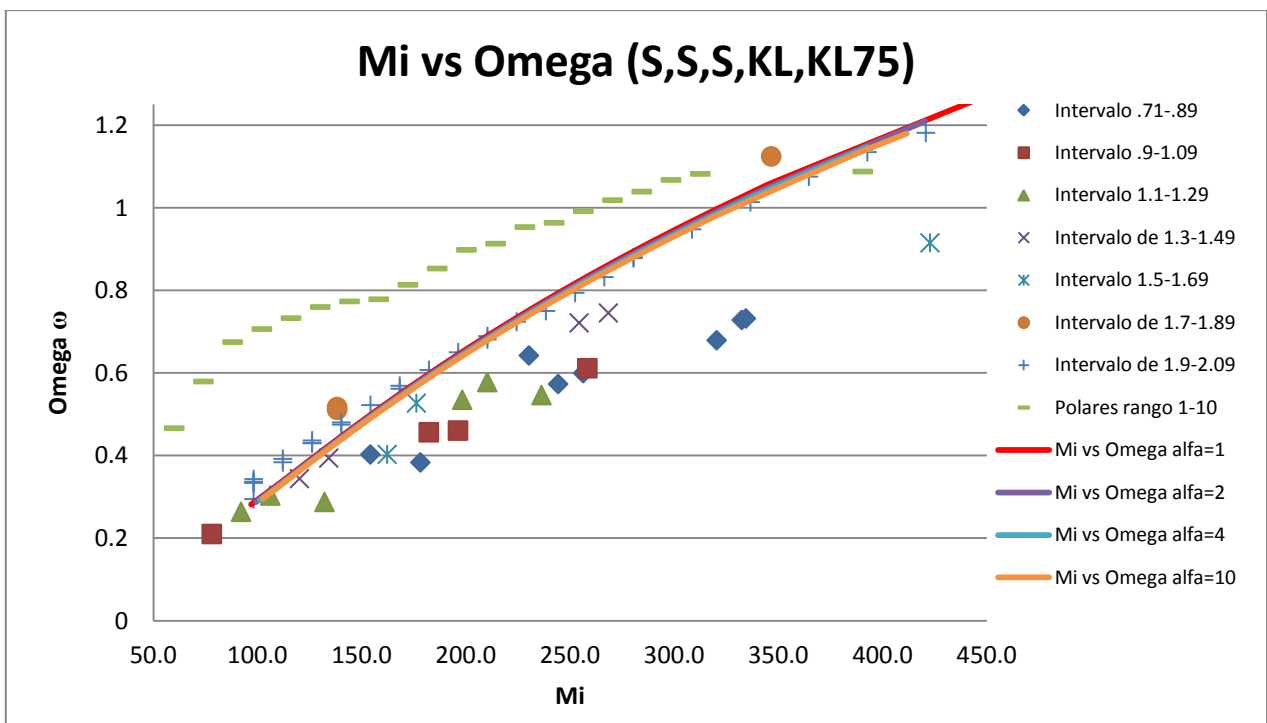
Gráfica 4.72 Masa molar vs Presión crítica camino 11 (S,S,S,KL,KL75) mejor para Aromáticos.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



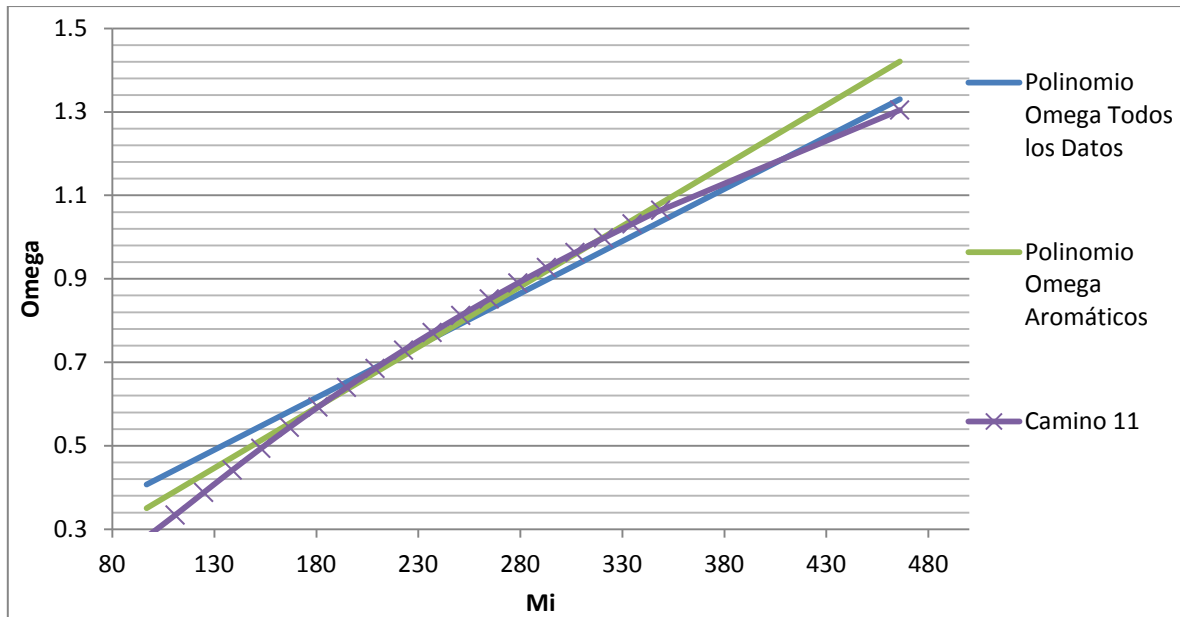
Gráfica 4.73 Masa molar vs Presión crítica camino 11 (S,S,S,KL,KL75) contraste con polinomio de aromáticos.



Gráfica 4.74 Masa molar vs Factor acéntrico camino 11 (S,S,S,KL,KL75) mejor para Aromáticos.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

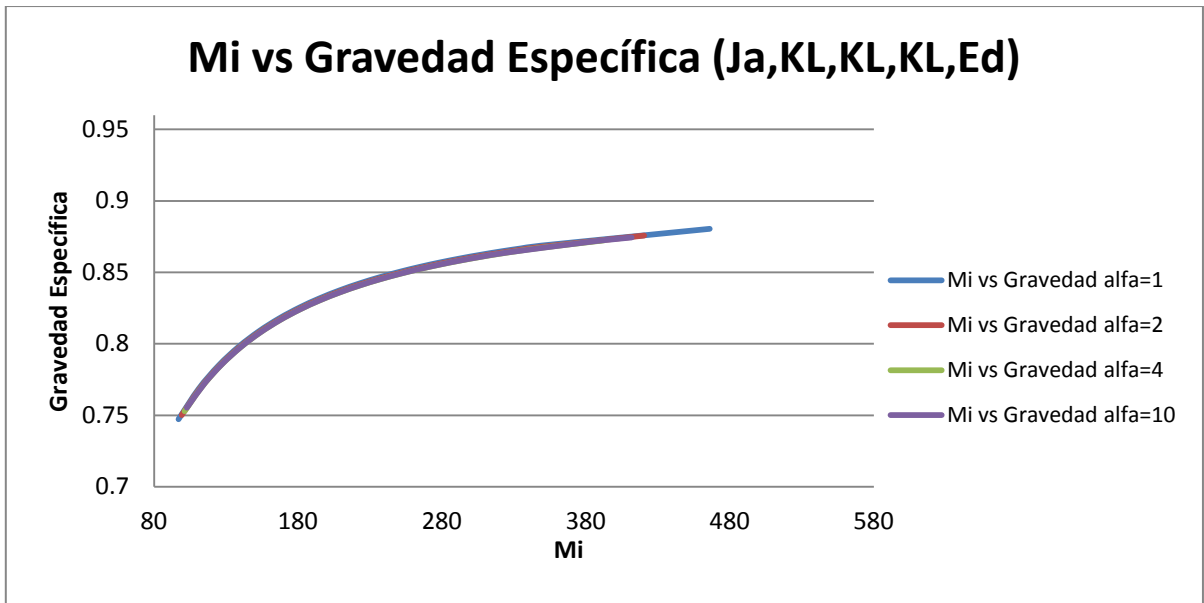


Gráfica 4.75 Masa molar vs Factor acéntrico camino 11 (S,S,S,KL,KL75) contraste con polinomio aromaticos.

