

300618
I
2y



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA

INCORPORADA A LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**METODOS DE ESTIMACION DE PROPIEDADES
FISICAS Y TERMODINAMICAS DE LIQUIDOS Y
VAPORES DE HIDROCARBUROS**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

MARIA LAURA ALVAREZ ARENAS

MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE CR.GEN**

1985



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

I N D I C E

INTRODUCCION	1
CAPITULO 1	
CARACTERIZACION DE HIDROCARBUROS	
1.1 Introduccion	4
1.2 Procedimientos para calcular el factor acéntrico	7
1.3 Caracterización y masa molecular de fracciones del petróleo	
1.3.1. Procedimientos para determinar los puntos de ebullición	8
1.3.2. Masa molecular y factor de Watson para fracciones del petróleo.	9
Gráficas.	12
Nomenclatura.	16
CAPITULO 2	
RELACIONES ASTM, TBP Y EFV DE FRACCIONES DEL PETROLEO	
2.1 Introduccion	17
2.2 Relaciones ASTM-TBP	
2.2.1 Relaciones ASTM-TBP a presión atmosférica	20
2.2.2 Relaciones ASTM-TBP a presión subatmosférica	20
2.3 Relaciones ASTM-EFV	
2.3.1 Relaciones ASTM-EFV a presión atmosférica	
2.3.1.1. Conversión de la temperatura correspondiente al 50%	21
2.3.1.2. Conversión de la temperatura al 10,30,70 y 90 por ciento	21
2.3.2. Relaciones ASTM-EFV a presiones subatmosféricas	
2.3.2.1. Conversión de la temperatura correspondiente al 50%	22
2.3.2.2. Conversión de las temperaturas al 10, 30,70 y 90 por ciento.	22
2.3.3. Relaciones ASTM-EFV a presiones superatmosféricas	24
2.3.4. Gravedades API y curvas de destilación ASTM atmosféricas del destilado y residuo de una vaporización flash en equilibrio.	
2.3.4.1. Temperaturas de destilación ASTM D-86 del destilado de una vaporización flash.	26
2.3.4.2. Temperaturas de destilación ASTM D-86 del residuo de una vaporización flash en equilibrio	27
2.3.4.3. Gravedades API del destilado y residuo de una vaporización flash	27
2.4 Relaciones TBP-EFV	
2.4.1. Relaciones TBP-EFV a presión atmosférica	28
2.4.2. Relaciones TBP-EFV a presiones subatmosféricas	
2.4.2.1. Conversión de la temperatura correspondiente al 50%	29
2.4.2.2. Conversión de las temperaturas correspondientes al 10, 30, 70 y 90 por ciento.	29
2.4.2.3. Efecto de la presión en las temperaturas al	

30 y 50 por ciento de la curva EFV
subatmosféricas

30

CAPITULO 3

PROPIEDADES CRITICAS

3.1 Introduccion

45

3.2 Temperaturas críticas

3.2.1. Temperaturas reales y pseudocríticas de mezclas
de hidrocarburos.

3.2.1.1. Temperatura real y pseudocrítica para mezclas
de hidrocarburos con gravedad específica
menor a 0.6

51

3.2.1.2. Temperatura real y pseudocrítica para mezclas
de hidrocarburos con gravedad específica
mayor a 0.6

52

3.3 Presiones críticas

3.3.1. Presión crítica y pseudocrítica de mezclas
de hidrocarburos.

3.3.1.1. Presión crítica real para mezclas de
hidrocarburos.

53

3.3.1.2. Presión pseudocrítica para mezclas de
hidrocarburos.

54

3.3.1.3. Procedimiento para calcular la presión real y
pseudocrítica de mezclas que contienen tanto
hidrocarburos definidos como fracciones del
petróleo.

54

Gráficas.

56

Nomenclatura.

60

CAPITULO 4

PRESION DE VAPOR

4.1 Introduccion.

61

4.2 Presión de vapor de hidrocarburos puros.

4.2.1. Correlación para estimar la presión de vapor de
hidrocarburos puros.

64

4.2.2. Términos de correlación para estimar la presión
de vapor.

65

4.2.3. Presiones de vapor de hidrocarburos puros y
fracciones del petróleo.

66

4.3 Presión de vapor Reid y presión de vapor real.

4.3.1. Presión de vapor real.

4.3.1.1. Presión de vapor real para gasolinas y deriva-
dos del petróleo.

67

4.3.1.2. Presión de vapor real para aceites crudos.

68

Gráficas.

69

Programa para el cálculo de la presión de vapor.

77

Listado (FPU)

78

Dirección y lista de variables.

79

Listado (FAC ASC)

80

Listado (AEC)

82

Ejemplos.

83

Nomenclatura.

85

CAPITULO 5**DENSIDAD**

5.1	Introducción	86
5.2	Densidad de hidrocarburos líquidos puros	
5.2.1.	Procedimiento para calcular la densidad de hidrocarburos saturados líquidos.	90
5.2.2.	Efecto de la temperatura y la presión en la densidad de hidrocarburos.	
5.2.2.1.	Efecto de la temperatura y la presión en la densidad de hidrocarburos líquidos puros.	91
5.2.2.2.	Efecto de la temperatura y la presión en la densidad de mezclas de hidrocarburos de composición definida.	91
5.2.3.	Densidad de fracciones líquidas de hidrocarburos	92
5.2.4.	Procedimiento para estimar la densidad de hidrocarburos no saturados.	93
5.3	Densidad de gases	
5.3.1.1.	Densidad de hidrocarburos gaseosos puros.	94
5.3.1.2.	Método para calcular la densidad de hidrocarburos puros por medio de computadora.	95
5.3.2.	Densidad de mezclas de hidrocarburos gaseosos.	
5.3.2.1.	Densidad de mezclas de hidrocarburos gaseosos.	98
5.3.2.2.	Método alternativo para calcular la densidad de mezclas gaseosas de hidrocarburos.	99
	Gráficas.	101
	Programa para el cálculo de densidad.	113
	Listado (DENS)	115
	Dirección y lista de variables.	119
	Programa para calcular la densidad de mezclas.	120
	Listado (MIX DEN)	122
	Dirección y lista de variables.	124
	Ejemplos.	125
	Nomenclatura.	127

CAPITULO 6**ENTALPIA**

5.1	Introducción.	128
6.2	Entalpía de gases ideales	134
6.3	Entalpía de hidrocarburos líquidos puros y gases reales	
6.3.1.	Entalpía de hidrocarburos líquidos puros y gases reales.	135
6.3.2.	Método por computadora para calcular la entalpía de gases reales.	138
6.4	Entalpía de líquidos y gases reales de mezclas de hidrocarburos.	140
6.5	Entalpía de fracciones del petróleo.	141
	Gráficas.	143
	Programa para el cálculo de entalpía de gases reales.	157
	Listado (ENTALPIA)	159
	Dirección y lista de variables.	165
	Ejemplos.	166
	Nomenclatura.	167

CAPITULO 7

ENTALPIA DE VAPORIZACION

7.1	Introducción.	169
7.2	Entalpía de vaporización de hidrocarburos puros.	172
7.3	Entalpía de vaporización de mezclas de hidrocarburos.	173
	Gráficas.	175
	Nomenclatura.	176

CAPITULO 8

CAPACIDAD TERMICA

8.1	Introducción.	177
8.2	Capacidad térmica de gases ideales puros.	179
8.3	Capacidad térmica de hidrocarburos líquidos puros	
8.3.1.	Capacidad térmica de hidrocarburos saturados líquidos de baja masa molecular.	179
8.3.2.	Capacidad térmica de hidrocarburos líquidos puros por arriba de su punto de ebullición normal.	180
8.4	Capacidad térmica de mezclas de hidrocarburos	
8.4.1.	Capacidad térmica de mezclas definidas de hidrocarburos.	181
8.4.2.	Capacidad térmica de fracciones del petróleo.	181
8.5	Capacidad térmica isobárica de gases reales de hidrocarburos puros	
8.5.1.	Capacidad térmica isobárica de gases reales de hidrocarburos puros.	182
8.5.2.	Método para determinar la capacidad térmica de gases reales puros por computadora.	183
8.6	Capacidad térmica de mezclas de hidrocarburos gaseosos	
8.6.1.	Capacidad térmica isobárica de mezclas de hidrocarburos gaseosos.	186
8.6.2.	Capacidad térmica isobárica de fracciones del petróleo en fase vapor.	187
8.7	Relación de capacidades térmicas para gases reales de hidrocarburos puros.	
8.7.1.	Relación de capacidades térmicas para gases reales de hidrocarburos puros.	187
8.7.2.	Método para calcular la relación de capacidades térmicas de gases reales puros por computadora	189
8.7.3.	Relación de capacidades térmicas de mezclas gaseosas de hidrocarburos.	190
	Gráficas.	192
	Programa para calcular la capacidad térmica de gases.	203
	Listado (CAF CAL)	204
	Dirección y lista de variables.	207
	Programa para calcular la relación de capacidades térmicas.	209
	Listado (RATIO)	210
	Dirección y lista de variables.	211
	Ejemplos	212
	Nomenclatura	216

INTRODUCCION

Para el ingeniero químico y de procesos, es esencial el conocimiento de las propiedades físicas y termodinámicas de los fluidos con el fin de aplicarlos al diseño y operación de los procesos industriales. Aunque a lo largo de los años se han logrado recopilar y correlacionar gran cantidad de datos, el rápido avance tecnológico parece mantener siempre una distancia significativa entre la demanda y la disponibilidad de información.

Las propiedades físicas de las sustancias dependen directamente de la naturaleza de las moléculas que las forman; para generalizarlas se necesita comprender el comportamiento molecular.

La ley de los gases ideales fue la primera correlación importante de propiedades, las derivaciones a esta ley fueron consideradas como inherentes a la naturaleza de las moléculas y se expresaron cuantitativamente con la ecuación de Van der Waals, la ecuación virial y otras ecuaciones de estado. Sin embargo, la teoría clásica de los gases fue la mayor contribución al progreso en el entendimiento del comportamiento estadístico de las moléculas; las desviaciones a esta teoría llevaron al estudio de las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas y así surgieron los modelos de potenciales como el de Lennard-Jones.

La segunda ley, introdujo el concepto de potencial químico, el cual es básico para comprender el equilibrio químico y de fases, además, las ecuaciones de Maxwell proporcionan los medios para poder obtener importantes propiedades termodinámicas a partir de las relaciones P-V-T.

El ingeniero requiere frecuentemente valores de propiedades físicas que no han sido medidas y de las que ni siquiera se tienen valores experimentales; en estos casos, las propiedades deben ser "estimadas". Los estudios deben estar basados en la teoría, en correlaciones de valores experimentales, o en una combinación de ambos.

El objetivo de esta tesis, es presentar métodos de estimación de algunas propiedades físicas y termodinámicas

de líquidos y vapores de hidrocarburos. Primeramente se recordarán algunos conceptos básicos necesarios para la comprensión y el desarrollo de correlaciones y métodos de estimación, como son: la teoría cinética de los gases, la ley de los estados correspondientes, y las características de las propiedades termodinámicas.

En cada capítulo se presenta una pequeña introducción de la propiedad de que se trata y se presentan los métodos para determinarlas; al final del capítulo se presentan los programas para calculadora HP-31CV de algunos métodos y sus respectivos ejemplos de aplicación.

Teoría cinética de los gases:

Desde el punto de vista estructural, los gases son las sustancias más simples de la naturaleza, de modo que un modelo elemental y cálculos simples dan resultados que concuerdan muy bien con los experimentos. El modelo empleado en la teoría cinética de los gases puede describirse por medio de tres suposiciones fundamentales:

- 1- Un gas está compuesto de numerosas partículas individuales.
- 2- En ausencia de un campo de fuerzas, estas partículas se mueven en línea recta.
- 3- Estas partículas interactúan entre sí con muy poca frecuencia.

Las colisiones entre las partículas son elásticas, es decir, la energía cinética total es la misma antes y después del choque y el movimiento es totalmente caótico o al azar.

Los gases ideales son los que obedecen completamente las leyes de Charles y Gay-Lussac y se caracterizan por la ausencia de fuerzas de atracción o repulsión entre las moléculas y porque el volumen que ocupan es infinitamente pequeño comparado con el del gas.

Ley de los estados correspondientes:

Para generalizar las ecuaciones de estado y que no incluyan cantidades características de cada sustancia, Van der Waals propuso desarrollarlas en función de propiedades reducidas que sean aplicables a todos los gases reales.

Las propiedades reducidas más comunes son: presión, temperatura y volumen, y se definen como:

$$Pr = \frac{P}{Pc}, \quad Tr = \frac{T}{Tc}, \quad Vr = \frac{V}{Vc}$$

Si se especifican dos propiedades reducidas cualesquiera, la tercera queda fijada, y será la misma para todas las sustancias involucradas; se dice entonces que están en estados correspondientes. La ley de los estados correspondientes establece que todos los fluidos en estados correspondientes deberán tener el mismo volumen reducido.

En el punto crítico todos los parámetros reducidos son los mismos e iguales a la unidad, y los estados críticos de todas las sustancias son estados correspondientes.

Este fenómeno es usado para determinar las propiedades de una sustancia, si las propiedades de otra sustancia que se encuentre en su estado correspondiente son conocidas. Este método para determinar las propiedades se llama método de similitud termodinámica.

Características de las propiedades termodinámicas:

Las propiedades termodinámicas sirven para describir el estado de un sistema por lo que también reciben el nombre de propiedades de estado, ya que su valor es independiente de la secuencia de etapas por las cuales fue alcanzado el estado final.

Cuando un sistema se somete a un proceso cíclico, cada propiedad termodinámica retorna a su valor inicial. Esto se expresa matemáticamente como

$$\oint dx = 0$$

Las propiedades termodinámicas son propiedades de todo el sistema y solo se aplican a estados de equilibrio.

CAPITULO 1

CARACTERIZACION DE HIDROCARBUROS

1.1 INTRODUCCION:

Para propósitos de correlación, es necesario identificar a cada uno de los hidrocarburos de una serie con una cifra numérica que los caracterice. Los hidrocarburos puros se encuentran parcialmente caracterizados por algunas propiedades físicas como punto de ebullición, punto crítico y densidad del líquido. El tamaño y la forma molecular son definidas simultáneamente por el factor acéntrico que es una constante de los compuestos puros que representa la desviación con respecto a la esfericidad de una molécula. El factor acéntrico es muy útil para correlacionar propiedades físicas y termodinámicas, y se define como W :

$$W = -\log (P_{sr})_{T_{sb}=0.7} - 1.000 \quad 1.1.1.$$

Para los gases monoatómicos es cero, para el metano es muy pequeño, pero para hidrocarburos de alto masa molecular, W se incrementa y lo mismo sucede al aumentar la polaridad.

Cuando nos encontramos con mezclas de hidrocarburos de composición conocida, el factor acéntrico está dado por la siguiente ecuación:

$$W = \sum_{i=1}^n X_i * W_i \quad 1.1.2.$$

Aunque esta ecuación es una simplificación, es suficientemente satisfactoria en la mayoría de los casos y hasta ahora no se ha encontrado otra mejor.

Para mezclas de hidrocarburos de composición conocida, las propiedades físicas de cada componente puro y los factores acéntricos caracterizan adecuadamente al sistema. Cuando se trata de mezclas más complejas como las fracciones del petróleo es impráctico y casi imposible analizar la mezcla total para definir la concentración de todos los componentes; estas mezclas indefinidas se caracterizan con parámetros derivados de las pruebas de inspección normal, la destilación ASTM D-86 y D-1160 y la gravedad específica de la mezcla.

Entre estos parámetros están cinco diferentes puntos de ebullición y el factor de caracterización de Watson. Cada punto de ebullición se reduce al punto de ebullición normal para hidrocarburos puros y es significativo para diferentes tipos de correlaciones.

Los cinco puntos de ebullición se definen por las siguientes ecuaciones:

Punto de ebullición basado en el promedio volumétrico:

$$VABP = \sum_{i=1}^n X_{vi} * T_{bi} \quad 1.1.3.$$

Punto de ebullición basado en el promedio molar:

$$MABP = \sum_{i=1}^n X_i * T_{bi} \quad 1.1.4.$$

Punto de ebullición basado en el promedio en peso:

$$WABP = \sum_{i=1}^n X_{wi} * T_{bi} \quad 1.1.5.$$

Punto de ebullición basado en el promedio cúbico:

$$CABP = \left(\sum_{i=1}^n X_{vi} * T_{bi}^3 \right)^{1/3} \quad 1.1.6.$$

Punto de ebullición basado en el promedio medio:

$$MeABP = (MABP + CABP) / 2 \quad 1.1.7.$$

Como las fracciones volumen, molar y peso de mezclas indefinidas no se conocen, los puntos de ebullición se pueden correlacionar adecuadamente con una gráfica empírica basada en la curva de destilación ASTM D-86. Para fracciones de alto peso molecular que son destiladas al vacío por el método ASTM D-1160 los resultados deben convertirse a las bases ASTM D-86 antes de obtener el punto de ebullición.

El factor de caracterización de Watson, K, se define con la ecuación:

$$K = \frac{(MeABP)^{1/3}}{SpGr \quad 60 \quad F/60 \quad F} \quad 1.1.8.$$

donde MeABP debe estar en °R. El punto de ebullición para el factor de caracterización de Watson se tomó originalmente como el promedio molar y después se cambió por el promedio cúbico. Actualmente se toma el promedio medio o el promedio aritmético de los dos primeros puntos de ebullición.

El factor de Watson es un índice de la parafinicidad, los valores grandes corresponden a altos grados de saturación. Para moléculas definidas de hidrocarburos, el factor de Watson está dado por la ecuación:

$$I = \sum_{i=1}^n w_i \times K_i \quad 1.1.9.$$

donde K_i es el factor K del componente i . Para fracciones del petróleo la ecuación 1.1.8. está dada en forma de nomograma en la figura 1.3.2.1. en la que se correlacionan también el punto de ebullición, la masa molecular y la relación carbono-hidrógeno.

Para fracciones del petróleo de alta masa molecular, el trazo químico interfiere con la destilación a presión atmosférica así que es difícil obtener un valor confiable de MeABP para usar en la ecuación de definición de K , sin embargo, si se conoce la viscosidad a 100°F y 210°F se puede usar la figura 1.3.2.2. para determinar la masa molecular, que junto con la gravedad específica, define el factor K de la figura 1.3.2.1.

El factor de caracterización de Watson es muy satisfactorio para correlacionar las propiedades físicas y técnicas de fracciones sucesivas del petróleo. Sin embargo, el factor de Watson, I , no es muy preciso para caracterizar fracciones que contengan cantidades apreciables de olefinas, diolefinas e hidrocarburos aromáticos.

La figura 1.3.2.3. puede utilizarse para estimar los factores acéntricos de las fracciones de petróleo cuando este parámetro es necesario para correlaciones.

CARACTERIZACION DE HIDROCARBUROS PUROS

1.2 PROCEDIMIENTOS PARA CALCULAR EL FACTOR ACENTRICO

El factor acéntrico definido por la ecuación 1.1.1., es un parámetro muy utilizado en las correlaciones que se presentan en capítulos posteriores.

$$W = -\log (P_{sr})_{T=0.7} - 1.000 \quad 1.2.2.$$

Esta ecuación es un caso especial para $T_r=0.7$ de la ecuación mas general de la presión de vapor:

$$W = \frac{\log Pr' - (\log Pr')(0)}{(\log Pr')(1)} \quad 1.2.2.$$

T_r	$-(\log Pr')(0)$	$-(\log Pr')(1)$
1.00	0.0000	0.000000
0.98	0.051	0.043
0.96	0.103	0.088
0.94	0.157	0.134
0.92	0.212	0.183
0.90	0.269	0.233
0.88	0.328	0.287
0.86	0.390	0.345
0.84	0.453	0.406
0.82	0.520	0.472
0.80	0.590	0.543
0.78	0.664	0.621
0.76	0.741	0.704
0.74	0.822	0.795
0.72	0.908	0.894
0.70	1.000	1.000
0.68	1.096	1.121
0.66	1.198	1.250
0.64	1.308	1.390
0.62	1.424	1.550
0.60	1.550	1.720
0.58	1.683	1.910
0.56	1.828	2.120
0.54	1.984	2.350

Para obtener el factor acéntrico de un hidrocarburo, primero se deben obtener su presión y temperatura críticas. Cuando se conoce la presión de vapor a $T_r=0.7$ se usa la ecuación 1.2.2, y los datos de correlación reportados en la tabla anterior. Se puede usar una interpolación en T_r .

El procedimiento descrito es un método general para obtener el factor acéntrico de hidrocarburos puros. Cuando se trata de mezclas de hidrocarburos no definidas se usa la figura 1.2.2.3.

Para el caso de mezclas definidas de hidrocarburos, el factor acéntrico, W , está dado por la siguiente ecuación:

$$W = \sum_{i=1}^n x_i * W_i$$

La exactitud de este procedimiento es función directa de la confiabilidad de las propiedades críticas y la presión de vapor.

1.3. CARACTERIZACION Y MASA MOLECULAR DE LAS FRACCIONES DEL PETROLEO

1.3.1. PROCEDIMIENTOS PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE EBULLICION.

Los puntos de ebullición promedio utilizados para caracterizar las fracciones del petróleo se correlacionan en la figura 1.2.1.1, con las propiedades de destilación ASTM D-86 de la fracción del petróleo. Si se requieren estos parámetros para mezclas de composición conocida, se pueden utilizar las ecuaciones 1.1.5, a 1.1.7.

El primer paso para utilizar esta gráfica es calcular el VABP de la fracción del petróleo, esto es el promedio de las temperaturas de destilación ASTM D-86 cuando se han destilado el 10,30,50,70 y 90 por ciento del volumen.

$$T10 + T30 + T50 + T70 + T90$$

5

1.3.1.1.

La pendiente se calcula asumiendo una curva de destilación ASTM D-86 lineal entre los puntos de 10 y 90 por ciento:

$$T90 - T10$$

$$\frac{\quad}{90 - 10}$$

1.3.1.2.

en °F por ciento destilado.

Las relaciones entre los puntos de ebullición promedio de la figura 1.3.1.1. para las fracciones de petróleo son análogas a las definidas por las ecuaciones 1.1.3 a 1.1.7. para las mezclas definidas de hidrocarburos.

Para temperaturas de destilación ASTM D-86 superiores a 475°F se usa el siguiente factor de correlación por craqueo:

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

Si los datos de destilación con los que se cuenta no son los del ASTM D-86 deben convertirse por los métodos que se describen en el capítulo 2 para calcular VABP

2.3.2. MASA MOLECULAR Y FACTOR DE WATSON PARA FRACCIONES DEL PETROLEO

El propósito primordial de la figura 1.3.2.1. es determinar el factor de caracterización de Watson, K, y la masa molecular de una fracción del petróleo a partir de las pruebas normales de inspección tales como la destilación ASTM y la gravedad específica. La destilación ASTM se usa en la figura 1.3.1.1. para determinar MeABP. La figura 1.3.2.1. puede ser utilizada también para fracciones de punto de ebullición elevado para las cuales es difícil obtener destilaciones de inspección. Las

Viscosidades pueden usarse para determinar el factor de Watson en la figura. Con esta figura también se puede determinar el factor de Watson y la masa molecular de fracciones cuando se conoce el punto de anilina preferentemente que las propiedades de destilación o las viscosidades.

