

OPERACIONES UNITARIAS

TEMA 2 A: PROPIEDADES DE MEZCLAS

INTRODUCCIÓN

- ✘ Propiedades.
- ✘ Estimación y Predicción de Propiedades.
- ✘ Determinación de propiedades mediante ensayos.
- ✘ Determinación de propiedades mediante ecuaciones de estado.

PROPIEDADES

- Para una separación la relación de equilibrio para un componente en una etapa de equilibrio se define genéricamente en términos del coeficiente de distribución $K_i = y_i/x_i$

- Necesidad de la predicción de $K = F(P,T, \text{Comp.})$

- Cuántas propiedades hacen falta?:

- Regla de las fases: $L + F = C + 2$

- Caso de mezclas binarias y sistemas de dos fases se necesitan **dos propiedades**

PROPIEDADES

REALES: se pueden medir

APARENTES: se determinan por cálculo o por correlaciones (gráficas e informáticas a partir de las reales

Ejemplo:

Reales: Longitud, temperatura, viscosidad, densidad, presión de vapor

Aparentes: viscosidad cinemática (cociente entre viscosidad absoluta y densidad)

$$v = \frac{\mu}{\delta}$$

ESTIMACIÓN Y PREDICCIÓN

- **Bases de la Estimación :**
 - a) La Teoría
 - b) Correlación de valores experimentales.
 - c) Combinación de ambos.
- Las correlaciones empíricas son a menudo útiles, pero se han de usar estrictamente en el rango para el que se desarrollaron.
- Siempre es más sólida la base teórica, pero suelen ser más seguras las correlaciones empíricas.
- Los mejores métodos de estimación usan ecuaciones derivadas de una teoría incompleta y correlaciones empíricas de constantes no proporcionadas por esa teoría.

ESTIMACIÓN Y PREDICCIÓN

- **La introducción de correlaciones empíricas en una relación teórica, proporciona un método útil para el desarrollo de una correlación mas segura.**

Ejemplo : EE de Van der Waals como modificación de la ecuación $PV = NRT$ para $N = 1$:

$$(P + a/V^2) (V - b) = RT$$

- **La extensión empírica de la teoría a menudo puede derivar en una correlación útil para propósitos de estimación.**
- **La casi totalidad de los mejores procedimientos de estimación se basan en correlaciones desarrolladas de esta manera.**

TIPOS DE LA ESTIMACIÓN

Un sistema ideal para la estimación de propiedades físicas debería:

- 1. Proporcionar propiedades físicas y termodinámicas confiables para componentes puros y para mezclas a cualquier temperatura, presión y composición;**
 - 2. Dar el estado en que se encuentra la sustancia pura o mezcla (sólido, líquido, o gaseoso);**
 - 3. Requerir un mínimo de datos de entrada;**
 - 4. Dar el menor error posible (en otras palabras, el mejor método de estimación);**
 - 5. Indicar el error probable .**
 - 6. Minimizar el tiempo de cómputo.**
- En numerosos casos prácticos, el método más exacto puede no ser el mejor para el propósito buscado.**

LEY DE LOS ESTADO CORRESPONDIENTES

- **Generaliza las propiedades del equilibrio, que dependen de las fuerzas intermoleculares, relacionándolas con las propiedades críticas de una manera universal.**
- **Proporciona de manera simple la base más importante para el desarrollo de métodos útiles para correlacionar y estimar propiedades.**
 - **Ámbito de aplicación : moléculas simples**
 - **Si bien las relaciones entre P y V a T, son diferentes para sustancias diferentes, la LEC afirma que si se relacionan P, V y T con P_c , V_c y T_c , el resultado es una función en P_r , V_r y T_r , que da valores idénticos para todas las sustancias.**
($P_r = P/P_c$; $V_r = V/V_c$; $T_r = T/T_c$).
- **El éxito de la LEC para correlacionar datos PVT, alentó otras correlaciones que han probado ser valiosas para el ingeniero de procesos.**

POSTULADO DE YOUNG. - REDUCCIÓN DE MEZCLAS

- Se aplica a sustancias de análoga composición molecular como es el caso de las mezclas de hidrocarburos.
- Relación válidas para mezclas de Hidroc. cuando se consideran para su reducción los parámetros críticos de las mezclas.
- Introducción por Kay del concepto de T_{sc} y P_{sc} .
- Los P . pseudocríticos de las mezclas, se obtiene a partir de $C G$.
- La T_{sc} y P_{sc} se definen como la T_c y P_c de un HPH representativo.
- Para sust. puras y mezclas con rango de Ebullición. que se aproxime a cero se cumple : $T_{sc} = T_c$ y $P_{sc} = P_c$.
- Conclusión: las Prop. Term. expresadas en función de los parámetros reducidos sirven tanto para determinar propiedades de sustancias puras como de mezclas, siempre que para estas últimas el punto de reducción sea el pseudocrítico de la misma.

$$Pr = P/P_{sc}; Vr = V/V_{sc}; Tr = T/T_{sc}$$

PROPIEDADES

1.-De sustancias puras: { $T_b, \delta, P_M, \mu, T_c,$
 $P_c, V_c, C_p, \lambda, \text{ etc}$

- **Todas reales. Con sólo dos basta para definir las: bien T_b, δ .**

2.- Soluciones o mezclas de composición conocida:

las propiedades se pueden medir o estimar bastante bien a partir de las sustancias puras que las componen.

La mayor parte de las mismas se determinan a partir de balances de materia por ejemplo : $\delta_m = \sum v \delta_i$ donde $v = V_i/V_m$

La temperatura requiere tres definiciones

$$TEMV = \sum v_i T_{bi}; \quad TEMM = \sum x_i T_{bi}; \quad TEMW = \sum w_i T_{bi}$$

Propiedades requeridas de los hidrocarburos puros

Características principales

- Nombre
- Fórmula química estructural
- Temperatura de ebullición
- Densidad o densidad relativa
- Para los líquidos: viscosidad a dos temperaturas
- Peso molecular

Propiedades críticas:

- Temperatura crítica
- Presión crítica
- factor de compresibilidad críticos

Propiedades requeridas de los hidrocarburos puros

Coeficientes específicos:

- Factor acéntrico
- Coeficientes para el cálculo de la entalpía, entropía y calor específico del gas ideal
- Calor latente de vaporización a la temperatura de ebullición normal
- Temperatura de fusión y calor latente correspondiente
- En los líquidos conductividad térmica a dos temperaturas

Coeficientes específicos adicionales: (se pueden obtener por cálculo)

- Coeficiente m del método de Soave
- Paracor
- Tensión superficial a 20 °C
- Parámetro de solubilidad a 25 °C

Fuentes de datos:

- Perry: Manual del ing Químico
- Reid, Sherwood y otros: The properties of gases and Liquids (los autores varían con la edición 1958 (1 ed) a 2001 (5 ed) (Poling, Praunitz y O´Connell))
- API technical Data Book of petroleum refining vol 1,2 y 3 (1964)
- DIPPR pure component data compilation (American Institute of Chemical Engineers) <https://www.aiche.org/dippr/events-products/801-database>

Cuando no se tienen todos los datos se puede proceder de dos maneras:

- Asimilar el componente a una fracción petrolífera, a ser posible de t_b y densidad conocida. Adecuado para estructura química simple: parafinas o naftenos.
- Generar los datos a partir de un método de contribuciones de grupo requiere un conocimiento de la estructura química y un cierto análisis de la misma

Método de contribuciones de grupo para hidrocarburos puros

Sirve para estimar la T_c , P_c , factor acéntrico, entalpía, entropía y calor específico de los componentes en estado de gas ideal viscosidad al estado líquido, paracor, etc.

Se basa en que cada grupo $-CH_n$, $>C<$, $-C-CH_n$, etc, contribuye con un diferencial a la T_c y la P_c de acuerdo a un conjunto de fórmulas que varían con el autor o método.

Para realizar un ejemplo vamos a considerar las siguientes:

$$T_c = \frac{T_b}{0,567 + \sum dT_{ci} - \sum (dT_{ci})^2}$$

$$P_c = \frac{1,013M}{(0,34 + \sum dP_{ci})^2}$$

$T_c = K$

$T_b = K$

I índice relativo del grupo

dT_{ci} = incrementos (tabulado)

P_c (bar)

M (kg/mol)

dP_{ci} incrementos (tabulado)

Factor acéntrico

$$\omega = \frac{3}{7} \left(\frac{x}{1-x} \right) (\log P_c - 1,0057)$$

$$x = \frac{T_b}{T_c}$$

T_b [K]
 T_c [K]
 P_c [bar]

Factor de compresibilidad crítico

$$z_c = 0,291 - 0,08\omega$$

Entalpía, entropía y calor específico del gas ideal

$$H_{gi} = AT + \frac{B}{2} 10^{-2} T^2 + \frac{C}{3} 10^{-4} T^3 + \frac{D}{4} T^{-6} T^4$$

$$A = \sum a_i \quad B = \sum b_i \quad C = \sum c_i \quad D = \sum d_i$$

H_{gi} [KJ/Kmol]

T [K]

Paracor $Pa = \sum pa_i$

Viscosidad $\log \mu = B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$

$$B = Ba + \sum dB_i \quad N = Na + \sum dN_i$$

Para < 20 átomos de carbono

$$T_0 = 28,86 + 37,439N - 1,3547N^2 + 0,0207 N^3$$

$$Ba = 24,79 + 66,885N - 1,3173N^2 + 0,00377 N^3$$

Para > 20 átomos de carbono

$$Tc = 238,59 + 8,164N \quad Ba = 530,59 + 13,74N$$

Nc = número de átomos de carbono

T [K]

μ [mPa.s]

Contribución por grupos (correlaciones de Lydersen para constantes críticas)

Allphatic groups	dT_{c_i}	dP_{c_i}
- CH ₃	0.020	0.227
- CH ₂ -	0.020	0.227
> CH -	0.012	0.210
> C <	0.000	0.210
= CH ₂	0.018	0.198
= CH -	0.018	0.198
= C <	0.000	0.198
= C =	0.000	0.198
≡ CH	0.005	0.153
≡ C -	0.005	0.153

Cyclic groups		
- CH ₂ -	0.013	0.184
> CH -	0.012	0.192
> C <	-0.007	0.154
= CH -	0.011	0.154
= C <	0.011	0.154
= C =	0.011	0.154

Uso innecesario: (estas propiedades se calculan desde las constantes críticas)

- Calor latente de vaporización
- Presión de vapor

Uso no recomendado (muy poca precisión)

- Calor latente de fusión
- Punto de fusión

3.- De mezclas de composición desconocida:

- Es aquella cuya composición es difícil de determinar sino imposible

El petróleo y sus fracciones constituyen un típico ejemplo de mezclas complejas. Esto incluye a los combustibles refinados.

El N° de Carbonos en los componentes puede variar desde 1 hasta mas de 50 [T_b entre -160°C (-258°F) $<T_b < 538^{\circ}\text{C}$ (1000°F) a presión atmosférica



METODOS INSTRUMENTALES

Distinguen algunos muchos componentes:

Cromatografía fase gaseosa

Cromatografía fase líquida

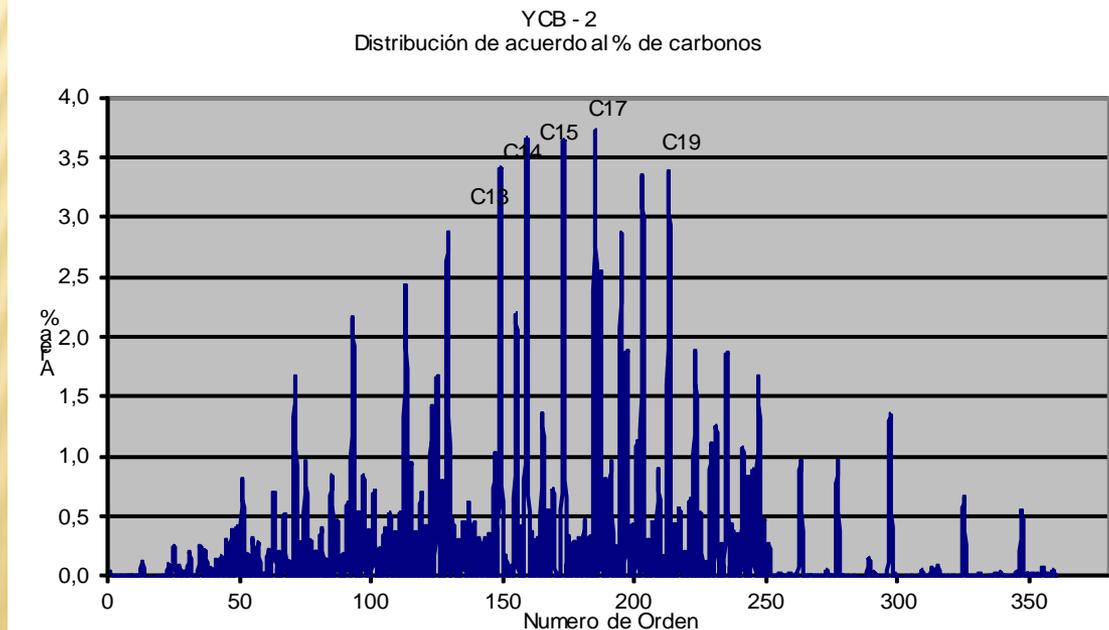
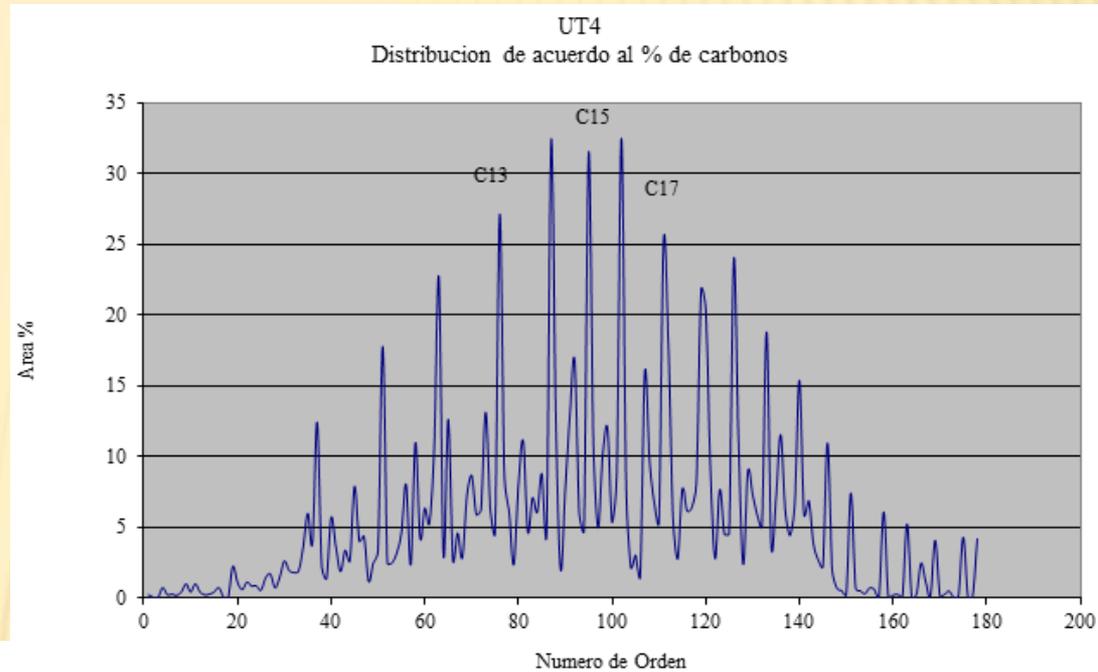
No distinguen entre componentes

Espectrofotometría Infrarroja

Espectrofotometria Ultravioleta

Inmunoensayo

Gravimetría



En todos los casos el hidrocarburo predominante corresponde a la fracción diesel (DRO).

Cromatografía

Rango		Hidrocarburos alifáticos	Hidrocarburos aromáticos
GRO	C6	9	5
	C6-C8	209	190
	C8-C10	2593	429
	C10-C12	10375	537
DRO	C12-C16	39000	697
	C16-C21	50233	584
RO	C21-C35	2142	487
Total	C6-C35	104561	2929

Espectrofotometría Infrarroja

Hidrocarburos Totales de Petróleo	Unidades
275000	mg/kg

275000 > 107500 ¿donde está el resto y que es?

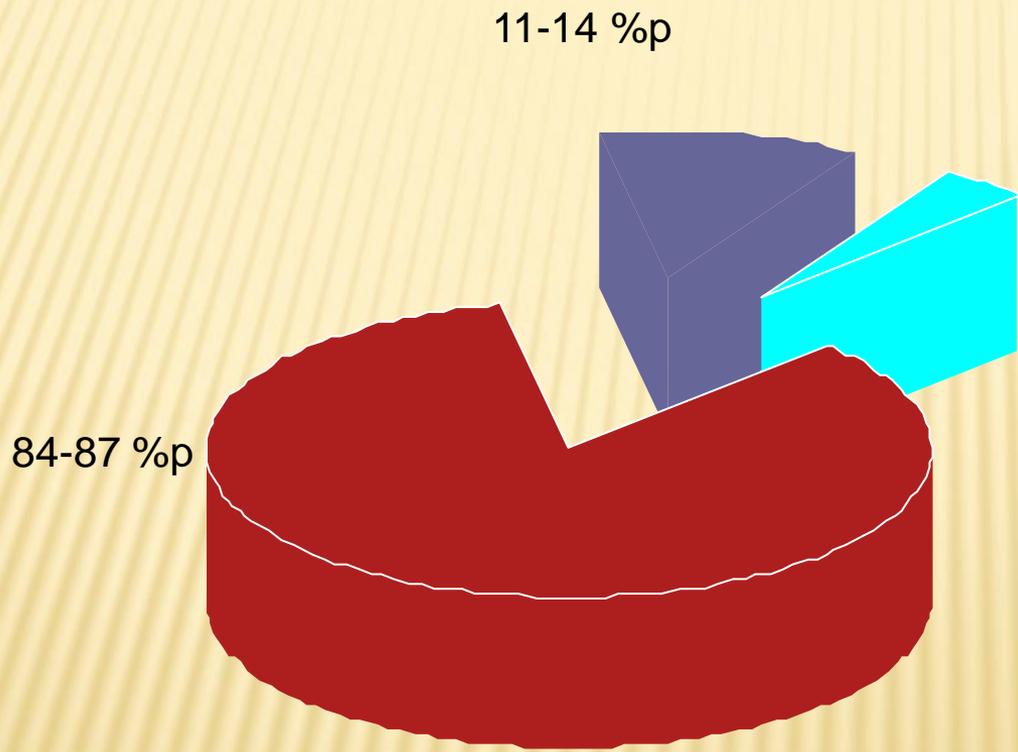
El petróleo crudo está constituido por una mezcla de diferentes tipos de hidrocarburos, cuyas moléculas se componen de Carbono e Hidrógeno, con un pequeño porcentaje de otros elementos conformando hidrocarburos de estructuras más o menos complejas como compuestos heterocíclicos de nitrógeno, oxígeno y azufre, compuestos órgano metálicos, además contiene sedimentos inorgánicos y agua.

Se han identificado aproximadamente 600 tipos diferentes de hidrocarburos han sido identificados en el petróleo y es probable que existan cientos de compuestos más.

En un estudio realizado en el Instituto Americano del Petróleo (API) fueron identificados cerca de 300 hidrocarburos individuales y alrededor de 200 compuestos de azufre.

Las moléculas de hidrocarburos son más complejas a medida que aumenta el punto de ebullición de las mismas. En un crudo están presentes, en mayor o menor proporción, hidrocarburos parafínicos, aromáticos y nafténicos. Como su formación ha tenido lugar en atmósfera reductora, anaeróbica, no se encuentran hidrocarburos olefínicos en su composición.

Azufre	0.04 - 6 %p
Nitrógeno	0.1 - 1.5 %p
Oxígeno	0.1 - 0.5 %p
Metales	50 - 250 ppm



COMPOSICIÓN MEDIA

Composición promedio de crudos argentinos.

Parafínicos 32%
Lineales e isómeros

Cicloparafinas 21%
(naftenos)

Aromáticos 47%

COMPOSICIÓN MEDIA

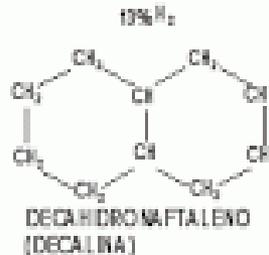
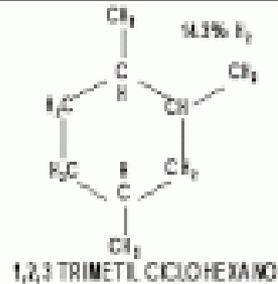
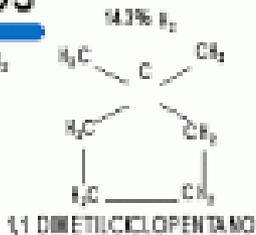
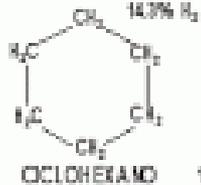
PARAFINAS NORMALES						% EN PESO H ₂	C1	C2	C3	C4	C5	∞
							25	30	18.2	17.3	16.7	14.3
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$								
METANO	ETANO	PROPANO	BUTANO	PENTANO								

ISOPARAFINAS						% EN PESO H ₂ : IDEM	No. DE ISOMEROS	C4	C5	C6	C7	C8	C9	...	C12	...	C15	...	C18	
								2	3	5	9	18	35	...	355	...	4347	...	60523	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$																	
ISOBUTANO	ISOPENTANO	NEOPENTANO	ISO OCTANO																	

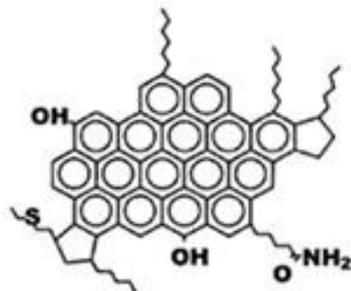
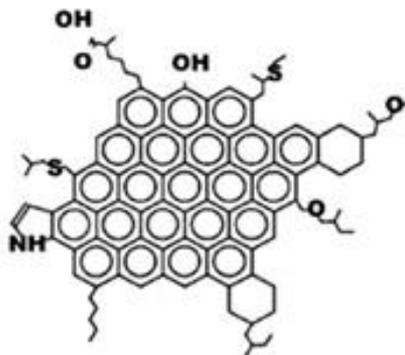
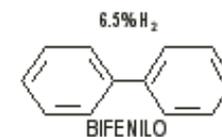
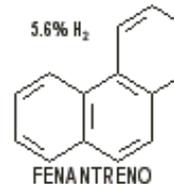
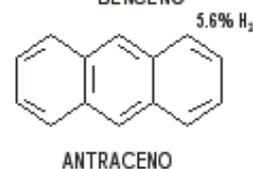
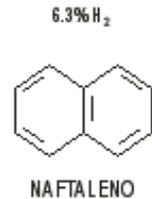
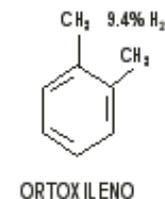
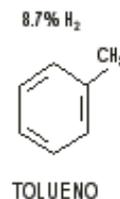
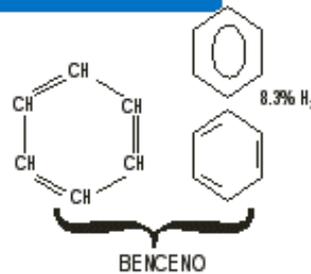
OLEFINAS						14.3% H ₂	14.3% H ₂	14.3% H ₂	14.3% H ₂	11.1% H ₂
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$						
ETILENO	PROPILENO	2 - BUTENO	3 METIL - 1 - BUTENO	1,3 BUTADIENO						
		BUTILENO	ISOAMILENO							

COMPOSICIÓN MEDIA

NAFTENOS



AROMATICOS



MEZCLAS COMPLEJAS

- **El petróleo y sus fracciones constituyen un típico ejemplo de mezclas complejas.**
 - **La caracterización del petróleo y sus fracciones, requiere :**
 - **Densidad.**
 - **Curvas de destilación de laboratorio. (ASTM,TBP,FLASH)**
 - **Análisis de los componentes de los fondos ligeros.**
 - **Análisis de hidrocarburos presentes en los cortes intermedios y pesados.**

A partir de estos datos se definen cuatro TEM diferentes : TEMV, TEMM, TEMG, TEMP, y un factor de caracterización K.

PROPIEDADES MEZCLAS DE COMPOSICION DESCONOCIDA (PETROLEO Y COMBUSTIBLES)

Reales:

DENSIDAD, Viscosidad , Cap.Calorífica
.Volatilidad (Curva ASTM y otras); P_c , T_c , V_c .
, etc.

Aparentes:

PM; T_{sc} ; P_{sc} ; V_{sc}

**Para definir una
mezcla bastan dos
propiedades:**

Volatilidad
Densidad.

DENSIDAD Y VOLATILIDAD - ENSAYOS DE LABORATORIO.

DENSIDAD.