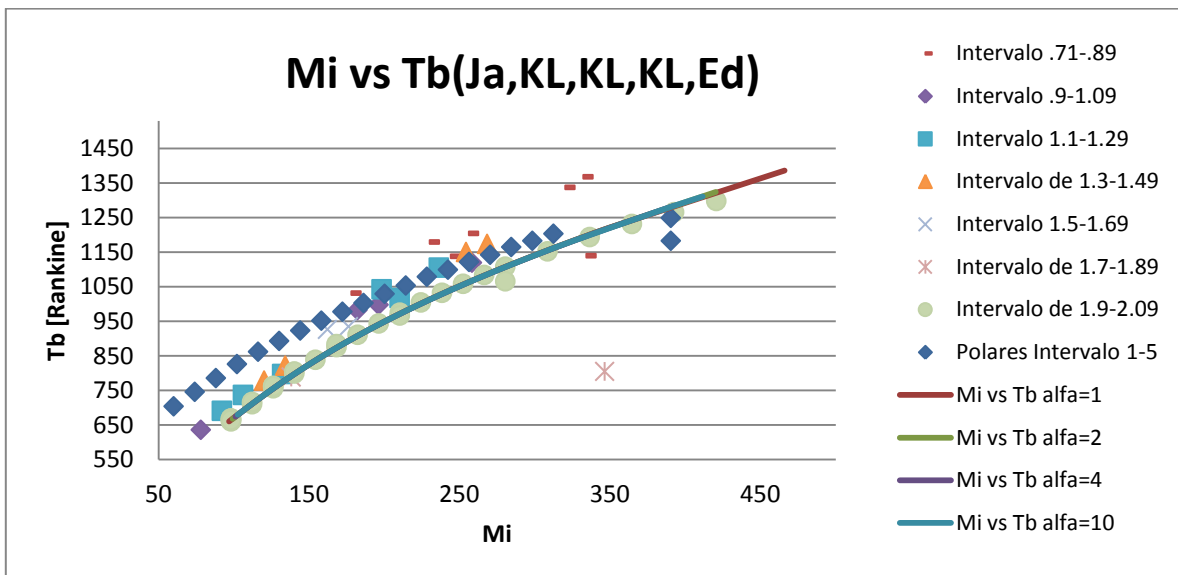
El segundo mejor camino para estimar propiedades en crudos aromáticos es el camino número 17. Este camino formado por la secuencia Jacoby(γ_i), Kesler y Lee(Tb), Kesler y Lee(Tc), Kesler y Lee(Pc) y Edmister (ω) además de ser el segundo mejor camino para los crudos aromáticos, representa el mejor camino de cálculos para los crudos saturados.

Esta similitud será analizada más adelante, pero claramente muestra una capacidad de predicción que no cambia mucho de acuerdo a las propiedades del crudo.

Esta afirmación es posible cuando los polinomios propuestos son obtenidos a partir de compuestos puros y no de mezclas, por lo cual representan únicamente una aproximación.



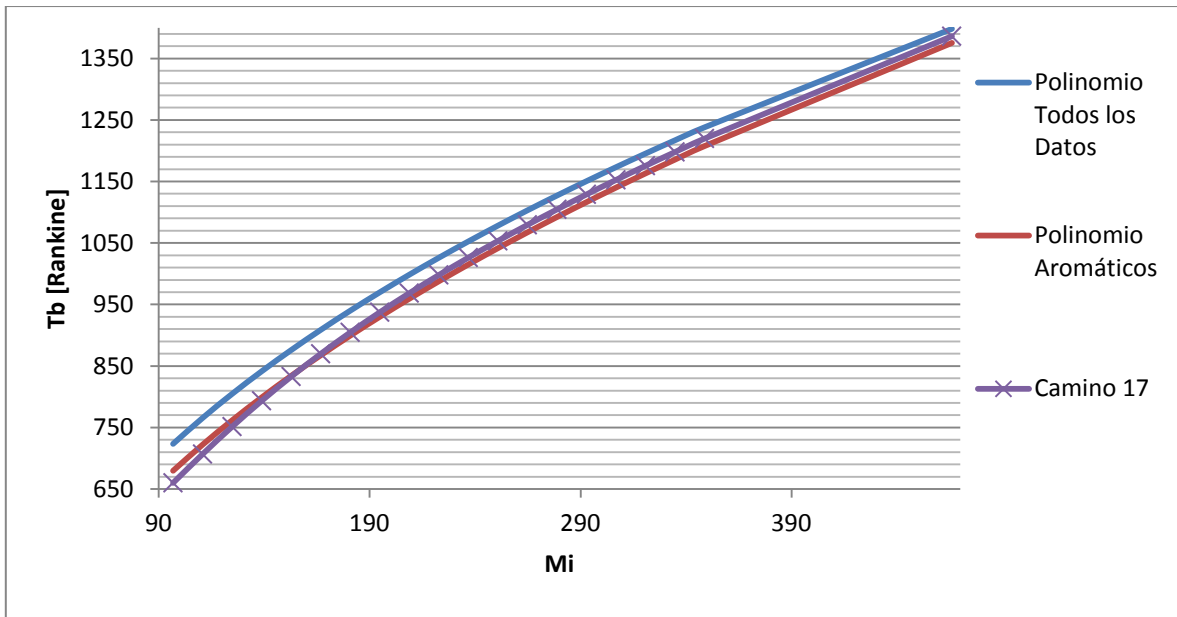
Gráfica 4.76 Masa molar vs Gravedad específica camino 17 (Ja,KL,KL,KL,Ed) segundo mejor para Aromáticos.



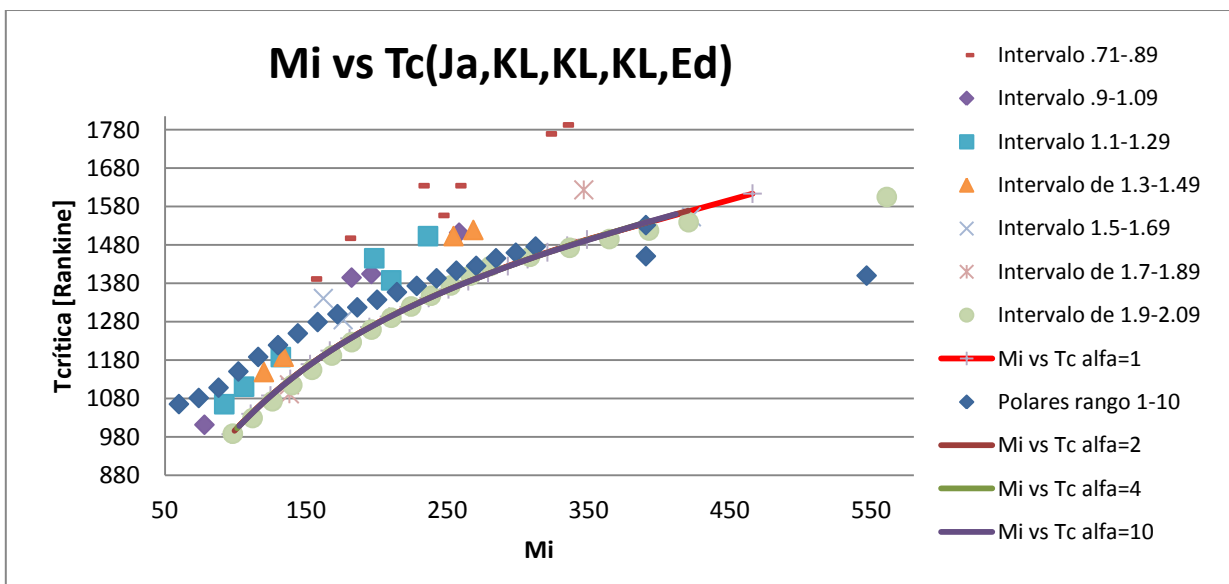
Gráfica 4.77 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino 17 (Ja,KL,KL,KL,Ed) segundo mejor para Aromáticos.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