Esta gráfica no se debe interpolar. Las escalas de la gravedad específica, el factor de Watson y el McADP representan directamente la ecuación de definición de K. Estas escalas son confiables excepto cuando los extremos de las tres escalas se unen en cuyo caso ocurre una pequeña distorsión. Usando las escalas de gravedad específica y F para determinar la masa molecular, los pesos moleculares obtenidos tienen un error promedio del 2% con respecto a los valores experimentales. Empleando las mismas dos escalas y el punto de anilina se obtiene un error promedio de 8 F.

La figura 1.3.2.2. se utiliza para determinar la masa molecular de las fracciones pesadas del petróleo cuando no se dispone de destilaciones de inspección pero se conocen las viscosidades a 100 y 210°F. La masa molecular se puede emplear en la figura 1.3.2.1. para estimar el factor de caracterización de Watson de la fracción.

Esta gráfica tiene algunas limitaciones: las viscosidades no caracterizan tan bien a la fracción como la destilación ASTM, por lo que de ser posible, es preferible usar la gráfica 1.3.2.1. La gráfica solo puede utilizarse para fracciones del petróleo, puede dar valores erróneos si se emplea para hidrocarburos sintéticos.

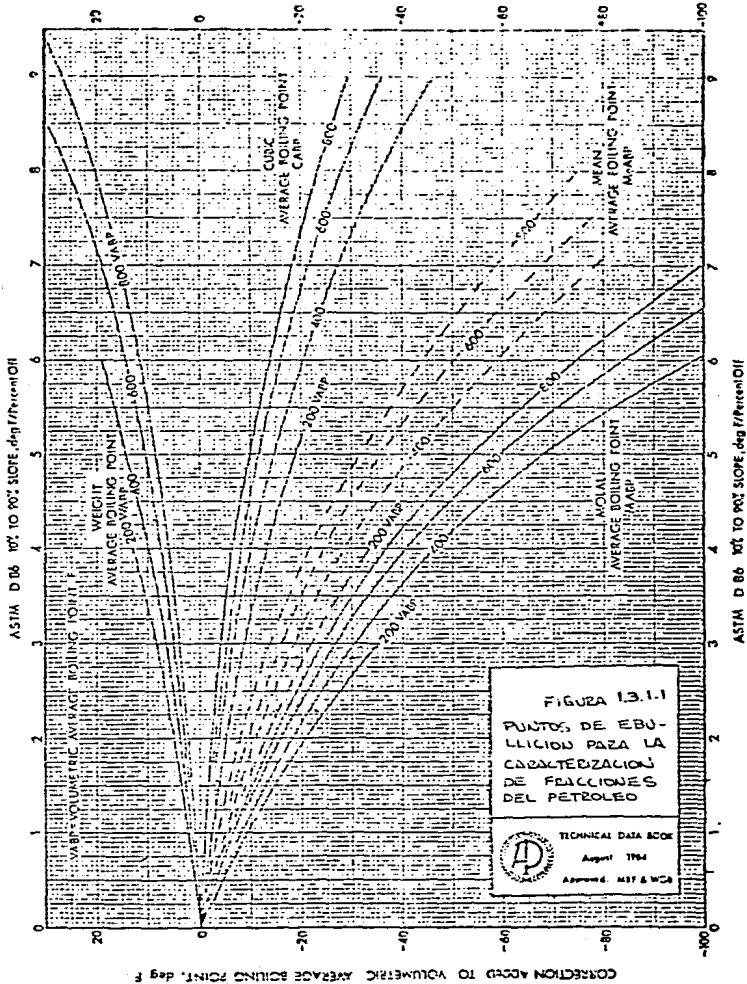
La figura 1.3.2.3. se usa para estimar el factor acéntrico de fracciones del petróleo de composición desconocida. Se basa en la consideración de linealidad del logaritmo de la presión de vapor y del recíproco de la temperatura reducida entre el punto de ebullición reducido y $T_r=0.7$.

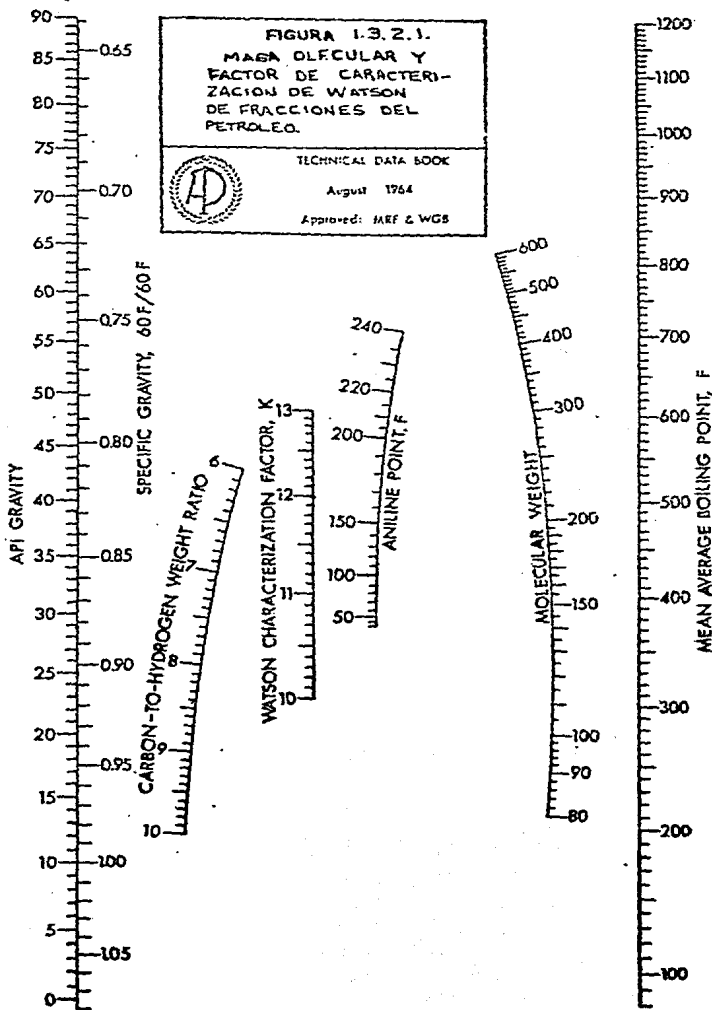
Este método se vuelve menos preciso a medida que el punto de ebullición reducido se desvía de 0.7.

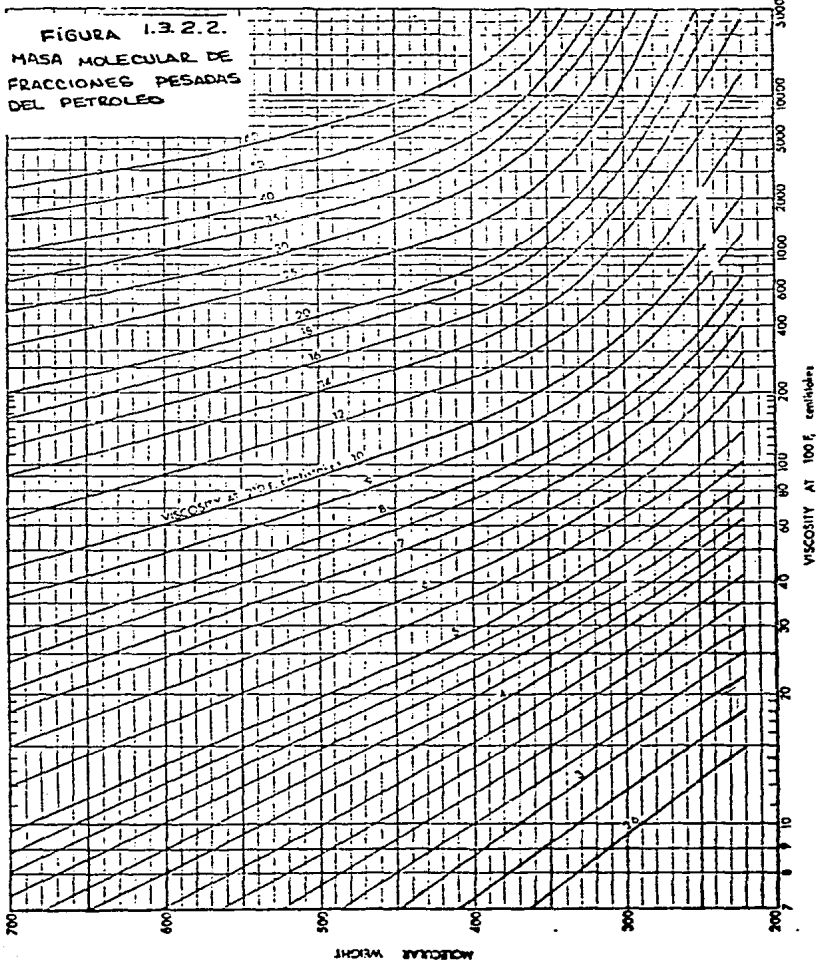
El uso del punto de ebullición basado en el promedio molar no ha sido comparado con otros puntos de ebullición *de Colebrook*.

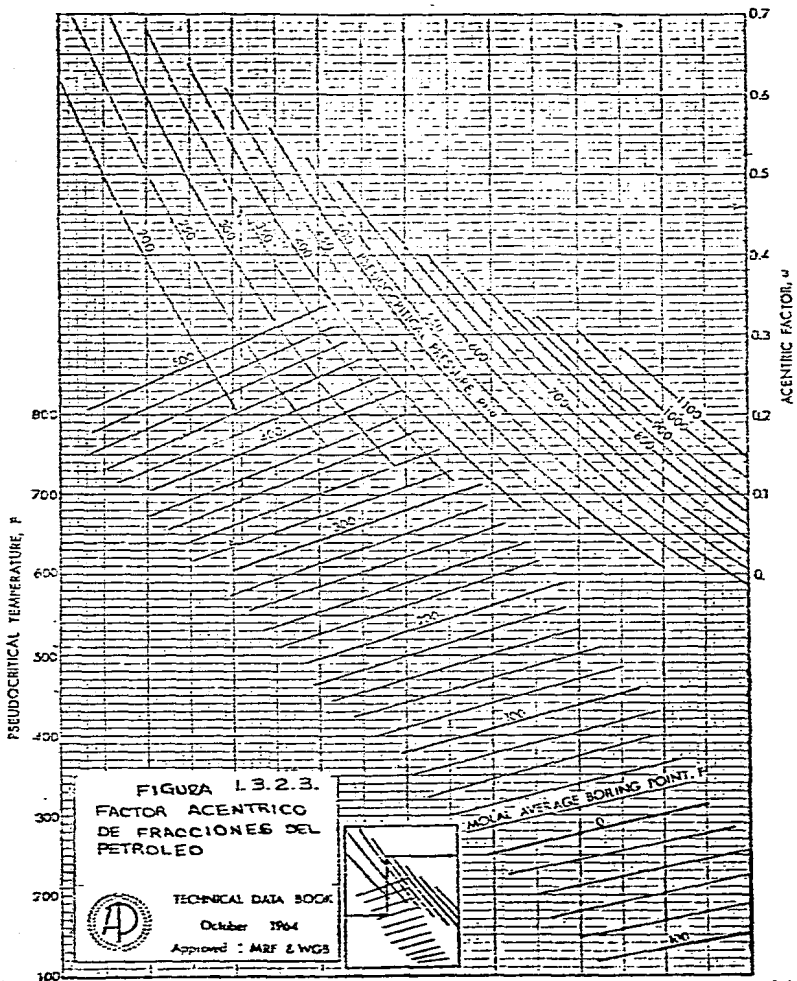
Los factores acéntricos obtenidos de esta figura a temperaturas de ebullición reducida de 0.7 coinciden con

las obtenidas con la ecuación de definición. Conforme el punto de ebullición reducido se desvia de 0.7, la predicción es menos exacta; para $T_{br} < 0.7$, W es demasiado grande y viceversa. Sin embargo, la inexactitud introducida por esta aproximación y el uso de MABP, es eclipsada por otras incertidumbres en las correlaciones que emplean el factor acéntrico.









NOMENCLATURA

CABP	Punto de ebullición basado en el promedio cúbico
D	Corrección que debe sumarse a T en °F.
K	Factor de correlación de Watson.
Ki	Factor de correlación de Watson del componente i
(log Pr*) ₍₀₎	Término de correlación correspondiente a la temperatura reducida.
(log Pr*) ₍₁₎	Término de correlación correspondiente a la temperatura reducida.
MAEP	Punto de ebullición basado en el promedio molar.
MeABP	Punto de ebullición basado en el promedio medio.
n	Número de componentes de la mezcla.
P*	Presión de vapor a $T=0.7T_c$ en lb/in ² abs.
Pc	Presión crítica en lb/in ² abs.
Pr*	Presión reducida P^*/P_c .
SPGr	Gravedad específica relativa al agua a 60 F.
T	Temperatura en °R.
Tc	Temperatura crítica en °R.
Tr	Temperatura reducida T/T_c .
Tbi	Temperatura de ebullición normal del componente i. Se puede usar en °F o °R indistintamente en VABP, MAEP Y WAEP para dar las mismas unidades en el punto de ebullición promedio. En el CABP se deben usar °R. El MAEP Y CAEP deben estar en las mismas unidades al calcular MeAEP.
VABP	Punto de ebullición basado en el promedio volumétrico.
W	Factor acéntrico.
WAEP	Punto de ebullición basado en el promedio en peso.
Wi	Factor acéntrico del componente i.
Xi	Fracción molar del componente i.
Xvi	Fracción volumen del componente i.
Xwi	Fracción peso del componente i.

CAPITULO 2

RELACIONES ASTM, TEP, Y EFV DE FRACCIONES DEL PETROLEO

2.1 INTRODUCCION

Las destilaciones analíticas ASTM y del punto de ebullición real (TEP) son usadas para definir las características de volatilidad de las fracciones del petróleo y otras mezclas complejas. Ambas son destilaciones batch y difieren principalmente en el grado de fraccionamiento obtenido durante las mismas.

Las destilaciones atmosféricas ASTM se efectúan en un matraz Engler, no se usa empaque y el reflujo resulta solamente de las pérdidas de calor a través del cuello del matraz. Las destilaciones ASTM son más utilizadas que las TEP por ser más simples, más baratas y requerir menos muestra y menos tiempo; además, se han estandarizado mientras que las TEP varían en procedimiento y equipo.

Los métodos de destilación ASTM que se utilizan actualmente son:

Método ASTM D-86:

Se emplea para gasolinas de motor, gasolinas para aviación, combustible para turbinas de aviones, naftas, queroseno, aceites combustibles destilados y productos del petróleo similares. Se lleva a cabo a presión atmosférica y para medir las temperaturas se usa un termómetro expuesto.

Método ASTM D-216:

Se usa para la destilación de gasolina natural y se efectúa a presión atmosférica.

Método ASTM D-1160:

Se usa para productos pesados del petróleo que pueden vaporizarse parcial o totalmente a una temperatura del líquido máxima de 750°F a presiones absolutas hasta de 1 mmHg y condensados como líquidos a la presión de la prueba. Se realizan a presiones entre 1 y 760 mmHg absolutos. Las temperaturas se miden con un termopar.

En las destilaciones ASTM puede quedar un residuo en el equipo de destilación o puede existir una diferencia entre el volumen de la carga original y la suma de los destilados y el residuo. Esta diferencia se denomina

"pérdida" y son generalmente componentes volátiles de la carga que no han sido recondensados. Para convertir una destilación ASTM a TBP o a una vaporización flash en equilibrio (EFV) el porcentaje destilado a una temperatura dada es la suma del destilado colectado y las pérdidas.

La destilación TEP se efectúa en columnas de 15 a 100 platos teóricos a altas relaciones de reflujo (5 a 10 o mayores). El alto grado de fraccionamiento de estas destilaciones da con bastante exactitud la distribución de componentes de una mezcla ya que generalmente se logra una separación casi perfecta de los componentes.

La curva EFV es una gráfica de T contra porcentaje en volumen de líquido destilado, con el vapor total en equilibrio con el líquido sin vaporizar a presión constante. Cada punto de la curva representa un experimento de equilibrio; el número de experimentos necesarios para definir toda la curva EFV depende de la forma de esta. Normalmente se requieren al menos cinco experimentos. Debido a la complejidad de este procedimiento, se han desarrollado correlaciones empíricas y teóricas para predecir los datos EFV partiendo de las destilaciones analíticas ASTM y TBP.

Estos métodos de correlación se basan en dividir las mezclas complejas en fracciones caracterizadas por su punto de ebullición promedio, cada fracción es considerada como si representase un componente individual en la mezcla de multicomponentes. El éxito de estos métodos teóricos depende de la alimentación y los factores K de equilibrio líquido-vapor. Actualmente la escasez de datos para determinar el factor K y las cartas de conversión molar, han restringido el uso de los métodos teóricos.

Todas las correlaciones que se presentan en este capítulo son empíricas y se encuentran divididas en tres grupos:

- 1.- Relaciones ASTM - TBP
- 2.- Relaciones ASTM - EFV
- 3.- Relaciones TEP - EFV

y cada grupo se subdivide en base a la presión de destilación.

Las correlaciones se desarrollaron usando datos para fracciones de hidrocarburos que incluyen muchos componentes y presentan curvas de destilación suaves.

No son aplicables a mezclas de pocos componentes con puntos de ebullición muy diferentes.

Debido a la falta de estandarización y otros inconvenientes a estos métodos, los datos ASTM, TBP y EFV no son lo suficientemente precisos y consistentes para desarrollar buenas correlaciones. Para convertir los datos de destilación ASTM de una presión a otra se deben utilizar los procedimientos del capítulo 4.

2.2 RELACIONES ASTM - TBP

2.2.1. RELACION ASTM-TBP A PRESION ATMOSFERICA

Las figuras 2.2.1. interconvierten los datos de la destilación ASTM y TBP atmosféricas.

Las diferencias entre las temperaturas estimadas y experimentales en los puntos correspondientes a 10, 30, 50, 70, y 90 por ciento de volumen destilado son aproximadamente de 10°F tanto si se parte de los datos ASTM para convertir en TBP como en el caso contrario.

Los datos de destilación ASTM D-86 pueden convertirse directamente a datos de destilación TBP. Sin embargo, la conversión de TBP a ASTM involucra un procedimiento de prueba y error.

Para temperaturas ASTM D-86 superiores a 475°F se usa la siguiente corrección por craqueo :

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

El procedimiento es el siguiente:

Partiendo de los datos ASTM D-86, corregir las temperaturas mayores a 475°F. Con la carta 2.2.1. inferior encontrar la diferencia de temperaturas ASTM al 50%. Sumar el ΔF a la temperatura ASTM al 50% para encontrar la temperatura TBP al 50%. Con la carta superior encontrar las diferencias de temperaturas para cada segmento de la curva y en base a estos datos y la temperatura TBP al 50% estimar la temperatura correspondiente al 10, 30, 70 y 90 por ciento.

3.2.2. RELACIONES ASTM-TBP A PRESION SUBATMOSFERICA

La figura 2.2.2. relaciona los datos de destilación ASTM D-1160 y TBP a una presión de 10 mmHg.

No se ha podido realizar ninguna evaluación cuantitativa de esta correlación en cuanto a su confiabilidad por falta de datos. Sin embargo, la referencia original indica que las temperaturas obtenidas por este método se encuentran como máximo con una

desviación de 25°F respecto a los valores reportados.
Los puntos al 50% destilado ASTM D-1160 y 1BP se
asume que son iguales.

2.3. RELACIONES ASTM - EFV

2.3.1. RELACIONES ASTM-EFV A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

2.3.1.1. CONVERSION DE LA TEMPERATURA CORRESPONDIENTE AL 50%

La figura 2.3.1.1. se emplea para estimar la temperatura EFV atmosférica al 50% a partir de las temperaturas ASTM D-86. Cuando esta figura se usa en conjunto con la figura 2.3.1.2. se puede estimar la curva EFV en su totalidad.

Las desviaciones entre las temperaturas estimadas y experimentales al 50% se encuentran entre 15°F.

Para temperaturas mayores a 475°F se debe usar el factor de corrección por craqueo de la ecuación 2.2.1.1.
Procedimiento:

Teniendo los datos de temperatura de la destilación ASTM D-86 se saca la pendiente entre el 10 y el 70 por ciento. De la figura 2.3.1.1. se obtiene la diferencia de temperaturas que sumada a la temperatura ASTM 50% nos da la temperatura EFV AL 50%.

3.3.1.2. CONVERSION DE LAS TEMPERATURAS AL 10, 30, 70, Y 90 PORCIENTO

La figura 2.3.1.2. se utiliza para estimar la curva de destilación atmosférica EFV a partir de los datos ASTM D-86.

Las diferencias entre los valores estimados y experimentales al 10, 30, 70 y 90 por ciento no exceden a 15 F.

El dato de temperatura EFV al 50% es necesario para construir la curva entera. Este dato se obtiene de la figura 2.3.1.1.

Para temperaturas ASTM D-86 mayores a 475°F se usa el factor de corrección por craqueo de la ecuación 2.2.1.1. Procedimiento:

Se corrigen las temperaturas mayores a 475°F, se encuentra la temperatura EFV al 50% en la figura 2.3.1.1. y se obtienen las diferencias de temperatura para cada porción de la curva de la figura 2.3.1.2. Con estas diferencias se calculan las temperaturas a 10, 30, 70 y 90 por ciento.

2.3.2. RELACIONES ASTM - EFV A PRESIONES SUBATMOSFERICAS

2.3.2.1. CONVERSION DE LA TEMPERATURA CORRESPONDIENTE AL 50%

La figura 2.3.2.1. relaciona las temperaturas EFV al 50% y 10 mmHg con los datos de destilación ASTM D-1160 a 10 mmHg. Las diferencias entre las temperaturas estimadas y experimentales están dentro del rango de los 15°F.

Esta figura en conjunción con la 2.3.2.2. predice las curvas EFV para fracciones pesadas a cualquier presión subatmosférica.

Para usar esta gráfica se saca la diferencia de temperaturas entre el 10 y el 30 por ciento. Con este dato y la temperatura ASTM D-1160 al 50% se obtiene la temperatura EFV al 50% y 10 mmHg.

3.3.2.2. CONVERSION DE LAS TEMPERATURAS AL 10, 30, 70 Y 90 PORCIENTO

La figura 2.3.2.2. relaciona las diferencias de temperatura entre varios segmentos de la curva de

destilación EFV a 10 mmHg y las correspondientes diferencias de temperaturas ASTM D-1160 a 10 mmHg.

Las desviaciones de los valores estimados con respecto a los experimentales se encuentran dentro de 15. Esta figura se puede utilizar para obtener la curva EFV entera a 10 mmHg.

Procedimiento:

Primero se calcula la temperatura EFV al 50% de la figura 2.3.2.1.; se obtienen las diferencias de temperatura para cada porción de la curva EFV a 10 mmHg y con esto y el dato al 50% se calculan las temperaturas correspondientes al 10, 30, 70 y 90 por ciento.