- Se determina por medio de la prueba ASTM D 287 y se informa como la SG_{60/60}. También, como la gravedad API, definida por :

$$\text{Gravedad API} = 141.5 / (\text{SG}_{60/60}) - 131.5$$

- Para la mayor parte de los petróleos crudos y sus fracciones : 80 > °API > 10. En los hidrocarburos ligeros °API > 90

Petróleo crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

CRUDO	°API	Sp. Gravity
Arabia Ligero	33.19	0,8592
Brent	38,18	0,8339
Condensado Argelino	64,37	0,7224
Forcados	29.81	0,8772
Maya	21,44	0,9252
Mezcla Nacional	25	0,9041
Neuquén RN	35,07	0,8495

Crudos que se refinan en CILC

	MENDOZA NORTE	MALARGÜE	PLANTA DIVISADERO	NEUQUÉN
°API	31,4	25,4	20,1	36,1
S.G.	0,8685	0,902	0,9334	0,8448
%wt. Azufre	0,1	0,9	2,1	0,3

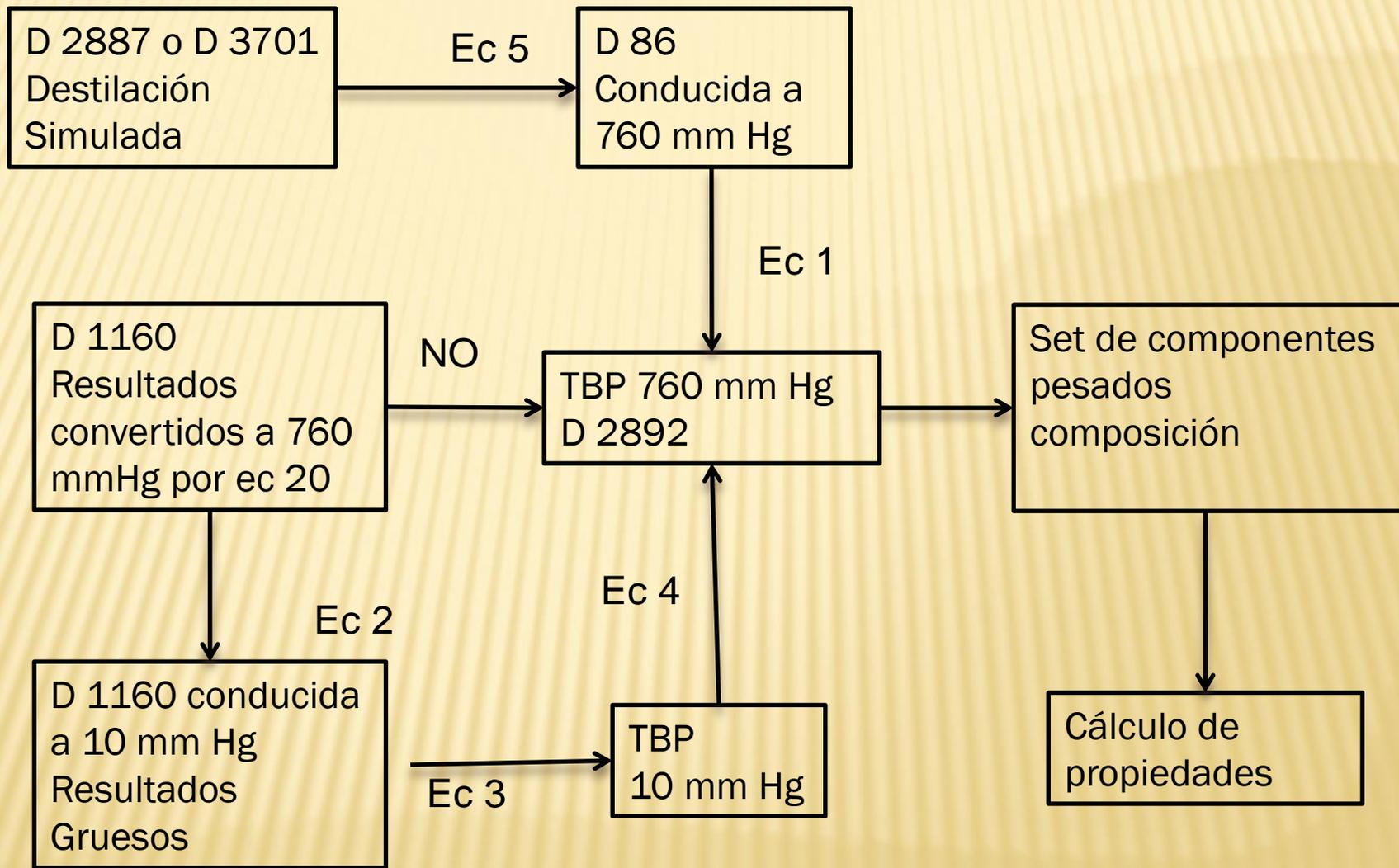
VOLATILIDAD.

La volatilidad del petróleo crudo y sus fracciones se caracteriza en función de los siguientes ensayos de laboratorio:

ASTM , TBP , FLASH, Destilación simulada.

CARACTERIZACIÓN DE LA VOLATILIDAD DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS PUROS Y FRACCIONES DEL PETRÓLEO (CORTES DE PETRÓLEO)

- D 2892: TBP (True Boiling Point): Destilación de Petróleo utilizando una columna de 15 platos teóricos.
- D 2887: Destilación simulada: Determina los puntos de ebullición de los cortes de petróleo por cromatografía de gases.
- D 3701: Determinación de la distribución de puntos de ebullición de gasolinas por cromatografía de gases.
- D 86: Método de destilación de productos livianos de petróleo (Destilación ASTM).
- D 1160: Método de destilación a baja presión absoluta (vacío) de productos de petróleo de alto punto de ebullición.
- D 1078: Método de destilación de líquidos orgánicos volátiles.



Transformation equations are as follows:

- **Transformation of ASTM D 86 results into an atmospheric TBP, equation [4.19].**
- **Transformation of TBP results at 10 mmHg into an atmospheric TBP, equation [4.24].**
- **Transformation of simulated distillations, D 3710 and D 2887 results into an ASTM D 86, equation [4.23].**
- **Transformation of ASTM D 1160 results into a TBP at 10 mmHg, equation [4.22].**
- **Transformation of an ASTM D 1160 at 760 mmHg data into ASTM D 1160 results at 10 mmHg, equation [4.21].**

Non-standard distillation equipment having up to 100 plates and operating at high reflux rates is also used. The fractionation is very efficient and gives a precise distribution of boiling points.

Tests employing the less-efficient distillations, D 86, D 1160, and D 1078 are generally conducted on refined products while those giving a detailed analysis, D 2887 and D 2892, are concerned mostly with crude oils and feeds to and effluents from conversion units.

Transformación de ASTM D86 a TBP

Hay por lo menos tres métodos: uno gráfico y dos analíticos

Método de Riazi (error < 5 °C)

Ec 1

$$T' = aT^b$$

T' temperatura de TBP simulada

T temperatura D86

a, b constantes que dependen de la fracción destilada

% distilled volume	Coefficient <i>a</i>	Coefficient <i>b</i>	Temperature D 86, °C	Temperature TBP, °C
0	0.9177	1.0019	36.5	14
10	0.5564	1.0900	54.0	33
30	0.7617	1.0425	77.0	69
50	0.9013	1.0176	101.5	102
70	0.8821	1.0226	131.0	135
90	0.9552	1.0110	171.0	181
95	0.8177	1.0355	186.5	194

Método de Daubert (1994)

$$T'_{50} = A_4 \cdot (T_{50})^{B4}$$

$$T'_{30} = T'_{50} - \Delta T'_3$$

$$T'_{10} = T'_{30} - \Delta T'_2$$

$$T'_i = T'_{10} - \Delta T'_1$$

$$T'_{70} = T'_{50} + \Delta T'_5$$

$$T'_{90} = T'_{70} + \Delta T'_6$$

$$T'_{95} = T'_{90} + \Delta T'_7$$

$$\Delta T'_i = A_i \cdot (\Delta T_i)^{Bi}$$

$$\Delta T_3 = T_{50} - T_{30}$$

$$\Delta T_2 = T_{30} - T_{10}$$

$$\Delta T_1 = T_{10} - T_i$$

$$\Delta T_5 = T_{70} - T_{50}$$

$$\Delta T_6 = T_{90} - T_{70}$$

$$\Delta T_7 = T_f - T_{90}$$

where

T'_i = TBP temperature at initial point [°F]

T'_f = TBP temperature at final point [°F]

T'_n = TBP temperature at n % volume distilled [°F]

T_n = D 86 temperature at n % volume distilled [°F]

% distilled volume	Coefficient <i>a</i>	Coefficient <i>b</i>	Temperature D 86, °C	Temperature TBP, °C	Index <i>i</i>
0	7.4012	0.6024	36.5	-5	1
10	4.9004	0.7164	54.0	28	2
30	3.0305	0.8008	77.0	67	3
50	0.8718	1.0258	101.5	102	4
70	2.5282	0.8200	131.0	138	5
90	3.0419	0.7550	171.0	181	6
95	0.1180	1.6606	186.5	197	7

**Table
4.5b**

Conversion of D 86 test results into an atmospheric TBP (Daubert's method).

METODO GRAFICO (Nelson)

- Se ubica la temperatura correspondiente al 50 % de rendimiento ASTM D- 86 y se corrige utilizando la parte baja de la Figura 1, obteniéndose el primer punto de la curva TBP

$$T_{TBP,50\%} = T_{ASTM50\%} + \Delta F_{TBP}$$

- Se obtiene la diferencia de temperatura ASTM para las fracciones 0-10; 10-30; 30-50; 50-70; 70-90; 90-100

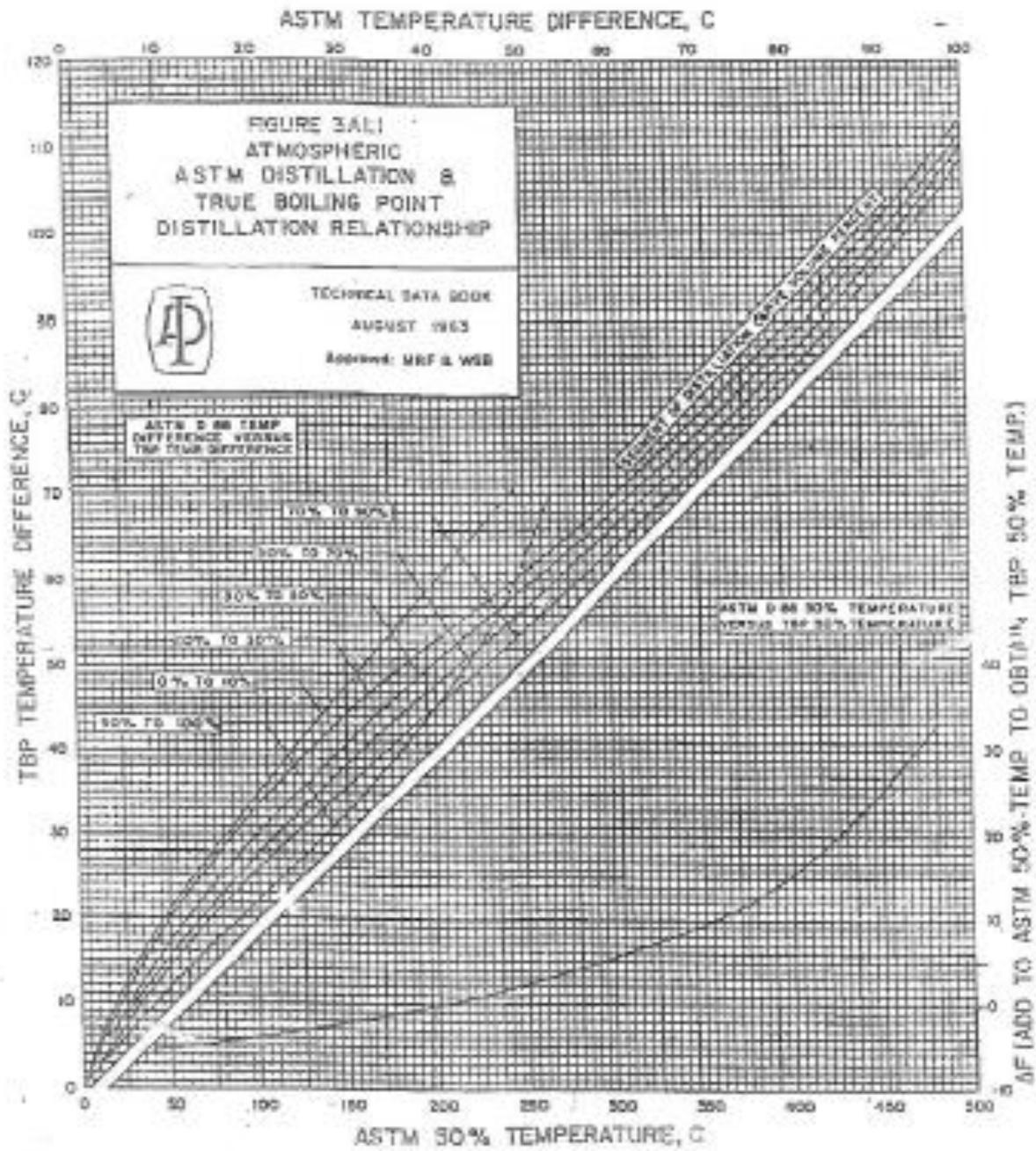
$$\Delta T_{ASTM,50-30} = T_{ASTM,50} - T_{ASTM,30}$$

- Con los valores obtenidos de $\Delta T_{ASTM,2-1}$ se leen en la parte superior de la Figura 1, cortando con las curvas $\Delta T_{ASTM,2-1}$, obteniéndose los valores de diferencia de temperatura TBP.