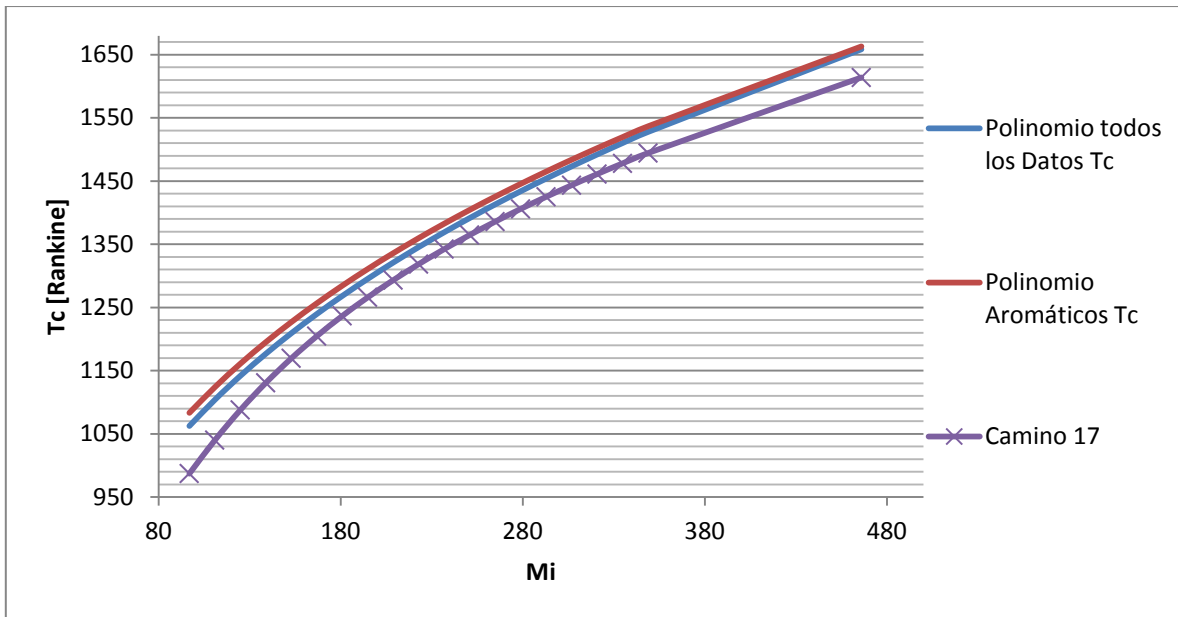
Gráfica 4.78 Masa molar vs Temperatura de ebullición camino 17 (Ja,KL,KL,KL,Ed) contraste con polinomio de Aromáticos.



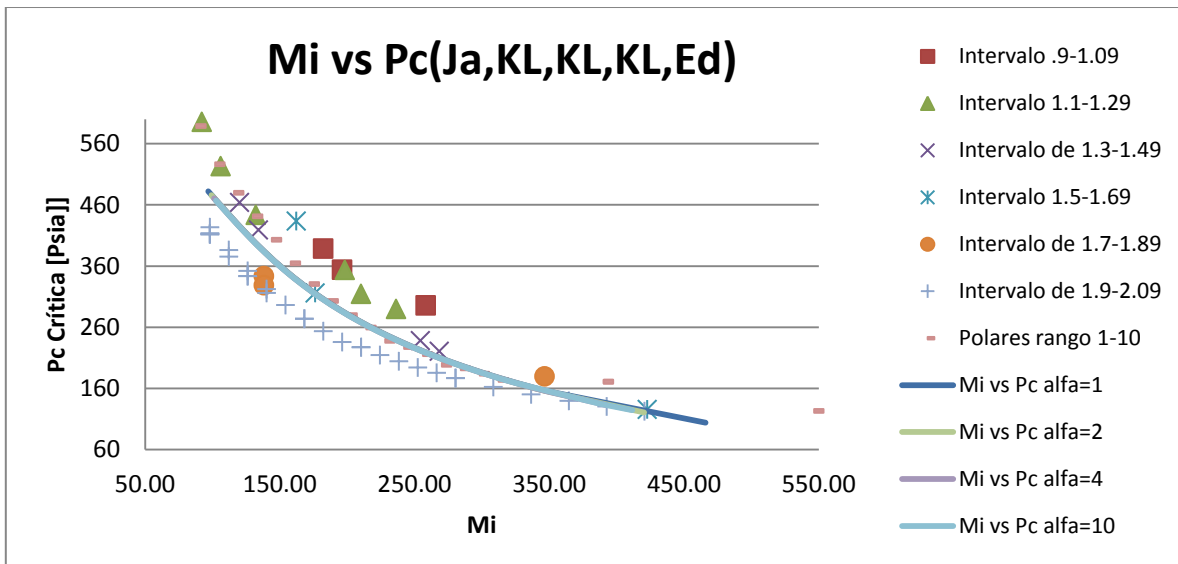
Gráfica 4.79 Masa molar vs Temperatura crítica camino 17 (Ja,KL,KL,KL,Ed) segundo mejor para Aromáticos.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



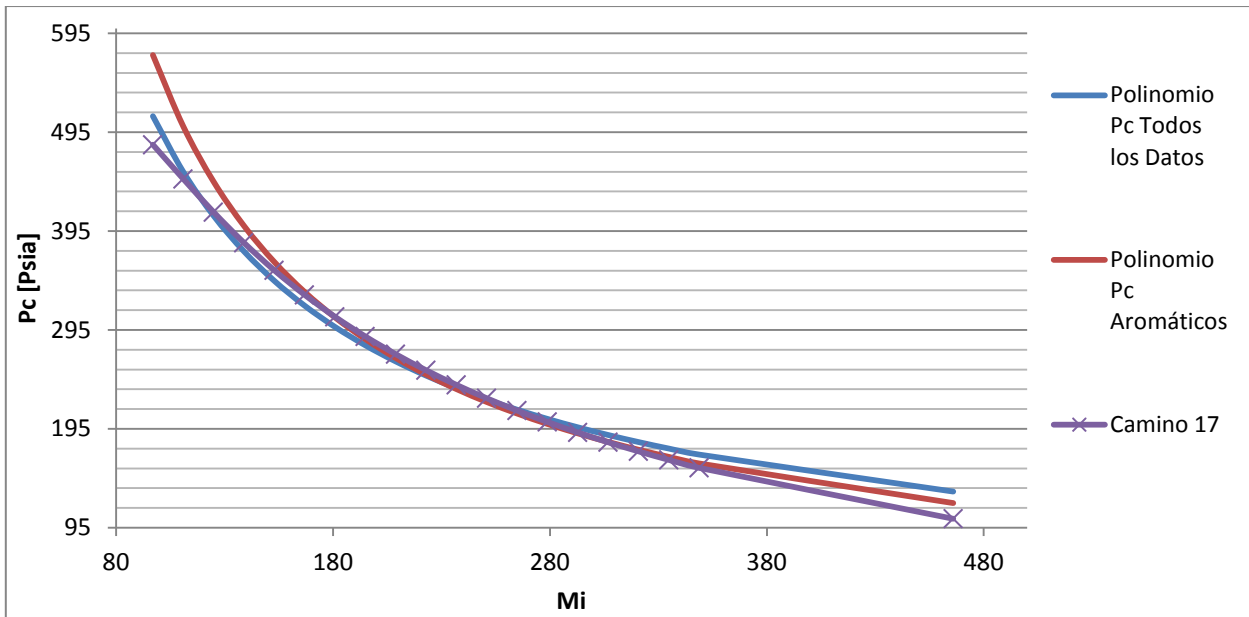
Gráfica 4.80 Masa molar vs Temperatura crítica camino 17 (Ja,KL,KL,KL,Ed) contraste con polinomio de Aromáticos.