2.3.3. RELACIONES ASTM - EFV A PRESIONES SUPERATMOSFERICAS

La figura 2.3.3.1. se usa para determinar los datos EFV a presiones superatmosféricas partiendo de datos EFV a presión atmosférica. Esta gráfica solo debe utilizarse para condiciones de temperatura inferiores a la temperatura crítica. El punto crítico debe determinarse antes de obtener algun valor de esta gráfica. El punto focal no indica la localización del punto crítico.

La gráfica no debe usarse para presiones inferiores a 1 atm. Las diferencias entre las temperaturas estimadas experimentales en los puntos correspondientes al 10, 30, 50, 70 y 90 por ciento dependen del tipo de datos EFV empleados. Si se usan curvas experimentales EFV atmosféricas, las diferencias están dentro de 20°F.

Los datos de la destilación ASTM a presión atmosférica se necesitan para estimar el punto focal de la fracción. Este punto se localiza a las condiciones de presión y temperatura donde todas las líneas de porcentaje en volumen vaporizado se intersectan.

La curva EFV atmosférica es necesaria para determinar el punto inicial de cada línea de porcentaje de volumen vaporizado. Aunque es preferible una curva EFV experimental, las curvas EFV obtenidas por los métodos empíricos de este capítulo pueden ser utilizadas.

Procedimientos:

A partir de los datos ASTM D-86, se estima la curva ASTM atmosférica usando las figuras 2.3.1.1. y 2.3.1.2. Se calcula la pendiente entre los datos ASTM al 10 y al 90 por ciento y el punto de ebullición basado en el promedio volumétrico (VAEP). Se calcula la siguiente relación:

$$\frac{\text{ASTM} * \text{VAEP}}{\text{(Pendiente 10-90)} + 16} \quad 2.3.3.1.$$

Se localiza el punto focal con líneas punteadas y finalmente se grafican las temperaturas EFV atmosféricas a lo largo de la línea punteada y se dibujan líneas rectas que conecten los puntos de temperatura EFV atmosféricas y el punto focal. Esto completa la construcción del diagrama de fases; cada una de estas líneas representa un

porcentaje de volumen vaporizado constante y las temperaturas EFV pueden ser leídas a varias presiones. El punto crítico debe encontrarse por los métodos descritos en el siguiente capítulo para no utilizar la gráfica mas allá de su rango válido.

2.3.4. GRAVEADES API Y CURVAS DE DESTILACION ASTM ATMOSFERICAS DEL DESTILADO Y RESIDUO DE UNA VAPORIZACION FLASH EN EQUILIBRIO

2.3.4.1. TEMPERATURAS DE DESTILACION ASTM D-86 DEL DESTILADO DE UNA VAPORIZACION FLASH

La figura 2.3.4.1. relaciona la curva de destilación ASTM D-86 del producto destilado de una vaporización flash en equilibrio y los datos de destilación ASTM D-86 de la alimentación a la columna.

Las diferencias entre las temperaturas ASTM D-86 calculadas y experimentales de los productos destilados correspondientes al 10, 30, 50, 70 y 90 por ciento son como máximo de 20°F.

Para obtener la curva de destilación ASTM D-86 del destilado resultante de una EFV atmosférica a partir de los datos ASTM D-86, primero se saca la pendiente entre el 10 y el 70% de la carga, y se encuentra la curva de destilado ASTM D-86 con la figura 2.3.4.1. Los resultados se tabulan en columnas que indican el porcentaje en volumen, la temperatura de destilación de la carga, la del destilado y la diferencia de temperaturas entre ellas.

La diferencia de temperaturas se obtiene leyendo en la gráfica; este valor se resta de la temperatura de la carga para dar el valor correspondiente al destilado.

Para leer en la gráfica se entra con el porcentaje de la alimentación vaporizada verticalmente hasta intersectar con las líneas que representan la pendiente; de aquí horizontalmente hasta la línea de porcentaje de volumen que se desea y nuevamente en forma vertical hasta las líneas de presión leyéndose finalmente la diferencia de temperaturas en°F.

2.3.4.2. TEMPERATURAS DE DESTILACION ASTM D-86 DEL RESIDUO DE UNA VAPORIZACION FLASH EN EL EQUILIBRIO

La figura 2.3.4.2. relaciona la curva de destilación ASTM D-86 del residuo de una vaporización flash con la curva de destilación ASTM D-86 de la alimentación. Al igual que en el caso anterior las diferencias entre los valores estimados y experimentales son como máximo 20°F.

Para obtener la curva de destilación ASTM del residuo de una EFV, se procede como en el caso anterior sacando la pendiente de los datos ASTM D-86 entre el 10 y el 70 % y encontrando la curva del residuo con la figura 2.3.4.2.; se tabulan los resultados como en la sección 2.3.4.1. con la única diferencia de que en este caso la diferencia de temperaturas se debe sumar a la temperatura de la carga para dar la temperatura del residuo.

2.3.4.3. GRAVEDADES API DEL DESTILADO Y RESIDUO DE UNA VAPORIZACION FLASH

La figura 2.3.4.3. relaciona la gravedad API del destilado y del residuo de una vaporización flash con las propiedades de la carga. La diferencia entre las gravedades API calculadas y experimentales estan en 3 grados API para ambos, destilado y residuo.

Para estimar esta propiedad a partir de las temperaturas de destilación ASTM D-86 de la carga, se saca la pendiente de la alimentación entre el 10 y el 30% y después se pasa a la gráfica 2.3.4.3. Inicialmente con el porcentaje de la alimentación vaporizado en el eje de las abscisas se sigue verticalmente hasta intersectar con la pendiente del destilado, luego horizontalmente hasta la gravedad API de la alimentación y finalmente en forma vertical hasta la escala superior donde se lee la gravedad API del destilado.

Cuando se trata del residuo, el procedimiento es análogo pero usando las curvas de pendientes para residuos.

2.4. RELACIONES TBP - EFV

2.3.4.1. RELACIONES TBP-EFV A PRESION ATMOSFERICA

Las tres cartas presentadas en la figura 2.4.1.1. se utilizan para estimar las curvas EFV atmosféricas a partir de datos TBP atmosféricos.

Las diferencias entre las temperaturas experimentales y estimadas a 10, 30, 50, 70 y 90 por ciento son como máximo de 25°F.

La carta superior relaciona las pendientes de la línea de referencia flash (FRL) con las pendientes de la línea de referencia de la destilación TBP (DRL). Las temperaturas FRL al 50% se estiman con la carta intermedia, y con la inferior se relacionan las temperaturas FRL con las temperaturas EFV de toda la curva de destilación.

Cuando se cuenta tanto con los datos ASTM D-86 como con los TBP, se prefieren los primeros, ya que determinan con mayor confiabilidad la curva EFV.

Para usar estas gráficas y estimar las temperaturas EFV atmosféricas para una fracción del petróleo se prosigue de la manera siguiente:

Partiendo de los datos TBP, se encuentra la pendiente DRL entre el 10 y el 70 %, con la gráfica superior se encuentra la pendiente FRL y después con la de en medio y la temperatura DRL al 50% se encuentra la temperatura FRL al 50%.

Los puntos correspondientes a diferentes porciones de la curva se encuentran con la línea FRL al 50% las temperaturas FRL se convierten a temperaturas EFV usando la gráfica inferior. Finalmente se calculan las diferencias de temperatura DRL y FRL para estimar las temperaturas EFV.

2.4.2. RELACIONES TBP - EFV A PRESIONES
SUBATMOSFERICAS

2.4.2.1. CONVERSION DE LA TEMPERATURA CORRESPONDIENTE AL
50%

En la figura 2.4.2.1. se relaciona la curva de temperatura EFV al 50% y 10 mmHg con la curva TBP a la misma presión.

No se ha evaluado cuantitativamente la confiabilidad de esta correlación por la escasez de datos experimentales pero la referencia original indica desviaciones máximas de 25°F para temperaturas estimadas con respecto a las reportadas actualmente.

Cuando se dispone de datos ASTM y TBP se prefieren los primeros porque determinan la curva EFV con mayor exactitud.

Para estimar la temperatura EFV al 50% y 10 mmHg contando con los datos TBP a esta presión solo se calcula la diferencia entre las temperaturas al 10 y 30 % y en la figura 2.4.2.1. se lee la diferencia de temperaturas sumandose este dato a la temperatura TBP al 50% .

2.4.2.2. CONVERSION DE LAS TEMPERATURAS AL 10, 30, 70 Y
90 PORCIENTO

La figura 2.4.2.2. relaciona la curva de destilación EFV a 10 mmHg la curva TBP. Por falta de datos experimentales no se han realizado evaluaciones cuantitativas de esta correlación, pero las temperaturas predichas no se desvían mas de 25°F de los datos reportados actualmente.

Los datos ASTM determinanan con mayor exactitud la curva EFV. La temperatura EFV al 50% se debe obtener de la figura 2.4.2.1. para completar toda la curva de destilación.

Procedimiento:

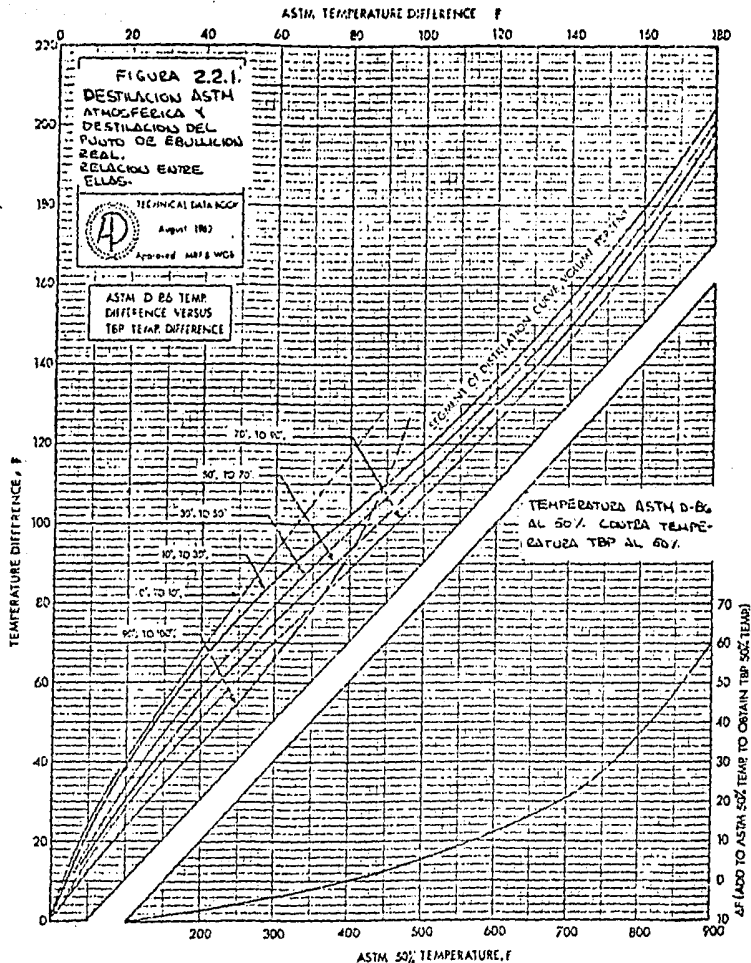
Se obtiene la temperatura EFV al 50% con la gráfica 2.4.2.1. Se leen en la gráfica 2.4.2.2. las diferencias de temperatura para cada segmento de la curva y después se estiman las temperaturas correspondientes a cada porcentaje usando estos datos.

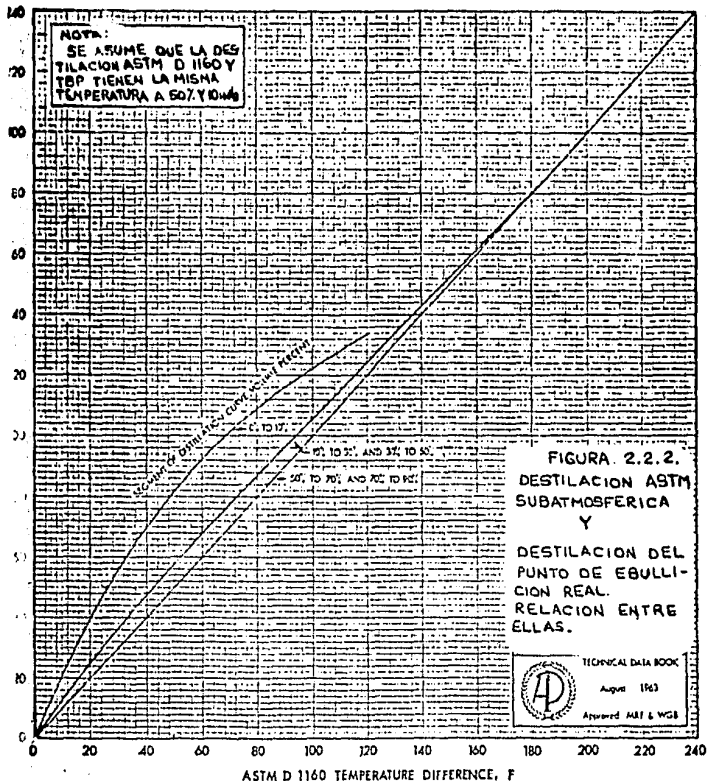
2.4.2.3. EFECTO DE LA PRESION EN LAS TEMPERATURAS AL 30 Y 50 PORCIENTO EN LA CURVA EFV SUBATMOSFERICA

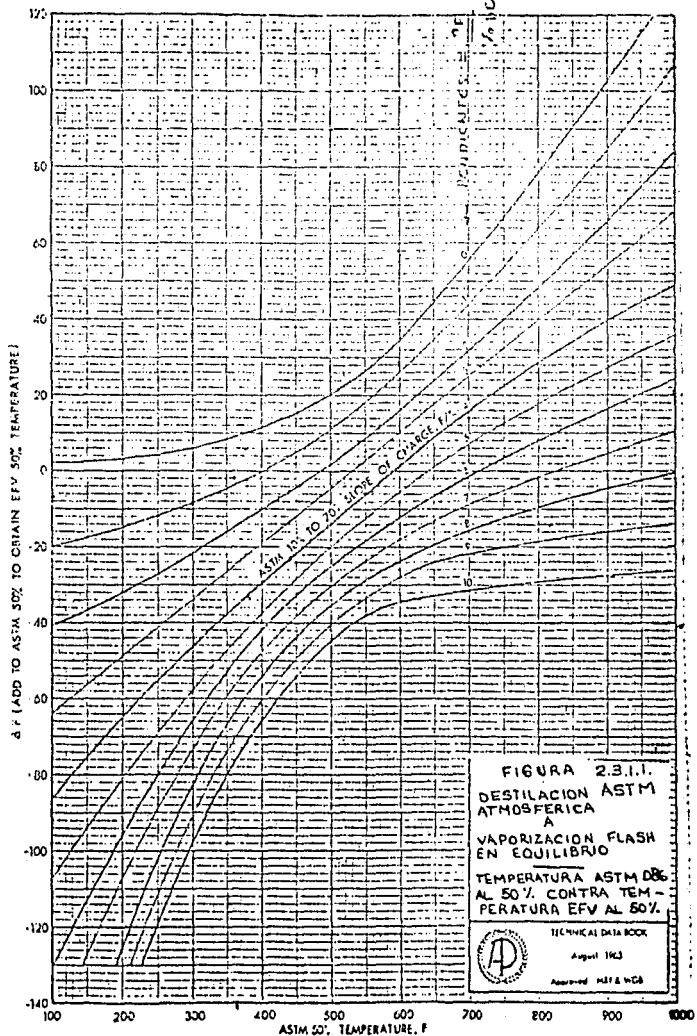
La figura 2.4.2.3. relaciona las temperaturas EFV al 30 y 50% a varias presiones subatmosféricas.

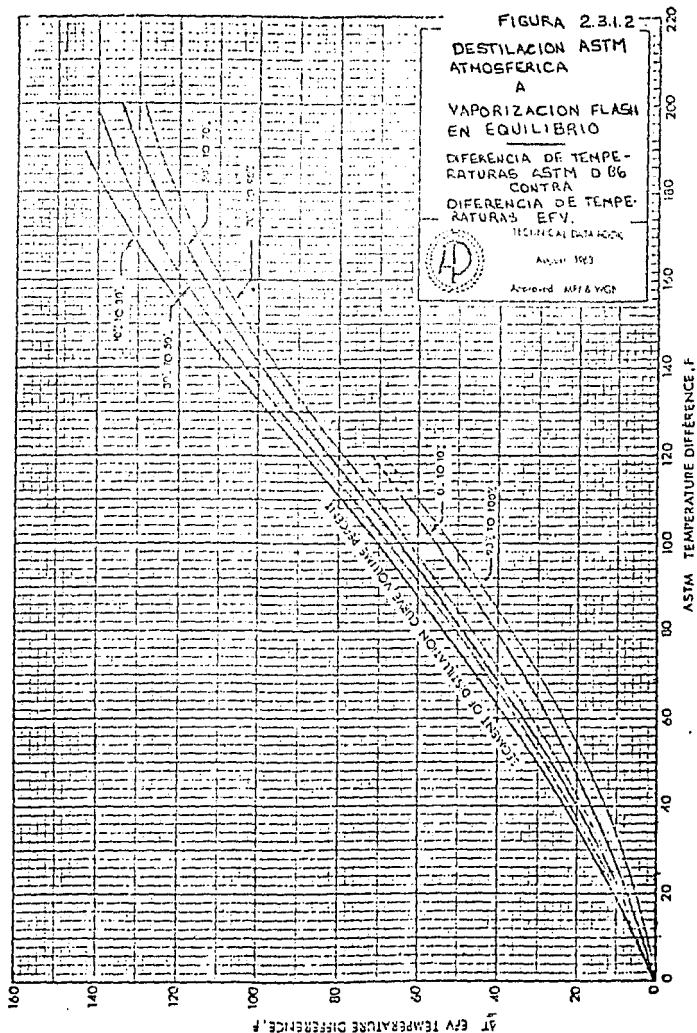
No se han realizado evaluaciones cuantitativas de la confiabilidad de esta figura por la limitada cantidad de datos experimentales disponibles. Las temperaturas estimadas al 30 y 50 % se desvían como máximo 25°F cuando se transponen a diferentes presiones.

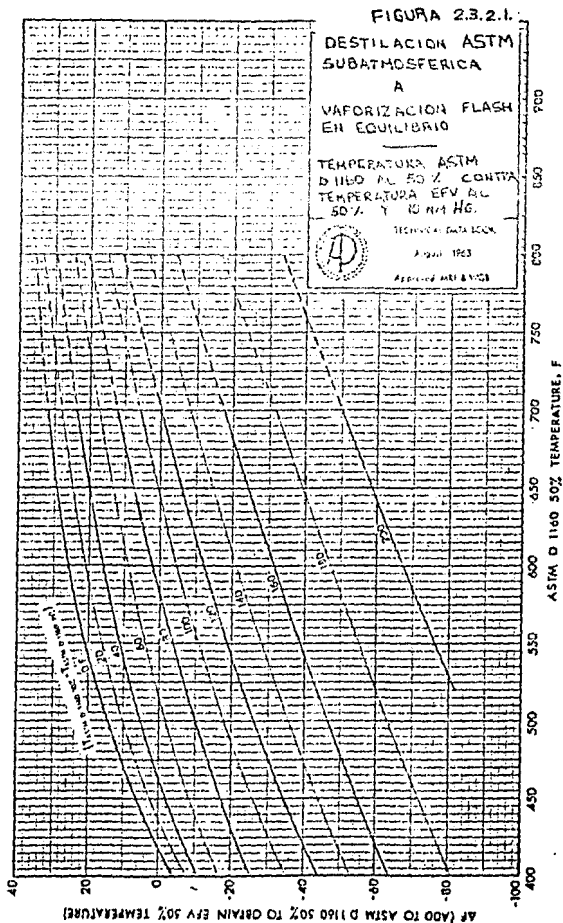
La temperatura al 50% se transpone de una presión a otra directamente con esta gráfica. La temperatura al 30% puede transponerse, pero este procedimiento solo debe usarse cuando el dato al 50% no este disponible. Para completar la estimación de la nueva curva EFV, las diferencias de temperatura entre los segmentos de la curva EFV se consideran constantes a presiones inferiores a la atmosférica.