- De la definición de diferencial de temperatura, se despeja la temperatura TBP, 30%

$$\Delta T_{TBP,50-30} = T_{TBP,50} + T_{TBP,30}$$

- El procedimiento se repite para cada delta (ΔT) y se obtienen todos los puntos de la curva TBP



ASTM D 1160

El proceso se lleva a cabo a baja presión 1 a 50 mm Hg abs

Estos resultados se corrigen a 760 mmHg (1). Luego para pasarlos a TBP se procede en tres etapas: ASTM D1160 a 10 mmHg (2) y luego a TBP a 10 mmHg (3) y luego a TBP a 760 mmHg (4)

1)

$$T' = \frac{748.1 A}{\frac{1}{T} + 0.3861 A - 5.1606 \cdot 10^{-4}} \quad [K]$$

$$A = \frac{5.9991972 - 0.9774472 \log P}{2663.129 - 95.76 \log P}$$

where

T' = temperature equivalent at atmospheric pressure [K]

T = experimental temperature taken at pressure P [K]

P = pressure [mmHg]

log = common logarithm (base 10)

Ec 2

2

$$T'' = \frac{0.683398T'}{1 - 1.6343 \cdot 10^{-4} T'}$$

Ec 3

where

T'' = temperature of the D 1160 at 10 mmHg [K]

T' = temperature of the D 1160 at 760 mmHg [K]

$$\left. \begin{aligned} T_{50} &= T''_{50} \\ T_{30} &= T_{50} - f_1 (T''_{50} - T''_{30}) \\ T_{10} &= T_{30} - f_1 (T''_{30} - T''_{10}) \\ T_i &= T_{10} - f_2 (T''_{10} - T''_i) \end{aligned} \right\} [$$

where

T_{50} = temperature of the TBP at 50% volume distilled [°C]

T_{30} = temperature of the TBP at 30% volume distilled [°C]

T_{10} = temperature of the TBP at 10% volume distilled [°C]

T_i = temperature of the TBP initial point [°C]

T''_{50} = temperature of the ASTM D 1160 at 50% volume distilled [°C]

T''_{30} = temperature of the ASTM D 1160 at 30% volume distilled [°C]

T''_{10} = temperature of the ASTM D 1160 at 10% volume distilled [°C]

T''_i = temperature of the ASTM D 1160 initial point [°C]

The functions, $f_1 (dT)$ and $f_2 (dT)$ are obtained by interpolating the values given in Table 4.6.

- 3) La curva TBP a 10 mmHg se transforma en una TBP a presión atmosférica por

$$T' = \frac{748.1 \times T}{1 + T(0.3861x - 0.00051606)}$$

$$x = \frac{5.994296 - 0.972546 \log P}{2663.129 - 95.76 \log P}$$

$$T'' = T' + 1.389 f (K_W - 12) (\log P - 2.8808)$$

$$f = 0 \quad \text{if} \quad T'' < 366 \text{ K}$$

$$f = 1 \quad \text{if} \quad T'' > 477 \text{ K}$$

$$f = \frac{T'' - 366}{111} \quad \text{if} \quad 366 \text{ K} < T'' < 477 \text{ K}$$

Ec 4

where

T = temperature observed at pressure P [K]

P = pressure at which the distillation took place [mmHg]

T' = temperature calculated for a K_W equal to 12 [K]

T'' = temperature calculated for a K_W different from 12 [K]

K_W = Watson characterization factor

log = common logarithm (base 10)

API recomienda convertir los resultados de D 2887 a ASTM D 86 de acuerdo a la siguiente fórmula

$$T' = a T^b F^c \quad [4.23]$$

$$F = 0.01411 (T_{10})^{0.05434} (T_{50})^{0.6147}$$

where

T' = ASTM D 86 test temperature for a volume %
distilled equal to the wt % from the D 2887 test [K]

T = temperature result from the ASTM D 2887 test [K]

a, b, c = are conversion coefficients (refer to Table 4.7)

T_{10} = temperature from the 10 wt % distilled by D 2887 [K]

T_{50} = temperature from the 50 wt % distilled by D 2887 [K]

The table gives the coefficients a, b, c , as well as an example of the conversion.

Ec 5

Casos especiales para petróleo crudo

En general se caracteriza por una curva TBP como una función de la fracción de volumen y peso destilado

Cada corte de petróleo se obtiene por mezcla de fracciones destiladas con su correspondiente TBP, y la viscosidad a distintas temperaturas.

Los compuestos C1 a C5 se caracterizan por cromatografía gaseosa

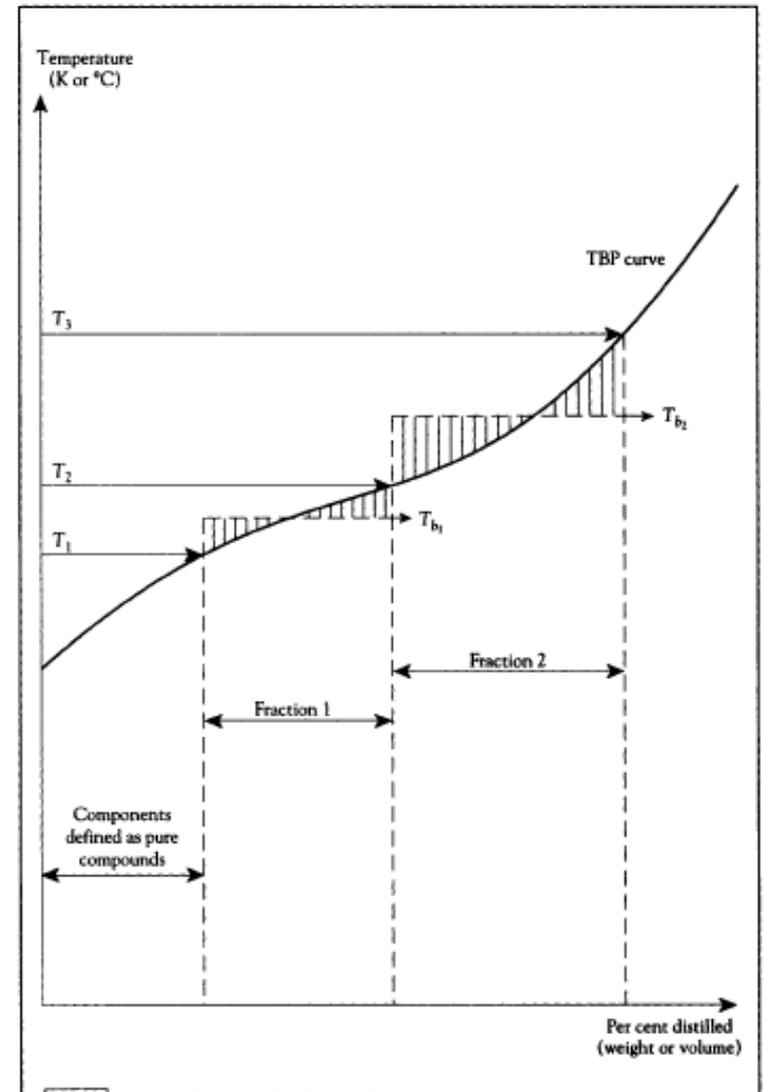


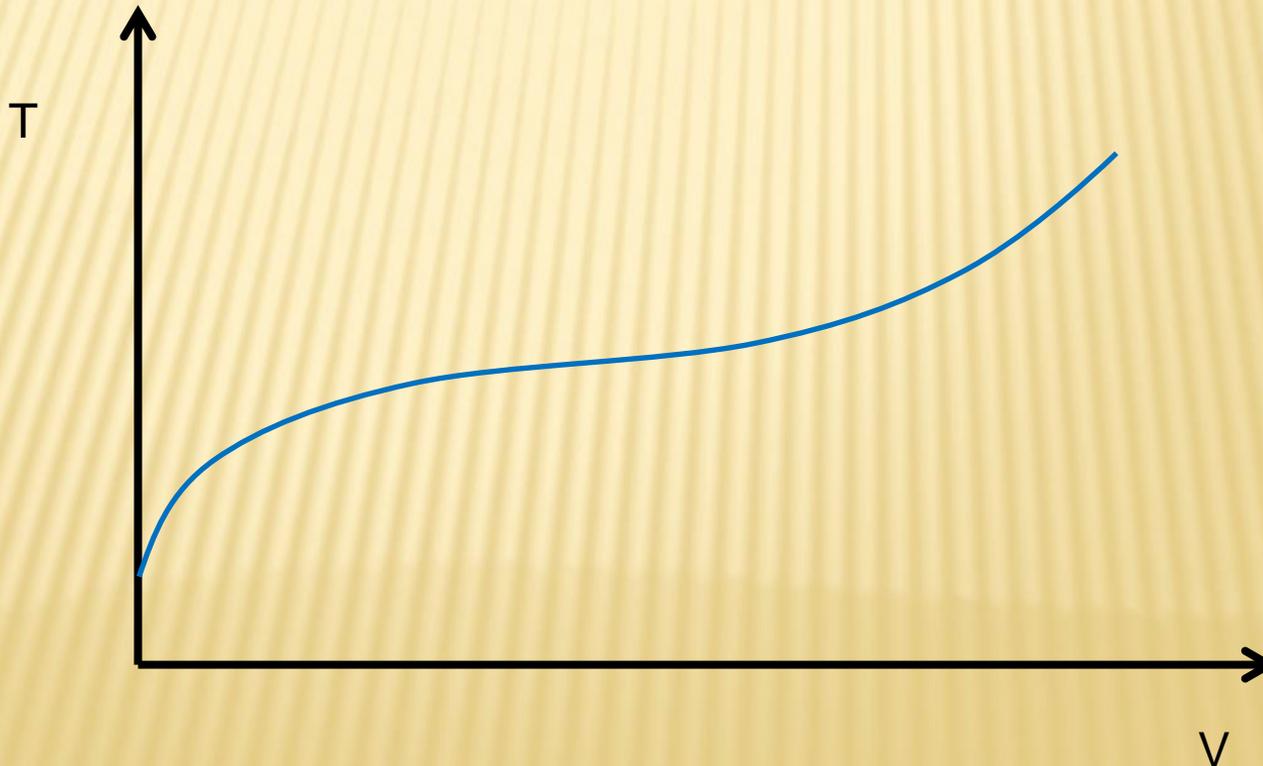
Figure 4.2

Splitting a crude oil into petroleum fractions.

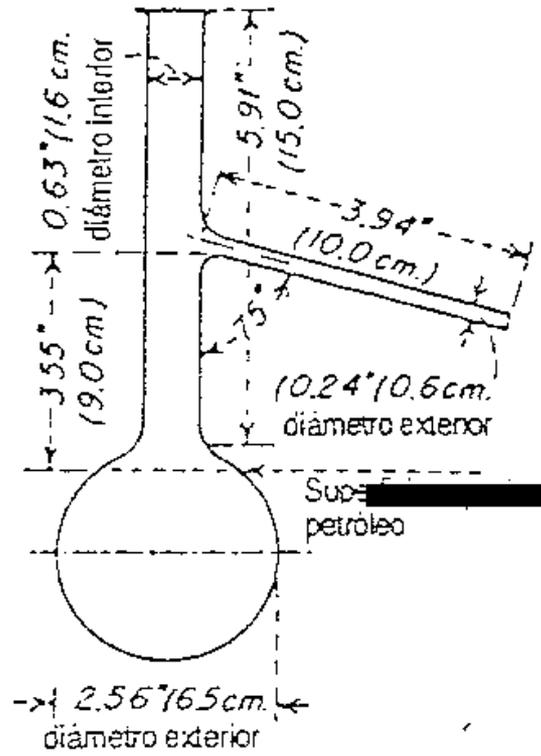
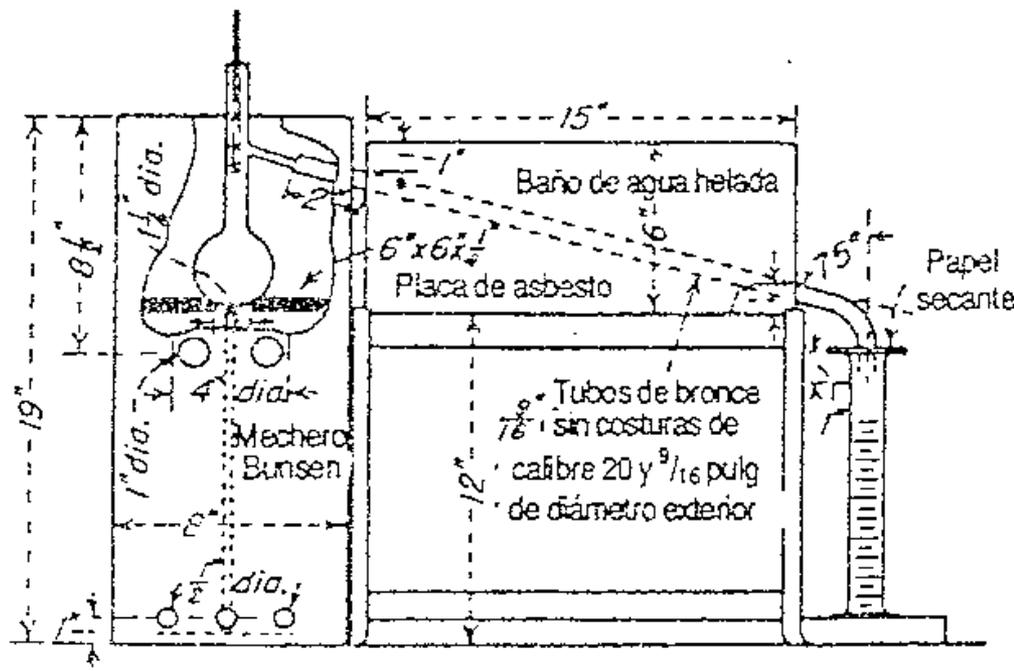
ENSAYO ASTM

- Las pruebas ASTM D 86 y D 1160 son destilaciones intermitentes de laboratorio razonablemente rápidas, que involucran el equivalente de aproximadamente una etapa de equilibrio sin reflujo. (Equipo)

Este ensayo es normalizado y sirve para definir legalmente la calidad de los combustibles (En Argentina es parte de las especificaciones técnicas de un combustible)



ENSAYO ASTM



Aparato de Destilación ASTM con un detalle del alambique a la derecha.