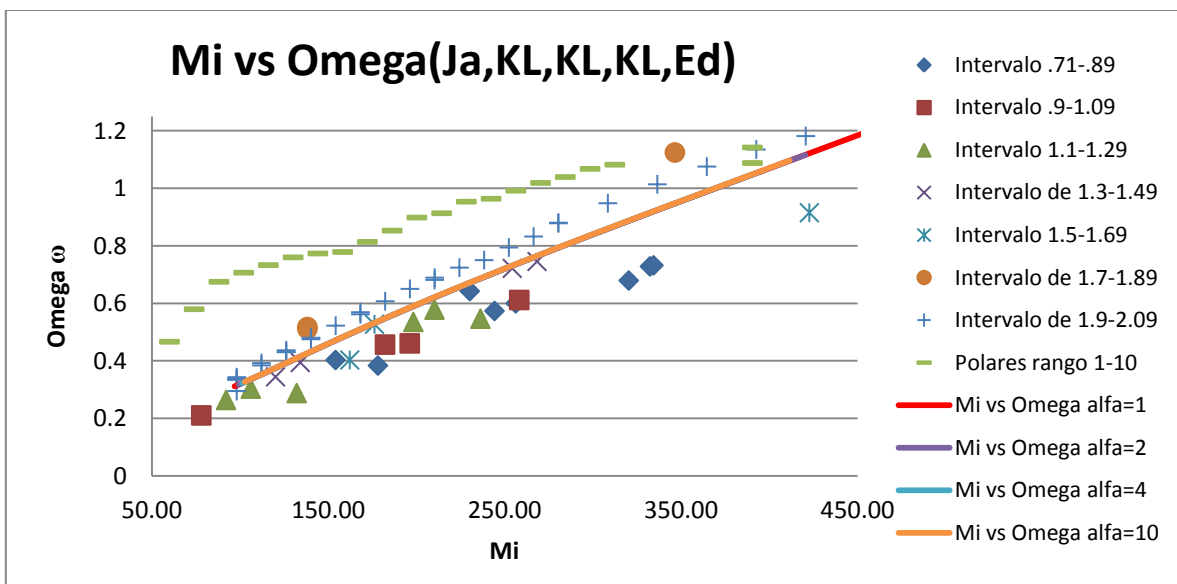
Gráfica 4.81 Masa molar vs Presión crítica camino 17 (Ja,KL,KL,KL,Ed) segundo mejor para Aromáticos.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



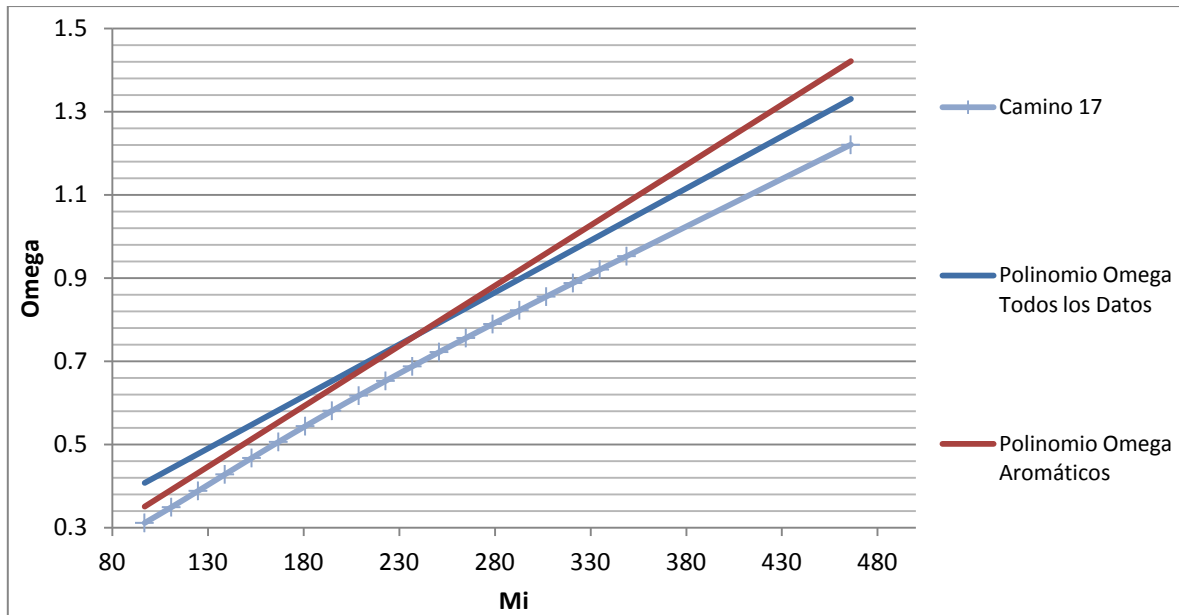
Gráfica 4.82 Masa molar vs Presión crítica camino 17 (Ja,KL,KL,KL,Ed) contraste con polinomio de Aromáticos.



Gráfica 4.83 Masa molar vs Factor acéntrico 17 (Ja,KL,KL,KL,Ed) segundo mejor para Aromáticos.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



Gráfica 4.84 Masa molar vs Factor acéntrico 17 (Ja,KL,KL,KL,Ed) contraste con polinomio de Aromáticos.

Para complementar el análisis de la capacidad predictiva de las ecuaciones propuestas, se realizó un análisis variando la contribución de cada polinomio propuesto.

Es decir que el polinomio generado para predecir las propiedades de inspección de un crudo mayormente aromático, fue modificado en su contribución como un componente puro que agrega propiedades a una mezcla donde existen otros compuestos que influyen a las propiedades de inspección de acuerdo a la composición.

Este análisis fue hecho bajo el supuesto de que las propiedades de inspección conjuntas que mostrará una fracción específica debe depender de la composición de esta mezcla. Por lo que en la siguiente tabla podemos observar los cambios que existen en el polinomio propuesto al variar la contribución de cada uno.

Cada valor fue calculado bajo la siguiente relación:

$$Tc = \sum_{i=1}^n X_n * T_n = X_{td}T_{td} + X_sT_s + X_aT_a \quad (4.0)$$

Para este análisis tomamos como base la masa molar media calculada para un parámetro alfa=1. Con estos datos y los polinomios generados previamente para todos los datos, para los compuestos aromáticos y para los compuestos saturados se obtienen los siguientes resultados.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

| $M_i; \text{Alfa}=1$ | T_c [Rankine] Todos los Datos | T_c [Rankine] Saturados | T_c [Rankine] Aromáticos |
|----------------------|------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 96.8516 | 1062.6197 | 995.5160 | 1083.0166 |
| 110.8516 | 1104.0512 | 1036.0782 | 1123.6949 |
| 124.8516 | 1141.8847 | 1073.1767 | 1160.7925 |
| 138.8516 | 1176.7887 | 1107.4508 | 1194.9783 |
| 152.8516 | 1209.2539 | 1139.3704 | 1226.7428 |
| 166.8516 | 1239.6527 | 1169.2926 | 1256.4575 |
| 180.8516 | 1268.2745 | 1197.4954 | 1284.4113 |
| 194.8516 | 1295.3495 | 1224.1999 | 1310.8335 |
| 208.8516 | 1321.0641 | 1249.5853 | 1335.9097 |
| 222.8516 | 1345.5713 | 1273.7992 | 1359.7920 |
| 236.8516 | 1368.9985 | 1296.9642 | 1382.6074 |
| 250.8516 | 1391.4533 | 1319.1841 | 1404.4625 |
| 264.8516 | 1413.0271 | 1340.5471 | 1425.4481 |
| 278.8516 | 1433.7983 | 1361.1290 | 1445.6421 |
| 292.8516 | 1453.8350 | 1380.9955 | 1465.1121 |
| 306.8516 | 1473.1964 | 1400.2040 | 1483.9168 |
| 320.8516 | 1491.9347 | 1418.8049 | 1502.1077 |
| 334.8516 | 1510.0959 | 1436.8427 | 1519.7305 |
| 348.8516 | 1527.7207 | 1454.3570 | 1536.8256 |
| 466.0051 | 1658.3223 | 1584.4112 | 1663.2859 |