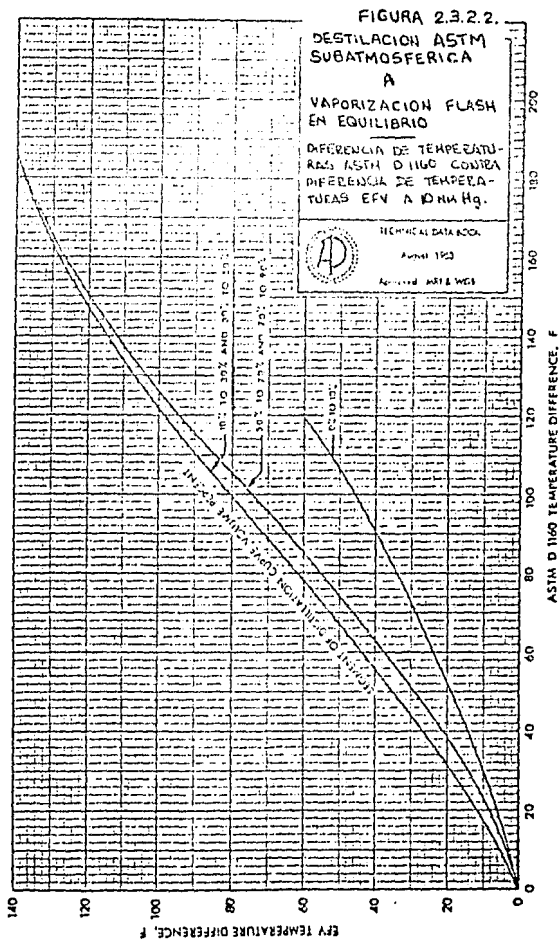












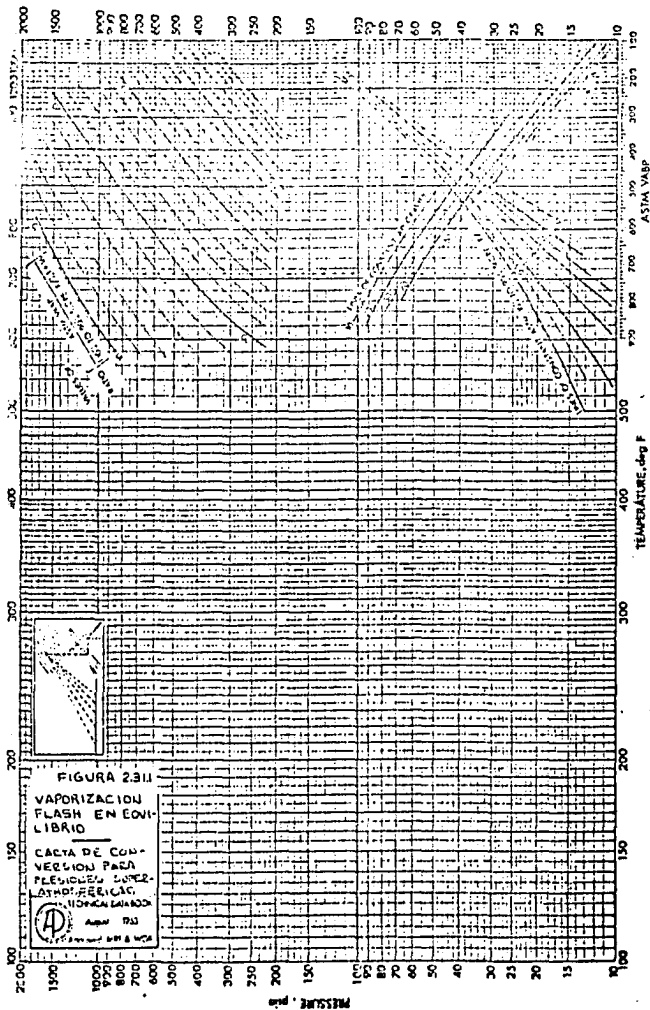
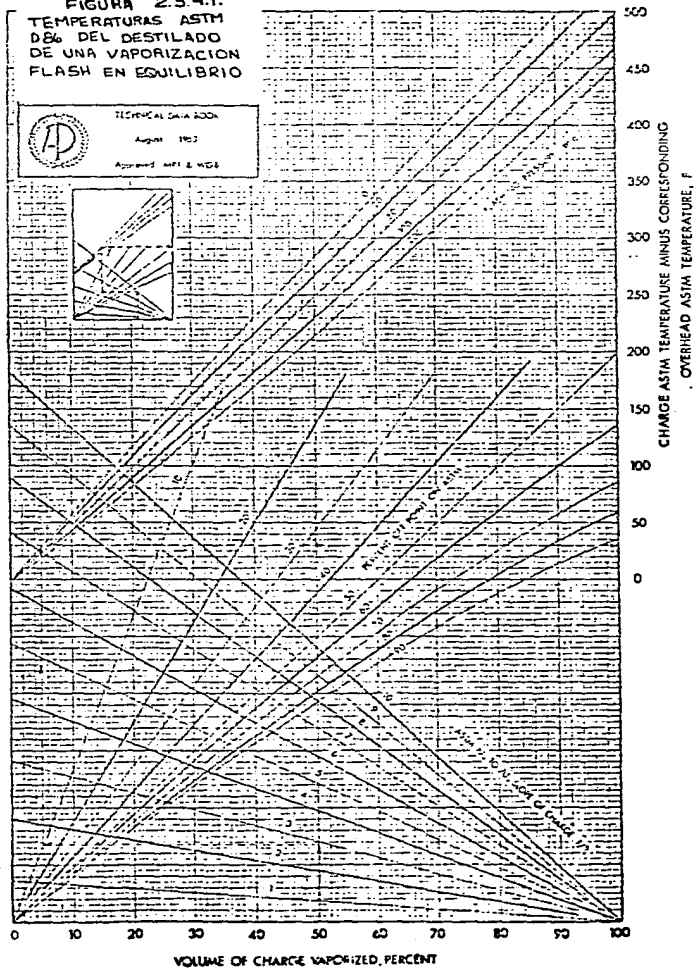
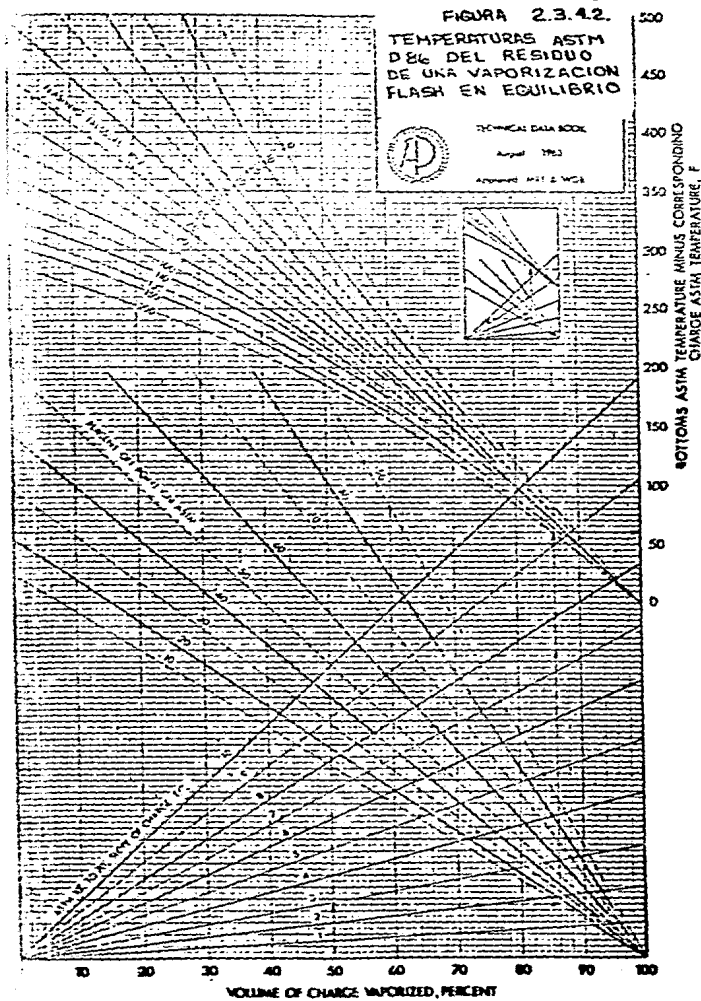
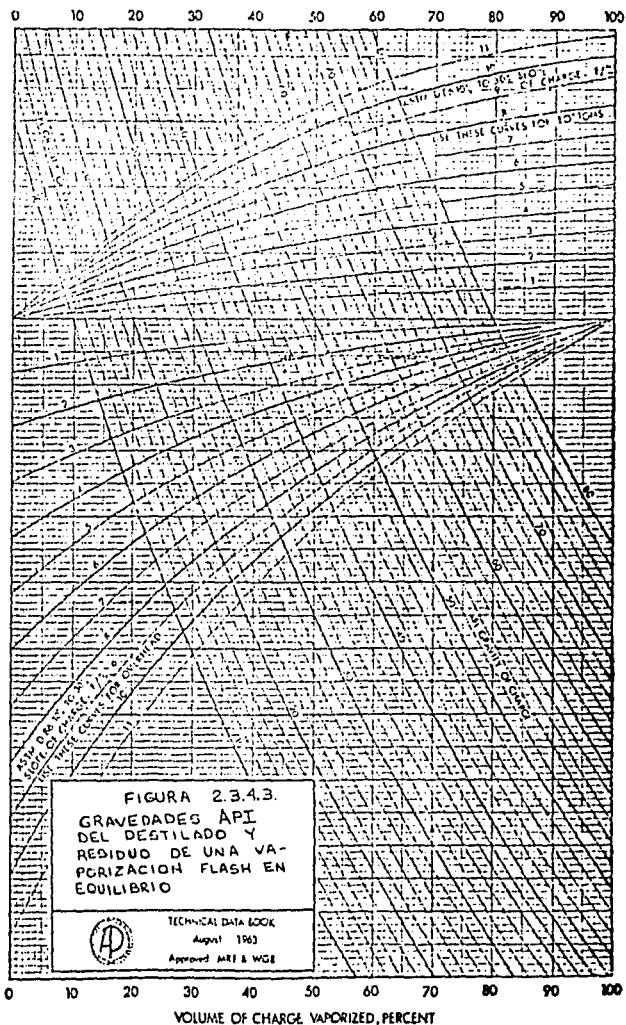


FIGURA 2.3.4.1.
TEMPERATURAS ASTM
D86 DEL DESTILADO
DE UNA VAPORIZACION
FLASH EN EQUILIBRIO





API GRAVITIES OF EQUILIBRIUM OVERHEAD AND BOTTOMS PRODUCTS



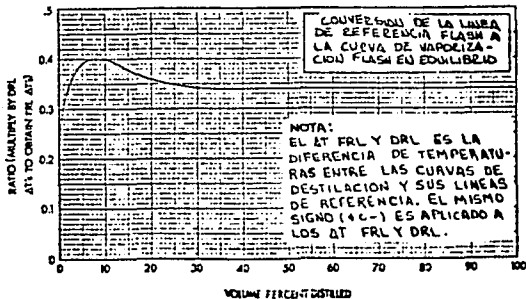
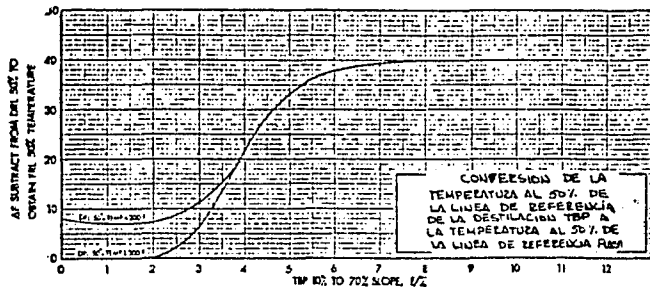
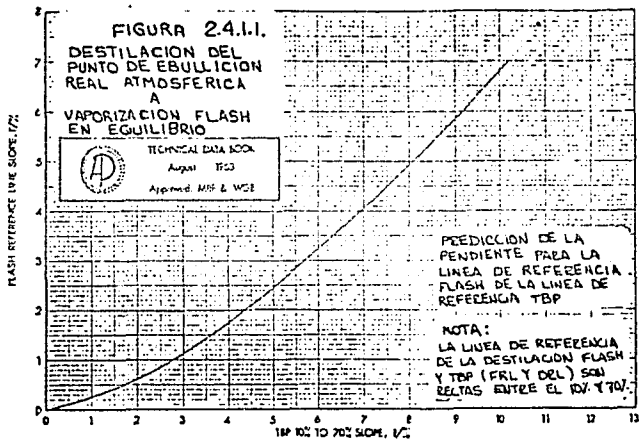


FIGURA 2.4.2.1
 DESTILACION DEL PUNTO
 DE EBULLICION REAL
 SUBATMOSFERICA
 A
 VAPOORIZACION FLASA EN
 EQUILIBRIO

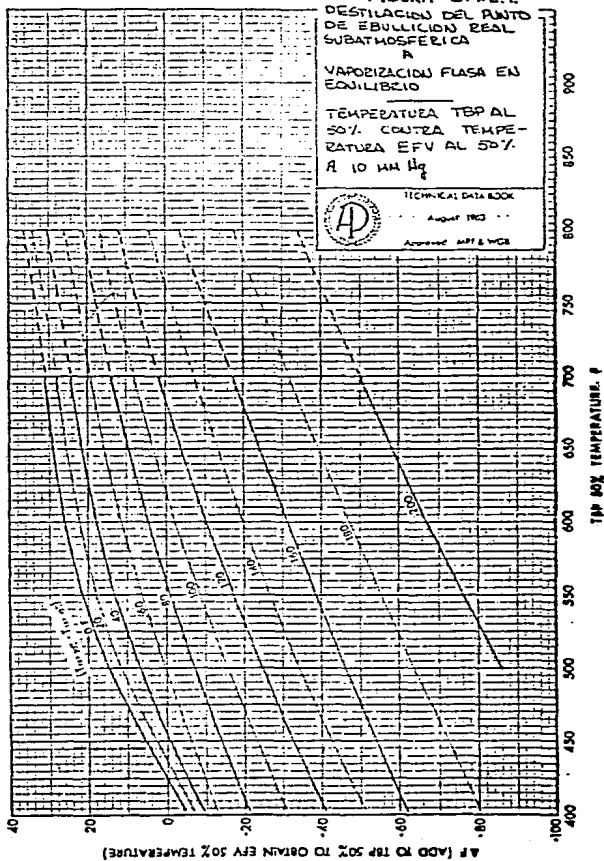
TEMPERATURA TBP AL
 50% CONTRA TEMPE-
 RATURA EFV AL 50%.
 A 10 MM Hg

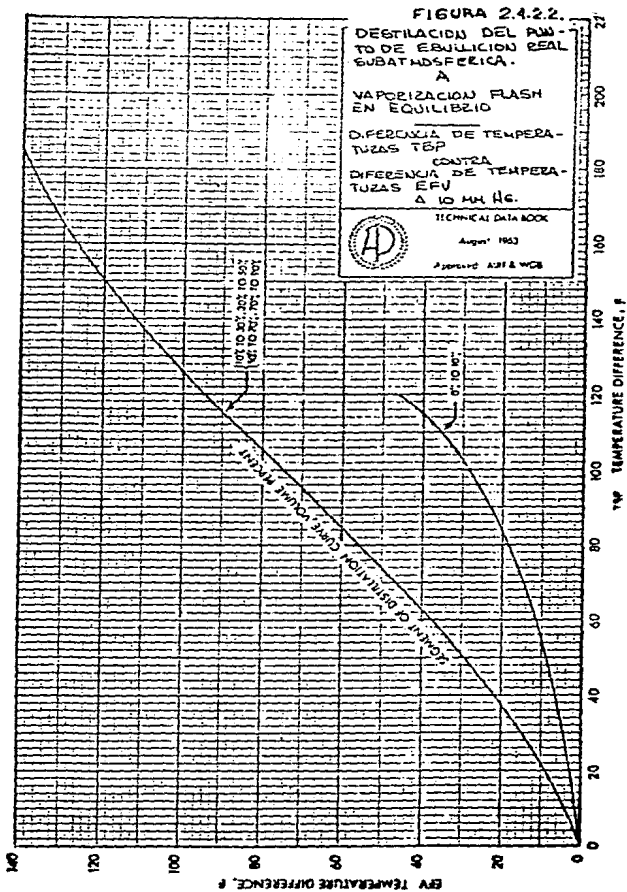


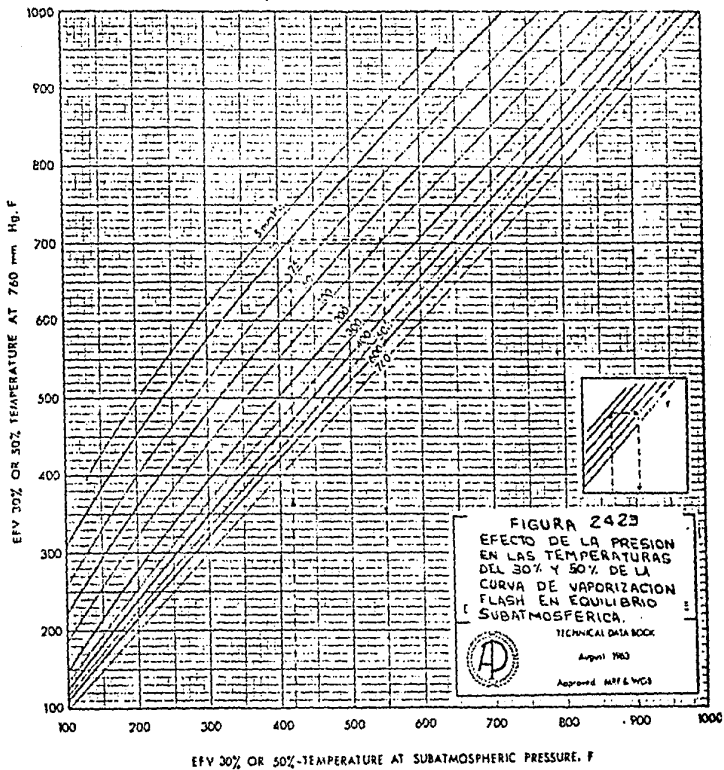
TECHNICAL DATA BOOK

August 1963

Approved API & WCB







CAPÍTULO 3

PROPIEDADES CRÍTICAS

3.1. INTRODUCCION

La temperatura y presión críticas que definen el estado crítico son muy usadas como variables de correlación en la predicción de otras propiedades y son esenciales para determinar las condiciones de procesamiento del petróleo y sus derivados. El medio para poder establecer estas correlaciones es el teorema de los estados correspondientes.

Estado crítico de mezclas y diagrama de fases:

Las condiciones de equilibrio líquido-vapor de una sustancia pura se definen en un diagrama presión-temperatura por la curva de presión de vapor. Esta curva se inicia en el punto triple donde coexisten sólido, líquido y vapor, y termina en el punto crítico. Conforme nos acercamos al punto crítico, las propiedades de las fases coexistentes se asemejan hasta que finalmente se vuelven idénticas a la temperatura y presión críticas donde se presenta una sola fase homogénea.

Quando se trata de una mezcla homogénea de líquidos, la vaporización a presión constante se realiza a lo largo de un intervalo de temperaturas y no a una sola temperatura asociada a la presión de vapor de las sustancias puras.

Como consecuencia, en estos sistemas se requieren dos curvas en el diagrama presión-temperatura.

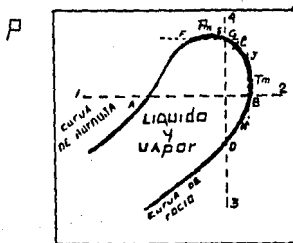


FIG. 3.1.

En este diagrama la región de dos fases se encuentra a partir de la curva de vapor hacia el interior de la campana. En la curva pueden identificarse las regiones de puntos de burbuja y de rocío.

El punto C es el punto crítico en el que el líquido y el vapor coexistentes se encuentran en una sola fase homogénea.

Tracemos una línea a presión constante. En el punto 1 nos encontramos en la región de líquido homogéneo; conforme nos desplazamos hacia la derecha, la temperatura se va incrementando hasta que al alcanzar el punto A en la curva de burbuja en donde se inicia la vaporización. Conforme se sigue aumentando la temperatura, disminuye la cantidad de líquido presente y aumenta la fase vapor. Siguiendo la misma trayectoria pero en dirección contraria, iniciamos en el punto 2 que es la región homogénea de vapor y al ir decreciendo la temperatura llegamos al punto B sobre la curva de rocío en donde se inicia la condensación. Conforme se sigue reduciendo la temperatura, se condensa más vapor hasta llegar al punto A en el que el sistema es prácticamente un líquido en equilibrio con su vapor, es decir un líquido saturado.

Si ahora trazamos una línea a temperatura constante como la mostrada por la línea 3-4, encontramos la siguiente trayectoria: Entre los puntos 3 y D nos encontramos en la región de vapor; al llegar al punto D en la curva de rocío la condensación se efectúa debido al incremento de presión hasta llegar a E en la curva de burbuja en donde el sistema es completamente líquido. Del punto E a 4 el estado de agregación de la mezcla no cambia, nos encontramos en la región de líquido homogéneo.

En estos diagramas, la curva que limita la región de dos fases puede presentar valores de temperatura y presión máximos que no coinciden necesariamente con el punto crítico. Estos puntos máximos T_m y P_m indican respectivamente la temperatura y presión de condensación críticas. Además, estos puntos T_m y P_m en las curvas de burbuja y de rocío hacen posible seguir una trayectoria a presiones mayores que la crítica que cruce la línea de burbuja sin cruzar la de rocío; o seguir una trayectoria isotérmica a temperaturas mayores que la crítica cruzando la curva de rocío sin cruzar la de burbuja.

En el primer caso, la trayectoria isobárica a una presión intermedia entre la crítica y la máxima cruza dos

veces la curva de punto de burbuja. Por esta razón, aunque la temperatura aumente o disminuya, el punto inicial de intersección con la curva de burbuja coincide con el inicio de la vaporización. Sin embargo, como esta trayectoria regresa a la fase líquida homogénea sin cruzar la curva de rocío, es evidente que la vaporización debe aumentar desde cero hasta un máximo y decrecer nuevamente hasta cero antes de cruzar por segunda vez la curva de burbuja. En estas circunstancias, la parte de la trayectoria isobárica F-G que cae entre el punto máximo de vaporización y G implica condensación con aumento de temperatura o vaporización con disminución de la misma dependiendo de la dirección. Este comportamiento anormal es conocido como vaporización retrógrada isobárica.

En el segundo caso, la trayectoria isotérmica se realiza entre la temperatura crítica y la máxima en la región de vapor. Esta trayectoria cruza la curva de rocío en H y J y presenta fenómenos de vaporización y condensación anormales similares a los del caso anterior. A este comportamiento se le conoce como condensación retrógrada isotérmica.

Campana crítica:

La curva que limita la región de dos fases, representa las relaciones presión-temperatura para una mezcla de composición definida. Cualquier cambio en la composición de la mezcla se ve reflejada en los cambios de esta curva; cambian la presión y temperaturas críticas y máximas así como las pendientes de las curvas de punto de burbuja y rocío.

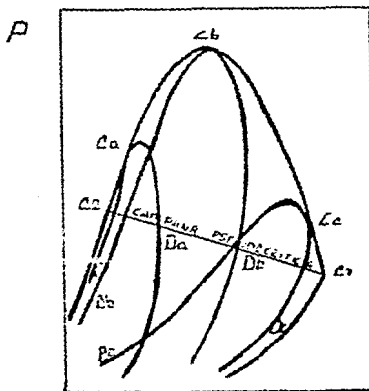


FIG. 3.12 T

Si comparamos las curvas presentadas en la figura 3.1.2, y la figura 3.1.1, se observa que el punto crítico puede localizarse entre los puntos A y H. Cuando la mezcla contiene una alta proporción del componente ligero, el punto crítico se encuentra entre los puntos A y E en la figura 3.1.1. Cuando la concentración del componente volátil es pequeña, el punto crítico cae entre los puntos E y H. Esto es importante porque al variar la posición del punto crítico, varía el carácter del fenómeno retrogrado descrito anteriormente.

La línea punteada que conecta los puntos críticos del etano y el n-heptano, y que pasa tangencialmente por el punto crítico de cada curva correspondiente a una composición se llama campana crítica. En esta campana sólo existe una presión crítica para cada temperatura crítica y cada punto crítico se asocia solamente con una composición.

Si se trata de sistemas multicomponentes, es necesario representar los diagramas presión-temperatura de las mezclas de composición determinada. Entonces, cada punto de la curva crítica que represente el punto crítico de la mezcla, puede considerarse como el punto crítico de un pseudocomponente.

Mientras la composición de los pseudocomponentes permanezca constante, la campana crítica asociada a ellos está definida, y las curvas T-P para composiciones intermedias pueden definirse como mezclas binarias de los dos.

En las mezclas de varios componentes puros de volatilidad variable, los dos pseudocomponentes requeridos para establecer la campana crítica de la mezcla se deben escoger de tal manera que la curva de presión de vapor del componente más volátil proporcione la relación T-P de uno de los componentes de la mezcla binaria hipotética. El otro componente necesario para establecer la curva crítica, es el de la curva de dos fases que defina las relaciones T-P de la mezcla multicomponente que consiste en todos los demás componentes que se consideran. Esto significa que en un diagrama como el de la figura 3.1.2, la curva de presión del componente pesado de una mezcla binaria, se reemplaza por una curva de dos fases de una mezcla que contiene los componentes pesados considerados como un pseudocomponente. Al mismo tiempo, la curva de presión de vapor para el componente ligero representa

la relación T-P para el componente más volátil del sistema pseudobinario.

Las mezclas consideradas como pseudocomponentes deben tener composiciones bien definidas para que las curvas que representen las composiciones intermedias puedan ser definidas como mezclas binarias de los pseudocomponentes. Cualquier cambio en la composición varía la localización del punto crítico.