Figura 1

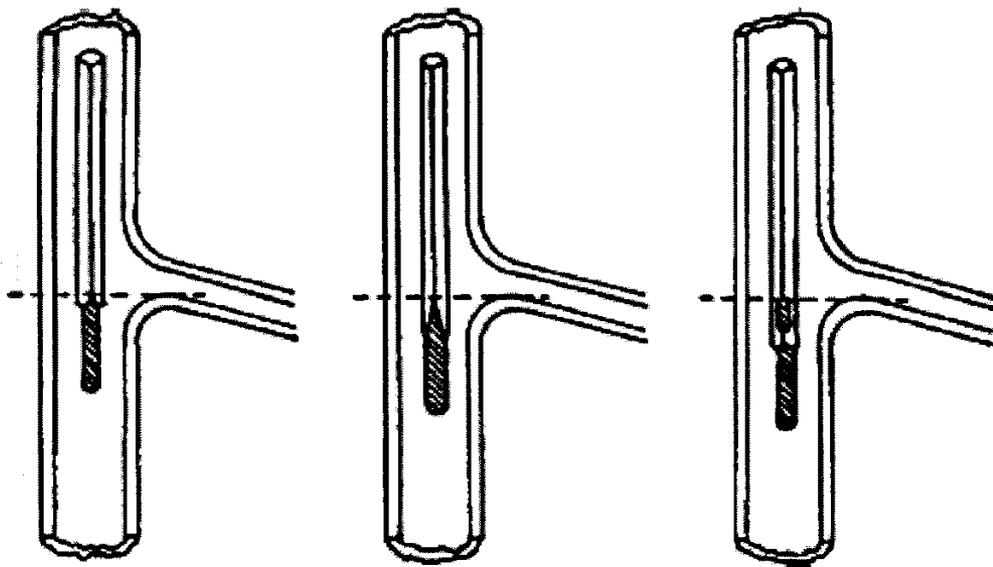


FIG. 5 Position of Thermometer in Distillation Flask

Posición del termómetro

ENSAYO ASTM

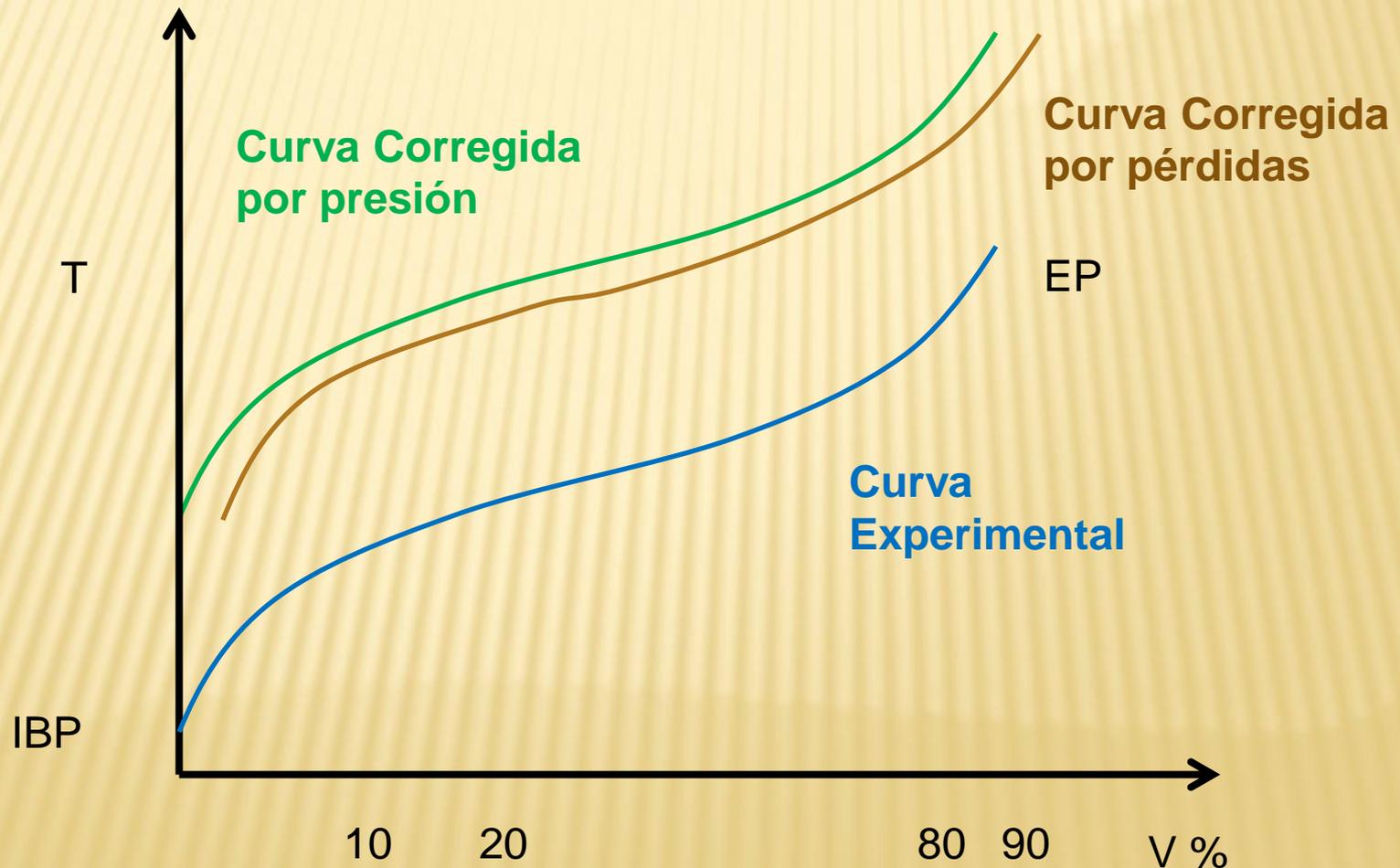
Datos de laboratorio:

- Presión de trabajo
 - Volumen de Ensayo
 - % destilados Vs Temperatura. (IBP, EP)
 - Volumen Destilado y Residuos.
-
- ✗ Efecto de la presión
 - ✗ $T_{corr} \text{ } ^\circ\text{C} = t_m + 0,0009(101,3 - P_k)(273 + t_m)$
 - ✗ $\text{Perdidas } c = 0,5 + (\text{Perdk} - 0,5) / \{1 + (101,3 - P_k) / 8\}$

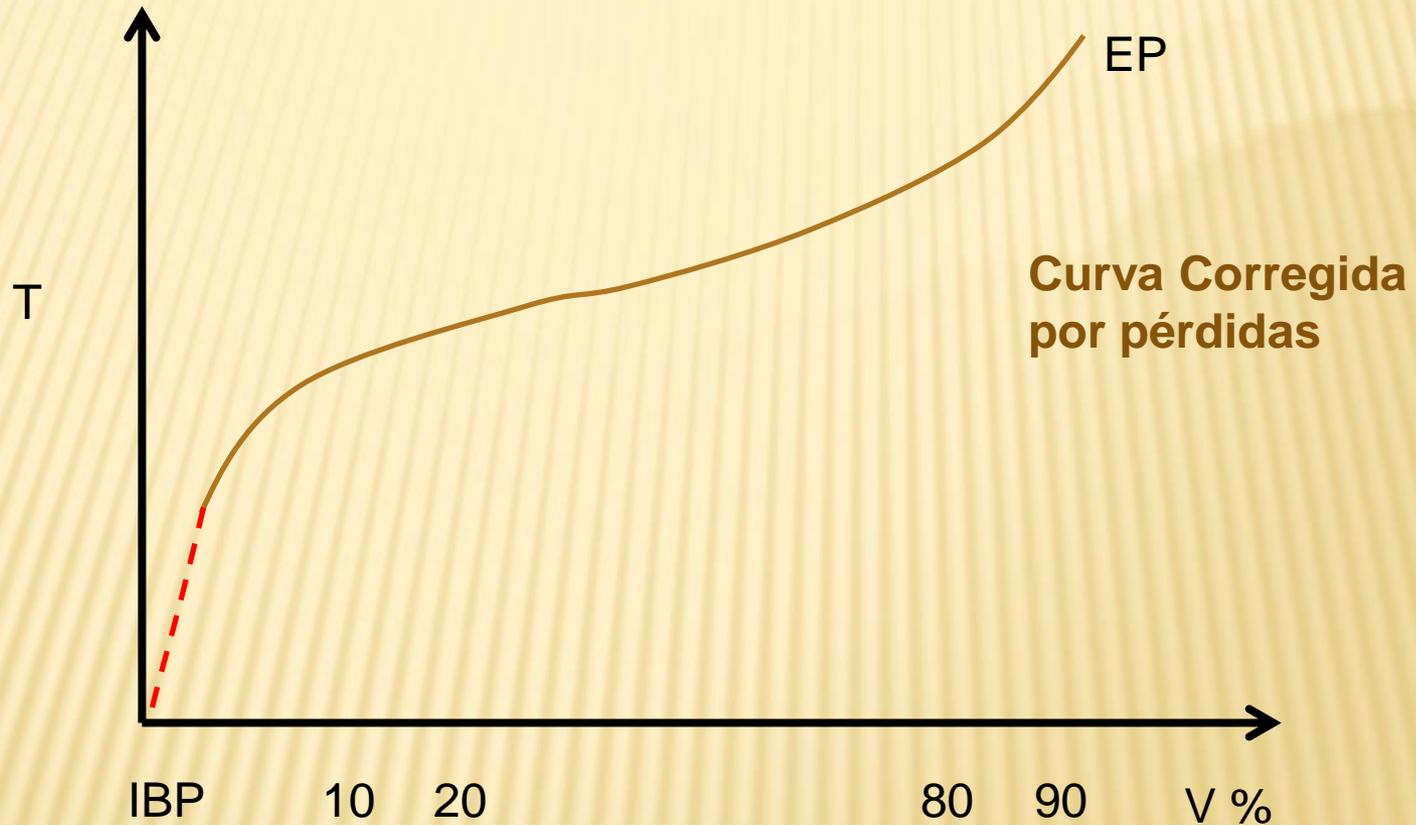
Porcentaje recuperado: $R_c = R + (P - P_c)$

CORRECCIONES A APLICAR

Curva Característica corregida por temperatura y pérdidas.



SE PUEDE EXTRAPOLAR LA CURVA CORREGIDA PARA OBTENER EL IBP?

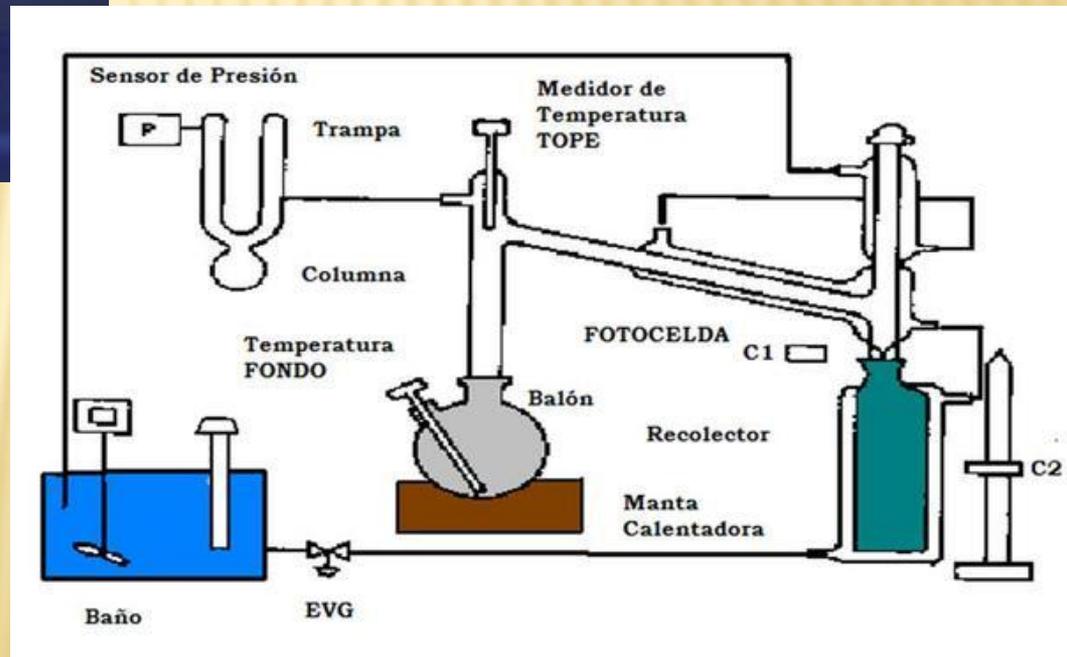


No se puede extrapolar.