Tabla 4.85 Diferentes resultados para la temperatura crítica por los polinomios generados para todos los datos, Saturados y Aromáticos

Estos resultados fueron combinados bajo distintas fracciones de composición para cada uno. Cuando la composición es $X_i=0$ para un compuesto, su contribución al resultado será nulo. Caso contrario cuando $X_i=1$ la contribución para el cálculo de la propiedad a predecir será total y las otras contribuciones serán $X_i=0$.

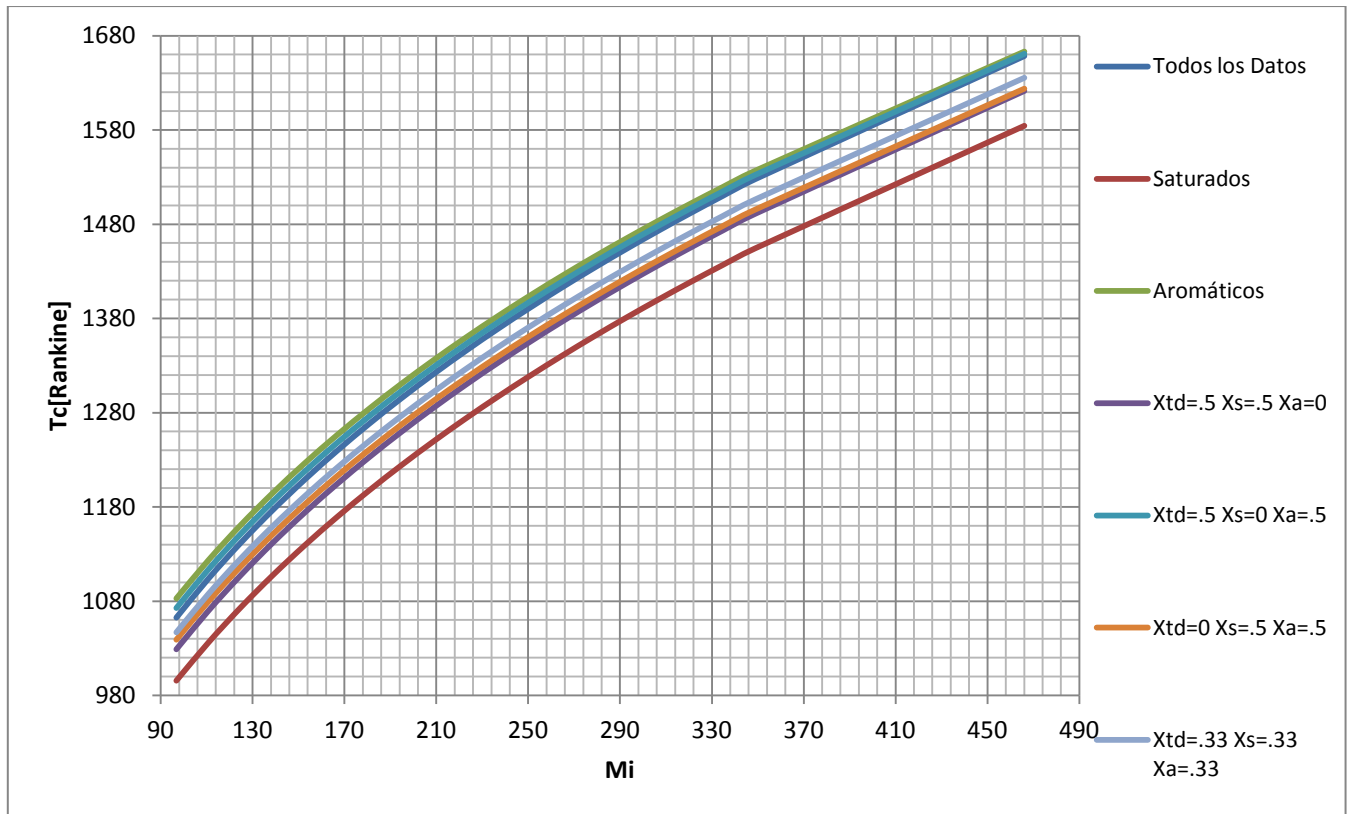


Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

| | | | | | | | |
|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| Xtd | 1 | 0 | 0 | 0.5 | 0.5 | 0 | 0.3333 |
| Xs | 0 | 1 | 0 | 0.5 | 0 | 0.5 | 0.3333 |
| Xa | 0 | 0 | 1 | 0 | 0.5 | 0.5 | 0.3333 |
| | Xtd=1 Xs=0 Xa=0 | Xtd=0 Xs=1 Xa=0 | Xtd=0 Xs=0 Xa=1 | Xtd=.5 Xs=.5 Xa=0 | Xtd=.5 Xs=0 Xa=.5 | Xtd=0 Xs=.5 Xa=.5 | Xtd=.333 Xs=.333 Xa=.333 |
| 1062.6197 | 995.5160 | 1083.0166 | 1029.0679 | 1072.8182 | 1039.2663 | 1047.0508 | |
| 1104.0512 | 1036.0782 | 1123.6949 | 1070.0647 | 1113.8730 | 1079.8865 | 1087.9414 | |
| 1141.8847 | 1073.1767 | 1160.7925 | 1107.5307 | 1151.3386 | 1116.9846 | 1125.2847 | |
| 1176.7887 | 1107.4508 | 1194.9783 | 1142.1197 | 1185.8835 | 1151.2145 | 1159.7393 | |
| 1209.2539 | 1139.3704 | 1226.7428 | 1174.3122 | 1217.9984 | 1183.0566 | 1191.7891 | |
| 1239.6527 | 1169.2926 | 1256.4575 | 1204.4727 | 1248.0551 | 1212.8751 | 1221.8009 | |
| 1268.2745 | 1197.4954 | 1284.4113 | 1232.8849 | 1276.3429 | 1240.9533 | 1250.0604 | |
| 1295.3495 | 1224.1999 | 1310.8335 | 1259.7747 | 1303.0915 | 1267.5167 | 1276.7943 | |
| 1321.0641 | 1249.5853 | 1335.9097 | 1285.3247 | 1328.4869 | 1292.7475 | 1302.1864 | |
| 1345.5713 | 1273.7992 | 1359.7920 | 1309.6852 | 1352.6816 | 1316.7956 | 1326.3875 | |
| 1368.9985 | 1296.9642 | 1382.6074 | 1332.9814 | 1375.8030 | 1339.7858 | 1349.5234 | |
| 1391.4533 | 1319.1841 | 1404.4625 | 1355.3187 | 1397.9579 | 1361.8233 | 1371.7000 | |
| 1413.0271 | 1340.5471 | 1425.4481 | 1376.7871 | 1419.2376 | 1382.9976 | 1393.0074 | |
| 1433.7983 | 1361.1290 | 1445.6421 | 1397.4636 | 1439.7202 | 1403.3856 | 1413.5231 | |
| 1453.8350 | 1380.9955 | 1465.1121 | 1417.4152 | 1459.4735 | 1423.0538 | 1433.3142 | |
| 1473.1964 | 1400.2040 | 1483.9168 | 1436.7002 | 1478.5566 | 1442.0604 | 1452.4391 | |
| 1491.9347 | 1418.8049 | 1502.1077 | 1455.3698 | 1497.0212 | 1460.4563 | 1470.9491 | |
| 1510.0959 | 1436.8427 | 1519.7305 | 1473.4693 | 1514.9132 | 1478.2866 | 1488.8897 | |
| 1527.7207 | 1454.3570 | 1536.8256 | 1491.0389 | 1532.2731 | 1495.5913 | 1506.3011 | |
| 1658.3223 | 1584.4112 | 1663.2859 | 1621.3667 | 1660.8041 | 1623.8486 | 1635.3398 | |

Tabla 4.86 Diferentes resultados para la temperatura crítica por los polinomios generados para todos los datos variando la contribución a la temperatura por cada dato.