Para propósitos de métodos de estimación de temperatura y presión críticas de mezclas de hidrocarburos presentadas en este capítulo, se consideraran sistemas que presenten una campana crítica del tipo ilustrado en la figura 3.1.2.

Cuando el componente pesado tiene un punto de fusión igual o mayor que la temperatura crítica del componente ligero, la campana crítica difiere de la típica de la fig. 3.1.2. Se cree que la presencia de componentes de volatilidad intermedia tiende a normalizar la campana crítica de la mezcla cuando los componentes terminales forman una campana crítica anormal si se encuentran en una mezcla binaria.

Los sistemas que se sabe forman campanas críticas anormales son:

Sistema metano-n-heptano

Sistema metano-n-decano

Sistemas binarios que formen azeótropos

Como en la práctica para vez se requiere la predicción de la campana crítica de las mezclas; las correlaciones que se presentan son satisfactorias en la mayoría de los casos incluso cuando el metano está presente. Sin embargo, si la cantidad de metano es considerable, la estimación de las propiedades críticas es incierta. La experiencia indica que las correlaciones presentadas dan buenos resultados en sistemas de hidrocarburos que contienen metano siempre y cuando la temperatura crítica del sistema no sea menor a 100°F.

Temperatura y presión pseudocríticas:

Para aplicar el teorema de los estados correspondientes se necesitan conocer la presión y temperatura reducidas. Para las sustancias puras, estas cantidades se obtienen dividiendo respectivamente la presión y temperatura de interés entre la presión y temperatura críticas. Para mezclas de hidrocarburos, las correlaciones de los estados

correspondientes aplican cuando se usan la presión y temperatura pseudocríticas; estas no se obtienen experimentalmente, pero se pueden encontrar con las ecuaciones empíricas que se presentan más adelante.

La temperatura pseudocrítica de una mezcla de hidrocarburos es la suma de los productos de la fracción mol de cada componente multiplicada por su temperatura crítica:

$$T_{pc} = \sum_{i=1}^n X_i * T_{ci}$$

La presión pseudocrítica de una mezcla de hidrocarburos es la suma de los productos de la fracción mol de cada componente puro multiplicada por su presión crítica:

$$P_{pc} = \sum_{i=1}^n X_i * P_{ci}$$

Los valores pseudocríticos obtenidos por estos métodos son siempre menores que los valores críticos reales. Por esta razón la campana pseudocrítica es una línea recta a lo largo de todas las composiciones partiendo del punto crítico de los pseudocomponentes como se indica en la figura 3.1.2.

Temperatura crítica:

Para determinar la temperatura real y pseudocrítica de una mezcla definida de hidrocarburos o fracciones del petróleo se pueden usar los métodos 3.2.1.1. y 3.2.1.2. dependiendo si la gravedad específica es mayor o menor a 0.6

La temperatura pseudocrítica también puede evaluarse con la ecuación de Kay (3.1.1.)

Presión crítica:

Para estimar la presión pseudocrítica se puede emplear la figura 3.3.1.2. o la ecuación de Kay (3.1.2.)

Para estimar la presión crítica real de una mezcla de hidrocarburos después de determinar su temperatura real y pseudocrítica y su presión pseudocrítica, se usa la figura 3.3.1.1.

3.2. TEMPERATURAS CRITICAS

3.2.1. TEMPERATURAS REALES Y PSEUDOCRITICAS DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS

3.2.1.1. TEMPERATURA REAL Y PSEUDOCRITICA PARA MEZCLAS DE HIDROCARBUROS CON GRAVEDAD ESPECIFICA INFERIOR A 0.6

La figura 3.2.1.1. muestra las temperaturas reales y pseudocríticas para mezclas de hidrocarburos. No es aconsejable para mezclas que contengan metano cuando la temperatura crítica del sistema es inferior a 100°F. Solo se usa para sistemas que presenten la campana crítica del tipo mostrado en la fig. 3.1.2. y con gravedades específicas menores a 0.6 No se debe extrapolar.

El promedio de error absoluto de los datos estimados con esta figura es del 4% con un error máximo de 48 °F. Las temperaturas críticas determinadas con esta figura son esencialmente las mismas que las que se determinan con la ecuación de Kay (3.1.1.)

Para hidrocarburos ligeros se utilizan las siguientes gravedades efectivas:

	Gravedad API efectiva	Gravedad específica efectiva 60/60 F
Metano	440	0.247
Etano	213	0.410
Eteno	213	0.410

Los puntos de ebullición basados en el promedio molar o en el promedio en peso se obtienen por los métodos del capítulo 1.

La gravedad específica 60/60 °F denota la gravedad específica reportada de la mezcla, la gravedad específica de los componentes en promedio volumétrico o la gravedad API de los componentes en promedio en peso convertida a la gravedad específica equivalente.

3.2.1.2. TEMPERATURA REAL Y PSEUDOCRITICA PARA MEZCLAS DE HIDROCARBUROS CON GRAVEDAD ESPECIFICA MAYOR A 0.6

En la figura 3.2.1.2. se muestran las temperaturas reales y pseudocríticas de mezclas de hidrocarburos que muestran una campana crítica del tipo mostrado en la figura 3.1.2. y con gravedades específicas mayores a 0.6 No se debe extrapolar.

El error promedio de estas temperaturas estimadas es del 4% con una desviación máxima de 78°F. Fuera del intervalo de gravedades específicas de 0.65-0.86 y el intervalo WABP de 23°F a 670 °F esta figura es extrapolada. Las temperaturas estimadas con esta figura son esencialmente las mismas que las calculadas con la ecuación de Kay (3.1.1.)

La notación y los valores de las gravedades efectivas para hidrocarburos ligeros son las mismas que en la sección 3.2.1.1.

Quando se tienen datos de temperatura ASTM D-86 mayores a 475°F, se debe usar el factor de corrección por craqueo de la ecuación (2.2.1.1.)

3.2.1.3. PROCEDIMIENTO PARA CALCULAR LA TEMPERATURA REAL Y PSEUDOCRITICA DE MEZCLAS QUE CONTIENEN TANTO HIDROCARBUROS IDENTIFICADOS COMO FRACCIONES DEL PETRÓLEO

Este procedimiento se aplica cuando algunos componentes volátiles de la mezcla se pueden identificar como hidrocarburos puros y los restantes como una o más fracciones del petróleo, cada una caracterizada por la curva de destilación ASTM D-50 y la gravedad API.

Procedimiento:

- 1- Contar con las composiciones molares de toda la fracción, tratando la porción indefinida como un pseudo-componente. Se requieren los datos ASTM D-86 y las gravedades API para la fracción indefinida, así como los pesos moleculares. Para hidrocarburos ligeros se usan las gravedades efectivas dadas en la sección 3.2.1.1.

Si los datos de destilación que se tienen no son del

- ASTM D-86, se deben convertir a este por los métodos del capítulo 2. Las temperaturas superiores a 475 °F se corrigen por craqueo con la ec. 2.2.1.1.
- 3- Para cada fracción indefinida se calcula WAEP con las temperaturas al 10, 30, 50, 70 y 90 por ciento. Se calcula la pendiente entre el 10 y el 90 % considerando una curva de destilación lineal.
 - 4- Obtener MABP y WAEP con las figuras del capítulo 1.
 - 5- Usando las masas moleculares y las fracciones mol calcular la masa molecular promedio. Determinar la fracción en peso de todos los componentes.
 - 6- Usando la fracción en peso de los componentes y las gravedades API, calcular la gravedad API promedio en peso para toda la mezcla.
 - 7- Usando las fracciones en peso de los componentes y el WAEP, calcular WLEP para toda la mezcla.
 - 8- Con la fracción mol y MABP (o con el punto normal de ebullición en el caso de hidrocarburos puros), calcular MAEP para toda la mezcla.
 - 9- Usar la fig. 3.2.1.1. o 3.2.1.2. dependiendo de la gravedad API para determinar las temperaturas críticas. El MAEP determina la temperatura crítica y el WAEP la temperatura crítica real.

3.3. PRESIONES CRITICAS

3.3.1. PRESION CRITICA Y PSEUDOCRITICA DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS

3.3.1.1. PRESION CRITICA REAL PARA MEZCLAS DE HIDROCARBUROS

Con la figura 3.3.1.1. se determinan las presiones para mezclas de hidrocarburos de composición definida. No es precisa para mezclas que contienen metano cuando su temperatura crítica es inferior a 100 °F. Solo es aplicable para sistemas que tengan la campana crítica del tipo mostrado en la fig. 3.1.2. y no se debe extrapolar.

Los errores en las presiones estimadas se encuentran en promedio del 5% para presiones críticas menores a 1000 psia; por arriba de esta presión el error no se ha determinado. Los errores pueden ser muy severos para sistemas ricos en metano con presiones críticas mayores a

2000 psia y temperatura crítica menor a 100°F.

Para usar esta figura, primero se deben determinar las temperaturas crítica y pseudocrítica (sec. 3.2.) y la presión pseudocrítica (fig. 3.3.1.2.)

3.3.1.2. PRESION PSEUDOCRITICA PARA MEZCLAS DE HIDROCARBUROS

La gráfica 3.3.1.2. se usa para obtener presiones pseudocríticas de hidrocarburos. Para mezclas de composición conocida, se obtienen valores equivalentes más fácilmente utilizando la ec. de Kay (3.1.2.). Esta figura no debe extrapolarse.

La notación y gravedades efectivas de hidrocarburos son las mismas que las utilizadas en la sec. 3.2.1.1. Las temperaturas de destilación ASTM D-86 superiores a 475 °F deben corregirse con la ec. 2.2.1.1.

3.3.1.3. PROCEDIMIENTO PARA CALCULAR LA PRESION REAL Y PSEUDOCRITICA DE MEZCLAS QUE CONTIENEN TANTO HIDROCARBUROS DEFINIDOS COMO FRACCIONES DE PETROLEO

Se utiliza cuando se han identificado algunos componentes volátiles de la mezcla como hidrocarburos puros, y los restantes se consideran como fracciones de petróleo caracterizados por la curva de destilación ASTM D-86 y la gravedad API.

Procedimientos:

- 1- Obtener las temperaturas real y pseudocrítica de la mezcla usando el procedimiento 3.2.1.; convertirlos a temperaturas absolutas y calcular la relación de las temperaturas real y pseudocrítica.
- 2- Usando la pendiente ASTM y el VAIF de la porción indefinida de la mezcla, obtener $MeAP$ y $CADP$.
- 3- Calcular la fracción volumen de líquido para cada componente usando las gravedades específicas. Para esto se multiplica el cociente de la fracción mol y la gravedad específica del componente por la gravedad específica de la mezcla.

- 4- Utilizando las fracciones en volumen, calcular CABP de la mezcla .
- 5- Calcular MeAEP de la mezcla.
- 6- Usando la gravedad API promedio en peso y el MeAEP de la mezcla obtenga la presión pseudocrítica en la figura 3.3.1.2.
- 7- Con la relación de la presión pseudocrítica y la temperatura crítica, se determina la presión crítica de la mezcla en la figura 3.3.1.1.

Este procedimiento solo aplica para sistemas con campana crítica del tipo de la figura 3.1.2.

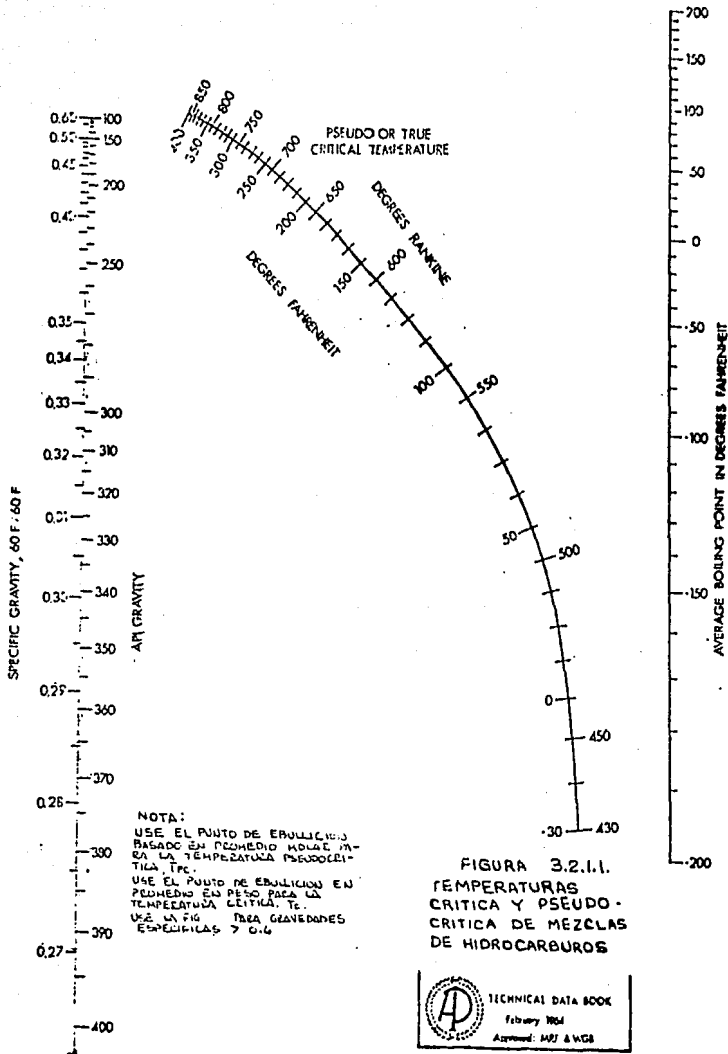
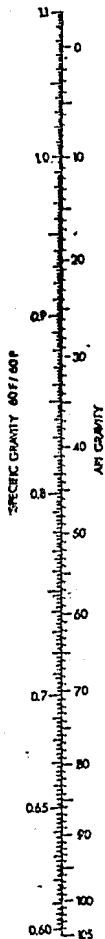
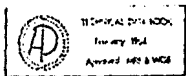
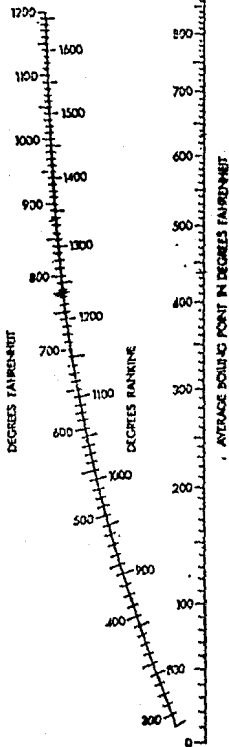


FIGURA 32.1.2.
TEMPERATURA CRITICA
Y PSEUDOCRITICA DE
MEZCLAS DE HIDRO-
CARBUROS.

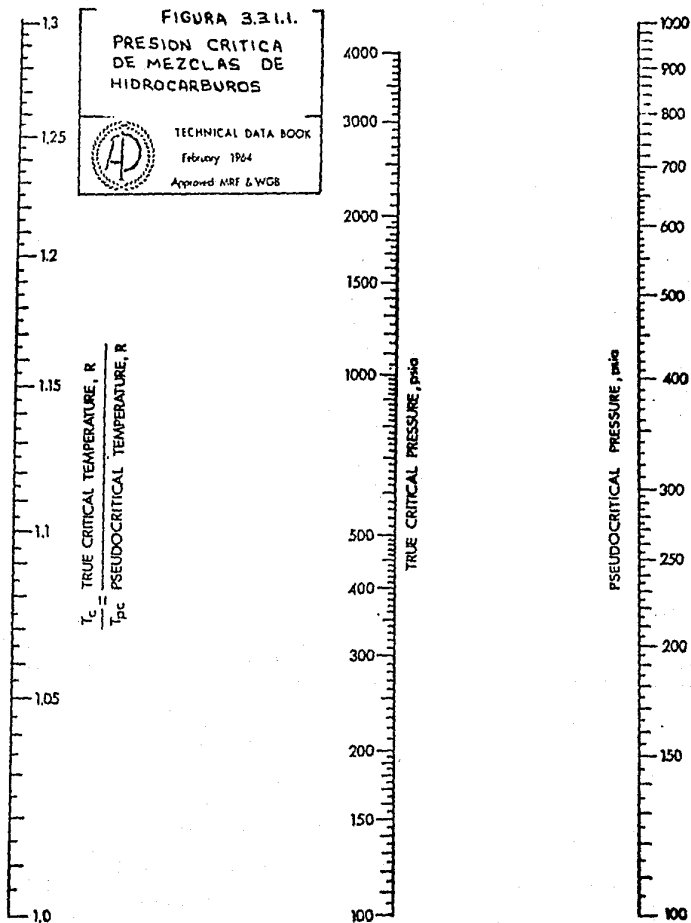


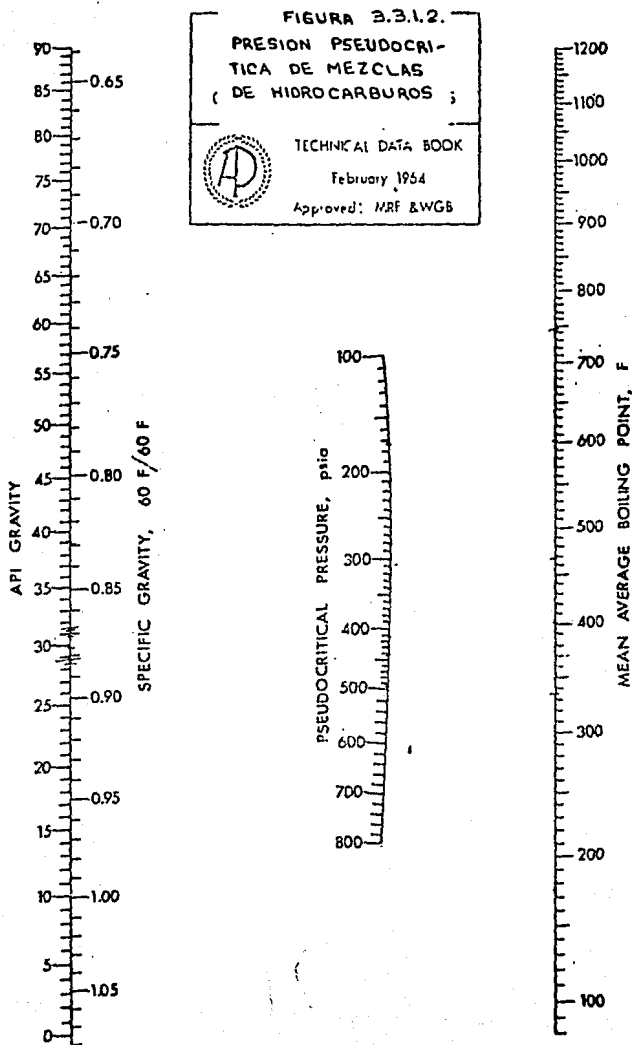
PUNTO CRITICO
CRITICAL TEMPERATURE



NOTA:

USE EL PUNTO DE EBULLICION EN
PEQUENO MOLAR PARA LA TEM-
PERATURA PSEUDOCRITICA TR.
USE EL PUNTO DE EBULLICION
EN PEQUENO MOLAR PARA LA
TEMPERATURA CRITICA, T_c.
USE LA FIGURA PARA GRA-
VEDADES ENFRIADAS & O.G.





NOMENCLATURA

n	número de componentes de la mezcla.
Pci	presión crítica del componente i lb/in ² abs.
Ppc	presión pseudocrítica de la mezcla lb/in ² abs.
Tci	temperatura crítica del componente i, °R.
Tpc	temperatura pseudocrítica de la mezcla, °R.
Xi	fracción mol del componente i en la mezcla.

CAPITULO 4

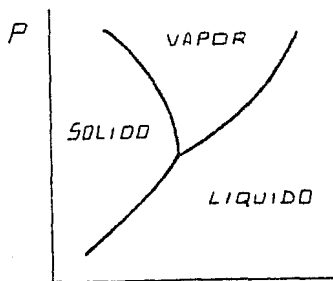
PRESION DE VAPOR

4.1 INTRODUCCION

La presión de vapor es aquella a la cual las fases vapor y líquido de una sustancia se encuentran en equilibrio a una temperatura determinada.

Si se coloca cierta cantidad de un líquido puro en un recipiente evacuado de un volumen mayor que el del líquido, una porción del líquido se evaporará hasta llenar con vapor el volumen restante. Suponiendo que queda cierta cantidad de líquido una vez establecido el equilibrio, la presión de vapor en el recipiente es solo función de la temperatura del sistema. La presión desarrollada es la presión de vapor del líquido, la cual es una propiedad característica del mismo y aumenta rápidamente con la temperatura. La temperatura a la cual la presión de vapor del líquido se hace igual a la atmosférica es la temperatura de ebullición normal T_b .

En la figura siguiente se muestra un diagrama típico de equilibrio de fases:



Podemos determinar la fase o fases en equilibrio de un sistema localizando en este diagrama la temperatura y presión. Si el punto cae en la región monofásica, existirá en esa fase; si cae en la línea divisoria entre dos fases, las fases pueden coexistir en equilibrio y se dice que están saturadas. La intersección de las tres líneas localiza el punto triple.

La línea que separa la región sólida y la líquida es la línea de punto de congelación; para la mayoría de las sustancias es casi vertical y esto indica que la temperatura de congelación es relativamente independiente de la presión.

La línea que separa las fases líquida y vapor es la curva de presión de vapor. Esta línea siempre tiene pendiente positiva ya que es necesario aumentar la presión si se desea licuar un gas cuando su temperatura aumenta. A presiones más altas la fase gaseosa se hace más densa y eventualmente se hace imposible distinguir entre las fases gaseosa y líquida; este es el punto crítico.

La existencia de la presión de vapor y su aumento con la temperatura es una consecuencia del movimiento de las partículas, fenómeno descrito por la ley de distribución de energía de Maxwell-Boltzmann. Incluso a temperaturas bajas, una fracción de las moléculas del líquido tienen energía que vence las fuerzas cohesivas del líquido; esta fracción aumenta rápidamente con la temperatura y se manifiesta en un aumento de la presión de vapor.

Aunque este término se aplica generalmente a sustancias puras, puede también encontrarse en mezclas, en cuyo caso, la presión de equilibrio se ve afectada tanto por la temperatura como por la composición. Para emplear el término "presión de vapor" con mezclas, se debe o mantener constante la composición, ya sea del líquido, del vapor o de ambos; o bien enfocarse a una porción de la mezcla líquida suficientemente cercana al punto de ebullición de tal manera que los cambios en la composición con la temperatura sean insignificantes.

En este capítulo se presentan métodos para estimar la presión de vapor cuando se conocen las propiedades críticas, o cuando se carece de ellas. También se presenta un método para convertir el punto de ebullición de una presión a otra.

La presión de vapor Reid (Rvp) es la presión absoluta ejercida por una mezcla en lb/in^2 , determinada a 100°F y

con una relación de volumen líquido-vapor de 4. Se utiliza para caracterizar la volatilidad de gasolinas y aceites crudos y además proporcionar una aproximación a la presión de vapor absoluta de una mezcla parcialmente vaporizada a 100°F.