La demostración es parte del trabajo práctico de gabinete.



Destilador ASTM D86
automático



TEMPERATURAS DE EBULLICIÓN MEDIAS

1- REPRESENTA LA TEMPERATURA DE EBULLICIÓN DE UN HIDROCARBURO PURO HIPOTÉTICO QUE TIENE LAS MISMAS PROPIEDADES DE LA MEZCLA

2- MEZCLAS DE COMPOSICIÓN CONOCIDA

$$\S \quad \text{TEMV} = \sum \text{Tb}_i v_i$$

$$\S \quad \text{TEMG} = \sum \text{Tb}_i g_i$$

$$\S \quad \text{TEMM} = \sum \text{Tb}_i x_i$$

$$\S \quad \text{TEMP} = (\text{TEMV} + \text{TEMG} + \text{TEMM})/3$$

3- MEZCLAS DE COMPOSICIÓN DESCONOCIDA:

TEMV: CRITERIOS GENERALES

$$\text{Según Maxwell: } \text{TEMV} = (\text{T}_{30\%} + 2\text{T}_{50\%} + \text{T}_{70\%}) / 4$$

$$\text{Según Edmister: } \text{TEMV} = (\text{T}_{10\%} + \text{T}_{30\%} + \text{T}_{50\%} + \text{T}_{70\%} + \text{T}_{90\%}) / 5$$

4- PENDIENTE: Concepto y Significado

$$\text{CÁLCULO: } S = \Delta T / \Delta \%$$

TEMPERATURAS DE EBULLICIÓN MEDIA

5- Otras: TEMG , TEMM, TEMP. SE DETERMINAN POR CORRELACIONES

6- PARA SUSTANCIAS PURAS Y FRACCIONES ESTRECHAS

$$TEMV = TEMG = TEMM = TEMP = T_b$$

FACTOR DE CARACTERIZACIÓN

Se llega a él estudiando la relación entre temperatura de ebullición (t_b) y densidad (s) para distintas series:

OBSERVACIONES:

- 1) A similar T_b en hidrocarburos de distintas series se vió como crecía la S con el grado de insaturación.
- 2) A similar S se vió como disminuía la T_b con el grado de insaturación.
- 3) Se detectaron franjas de constancia para las distintas series.

CONCLUSIÓN: Se definió un factor $K = F(T_b; S)$

Relación obtenida: $K = T_{bi}^{1/3} / S_{60/60}$ (Sust. Puras)

Para Mezclas : $K = TEMP^{1/3} / S_{60/60}$

Clasificación según K_{UOP}

Tipo Químico Preponderante	Factor K_{UOP}
A- Parafínicos Normales e Iso	13
B-Mixtos con Ciclos y Cadenas Equivalentes	12
C-Nafténicos Puros o Aromáticos Ligeramente Sustituídos	11
D-Aromáticos Puros	10

K_{UOP} de Petr6leos de Argentina

PETROLEO CRUDO	FACTOR K_{UOP}
1. CENTENARIO	12.10
2. MEDANITO	11.93
3. CHALLACO	11.94
4. TIERRA DEL FUEGO	12.15
5. CAMPO DURAN PESADO	12.70
6. CAMPO DURAN LIVIANO	12.30
7. ESCALANTE	12.10
8. CANADON SECO	12.20
9. MENDOZA SUR	11.70
10. MENDOZA NORTE	12.50
11. CERRO REDONDO	12.20

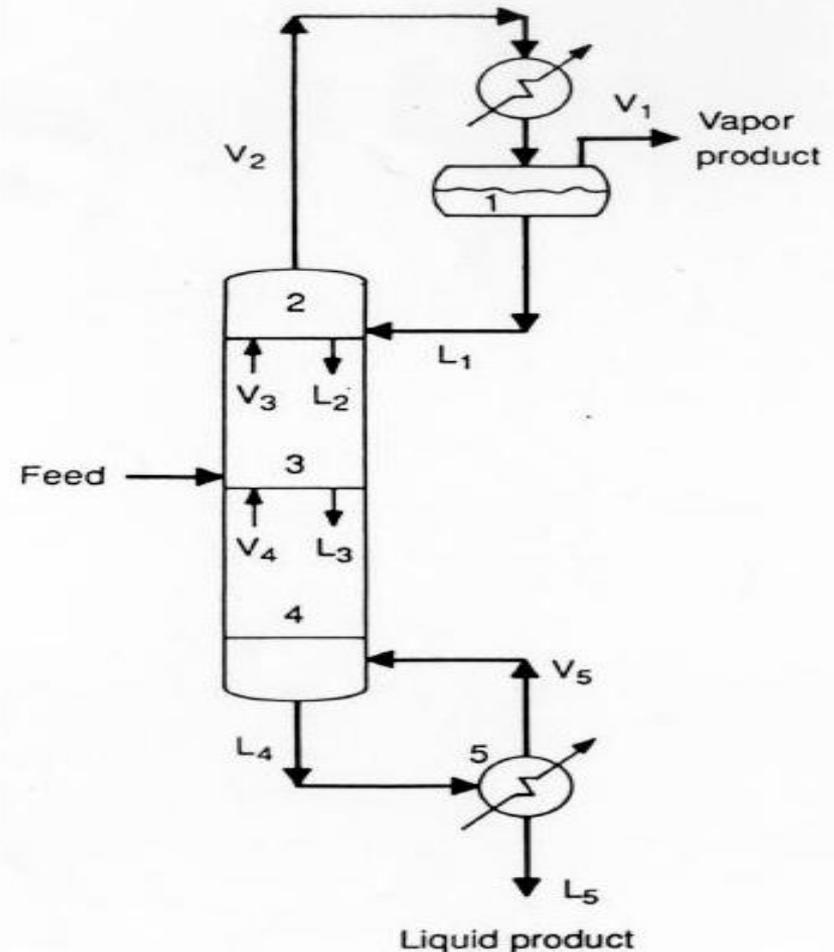
Factor de caracterización de Watson

$$K_w = \frac{(1,8Tb)^{\frac{1}{3}}}{S_{60}^{60}}$$

ENSAYO TBP

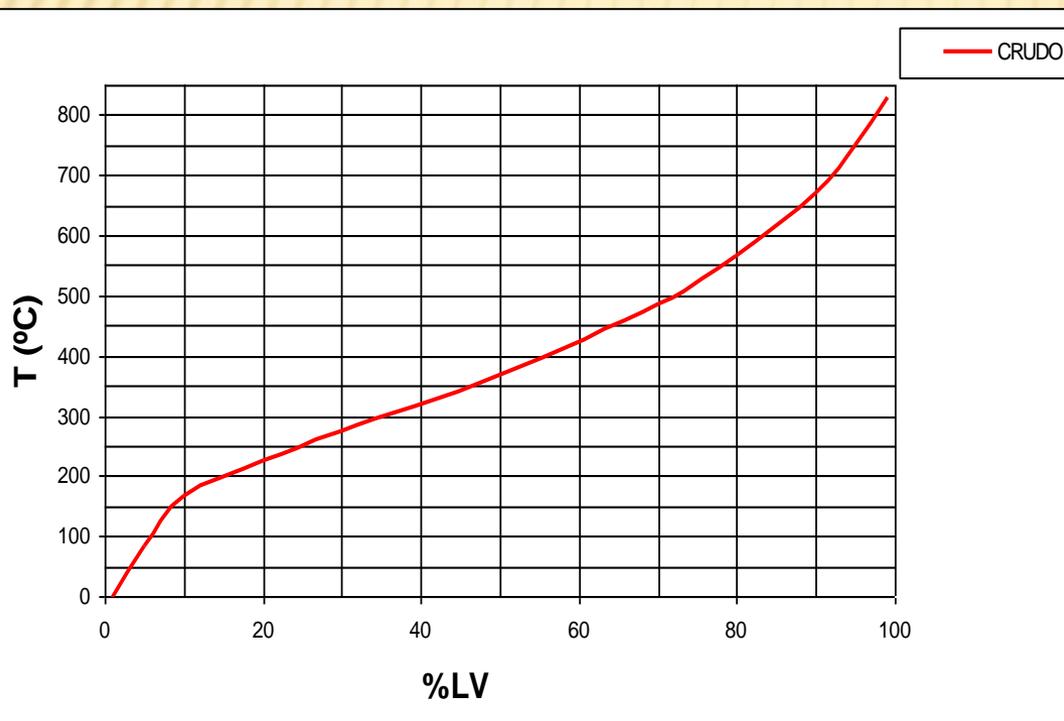
- **Características. (IBP y EP)**
 - **Mayor grado de separación, mínimo arrastre.**
 - **Equipos: columnas con 15 a 100 etapas teóricas y L/D de 5 o más.**
 - **Presión de operación: 1 atm o con vacío en la cabeza. (1.3 kPa)**
 - **El análisis de un crudo incluye un juego completo de curvas TBP y de gravedad API, entre las que existe una correlación muy consistente.**

Métodos a consultar: A.S.T.M. D-2892



DESTILACIÓN TBP (TRUE BOILING POINT O CRUDE ASSAY DISTILLATION)

El equipo que se muestra tiene aproximadamente 15 platos teóricos y un reflujo igual a 5.
Grafica % de destilado vs T.