Para poder observar de una forma más clara estos resultados fueron graficados en sus diversas composiciones y posteriormente contra los puntos por los que fueron generados los polinomios.



Gráfica 4.87 Diferentes resultados para la temperatura crítica por los polinomios generados para todos los datos variando la contribución a la temperatura por cada dato.

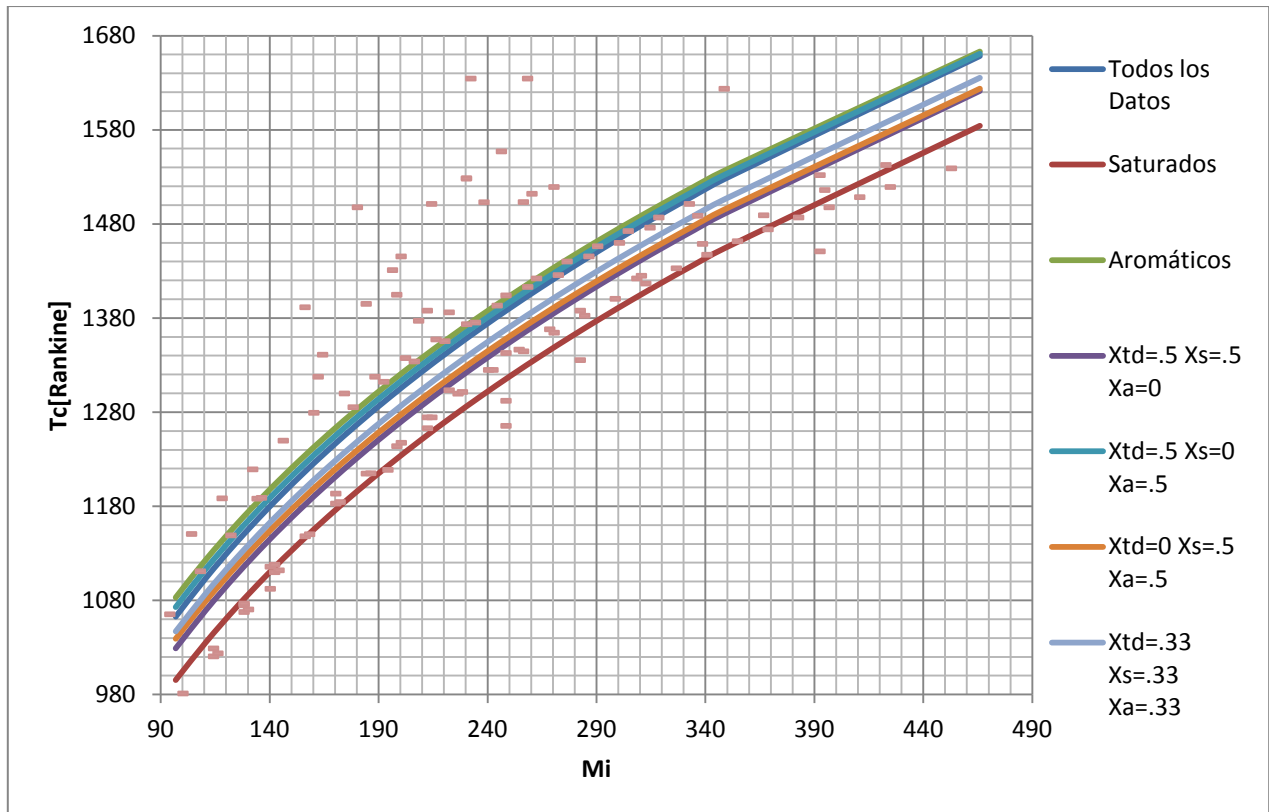
En la gráfica anterior podemos observar que la línea que se encuentra en el extremo superior corresponde a la función de los aromáticos, la cual es exactamente igual a la función cuando $X_a=1$.

De la misma forma la línea inferior representa a los compuestos saturados, que es el mismo polinomio que la combinación donde $X_s=1$.

En cuanto al resto de los polinomios que son una combinación de los generados por todos los datos, los datos de saturados y los datos de aromáticos, se pueden observar en medio de esta banda conformada por los extremos, el superior aromático y el inferior saturado.