4.2 PRESION DE VAPOR DE HIDROCARBUROS PUROS

4.2.1. CORRELACION PARA ESTIMAR LA PRESION DE VAPOR DE HIDROCARBUROS PUROS

Para estimar la presión de vapor de hidrocarburos puros se utiliza la siguiente ecuación:

$$\log Pr' = (\log Pr')(0) + W * (\log Pr')(1) \quad 4.2.1.1.$$

Procedimientos:

- 1- Obtener la presión y temperatura críticas
- 2- Calcular la temperatura reducida
- 3- Obtener el factor acéntrico (Cap 1).
- 4- Obtener los términos de correlación $(\log Pr')(0)$ y $(\log Pr')(1)$
- 5- Calcular la presión de vapor reducida con la ecuación 4.2.1.1. La presión de vapor se obtiene multiplicando la presión de vapor reducida por la presión crítica.

Para cálculos por computadora, los términos de correlación equivalentes a los que se dan en la tabla 4.2.2. se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$(\log Pr')(0) = C - 1.192 * B$$

$$C = 7 * (\log Tr) - 0.118 * A$$

$$A = (36/Tr) - 35 - Tr + 96.73 * \log Tr$$

$$B = \log Tr - 0.0364 * A$$

$$(\log Pr')(1) = 4.93 * B$$

Este método es el mejor para estimar la presión de vapor de hidrocarburos puros cuando se conocen las condiciones críticas.

La ecuación 4.2.1.1. solo es válida para sustancias no polares y está limitada a temperaturas reducidas mayores a 0.35. Se debe tener cuidado de no usar esta ecuación por debajo del punto de congelación.

La ecuación 4.2.1.1. tiene un error del 2.5% con respecto a los datos experimentales y es más confiable para $Tr > 0.5$

4.2.2. COEFICIENTES DE CORRELACION PARA ESTIMAR LA PRESION
VAPOR

T_r	$-(\log Pr^*)(0)$	$-(\log Pr^*)(1)$
1.00	0.000	0.000
0.98	0.051	0.043
0.96	0.103	0.038
0.94	0.157	0.134
0.92	0.212	0.183
0.90	0.269	0.233
0.88	0.328	0.287
0.86	0.390	0.345
0.84	0.453	0.406
0.82	0.520	0.472
0.80	0.590	0.543
0.78	0.664	0.621
0.76	0.741	0.704
0.74	0.822	0.795
0.72	0.908	0.894
0.70	1.000	1.000
0.68	1.096	1.121
0.66	1.198	1.250
0.64	1.308	1.390
0.62	1.424	1.550
0.60	1.550	1.720
0.58	1.683	1.910
0.56	1.828	2.120
0.54	1.984	2.350
0.52	2.153	2.610
0.50	2.336	2.900
0.48	2.535	3.220
0.46	2.752	3.570
0.44	2.991	3.970
0.42	3.253	4.420
0.40	3.543	4.920
0.38	3.865	5.500

4.2.3. PRESIONES DE VAPOR DE HIDROCARBUROS PUROS Y FRACCIONES DEL PETROLEO

Las figuras que se presentan a continuación se usan para estimar las presiones de vapor de hidrocarburos puros cuando se conocen las propiedades críticas.

Procedimientos:

- 1- Obtener el punto normal de ebullición y el factor de caracterización de Watson (Cap.1)
- 2- Leer la presión de vapor de las figuras 4.2.3.1. o 4.2.3.2. dependiendo del intervalo de presión usado. $T_b = T_b'$, donde T_b es el punto normal de ebullición y T_b' es el punto de ebullición corregido a $K=12$.
- 3- Usando la presión de vapor obtenida en el paso 2, determinar el factor de corrección K de la figura 4.2.3.3. y restar este T (corregido con el multiplicador f para presiones superatmosféricas) del punto normal de ebullición para obtenerlo corregido (T_b').
- 4- Repetir los pasos 2 y 3 hasta que la presión utilizada para estimar el factor de corrección K del paso 3 coincida con el valor supuesto en 2.

Para que este procedimiento sea usado en computador, se utilizan las siguientes ecuaciones en lugar de las figuras 4.2.3.1. y 4.2.3.2.:

$$\log P = \sum_{i=1}^6 A_i * (X)^i \quad 4.2.3.1.$$

A0 = 5.32159
 A1 = -4615.5003
 A2 = 2.6174539 (10)⁻⁶
 A3 = -1.1603465 (10)⁻⁹
 A4 = 4.3264211 (10)⁻¹¹
 A5 = -5.2576461 (10)⁻¹³
 A6 = 2.2744129 (10)⁻¹⁵

$$X = \frac{(T_b'/T) - 0.0002867 * T_b'}{746.1 - 0.2145 * T_b'} \quad 5.2.3.2.$$

En lugar de usar la figura 4.2.3.3. se usan las

ecuaciones siguientes:

$$\Delta T = T_b - T_b' = 2.5 \times f \times (K-12) \times \log (P'/14.7) \quad 4.2.3.3.$$

$$f = \frac{T_b - 659.7}{200} \quad 4.2.3.4.$$

Este procedimiento está limitado para hidrocarburos puros y fracciones del petróleo que tengan menos de 50°F de diferencia en los puntos de ebullición de una destilación IEP. Representa los datos experimentales con un error promedio del 4% y es el más confiable a presiones cercanas a la atmosférica.

4.3. PRESION DE VAPOR REID Y PRESION DE VAPOR REAL

4.3.1. PRESION DE VAPOR REAL

4.3.1.1. PRESION DE VAPOR REAL PARA GASOLINAS Y DERIVADOS DEL PETROLEO

La figura 4.3.1.1. se usa para estimar la presión de vapor normal (tvp) de gasolinas y derivados del petróleo a sus temperaturas de almacenamiento normales. Los aceites crudos se tratan en la figura 4.3.1.2.

El término "slope" se refiere a la pendiente de la curva de destilación ASTM D-86 al 10% de volumen destilado:

$$T_{15} - T_5$$

$$10$$

en°F / Xdestilado

Si se carece de datos de destilación, se pueden usar los siguientes valores aproximados para la pendiente ASTM 10%:

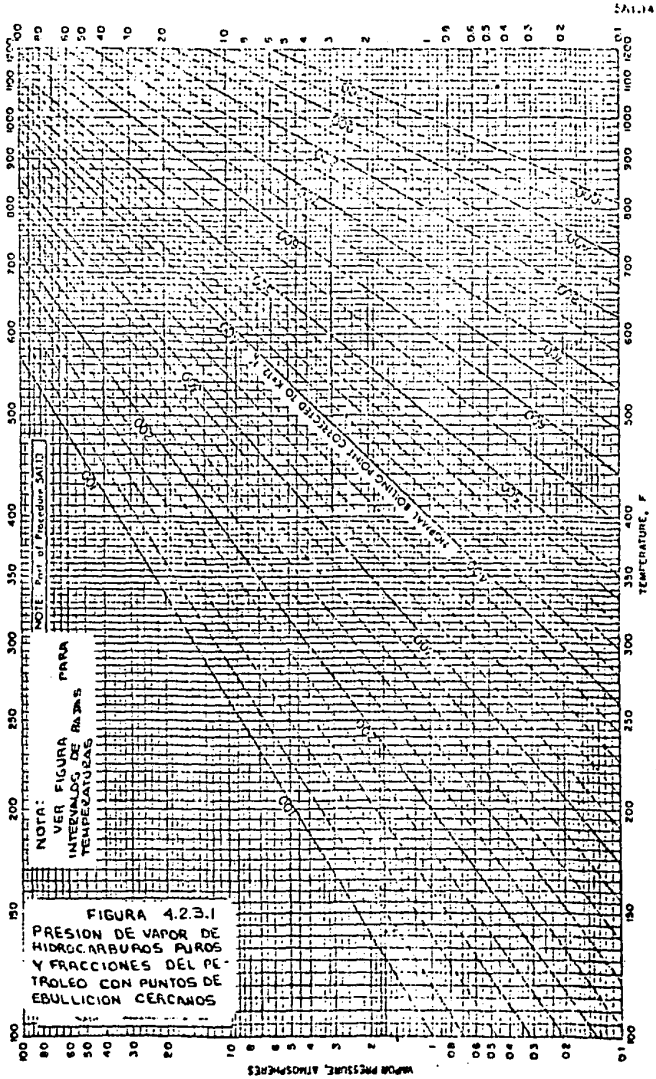
gasolinas para motores

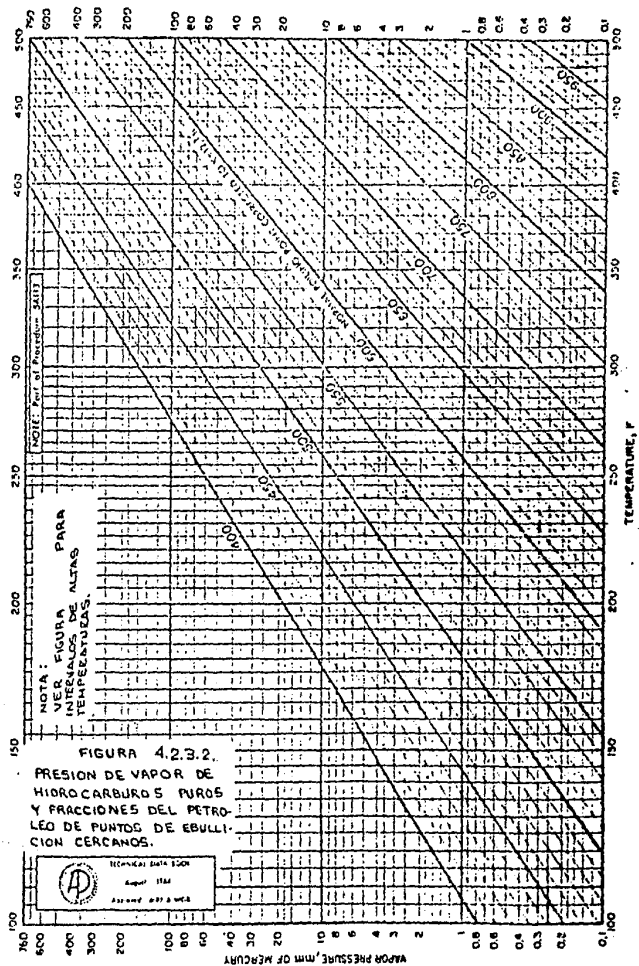
gasolinas para aviones	2
nafta ligera (9-14 psi Rvp)	3.5
nafta (2-8 psi Rvp)	2.5

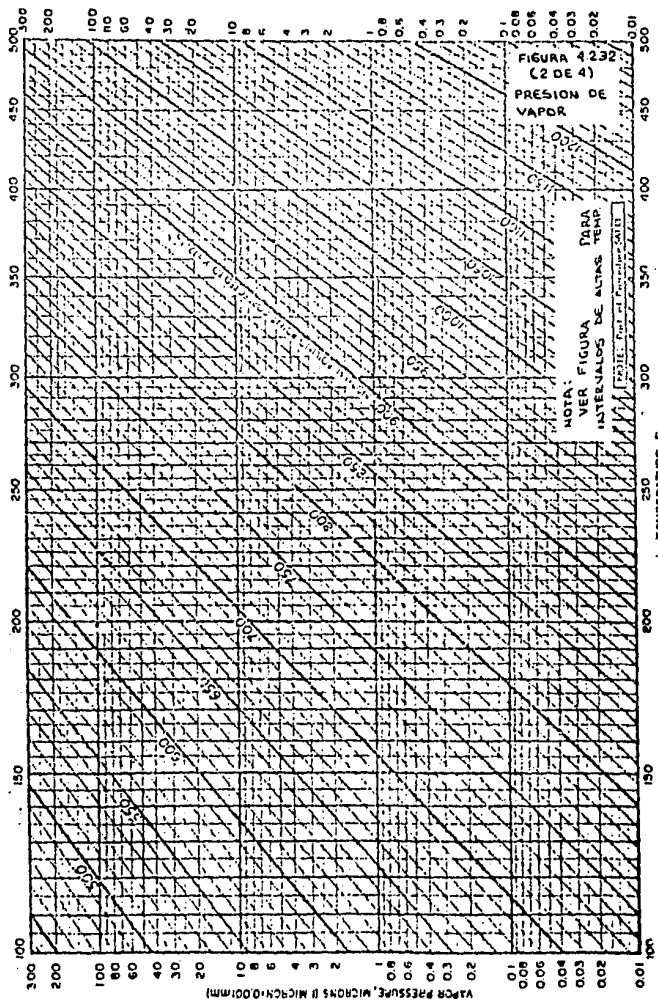
4.3.1.2. PRESION DE VAPOR REAL PARA ACEITES CRUDOS

En la figura 4.3.1.2, se estiman las presiones de vapor reales (bp) de aceites crudos a su temperatura normal de almacenamiento.

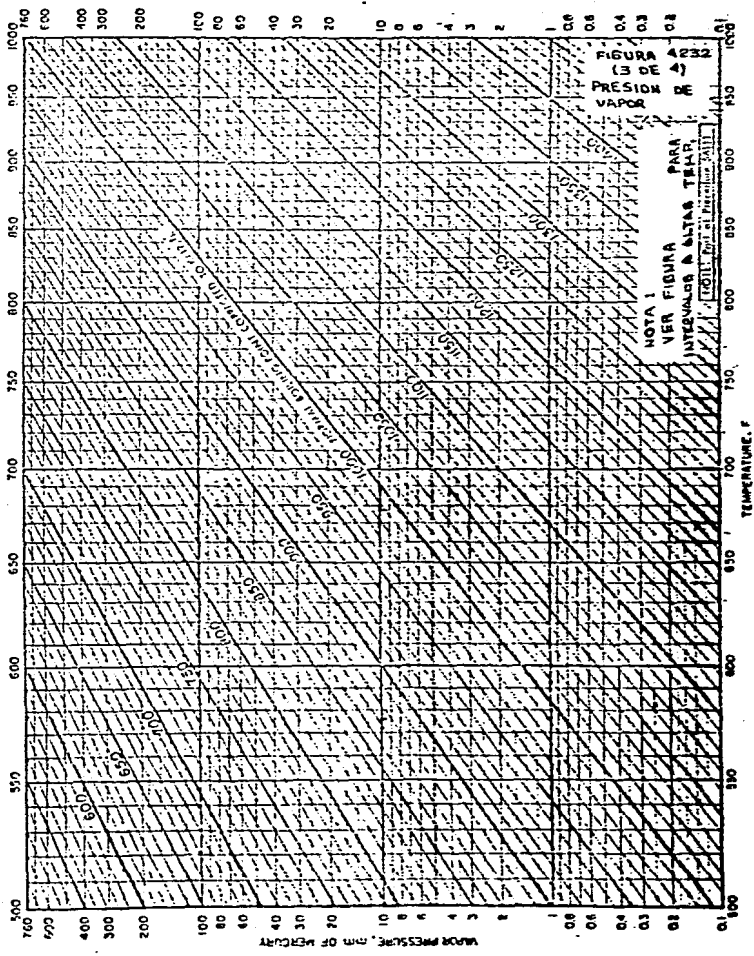
No se tienen estimados sobre la confiabilidad de esta figura.

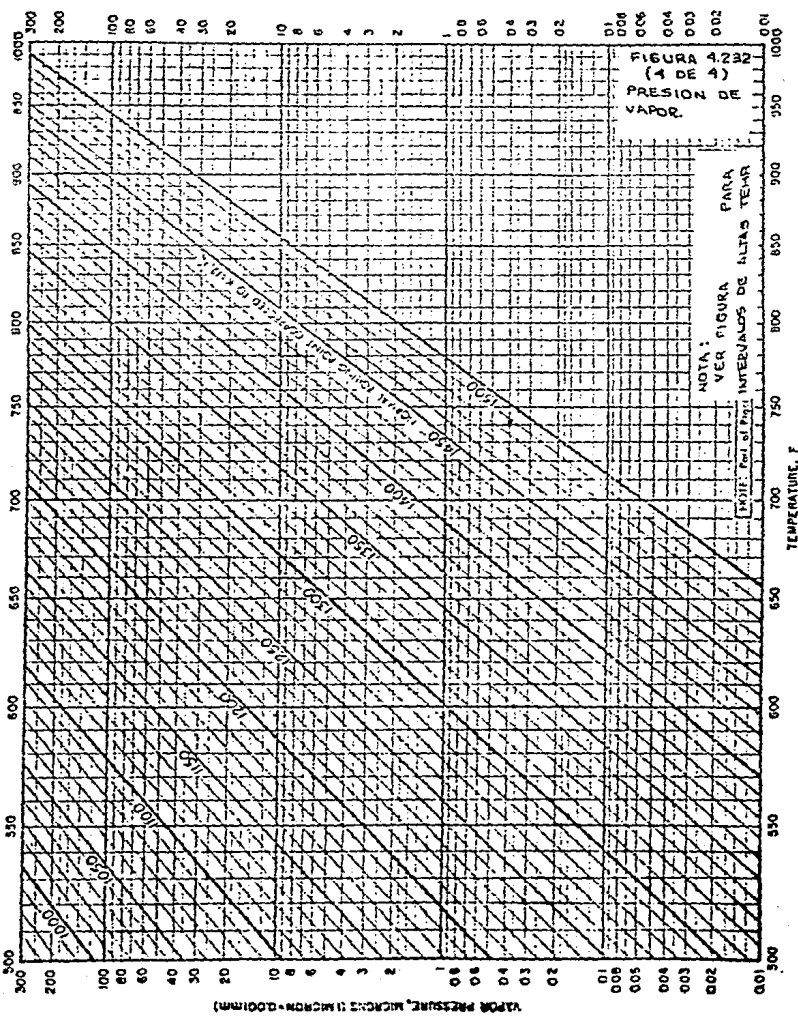


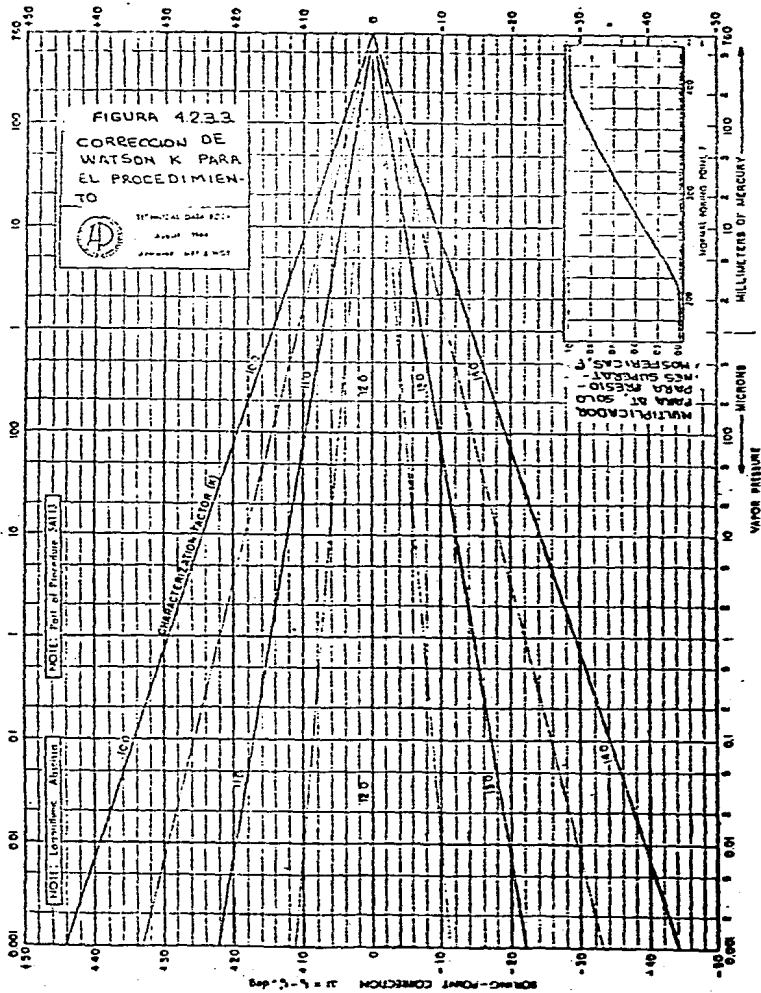


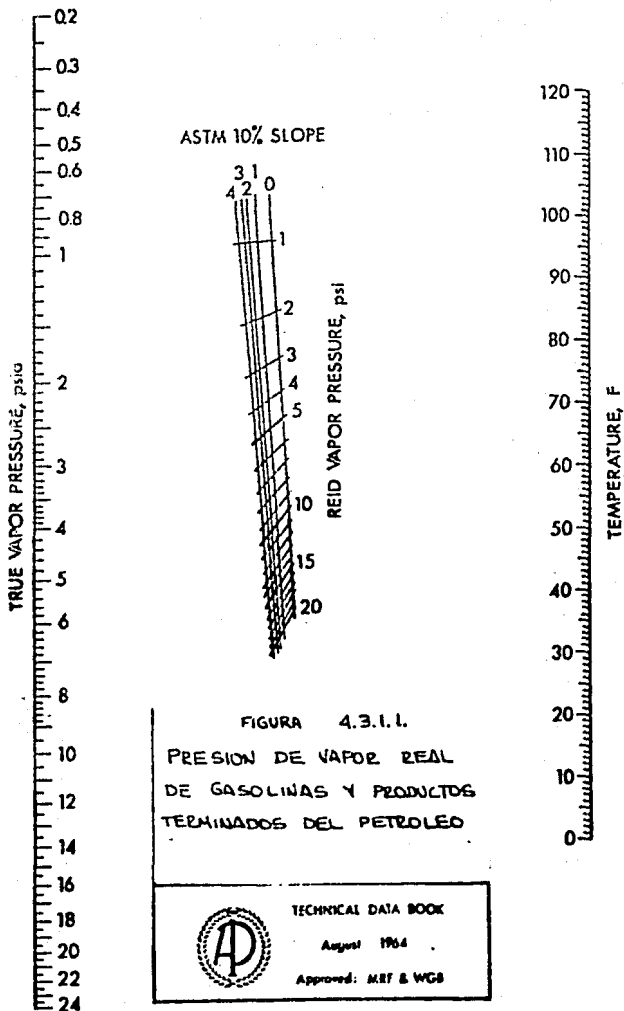


1.15









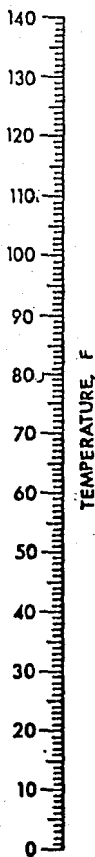
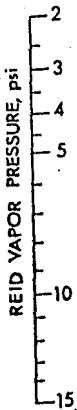
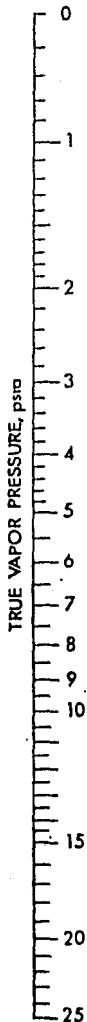


FIGURA 4.3.1.2

PRESION DE VAPOR
REAL DE ACEITES
CRUDOS.