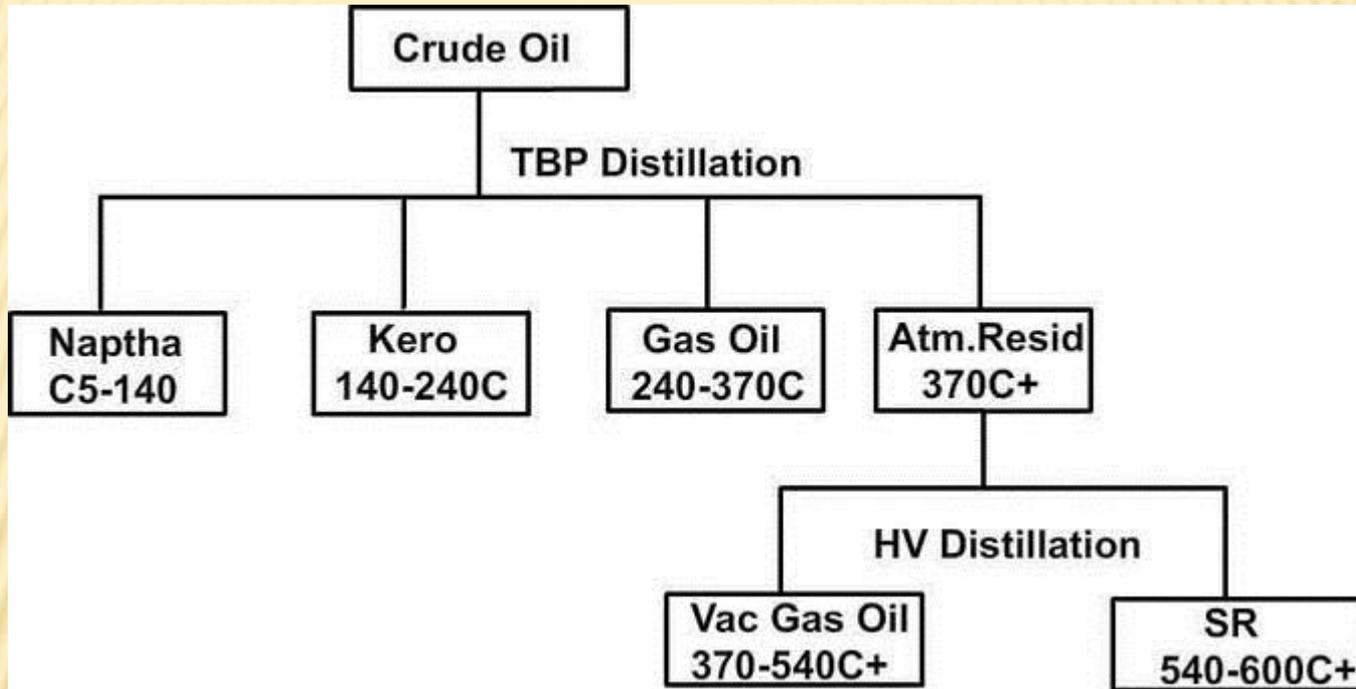




Columna Destilación TBP

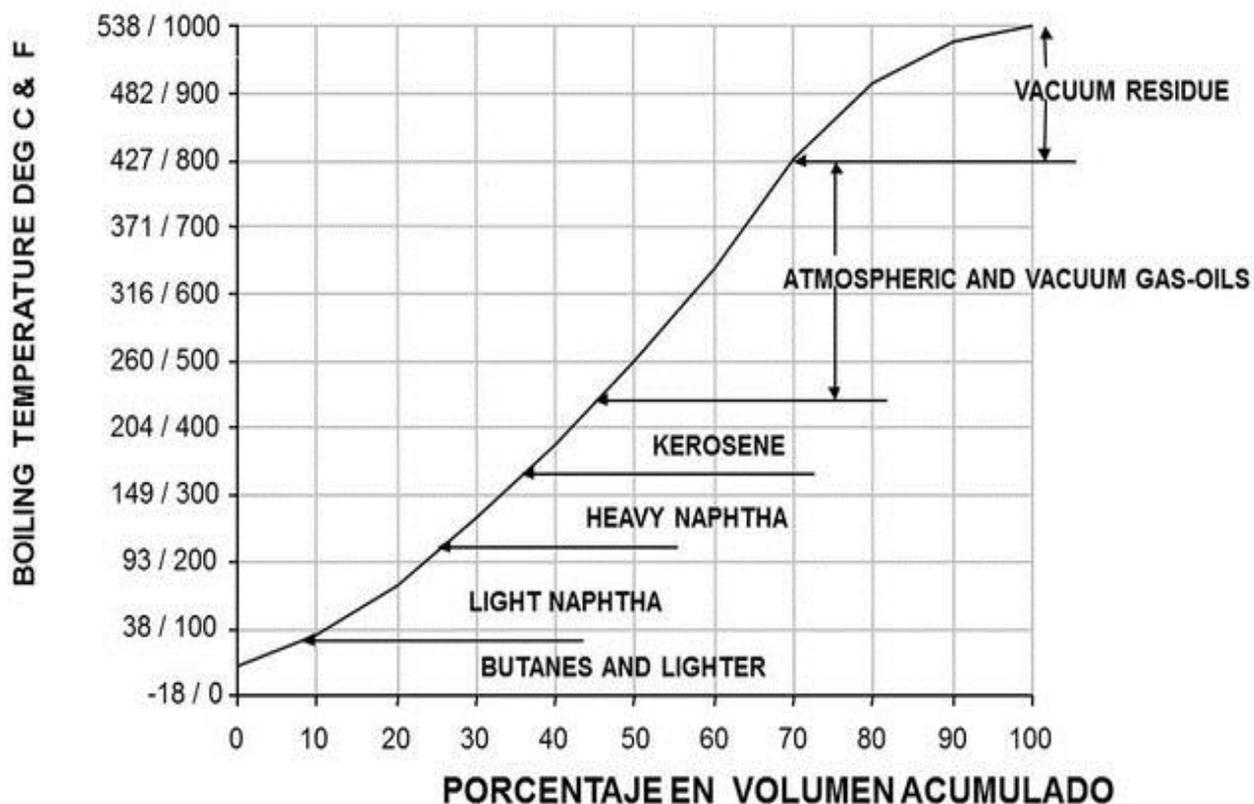
- A partir de una muestra de petróleo crudo, se recogen en cabeza fracciones, de las cuales, se anotan las temperaturas inicial y final del paso de cada una de las fracciones y estos datos permiten trazar la curva de destilación T.B.P.
- Al comenzar la destilación T.B.P. salen primeramente sin condensar los gases disueltos en el petróleo crudo y se recogen para analizarlos, bien por cromatografía o espectrografía.
- Por otra parte, es difícil sobrepasar la temperatura de 250°C en la cabeza de la columna pues la temperatura correspondiente en el matraz estaría próxima a los 400°C a presión atmosférica, con riesgo de alterar el residuo cracking, lo que modificaría la composición de las fracciones pesadas.
- Es preciso entonces recurrir a destilación al vacío. Se toma de nuevo el residuo atmosférico a una presión de 50 a 100 mm de Hg y se le vuelve a destilar hasta que la temperatura en el matraz alcance de 350 a 400°C.
- Si el residuo obtenido es aun relativamente importante (superior a 30%), se intenta una tercera etapa de destilación bajo un vacío de algunos milímetros de mercurio en una instalación simplificada con sólo uno o dos platos teóricos. Quedando en el matraz un residuo espeso y viscoso, más o menos importante según el crudo.

Esquema de destilación



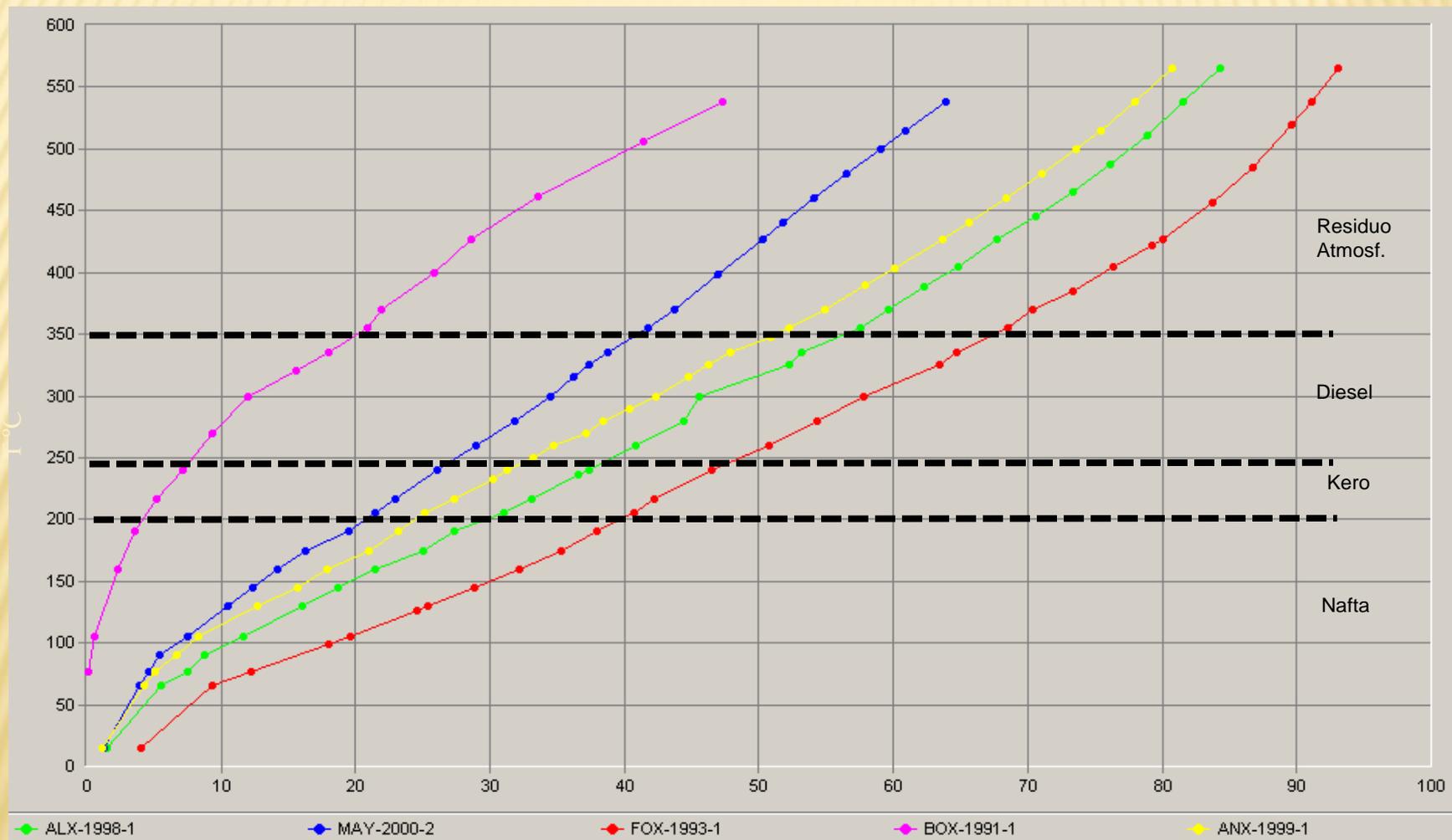
Una curva de destilación TBP se muestra a continuación.

Curvas Destilacion Petróleo Crudo y sus fracciones vs. "True Boiling Point" in °C & °F



DESTILACIÓN TBP (TRUE BOILING POINT O CRUDE ASSAY DISTILLATION)

Curvas TBP de distintos crudos



Arabia ligero

Maya

Forties

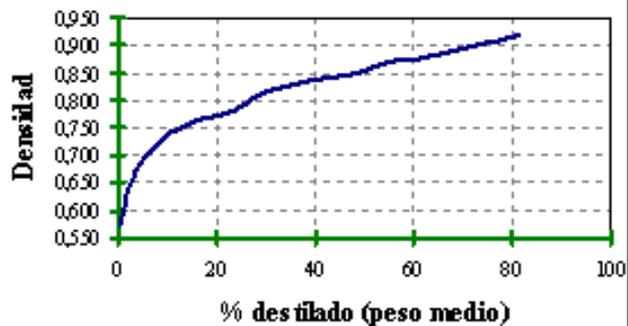
Bachaquero

Amna

% V

CARACTERIZACIÓN DE CORTES

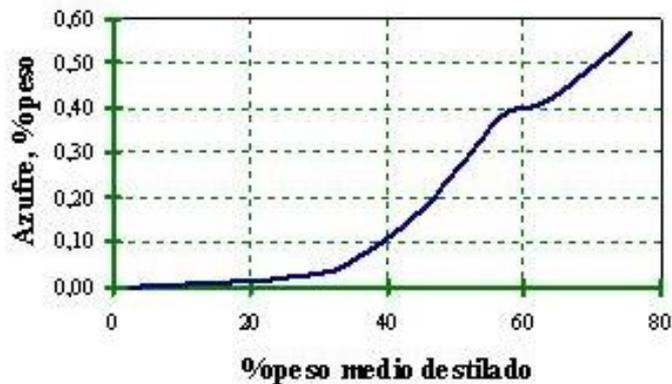
Figura 1: Curva de Densidad



Características del crudo

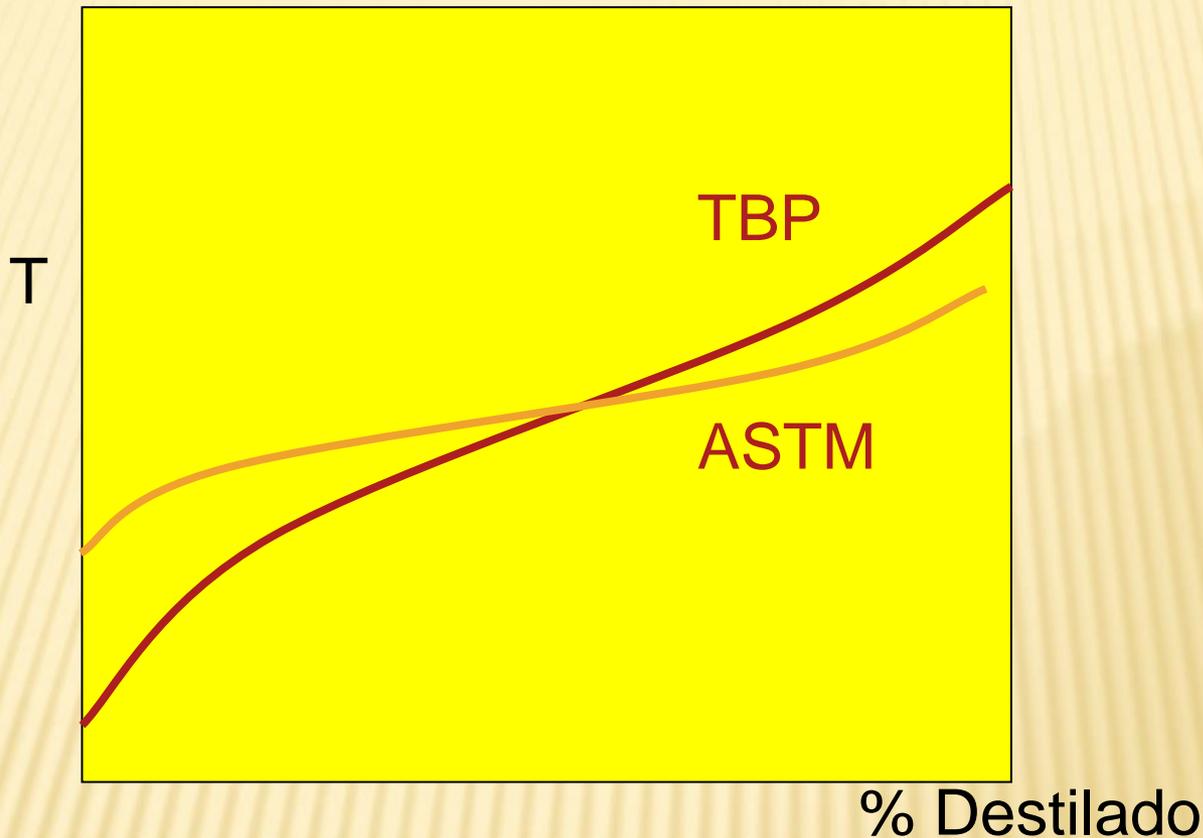
PROPIEDADES	METODO	UNIDAD	VALOR
Densidad a 15°C	ASTM D-1298	g/ml	0,8222
P. Especifico 15,6/15,6 °C	ASTM D-1298	g/ml	0,8225
Densidad API	ASTM D-1298	%API	40,54
Azufre	ASTM D-4294	%p/p	0,050
Punto de Vertido	ASTM D-97	°C	-33
Viscosidad 20°C	ASTM D-445	cSt	9,010
Viscosidad 40°C	ASTM D-445	cSt	4,250
Residuo de Carbón	ASTM D-4530	%p/p	0,40
Asfaltenos	IFP 9313	ppm	<0,01
Agua por Destilación	ASTM D-4006	%vol	<0,10
Agua y Sedimentos	ASTM D-4007	%vol	0,00
Sales	ASTM D-3230	lb/1000bbl	4,0
Contenido en LPG			
C2	Cromat. Gases	%p/p	0,03
C3	Cromat. Gases	%p/p	0,26
iC4	Cromat. Gases	%p/p	0,17
nC4	Cromat. Gases	%p/p	0,83
iC5	Cromat. Gases	%p/p	0,68
nC5	Cromat. Gases	%p/p	1,21