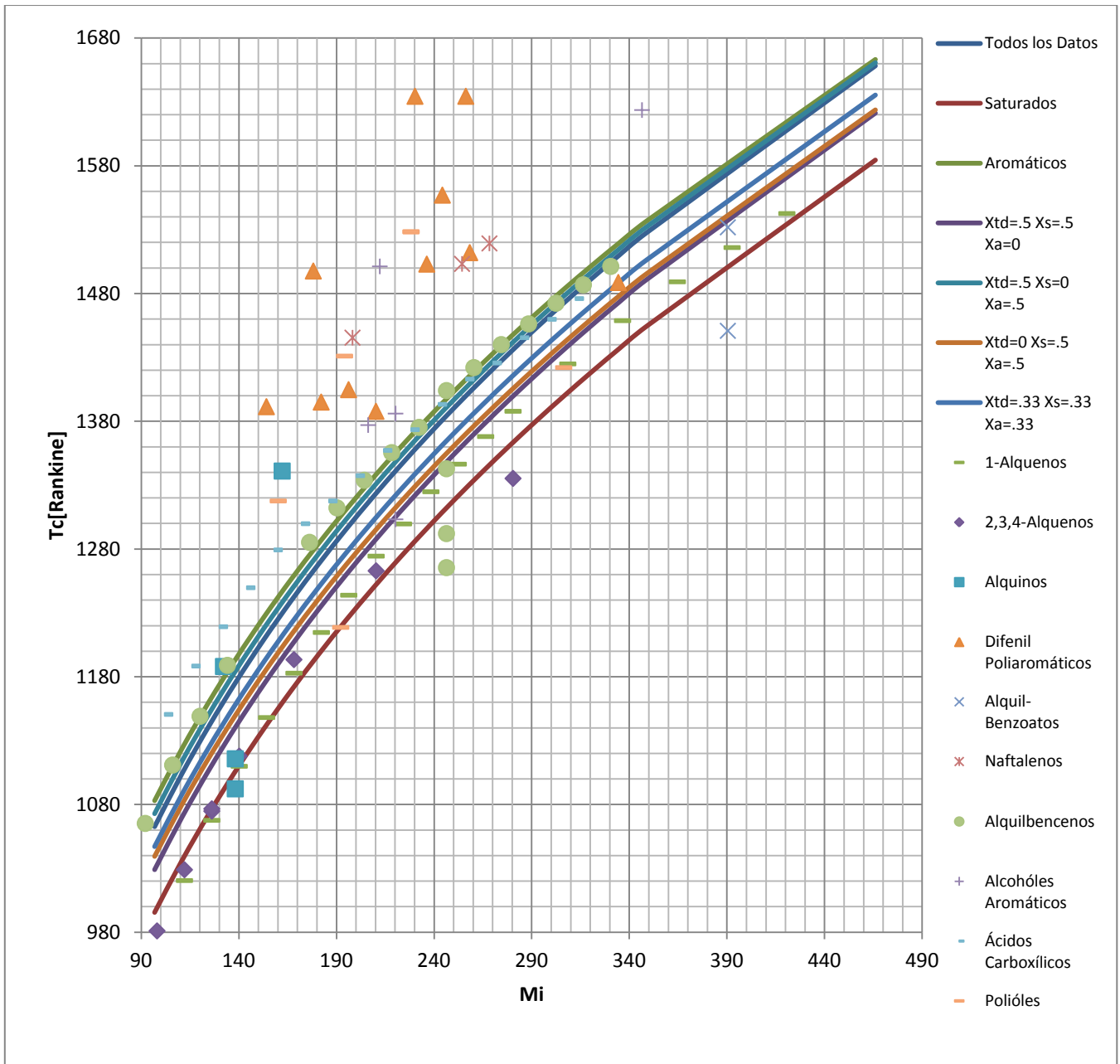


Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección



Gráfica 4.88 Diferentes resultados para la temperatura crítica por los polinomios generados para todos los datos variando la contribución a la temperatura por cada dato, en contraste contra los puntos experimentales para compuestos puros.

En la gráfica 4.88 podemos observar la dispersión de los datos experimentales para compuestos puros. Se puede ver que la mayoría de los puntos se encuentran comprendidos por la banda generada por los polinomios propuestos.



Gráfica 4.89 Diferentes resultados para la temperatura crítica por los polinomios generados para todos los datos variando la contribución a la temperatura por cada dato, en contraste contra los puntos experimentales para compuestos puros. Separados por clasificación de componentes.

En el gráfico 4.89 podemos observar que la capacidad de calcular con precisión la temperatura crítica para diferentes compuestos, pierde la capacidad predictiva en cuanto la molécula empieza a tener mayores efectos de polaridad.

Las interacciones intermoleculares dificultan la predicción de las propiedades de inspección, ya que las ecuaciones propuestas no contemplan estas interacciones. Por



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

ejemplo los compuestos Difenil poliaromáticos son los que se alejan más de la banda que cubren los polinomios propuestos.

Una vez determinado las diferentes combinaciones por contribución, podemos elaborar un análisis adicional.

En donde mediante la solución generada por el polinomio generado de todos los datos, podemos conocer la contribución por grupos.

Un análisis por contribución de grupos de cualquier crudo se puede realizar mediante un análisis de tipo SARA, Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.

Después de realizar el estudio y obtener una correlación para cada propiedad podemos conocer la contribución de los grupos que no fueron tomados en cuenta para la correlación.

En ambos casos como fue mencionado previamente estos compuestos no presentan datos experimentales en su forma pura, es decir que al calentar un compuesto de tipo asfáltico, el compuesto se romperá en partes más ligeras, y de esta forma la temperatura de ebullición, por ejemplo, será un valor erróneo.

De cualquier forma teniendo el polinomio general y la solución para compuestos saturados y aromáticos, podemos conocer la fracción de los compuestos asfálticos y resinas, y el valor con el que contribuyen a la solución general. Para representar esta ventaja, se utiliza el caso de la temperatura crítica una vez más, en donde:

Obteniendo una solución del tipo:

$$A = X_s A_s + X_a A_a + X_{RA} A_{RA} \quad (4.90)$$

Donde A es el valor calculado por el polinomio que incluye a todos los datos experimentales de compuestos puros, y la sumatoria hacer referencia a la fracción de los compuestos por el valor numérico obtenido mediante el polinomio generado.

Es posible despejar el valor resultado para conocer el valor de la contribución de los grupos a los cuales no fue posible generar un polinomio. De tal forma

$$X_{RA} A_{RA} = A - (X_s A_s + X_a A_a) \quad (4.91)$$

Sabiendo también que la suma de fracciones debe ser igual a la unidad, es posible despejar la contribución de la fracción para obtener ambos parámetros.

$$X_{RA} = 1 - (X_s + X_a) \quad (4.92)$$



Para ejemplificar esta posibilidad de cálculo, el siguiente ejemplo numérico fue elegido utilizando la temperatura crítica en donde.

| | | | |
|-------------------|------------------------|------------------|-------------------|
| <i>Mi; Alfa=1</i> | <i>Todos los Datos</i> | <i>Saturados</i> | <i>Aromáticos</i> |
| 96.8516 | 1062.6197 | 995.5160 | 1083.0166 |

Utilizando la ecuación 4.91 se tiene el siguiente valor para el producto $X_{RA}A_{RA}$

| <i>Resinas Y Asfaltos</i> | | <i>Todos los Datos</i> | | <i>Saturados</i> | | <i>Aromaticos</i> | |
|---------------------------|-----------|------------------------|-----------|------------------|----------|-------------------|-----------|
| X_{RA} | 0.6462 | | | X_s | 0.2000 | X_a | 0.1538 |
| A_{RA} | 1072.1367 | A | 1062.6100 | A_s | 995.5160 | A_a | 1083.0166 |
| $X_{RA} \cdot A_{RA}$ | 696.8889 | | | $X_s \cdot A_s$ | 199.1032 | $X_a \cdot A_a$ | 166.6179 |

Tabla 4.93 Resultados de cálculo para conocer la contribución de los grupos sin polinomio característico. Temperatura crítica.

De esta forma es posible conocer la contribución por grupos de un crudo cualquiera, siempre y cuando se cuente con los parámetros de al menos dos grupos característicos y un polinomio general de cálculo o en su defecto un camino característico que pueda dar resultados certeros para las propiedades de inspección que se pretenda estimar.



Capítulo 5

Conclusiones

En cuanto al impacto del parámetro alfa en la estimación de propiedades de inspección.

- A través de los resultados arrojados por las diversas secuencias de cálculos, es posible notar tanto en los resultados numéricos como en las gráficas, que el parámetro alfa que da forma a la distribución de un crudo en la distribución Gamma de tres parámetros, no influye en la precisión de los caminos para calcular las propiedades de inspección. Por lo que el camino óptimo para calcular las propiedades es independiente del parámetro alfa.
- Esto se puede explicar ya que la forma de una curva específica de composición contra masa molar puede ser lograda mediante diversas composiciones de los componentes propuestos para una fracción determinada. Esto quiere decir que para una distribución con un parámetro alfa determinado, no necesariamente tiene la misma composición que otro crudo con un mismo parámetro alfa.

En cuanto a la precisión para estimar las propiedades de inspección de la fracción pesada.

- El análisis gráfico y cuantitativo realizado en este estudio permite concluir que las interacciones intermoleculares afectan gravemente la precisión en el cálculo de las propiedades de inspección.
- Esto se puede observar mediante el cociente H/C que nos habla de la saturación de los compuestos, cuando el cociente tiende a dos, la precisión de los caminos propuestos se vuelve mucho más certera. Esto concuerda con la generación de modelos teóricos basados en métodos numéricos y conocimiento termodinámico, donde es mucho más sencillo construir un modelo bajo la poca o nula interacción de fuerzas entre las moléculas de un compuesto determinado.

En cuanto a la determinación de los mejores caminos para conocer las propiedades de inspección de cualquier mezcla de un crudo.