TECHNICAL DATA BOOK

August 1964

Approved: MAF & WGB

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE PRESION DE VAPOR
(FV)

El programa que se presenta a continuación sirve para calcular la presión de vapor. Se aplica a la calculadora HF-410C. El programa requiere los siguientes datos de entrada:

- temperatura crítica en °R (Tc ?)
- presión crítica en psia (Pc ?)

El programa calcula el factor acéntrico mediante una subrutina llamada FAC ABC. Como se puede observar en el capítulo 1, el cálculo del factor acéntrico requiere el conocimiento de la presión de vapor a 0.7 Tr, o en su defecto un par de valores de temperatura-presión de vapor. Es por esto, que en el programa se pregunta:

SABES PV A T = (aquí aparece la temperatura correspondiente a 0.7 Tr)

A esto se debe responder con SI o NO

En caso de que la respuesta sea afirmativa se le preguntará la presión de vapor:
P#0.7?

de lo contrario se preguntarán

T?

P?

es decir, el par de valores temperatura-presión de vapor

Los términos de correlación $(\log Pr) (0)$ y $(\log Pr) (1)$, necesarios para el cálculo tanto del factor acéntrico como de la presión de vapor, se calculan implícitamente en el programa mediante la subrutina ABC basada en las fórmulas 4.2.1.2. y 4.2.1.3. Para ella no se requiere ningún dato adicional.

Una vez calculado el factor acéntrico se le preguntará la temperatura a la que desea saber la presión de vapor:

T?

el resultado aparecerá en la pantalla como:

PV=

LISTADO (PV)

01 LBL PV
02 Tc?
03 PROMPT
04 STO 01
05 Fc?
06 PROMPT
07 STO 02
08 XEQ FAC ASC
09 T?
10 PROMPT
11 RCL 01
12 /
13 STO 13
14 XEQ ABC
15 RCL 11
16 RCL 18
17 *
18 RCL 17
19 +
20 10*X
21 RCL 02
22 *
23 PV=
24 ARCL X
25 AVIEW
26 END

DIRECCION Y LISTA DE VARIABLES

T _c	TEMPERATURA CRITICA (R)	01
P _c	PRESION CRITICA (PSIA)	02
T ₁	TEMPERATURA REDUCIDA	13
P _r	PRESION REDUCIDA	07
A	CONSTANTE	14
B	CONSTANTE	15
C	CONSTANTE	16
(LOG P _r)(0)	FACTOR DE CORRELACION	17
(LOG P _r)(1)	FACTOR DE CORRELACION	18
H	FACTOR ACENTRICO	11

LISTADO (FAC ASC)

01 LEL FAC ASC
02 SI
03 ASTO 10
04 0.7
05 RCL 01
06 *
07 FIX 0
08 STO 03
09 SABES PU A T=
10 ARCL.X
11 ADN
12 PROMPT
13 ASTO.X
14 AOFF
15 FIX 6
16 RCL 10
17 X=Y
18 GTO 02
19 T?
20 PROMPT
21 RCL 01
22 /
23 STO 13
24 P*?
25 PROMPT
26 RCL 02
27 /
28 STO 07
29 XEQ ABC
30 RCL 07
31 LOG
32 RCL 17
33 -
34 RCL 18
35 /
36 GTO 03
37 LBL 02
38 F*0.7?
39 PROMPT
40 RCL 02
41 /
42 LOG

43 CHS
44 1
45 -
46 LBL 03
47 STO 11
48 W=
49 ARCL X
50 ANGLE
51 END

LISTADO (ABC)

01 LBL ABC
02 36
03 RCL 13
04 /
05 35
06 -
07 RCL 13
08 6
09 Y^X
10 -
11 96.73
12 RCL 13
13 LOG
14 #
15 +
16 STO 14
17 RCL 13
18 LOG
19 0.0364
20 RCL 14
21 #
22 -
23 STO 15
24 RCL 13
25 LOG
26 7
27 #
28 0.118
29 RCL 14
30 #
31 -
32 STO 16
33 1.192
34 RCL 15
35 #
36 -
37 STO 17
38 4.93
39 RCL 15
40 #
41 STO 18
42 END

EJEMPLOS

- 1.- Estimar la presión de vapor del 1-butano a 208 °F.
Tc = 295.6 °F
Pc = 583 psia.

Se debe contar con algún dato de presión de vapor conocida para poder evaluar el factor acéntrico

$$A T = -6.3 \quad C \quad P_v = 760 \text{ mmHg}$$

$$\begin{aligned} T_c &= 755.6 \text{ R} \\ T &= 408.6 \text{ R} \\ T_{\text{deseada}} &= 668 \text{ R} \\ P_v &= 14.67 \text{ psia} \\ P_c &= 583 \text{ psia} \end{aligned}$$

Resultado: $W = 0.1895$
 $P_v = 249.7 \text{ psia} @ 668 \text{ }^\circ\text{R}$

- 2.- Estime la presión de vapor del metilciclohexano a 425 °F.
Tc = 570.2 °F
Pc = 504.4 psia

Se cuenta con el siguiente dato de presión de vapor:
a T = 22.0 °C, P_v = 40 mmHg

$$\begin{aligned} T_c &= 1030.2 \text{ R} \\ T &= 531.6 \text{ R} \\ T_{\text{deseada}} &= 885 \text{ R} \\ P_v &= 0.7721 \text{ psia} \end{aligned}$$

Resultado: $W = 0.2355$
 $P_v = 169.29 \text{ psia} @ 885 \text{ }^\circ\text{R}$

3.- Estimar la presión de vapor del 1-penteno a 330 °F
Tc = 376.9 °F
Pc = 536 psia

Se cuenta con el dato de presión de vapor a
T = -3.4 C, Pv = 200 mmHg

Tc = 836.9 R
T = 485.8 R
T de vapor = 790 R
Pv = 3.8605 psia

Resultado: M = 0.2629
Pv = 368.25 psia @ 790 °R

NOMENCLATURA

A	término de correlación empleado en la ec. 5.2.1.2. y 5.2.1.3.
B	término de correlación empleado en la ec. 5.2.1.2. y 5.2.1.3.
C	término de correlación empleado en la ec. 5.2.1.2. y 5.2.1.3.
f	factor de corrección. Para presiones de vapor subatmosféricas y para todas las sustancias con puntos de ebullición mayores a 400°F, $f=1$. Para puntos de ebullición menores a 200 °F $f=0$. Para presiones superatmosféricas, con puntos de ebullición entre 200 y 400 °F, f esta dado por la ec. 5.2.3.4.
K	factor de caracterización de Watson ($\log Pr'$)(0) y ($\log Pr'$)(1) (términos de correlación (sec.5.2.2.)
P'	presión de vapor lb/in abs.
Pc	presión crítica lb/in abs.
Pr'	presión de vapor reducida P'/Pc
T	temperatura °R
Tb	temperatura de ebullición normal °R
Tb'	temperatura normal de ebullición corregida a $K=12$ °R.
Tc	temperatura crítica °R.
Tr	temperatura reducida, T/Tc
w	factor acéntrico

CAPITULO 5

DENSIDAD

5.1 INTRODUCCION

La densidad se define como la masa de una sustancia contenida en una unidad de volumen. Se expresa en g/ml, lb/ft³, lb/gal etc. También se puede expresar como gravedad API o como gravedad específica.

La gravedad específica es la densidad de un líquido referida a la del agua a condiciones determinadas de temperatura y presión.

$$\text{Gravedad específica } t^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F} = \frac{\text{densidad de una sustancia } t}{\text{densidad del agua a } 60^{\circ}\text{F}}$$

Para poder efectuar conversiones, se toman las siguientes constantes:

Peso del agua en aire a 50% de humedad a 60°F y 1 atm.	...8.32828 lb/gal
Densidad del aire estandar a 60°F y 1 atm	...0.0012170 g/ml
Densidad del bronce a 60°F	...8.393185 g/ml

Las fórmulas más empleadas para hacer conversiones son:

$$\text{Gravedad específica } 60/60 = \frac{141.5}{\text{Grav. API} + 131.5}$$

$$\text{Peso en aire, (lb/galUS) a } 60^{\circ}\text{F} = \frac{1179.6074}{\text{Grav. API} + 131.5} - 0.0101578$$

$$\text{Peso en aire, lb/Barr a } 60^{\circ}\text{F} = 42 \times \text{peso en aire en lb/galUS a } 60^{\circ}\text{F}$$

$$\text{Peso en aire lb/ft}^3 = 7.461 \times \text{peso en aire en lb/gal a } 60^{\circ}\text{F}$$

Hidrocarburos puros:

La gravedad específica de hidrocarburos puede estimarse analíticamente con la ecuación de Francis (se. 5.2.1.)

Con la figura 5.2.1. se pueden también estimar las densidades de hidrocarburos si se conocen la temperatura y presión críticas. Este método es aplicable en amplios intervalos de temperatura y presión.

Mezclas de hidrocarburos:

Las densidades de mezclas de hidrocarburos de composición definida se pueden predecir con el procedimiento 5.2.2. en un amplio intervalo de temperatura y presión. El método requiere el conocimiento de las propiedades críticas y una densidad de la mezcla. Sin embargo, estimados razonables se pueden obtener al calcular la densidad dividiendo la suma de los pesos entre la suma de los volúmenes correspondientes para cada componente.

Este último procedimiento considera que la solución es ideal y esto solo se aplica al tratarse de miembros homólogos; se puede considerar una aproximación razonable para mezclas de hidrocarburos de series diferentes cuando ningún componente se encuentra en su región crítica.

Cuando se mezclan líquidos disímiles, normalmente se observan cambios en el volumen; en la mayoría de los sistemas, los cambios de volumen ya sean de contracción o expansión, son menores al 1% del volumen ideal. Cuando están involucradas grandes cantidades de material, aun pequeños cambios de volumen deben tomarse en consideración.

Mezclas de fracciones ligeras con algunos componentes pesados del petróleo pueden exhibir contracciones de porcentajes mayores.

La expansión térmica de mezclas de líquidos de composición indefinida se trata en el procedimiento 5.2.3. en el que también se incluyen los efectos de la presión, se requieren el factor de caracterización de Watson y la densidad de la mezcla a 60°F. Las soluciones compuestas enteramente por parafinas normales e isómeras, se pueden correlacionar sin el factor de caracterización.

No hidrocarburos:

Las ecuaciones para estimar la densidad de líquidos orgánicos e inorgánicos se presentan en el procedimiento 5.2.4.1. Los coeficientes requeridos en

estas ecuaciones se presentan en las tablas 5.2.4.2. y 5.2.4.3.

Gases:

Las densidades de gases se correlacionan convenientemente usando la siguiente modificación de la ley de los gases ideales:

$$\rho = \frac{1}{V} = \frac{P}{ZRT}$$

El factor de compresibilidad varía con la presión, la temperatura y la naturaleza de las sustancias. Generalmente se correlaciona con el teorema de los estados correspondientes. En su forma extendida, este teorema establece que dos sustancias cualesquiera que tengan idénticas condiciones de presión y temperatura reducidas, y un valor idéntico en un tercer parámetro, tendrán el mismo factor de compresibilidad.

Gases puros:

Para estimar el factor de compresibilidad de hidrocarburos puros y gases no polares, se puede usar el procedimiento 5.3.1.1. que se basa en una extensión del teorema de estados correspondientes desarrollado por Pitzer.

Las tablas del factor de compresibilidad son las 5.3.1.2. y 5.3.1.3. Se requieren dobles interpolaciones de presión y temperatura reducida para su uso.

Como un método alternativo para computadora se presenta el procedimiento 5.3.1.4.; este método tiene además la ventaja de ser aplicable en intervalos más amplios de temperatura y presión.

Los dos métodos son similares en exactitud, excepto en la región crítica. Sin embargo, aunque ambos métodos son recomendables para aplicaciones generales, existen otras ecuaciones más exactas para aplicaciones específicas.

Mezclas gaseosas:

Se recomiendan los mismos métodos de la sección anterior con la diferencia de que en vez de usar las propiedades críticas se usan las pseudocríticas definidas como el promedio molar de las propiedades críticas de los componentes puros (ec. de Kay)

Un método alternativo para computadora se presenta en

el procedimiento 5.3.2.2. en el cual se utilizan las ecuaciones de estado de Hirschfelder-Buehler-Mc Gee-Sutton y el punto de correspondencia de la mezcla. La exactitud es ligeramente mejor que cuando se usa el punto pseudocrítico de Kay.

Como la temperatura pseudocrítica es menor que la temperatura crítica real en muchos sistemas, ambas fases, líquido y vapor, pueden existir a temperaturas pseudoreducidas mayores a la unidad. En estas condiciones es necesario conocer exactamente las condiciones de la fase existente antes de seleccionar la correlación de densidad apropiada.

5.2. DENSIDAD DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS Puros

5.2.1. PROCEDIMIENTO PARA CALCULAR LA DENSIDAD DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS SATURADOS

Las ecuaciones presentadas a continuación se usan para estimar la densidad de hidrocarburos líquidos saturados. La máxima temperatura a la que se aplica la ec. 5.2.1.1, es 55°F por debajo de la temperatura crítica. La ec. 5.2.1.2, se aplica a condiciones cercanas al punto crítico a una temperatura mínima de 90°F por debajo del punto crítico

Para bajas temperaturas:

$$\rho = A - B - \frac{C}{E - T} \quad 5.2.1.1.$$

Para altas temperaturas:

$$\rho = 10(T_c - T)^{-1/3} + c \quad 5.2.1.2.$$

Procedimientos:

- 1- Si la temperatura deseada está por debajo de la máxima temperatura para usar la ec. 5.2.1.1, se prosigue con el paso 2, de lo contrario se procede con el paso 3.
- 2- Obtener A, B, C y E de la tabla 5.2.1.1, y calcular la densidad usando la ec. 5.2.1.1.
- 3- Obtener G, H, T_c y F_c y calcular la densidad con la ec. 5.2.1.2.

El error promedio respecto a los datos experimentales es menor al 0.5% con la ecuación 5.2.1.1. La ecuación 5.2.1.2, se basa en datos menos confiables y presenta errores promedio de 1%

5.2.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA PRESION EN LA DENSIDAD DE HIDROCARBUROS

5.2.2.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA PRESION EN LA DENSIDAD DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS PUROS

El efecto de la temperatura y la presión en la densidad de hidrocarburos líquidos puros se estima con la fig. 5.2.2.1. Se requiere un dato de densidad para poder utilizarla.

La correlación se basa en la relación:

$$\frac{C_1}{\rho_1} = \frac{C_2}{\rho_2} = \text{cte}$$

donde 1 y 2 representan las densidades y C_1 y C_2 los factores de correlación correspondientes. Cuando esta relación se mantiene, cualquier densidad puede expresarse en función de otra densidad conocida.

$$\rho_2 = \rho_1 \frac{C_1}{C_2} \quad 5.2.2.1.1.$$

El error promedio es de 2% para hidrocarburos puros, sin embargo se pueden esperar errores hasta del 10% a temperaturas reducidas mayores a 0.9

Los factores empíricos de correlación C_1 y C_2 se obtienen de la figura 5.2.2.1.

5.2.2.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA PRESION EN LA DENSIDAD DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS DE COMPOSICION DEFINIDA

Esta correlación esta basada, al igual que la anterior, en la relación $C_1/\rho_1 = C_2/\rho_2 = \text{cte}$. Los factores de correlación se obtienen de la figura 5.2.2.1.

Procedimientos:

- 1- Obtener la temperatura y presión críticas para cada componente de la mezcla.
- 2- Calcular la temperatura y presión pseudocrítica en promedio molar para la mezcla, y la temperatura y

presión pseudoreducidas para el punto de referencia deseado.

Calcular la densidad promedio de la mezcla a 60F y 1 atm.

$$\rho_1 = \frac{\sum_{i=1}^n M_i X_i}{\sum_{i=1}^n (X_i M_i) / \rho_i} \quad 5.2.2.1.$$

- 3- En la figura 5.2.2.1. localizar los valores de C1 a las condiciones reducidas del punto de referencia, y C2 a las condiciones reducidas de la densidad deseada
- 4- Calcular la densidad desconocida con la ec. 5.2.2.1.1.

Quando se trate con sistemas cercanos al punto crítico, se encuentran grandes errores porque los valores críticos y pseudocríticos no son semejantes. Es más aconsejable utilizar los valores críticos en esa región.

Si se utiliza una densidad conocida de la mezcla como valor de referencia, el error esperado es del 4%. Si se usan como referencia las densidades individuales de cada componente, se espera un error del 5% y este error se incrementa conforme la mezcla se hace menos ideal. En ambos casos, a temperaturas reducidas superiores a 0.9 los errores se aproximan a un 10%.

Si se usan como referencia las densidades de cada componente presente en la mezcla, estas deben de estar a las mismas condiciones de temperatura y presión.

5.2.3. DENSIDAD DE FRACCIONES LIQUIDAS DE HIDROCARBUROS

Este procedimiento incluye tres figuras. La relación densidad-temperatura para fracciones del petróleo de baja densidad; entre 0.55 y 0.85 g/ml a 60 F, se dan en la fig. 5.2.3.1., y para aquellas de densidad mayor a 1.0 g/ml se usa la fig. 5.2.3.2. Estas dos figuras son para condiciones isobáricas; el efecto de la presión se calcula con la fig. 5.2.3.3. Sin embargo, para intervalos de temperatura en los que los cambios de presión son de 200 psi o menores, el error introducido al usar nomogramas densidad-temperatura es muy pequeño.

Procedimiento:

- 1- Obtener la densidad de la mezcla a 60°F a 1 atm o a la presión del sistema. Si la mezcla contiene componentes que no sean parafinas normales o isoméricas, se debe calcular el factor de caracterización de Watson.
- 2- Si la densidad conocida a 60°F está a 1 atm, y se desea a otra presión, se usa la gráfica 5.2.3.3. para hacer la conversión.
- 3- Determinar la figura que debe usarse dependiendo de la densidad a 60°F.
- 4- Localizar el punto pivote en el nomograma y con este punto y la temperatura trazar una línea recta que intersecte con la escala de densidades.

El error promedio es de 2%

Para densidad a 60°F de 0.65 g/ml, las figuras 5.2.3.1. y 5.2.3.2. no dan el mismo estimado. Sin embargo, la figura 5.2.3.2. debe usarse únicamente para mayores a 0.65

5.2.4. PROCEDIMIENTO PARA ESTIMAR LA DENSIDAD DE NO HIDROCARBUROS SATURADOS

Las siguientes ecuaciones se usan para calcular la densidad de líquido saturado.

A bajas temperaturas:

$$\rho = A - ET - \frac{c}{E - T} \quad 5.2.4.1.$$

A altas temperaturas:

$$\rho = [G(Tc - T)] \cdot (1/H) + c \quad 5.2.4.2.$$

Los coeficientes para estas ecuaciones se dan en las tablas 5.2.4.1. y 5.2.4.2.

Procedimiento:

- 1- Si la temperatura deseada está por debajo de la temperatura máxima listada en la tabla 5.2.4.1. y

5.3. DENSIDAD DE GASES

5.3.1.1. DENSIDAD DE HIDROCARBUROS GASEOSOS PUROS

La siguiente ecuación es usada para predecir el factor de compresibilidad para hidrocarburos gaseosos puros:

$$Z = Z(0) + W * Z(1) \quad 5.3.1.1.$$

Si el vapor es saturado, $Z(0)$ y $Z(1)$ pueden interpolarse en P_r de la siguiente tabla en lugar de utilizar las tablas mencionadas anteriormente.

P_r	$Z(0)$	$Z(1)$	P_r	$Z(0)$	$Z(1)$
1.00	0.291	-0.080	0.65	0.615	-0.069
0.99	0.350	-0.083	0.60	0.640	-0.063
0.98	0.360	-0.085	0.55	0.665	-0.056
0.97	0.40	-0.087	0.50	0.688	-0.049
0.96	0.410	-0.088	0.45	0.711	-0.041
0.95	0.420	-0.089	0.40	0.734	-0.033
0.94	0.430	-0.089	0.35	0.758	-0.025
0.92	0.450	-0.090	0.30	0.783	-0.018
0.90	0.470	-0.091	0.25	0.809	-0.012
0.85	0.500	-0.090	0.20	0.835	-0.008
0.80	0.530	-0.087	0.15	0.864	-0.005
0.75	0.560	-0.081	0.10	0.896	-0.002
0.70	0.590	-0.075	0.05	0.935	0.000

El factor de compresibilidad obtenido con la ec. 5.3.1.1. determina el volumen o la densidad del vapor en la siguiente ecuación de estado:

$$V = \frac{1}{\rho} = \frac{ZRT}{P} \quad 5.3.1.2.$$

Procedimientos:

- 1- Obtener la presión y temperatura críticas de hidrocarburos, y su factor acéntrico.
- 2- Calcular la temperatura y presión reducida a la que se requiere la densidad.
- 3- Obtener los términos de correlación $Z(0)$ y $Z(1)$.
- 4- Calcular el factor de compresibilidad usando la ecuación 5.3.1.1. y el volumen o la densidad con la ecuación 5.3.1.2.

Este procedimiento se sigue cuando se conocen T y P y se desconoce el volumen. Si al contrario, se conoce el volumen y se desea saber T o P se usa un procedimiento iterativo.

Este procedimiento también se aplica a gases no polares. No es preciso para sustancias polares.

El error de esta correlación raramente excede el 1% excepto en la región crítica en donde se pueden esperar errores del 10% y aún del 50%.