Figura 3: Curva de Azufre Total



Características de los cortes

Corte	Rendimientos		Densidad 15°C, gr/ml	Azufre % peso	Viscosidad, cst							
	% volumen	% peso			40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C	
L.P.G.	1,90	1,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15-70	3,67	2,74	0,6423	-	-	-	-	-	-	-	-	-
70-140	15,86	14,56	0,7368	-	-	-	-	-	-	-	-	-
140-180	8,92	8,46	0,7724	-	-	-	-	-	-	-	-	-
180-250	13,26	12,94	0,8030	-	-	-	-	-	-	-	-	-
250-320	14,82	15,00	0,8328	-	1,411	1,229	-	-	-	-	-	-
320-370	8,89	9,25	0,8562	0,049	3,177	2,604	-	-	-	-	-	-
370-400	4,16	4,43	0,8748	0,055	7,614	5,793	-	-	-	-	-	-
400-450	6,51	6,98	0,8822	0,065	-	-	9,863	-	-	5,801	-	-
450-470	2,31	2,49	0,8885	0,080	-	-	14,25	-	-	7,921	-	-
470-510	4,36	4,73	0,8926	0,089	-	-	-	15,46	-	11,43	-	-
510+	15,34	17,13	0,9190	0,164	-	-	-	21,73	15,60	-	-	-
	100,00	100,00									61,49	43,62
370+	32,67	35,76	0,9004	0,108	-	-	-	-	24,08	18,01	-	-

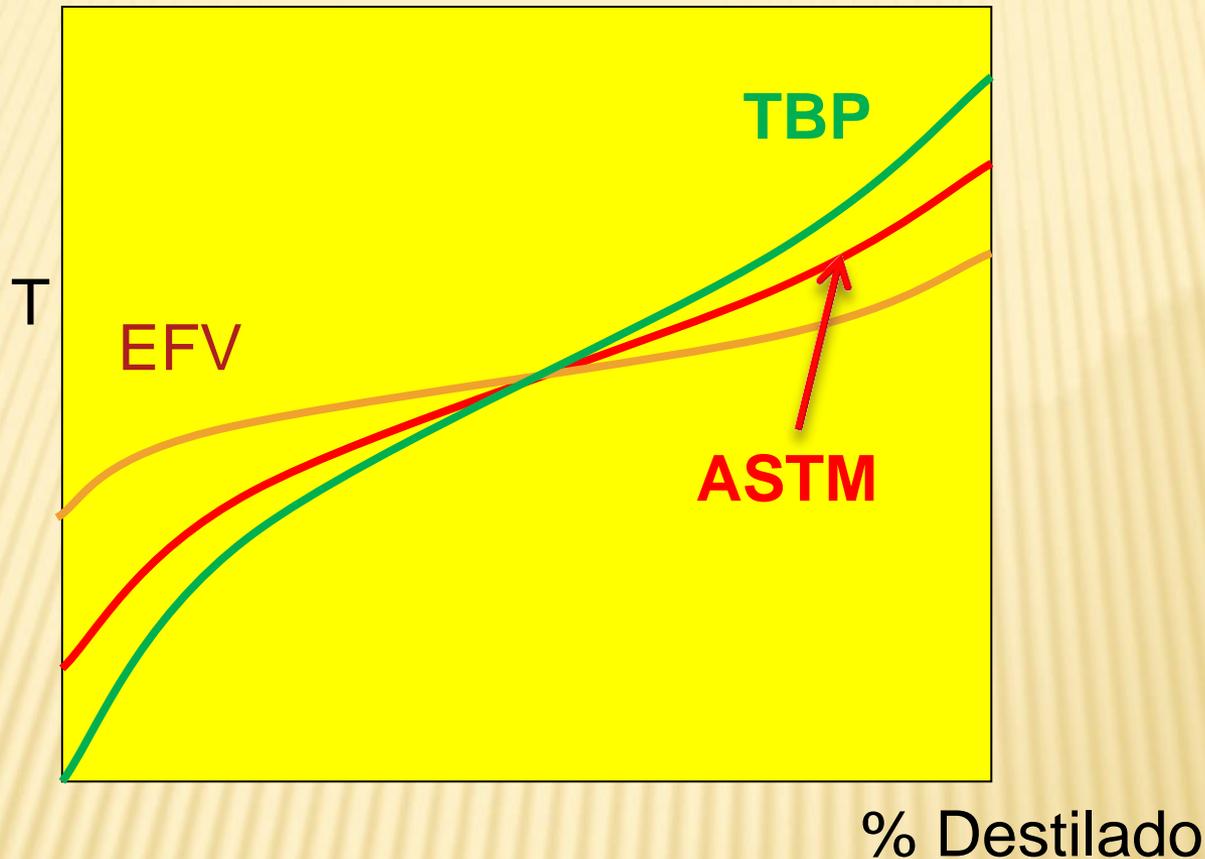


- **Opción al ensayo de laboratorio: destilación simulada mediante cromatografía de gas. Es equivalente a una TBP con 100 platos teóricos. (ASTM D 2887)**
- **La cromatografía de gas se usa también en la prueba ASTM D 2427 para hacer una determinación cuantitativa de los livianos. (C₁ a C₅).**

ENSAYO FLASH

- **Es una curva de puntos de vaporización en equilibrio.**
- **No es un ensayo de destilación como en los dos casos anteriores.**
- **Para este ensayo no existe prueba estándar.**
- **Los puntos extremos de la EFV son el **PB** y **PR** (o BP y DP). Correspondientes al líquido saturado y al vapor saturado.**
- **Arrastre máximo.**





Arrastre: se llama así al fenómeno en donde un compuesto se evapora a una temperatura que no corresponde para esa presión de vapor sea por encima o por debajo de la misma. Se debe a interacciones moleculares

PRESIÓN Y TENSIÓN DE VAPOR

- **Presión (p)** : Potencial termodinámico del vapor .
- **Tensión de vapor (p)** : Potencial T. de una fase líquida.

Propiedades características del cuerpo puro o la mezcla. (f = t°, estructura)

- **Fugacidad (f)**: Potencial T. de una fase líquida
- **Volatilidad (α)** = $K = y/x$
- **Volatilidad relativa**: $\alpha_{ab} = K_a / K_b$
- **Resumen**: p y p son dos casos particulares de la manifestación exterior del potencial molecular, responsable de todos los fenómenos difusionales.

SISTEMAS REALES

Fugacidad : $f = F(P)$ - Lewis

$$\delta P = (dG)_t = VdP = RTd(\ln P) \text{ - Gas perfecto isot.}$$

- $\delta P = (dG)_t = VdP = RTd(\ln f) \text{ - Gas real isot.}$

Coefficiente de fugacidad

- Para sustancias puras : $\Phi_i = f_i^o / \pi$

- Para mezclas
$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_{iv} = f_{iv} / y_i \pi \\ \Phi_{iL} = f_{iL}^o / x_i P_i^s \end{array} \right.$$

- **Gas ideal:** $f_{iv} \rightarrow p_i$; $\Phi_{iv} \rightarrow 1$; luego $p_i^V = y_i \pi$

- **Liquido Ideal:** $f_{iL} \rightarrow x_i P_i^s$; $\Phi_{iL} \rightarrow 1$; $P_i^L = x_i P_i^s$

ACTIVIDAD Y COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

- Actividad de un componente en una mezcla gaseosa:
 $\alpha_i = (f_i / f_i^\circ)_T$
- Coeficiente de actividad de un componente en una mezcla: $\gamma_i = \alpha_i / y_i$
- Relación de γ_i con la con la energía libre de Gibbs en exceso:
 - Para un componente: $G^E = RT \ln \gamma_i$
 - Para una Mezcla: $G^E = RT \sum (n_i \ln \gamma_i)$
 $\Delta G^E = \Delta G - \Delta G^{id}$
- Para sistemas Ideales: $\alpha_i = x_i$; $\gamma_i = 1$

CRITERIOS DE EQUILIBRIO

- En el equilibrio: $G^l_1 = G^{ll}_1 = \dots = G^\alpha_1$ (1)
- La fugacidad del comp. 1 en la fase α , f_1^α se relaciona con G mediante la ecuación:

$$G^\alpha_1 = RT^\alpha \ln f_1^\alpha + C \quad (2)$$

- Para el estudio del EVL se deduce de 1 y 2

$$f_i^L = f_i^V$$

- Para sistemas con comportamiento ideal:

$$f_i^L = x_i P_i^s ; \quad f_i^V = y_i \pi \quad \text{luego: } K = P_i^s / \pi$$

CRITERIOS DE EQUILIBRIO (F)

- Para sistemas reales las fugacidades se definen para cada fase por medio de las ecuaciones:

- $f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{OL} \quad ; \quad f_i^V = y_i \varphi_i^V \pi$

- Para sistemas reales el criterio de equilibrio será:

- $y_i \varphi_i^V \pi = \gamma_i x_i f_i^{OL}$

de donde $K_i = y_i / x_i = \gamma_i f_i^{OL} / \varphi_i^V \pi$

- Otro método es el de la Ecuación de estado. Se aplica una ecuación única para ambas fases. Se parte de la igualdad:

$$y_i \varphi_i^V = x_i \varphi_i^L$$

donde $\varphi_i = F(p,v,t,n)$

MÉTODO DE LA ECUACIÓN DE ESTADO

- Existe un gran número de E.E., para diversas aplicaciones, desde las mas simples del gas ideal hasta las mas complejas ecuaciones teóricas, empíricas y semiempíricas. Se pueden mencionar las siguientes:

- Benedict-Webb-Rubin y las populares ecuaciones cúbicas derivadas de las teorías de Van der Waals.

- Peng Robinson aplicable a petróleos, gases y aplicaciones petroquímicas.

- La PRSV idem anterior ampliada a sistemas moderadamente no ideales.

- Kabadi – Danner ; Lee-Kesler Plocker; Sour PR;
Sour SRK ; etc, etc.

ECUACIONES DE ESTADO

EOS	Description
GCEOS	This model allows you to define and implement your own generalized cubic equation of state including mixing rules and volume translation.
Kabadi Danner	This model is a modification of the original SRK equation of state, enhanced to improve the vapour-liquid-liquid equilibria calculations for water-hydrocarbon systems, particularly in dilute regions.
Lee-Kesler Plocker	This model is the most accurate general method for non-polar substances and mixtures.
Peng Robinson	This model is ideal for VLE calculations as well as calculating liquid densities for hydrocarbon systems. Several enhancements to the original PR model have been made to extend its range of applicability and to improve its predictions for some non-ideal systems. However, in situations where highly non-ideal systems are encountered, the use of Activity Models is recommended.
PRSV	This is a two-fold modification of the PR equation of state that extends the application of the original PR method for moderately non-ideal systems.
SRK	In many cases it provides comparable results to PR, but its range of application is significantly more limited. This method is not as reliable for non-ideal systems.
Sour PR	Combines the PR equation of state and Wilson's API-Sour Model for handling sour water systems.
Sour SRK	Combines the Soave Redlich Kwong and Wilson's API-Sour Model.
Zudkevitch Joffe	Modification of the Redlich Kwong equation of state. This model has been enhanced for better prediction of vapour liquid equilibria for hydrocarbon systems, and systems containing Hydrogen.

ECUACIONES DE ESTADO

	Soave Redlich Kwong	Peng Robinson
	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)}$ $Z^3 - Z^2 + (A-B-B^2)Z - AB = 0$	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)}$ $Z^3 + (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0$
where		
b=	$\sum_{i=1}^N x_i b_i$	$\sum_{i=1}^N x_i b_i$
b _i =	$0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$	$0.077796 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$
a=	$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$	$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$
a _i =	$a_{ci} \alpha_i$	$a_{ci} \alpha_i$
a _{ij} =	$0.42748 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}}$	$0.457235 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}}$
α _i ^{0.5} =	$1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5})$	$1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5})$
m _i =	$\frac{a_{ci} - b_{ci} P_{ci}}{(RT_{ci})^2}$	$\frac{a_{ci} - b_{ci} P_{ci}}{(RT_{ci})^2}$
B=	$\frac{bP}{RT}$	$\frac{bP}{RT}$

ALGUNOS MODELOS PARA EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD EN LA FASE LÍQUIDA

- Aplicable a moléculas con fuertes interacciones moleculares, con independencia de su forma y tamaño. Obtención del coeficiente de actividad:
- Para mezclas binarias se usan modelos semiempíricos como los de Margules y Van Laar.
- Para binarias o multicomponentes: Wilson , NRTL.(Renon y Prausnitz); UNICUAC (Abrams y Ptz); Modelo UNIFAC (Fredenslund, Jones y Prausnitz)
- Método ASOG (Analytical Solutions of Groups) Desarrollado por Derr y Deal para predecir coeficientes de actividad de soluciones no electrolíticas, etc,etc.