- La siguiente tabla muestra los mejores caminos que se deben utilizar para estimar las propiedades de un crudo cualquiera. Estos caminos son los sugeridos independientemente del parámetro alfa que presente la composición y la fracción molar de la mezcla, ó del tipo de compuestos que mas abundan en el crudo.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

| Mejores | Camino # | γ_i | Tb [Rankine] | Tc [Rankine] | Pc [Bar] | Omega |
|---------|----------|------------|--------------|--------------|-----------------|-------------------|
| 1 | 11 | Soreide | Soreide | Soreide | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |
| 2 | 9 | Jacoby | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Edmister |
| 3 | 23 | Yarborough | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Edmister |
| 4 | 17 | Yarborough | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |
| 5 | 16 | Watson | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |
| 6 | 24 | Yarborough | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Edmister |
| 7 | 4 | Watson | Watson | Cavett | Cavett | Edmister |
| 8 | 7 | Watson | Watson | Nokay | Cavett | Edmister |
| 9 | 5 | Watson | Watson | Nokay | Kesler y Lee | Edmister |
| 10 | 6 | Watson | Watson | Nokay | Riazi y Daubert | Edmister |

Tabla 5.0 Mejores caminos propuestos en orden ascendente para estimar las propiedades de inspección de un crudo cualquiera.

En cuanto a la determinación de los mejores caminos para conocer las propiedades de inspección de un crudo con características mayormente parafínicas

- La siguiente tabla muestra los mejores caminos que se deben utilizar para estimar las propiedades de un crudo que presenta propiedades parafínicas, o en su defecto que se sabe que su composición es mayormente parafínica. Estos caminos son los sugeridos independientemente del parámetro alfa, y fueron determinados como los óptimos de los 28 sugeridos.

| Mejores | Camino # | γ_i | Tb [Rankine] | Tc [Rankine] | Pc [Psia] | Omega |
|---------|----------|------------|--------------|--------------|-----------------|----------|
| 1 | 17 | Jacoby | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Edmister |
| 2 | 5 | Watson | Watson | Nokay | Kesler y Lee | Edmister |
| 3 | 6 | Watson | Watson | Nokay | Riazi y Daubert | Edmister |

Tabla 5.1 Mejores caminos propuestos en orden ascendente para estimar las propiedades de inspección de un crudo con propiedades y/o composición parafínica.

En cuanto a la determinación de los mejores caminos para conocer las propiedades de inspección de un crudo aromático

- La siguiente tabla muestra los mejores caminos que se deben utilizar para estimar las propiedades de un crudo que presenta propiedades aromáticas, o en su defecto que se sabe que su composición es mayormente aromática. Estos caminos son los sugeridos independientemente del parámetro alfa que presente la composición, y fueron determinados como los óptimos de los 28 sugeridos.



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

| <i>Mejores</i> | <i>Camino #</i> | γ_i | <i>Tb [Rankine]</i> | <i>Tc [Rankine]</i> | <i>Pc [Psia]</i> | <i>Omega</i> |
|----------------|-----------------|------------|---------------------|---------------------|------------------|-------------------|
| 1 | 11 | Soreide | Soreide | Soreide | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |
| 2 | 17 | Jacoby | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Edmister |
| 3 | 16 | Jacoby | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee | Kesler y Lee 1975 |

Tabla 5.2 Mejores caminos propuestos en orden ascendente para estimar las propiedades de inspección de un crudo con propiedades y/o composición aromática.

En cuanto a la elaboración de polinomios de correlación ó líneas de tendencia para estimar las propiedades de inspección de una mezcla.

- A través de este estudio de correlaciones para estimar propiedades de inspección, fueron propuestos diversos polinomios y líneas de tendencia para contrastar los datos de las correlaciones con un conglomerado de compuestos puros. Mediante este ejercicio es posible proponer un polinomio para calcular propiedades de inspección en base a datos experimentales de compuestos puros y no de mezclas.
- Sino que es posible proponer una correlación para cualquier propiedad mediante datos experimentales de compuestos puros, que se tenga la certeza estarán presente dentro de una mezcla de crudo.
- Al elaborar polinomios característicos que puedan calcular las propiedades de inspección, es posible conocer la contribución por grupos si se cuenta con al menos dos polinomios de cuya contribución al resultado final es conocida, haciendo clara la posibilidad de estimar las propiedades de inspección mediante una contribución por grupos de compuestos.



Referencias.

- 1) Raizi, M.R. "Characterization and Properties of Petroleum Fractions"; *ASTM, Third Edition*, 2005
- 2) Whitson, C.H.; Brule, M.R.: "Phase Behavior"; *Monograph Volume 20, Society of Petroleum Engineers*, 2000.
- 3) Watson, K.M., Nelson, E.F., and Murphy, G.B.: "Characterization of Petroleum Fractions", *Ind. Eng. Chem.* (1935) **27**, 1460.
- 4) Watson, K.M., Nelson, E. F.: "Improved Methods for Approximating Critical and Thermal Properties of Petroleum", *Ind. Eng. Chem.* (1933) **25**, No. 8, 880
- 5) Jacoby, R.H. and Rzasa, M.J.: "Equilibrium Vaporization Ratios for Nitrogen, Methane, Carbon Dioxide, Ethane and Hydrogen Sulfide in Absorber Oil/Natural Gas and Crude Oil/Natural Gas Systems", *Trans., AIME* (1952) **195**, 99
- 6) Yarborough, L.: "Application of a Generalized Equation of State to Petroleum Reservoir Fluids", *Equations of State in Engineering and Research*, K.C. Chao, R.L. Robinson Jr. (eds.) *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Soc., Washington, DC (1978).
- 7) Søreide, I.: "Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State", *Dr. Ing. Dissertation*, Norwegian Inst. of Technology, Trondheim, Norway (1989).
- 8) Kesler, M.G. and Lee, B. I.: "Improve Predictions of Enthalpy of Fractions", *Hydro. Proc.* (March 1976) **55**, 153.
- 9) Riazi, M. R. and Daubert, T. E.: "Simplify Property Predictions", *Hydro. Proc.* (March 1980) 115.
- 10) Riazi, M. R. and Daubert, T. E.: "Analytical Correlations Interconvert Distillation-Curve Types", *Oil & Gas J.* (August 1986)
- 11) *Technical Data Book – Petroleum Refining, Third Edition*. API, New York City (1977)



Estudio comparativo de la estimación de propiedades de inspección

- 12) Rao, V.K. and Bardon, M.F.: "Estimating the Molecular Weight of Petroleum Fractions", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* (1985) **24**, 498.
- 13) Roess, L.C.: "Determination of Critical Temperature and Pressure of Petroleum Fractions", *J. Inst. Pet. Tech.* (October 1936) **22**, 1270.
- 14) Cavett, R.H.: "Physical Data for Distillation Calculations-Vapor-Liquid Equilibria", Proc., 27th API Meeting, San Francisco (1962) 351.
- 15) Nokay, R.: "Estimate Petrochemical Properties", *Chem. Eng.* (23 February 1959) 147
- 16) Cavett, R.H.: "Physical Data for Distillation Calculations-Vapor-Liquid Equilibria", Proc., 27th API Meeting, San Francisco (1962) 351.
- 17) Lee, B.I. and Kesler, M.G.: "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States", *AIChE J.* (1975) **21**, 510.
- 18) Edmister, W. C. and Lee, B. I., *Applied Hydrocarbon Thermodynamics*, 2nd ed., Gulf Publishing, Houston, TX, 1985
- 19) DIPPR "Desing Insitute for Physical Properties Data Base"



Apéndice.

Metodología de Cálculo para R^2 o bondad de ajuste reportada para los polinomios propuestos.

El valor de R^2 expresa en qué grado bajo una base de 1 como máximo, los datos alcanzan el mismo orden, es decir que R^2 expresa la precisión que tiene los datos en comparación con la regresión propuesta para calcularlos.

Este parámetro expresa también una proporción de la variación conjunta o varianza común. Cuando $R^2=1$ la correlación es perfecta y el orden de los datos en ambas variables es el mismo.

En un diagrama de dispersión de puntos cuando $R^2=1$ coincidirá con una línea recta.

Se calcula de la siguiente manera

$$R^2 = \frac{scE}{scG} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y - \bar{y})^2}$$