La línea punteada en la tabla 5.3.1.1, indica discontinuidad entre los factores de compresibilidad del líquido y del vapor. No se deben hacer interpolaciones en esta línea. Las extrapolaciones que se necesiten hacer cerca de la línea punteada deberán efectuarse con respecto a la presión reducida y manteniendo la temperatura reducida constante. Si se desean valores más precisos que los extrapolados se puede usar la siguiente ecuación:

$$Z = 1 + (Pr/Tr) * [(0.1445 + 0.073 * W) - (0.330 - 0.46 * W) * (Tr)^{-1} - (0.1365 + 0.50 * W) * (Tr)^{-2} - (0.0121 + 0.097 * W) * (Tr)^{-3} - 0.0073 * W * (Tr)^{-6}]$$

5.3.1.2. METODO PARA CALCULAR LA DENSIDAD DE HIDROCARBUROS GASEOSOS PUROS POR MEDIO DE COMPUTADORA

Este método es equivalente en exactitud al 5.3.1.1, utiliza dos ecuaciones, cada una en una región diferente del diagrama de fases:

Para $Tr, r \leq 1$:

$$Pr = Tr[-W_1(Tr)Pr^2 - W_2(Tr)Pr^3 + g(Pr)]$$

5.3.1.2.1.

$$\begin{aligned} W_1(Tr) &= 5.5 Tr^{-1} + (\beta - 5.5) Tr^{-2} \\ W_2(Tr) &= 0.5 (-4.5 - ak + 2\beta) (1 - Tr^{-2}) \\ ak &= 5.811 + 4.919 * W \end{aligned}$$

$$g(\rho_r) = \frac{(1 + \beta)^3 \cdot Pr}{\beta(3\beta - 1) - (3\beta^2 - 6\beta - 1)\rho_r + \beta(\beta - 3)\rho_r^2}$$

Zc	B	Zc	B	Zc	B
0.230	9.24	0.254	7.92	0.278	6.80
2.320	9.12	0.256	7.82	0.280	6.71
0.234	9.00	0.258	7.72	0.282	6.63
0.236	8.88	0.260	7.62	0.284	6.54
0.238	8.77	0.262	7.53	0.286	6.46
0.240	8.65	0.264	7.43	0.288	6.38
0.242	8.55	0.266	7.34	0.290	6.30
0.244	8.44	0.268	7.25	0.292	6.21
0.246	8.33	0.270	7.15	0.294	6.13
0.248	8.23	0.272	7.06	0.296	6.05
0.250	8.12	0.274	6.97	0.298	5.98
0.252	8.02	0.276	6.89	0.300	5.90

Para $Tr=1$ $\rho_r=1$

$$Pr = Tr[-H1(Tr)\rho_r^2 - H2(Tr)\rho_r^3 + 1 + \beta\rho_r^2 + \frac{5.3.1.2.2}{(5\rho_r - 1)^3 \rho_r} + D(\rho_r, Tr)]$$

$$\begin{aligned} \rho_r^3 &= -8.44 + 4.50\beta - 0.363\beta^2 \\ \rho_r^2 &= (Pr - 1)^3 (Tr - 1) [\rho_r^3(-1) + H1] \\ &\quad + H2Tr^3(-1) + H3 \\ \rho_r^0 &= 68.5 - 3.12\beta \\ H1 &= -44.4 + 5.22\beta \\ H2 &= -47.8 + 4.06\beta \\ H3 &= 23.7 - 3.26\beta \end{aligned}$$

Procedimiento:

- 1- Obtener el factor acéntrico y el factor de compresibilidad (cap. 1) así como la presión, la temperatura y el volumen críticos.
- 2- Calcular la presión y la temperatura reducidos a que se desea el volumen. Calcular el parámetro de Nideal usando el factor acéntrico. Por interpolación lineal en Zc, determinar β de la tabla anterior.
- 3- Asuair un valor para la densidad, ρ , y calcular la densidad reducida.

- 4- Con las condiciones de temperatura y densidad reducidas, seleccionar la ecuación 5.3.1.2.1. o 5.3.1.2.2. y calcular la presión reducida.
- 5- Si el valor de P_r calculado coincide con el conocido, la densidad supuesta es correcta; si no, pasar al siguiente paso.
- 6- Obtener un nuevo estimado de la densidad. Un método satisfactorio consiste en calcular la derivada parcial $(\partial P_r / \partial \rho_r)_{Tr}$ de la ecuación apropiada y usarla en la siguiente ecuación:

$$P_r(i+1) = P_r i + \frac{F_i - P_r}{(\partial P_r / \partial \rho_r)_{Tr}}$$

donde el subíndice i indica la suposición presente e $(i+1)$ el nuevo valor.

- 7- Repetir los pasos 4 al 6 hasta que coincidan las presiones. En algunos casos, aunque escasos, la presión no converge, por eso es aconsejable contar las iteraciones y parar en un punto arbitrario (por ejemplo 20).

El error generalmente no excede el 1% excepto en la región crítica (10 - 50%). La ecuación es aplicable en amplios intervalos de presión, pero la exactitud decrece al acercarse a presiones de 20 000 psia.

La ecuación tiene varias raíces en la densidad y puede darse el caso de que converja en un valor erróneo. Este valor puede identificarse rápidamente porque difiere sustancialmente del valor esperado. La ec. falla con más frecuencia en la región subcrítica. Cuando se trata con vapor saturado, se usan la temperatura y presión como datos de entrada y se realizan los cálculos como si el punto se encontrara en la región homogénea.

5.3.2. DENSIDAD DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS GASEOSOS

5.3.2.1. DENSIDAD DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS GASEOSOS

Las tablas del procedimiento 5.3.1.1. se aplican a mezclas de hidrocarburos usando las condiciones pseudocríticas en vez de las críticas para calcular las condiciones reducidas y el factor acéntrico de la mezcla.

$$T_{pc} = \sum_{i=1}^n X_i * T_{ci} \quad 5.3.2.1.1.$$

$$P_{pc} = \sum_{i=1}^n X_i * P_{ci} \quad 5.3.2.1.2.$$

$$W = \sum_{i=1}^n X_i * W_i \quad 5.3.2.1.3.$$

Procedimiento:

- 1- Para mezclas de composición conocida, obtener la presión y temperatura críticas de cada componente y el factor acéntrico.
- 2- Calcular la temperatura y presión pseudocríticas con las ec. 5.3.2.1.1. y 5.3.2.1.2. y el factor acéntrico de la mezcla con la ec. 5.3.2.1.3. Calcular la presión y temperaturas reducida.
- 3- Calcular la densidad siguiendo los pasos 3 y 4 del procedimiento 5.3.1.1. con las condiciones reducidas calculadas previamente.

Este método no es aplicable a mezclas que contengan componentes polares. El error generalmente no excede al 2% excepto en la región crítica donde puede ser del 15-50%

Para temperaturas supercríticas $T_r > 1$ y altas presiones $P_r > 5$, el error puede reducirse a aproximadamente 1% usando la presión de correspondencia de la mezcla en lugar de la presión pseudoreducida:

$$P_{mc} = \frac{R T_{pc} \sum_{i=1}^n X_i * Z_{ci}}{\sum_{i=1}^n X_i * V_{ci} * M_i}$$

5.3.2.2. METODO ALTERNATIVO (POR COMPUTADORA) PARA CALCULAR LA DENSIDAD DE MEZCLAS GASEOSAS DE HIDROCARBUROS

Aunque las propiedades pseudocríticas se pueden emplear con el procedimiento 5.3.1.2, para calcular la densidad de mezclas gaseosas de hidrocarburos, se obtienen resultados más exactos utilizando el punto de correspondencia de la mezcla. Para calcular este punto se usan las siguientes fórmulas:

$$A = \sum \frac{X_i \cdot T_{ci}}{P_{ci} \cdot (1/2)} \quad 5.3.2.2.1.$$

$$B = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \left[\frac{X_i \cdot T_{ci}}{P_{ci}} \right] + \frac{2}{3} \left[\sum_{i=1}^n \frac{X_i \cdot T_{ci}}{P_{ci}} \cdot \frac{1}{2} \right] \quad 5.3.2.2.2.$$

$$T_{mc} = A^2/B \quad 5.3.2.2.3.$$

$$P_{mc} = T_{mc}/B \quad 5.3.2.2.4.$$

El factor ascéntrico de la mezcla, usado para calcular el parámetro a_1 , se define como el promedio molar de los valores de los componentes:

$$W = \sum_{i=1}^n X_i \cdot W_i \quad 5.3.2.2.5.$$

El factor de compresibilidad crítico Z_c , usado para calcular ρ_c se define como:

$$Z_c = 0.291 - 0.009 \cdot W \quad 5.3.2.2.6.$$

El volumen o la densidad crítica se define como:

$$\rho_c = \frac{1}{V_c} = \frac{P_{mc}}{R \cdot Z_c \cdot T_{mc}} \quad 5.3.2.2.7.$$

Procedimiento:

- 1- Para mezclas de composición conocida, obtener la presión y temperatura críticas, y el factor acéntrico de todos los componentes de la mezcla
- 2- Calcular la temperatura y presión de correspondencia de la mezcla, el factor acéntrico, el factor de compresibilidad crítico, y la densidad crítica con las ecuaciones 5.3.2.2.1. a 5.3.2.2.7. Cuando se trata de fracciones del petróleo cuya composición no es conocida, se obtienen la temperatura y presión pseudocríticas (cap. 3) y se reemplazan por los valores correspondientes de la mezcla.
- 4- Calcular el volumen o la densidad con los pasos 3 al 7 del procedimiento 5.3.1.2. La densidad reducida supuesta es la densidad supuesta dividida entre la densidad crítica calculada en el paso 2.

El error proaedio es del 2% excepto en la región crítica.

TABLE 521

COEFICIENTES PARA LAS ECUACIONES DEL PROCEDIMIENTO PARA CALCULAR LA DENSIDAD DE LIQUIDOS SATURADOS DE HIDROCARBUROS

	Low-Temperature Range, Equations (6A2.1-1)					High-Temperature Range, Equations (6A2.10-1)				
	Maximum Temperature (Degrees Fahrenheit)	A	B X 10 ⁴	C	E	Critical Temperature (Degrees Fahrenheit)	Critical (T _{cr}) ² (Degrees Fahrenheit)	Minimum Temperature (Degrees Fahrenheit)	G X 10 ⁴	H
Paraffins										
Methane	-170	0.3421	52	10.8	-54.4	-115.8	0.162	-206	197.7	2.
Ethane	35	0.5166	55	10.8	150.8	90.3	0.203	0	86.75	3.
Propane	151	0.5922	54	10.8	264.2	206.3	0.220	116	163.7	2.
n-Butane	250	0.6531	46	12.6	366.8	305.6	0.228	215	297.3	2.
2-Methylpropane (isobutane)	220	0.6339	54	10.8	336.2	275.0	0.221	185	219	2.
n-Pentane	310	0.6917	46	12.6	447.8	385.5	0.232	295	197.2	2.
2-Methylbutane (isopentane)	314	0.6822	49	10.8	431.6	369.0	0.234	279	178	2.
2,2-Dimethylpropane (neopentane)	266	0.6649	49	12.6	383.0	321.1	0.238	231	283	2.
n-Hexane	399	0.7198	46	12.6	516.2	454.1	0.234	364	262.5	2.
2-Methylpentane	380	0.7156	47	12.6	498.2	435.7	0.235	346	252	2.
3-Methylpentane	393	0.7246	47	12.6	509.0	448.2	0.235	358	258	2.
2,2-Dimethylbutane	365	0.7129	47	12.6	482.0	420.1	0.240	330	294	2.
2,3-Dimethylbutane	385	0.7251	47	12.6	503.6	440.2	0.241	350	222	2.
n-Heptane	457	0.7409	42	14.4	573.8	512.6	0.235	422	250	2.
2,2-Dimethylpentane	423	0.7306	44	12.6	539.6	477.9	0.248
2,3-Dimethylpentane	453	0.7533	43	14.4	570.2	505.4	0.247	418	286	2.
2,4-Dimethylpentane	422	0.7292	44	12.6	539.6	476.9	0.239	387	223	2.
n-Octane	509	0.7577	42	14.4	626.0	563.7	0.235
2,5-Dimethylhexane	475	0.7559	46	12.6	591.8	530	0.237	440	252	2.
2,2,4-Trimethylpentane	465	0.7492	44	12.6	581.0	520.1	0.237	430	282	2.
2,2,3,3-Tetramethylbutane	466	0.7800	44	12.6	617.0	521	0.248	431	236	2.
n-Nonane	556	0.7697	41	14.4	674.6	610.5	0.236
2,2,5-Trimethylhexane	515	0.7685	44	14.4	627.8	570	0.242
n-Decane	597	0.7868	42	14.4	719.6	651.9	0.236	562	235.7	2.
n-Dodecane	671	0.8021	38	18.0	798.8	726	0.237	638	326	2.
Naphthenes										
Cyclopentane	406	0.8140	51	14.4	523.4	461.5	0.270	371	275	2.
Methylcyclopentane	444	0.8059	48	14.4	561.2	499.3	0.264	409	263	2.
Ethylcyclopentane	510	0.8339	52	12.6	626.0	565.3	0.262	473	310	2.
Cyclohexane	481	0.8370	48	14.4	599.0	536.5	0.271
Methylcyclohexane	515	0.8248	42	16.2	631.4	570.2	0.283
Olefins										
Ethene (ethylene)	-5	0.5222	61	12.6	111.2	49.8	0.226	-40	213.0	2.
Propene (propylene)	142	0.6193	57	12.6	258.8	197.4	0.232
1-Butene	240	0.6746	54	12.6	356.0	295.6	0.233	205	322.1	2.
cis-2-Butene	269	0.6923	50	12.6	372.2	324.3	0.238
trans-2-Butene	257	0.6800	51	12.6	375.8	311.9	0.238
2-Methylpropene (isobutylene)	237	0.6747	51	12.6	394.2	292.5	0.234	282	267.8	2.
trans-2-Pentene	348	0.7149	50	12.6	456.8	403.0	0.239
Diolefins										
1,3-Butadiene	251	0.7014	56	12.6	366.8	306.0	0.243	216	308.1	2.
Acetylenes										
Ethyne (acetylene)	42	0.5878	68	12.6	156.2	97.4	0.230	7	400	2.
Propyne (methylacetylene)	196	0.7042	57	12.6	312.8	251.0	0.244	161
Aromatics										
Benzene	497	0.9485	33	18.0	620.6	552.0	0.300	462	479	2.
Methylbenzene (toluene)	550	0.9214	50	18.0	678.2	605.3	0.288	513	335.2	2.
Ethylbenzene	596	0.9242	46	16.2	716.0	651.2	0.291	...	114.3	3.
1,3-Dimethylbenzene (m-xylene)	595	0.9275	46	18.0	730.4	649.9	0.272	560	184.4	3.
1,4-Dimethylbenzene (p-xylene)	594	0.9252	46	18.0	728.6	649.4	0.287	559	114.3	3.
1,2-Dimethylbenzene (o-xylene)	620	0.9430	47	18.0	746.6	678.8	0.279	583	298.6	2.
n-Propylbenzene	674	0.9182	42	18.0	750.2	689.4	0.273
Isopropylbenzene (cumene)	659	0.9166	44	18.0	746.6	676.2	0.273
Naphthalene	832	1.0570	44	21.6	968.0	892.4	0.319
luphenyl	922	1.0914	40	32.4	1,050.4	982.4	0.343

* Coefficients represent the data from the sources listed on back of Fig. 6A2.8 and 6A2.9. Critical properties are those given in Chap. 1.

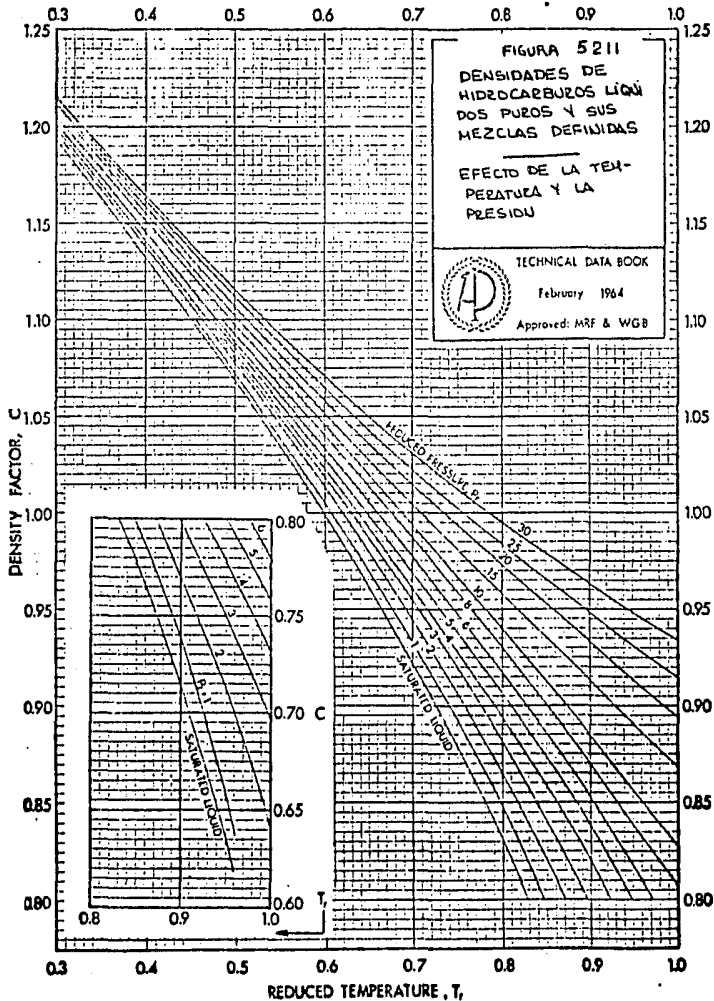


FIGURA 5231

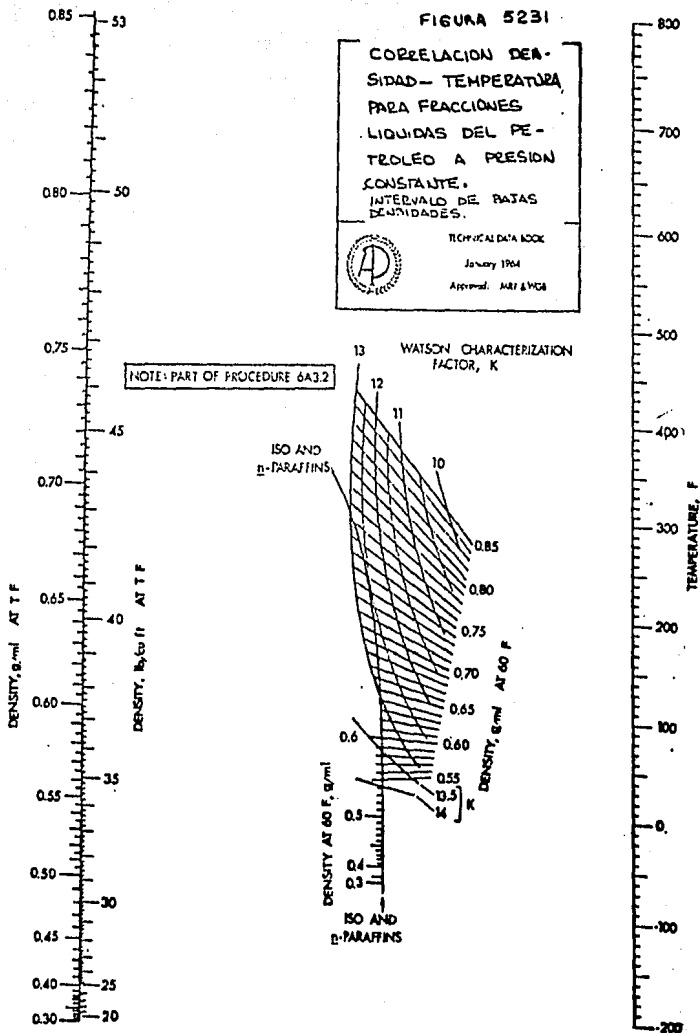
CORRELACION DE DENSIDAD-TEMPERATURA PARA FRACCIONES LIQUIDAS DEL PETROLEO A PRESION CONSTANTE. INTERVALO DE BAJAS DENSIDADES.

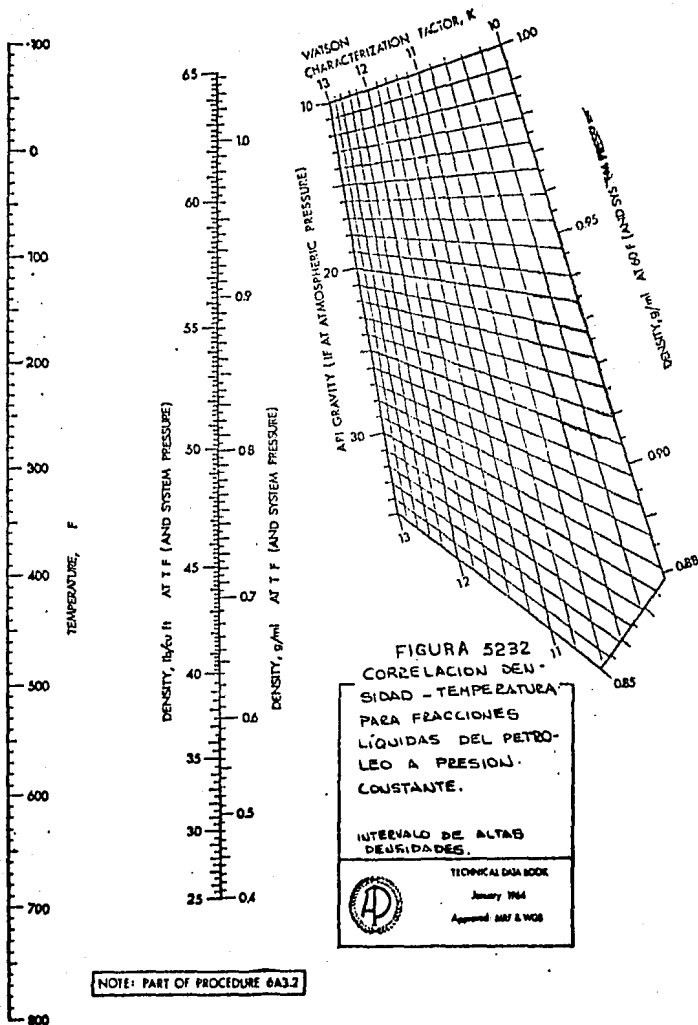


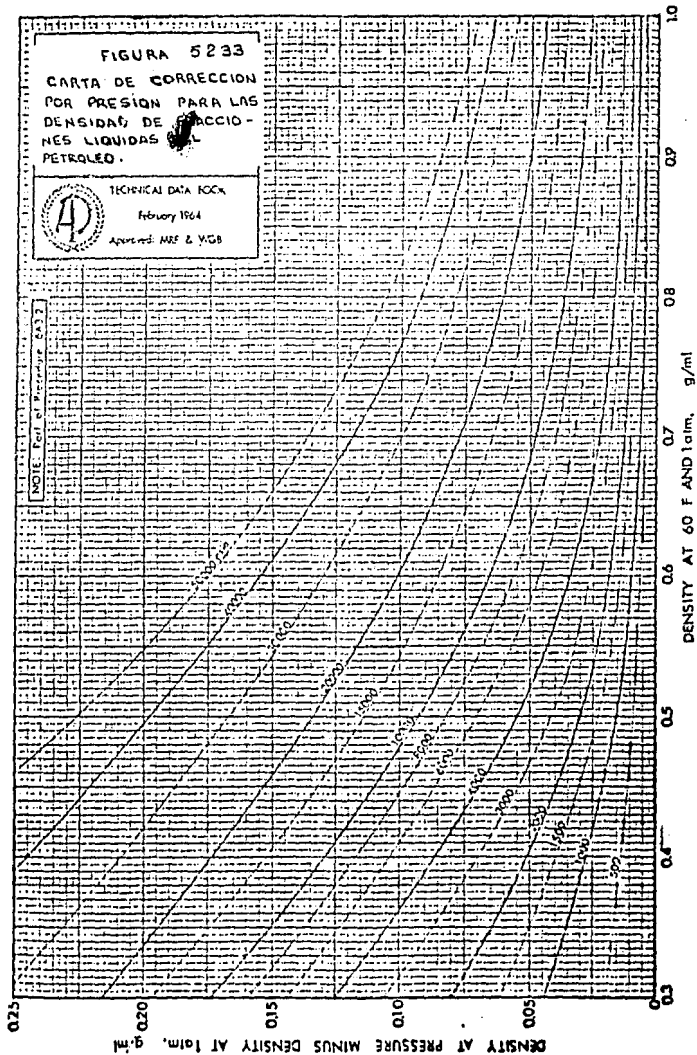
TECHNICAL DATA BOOK

January 1964

Approved: API & APCA







COEFFICIENTES PARA LAS ECUACIONES DEL PROCEDIMIENTO DE LIQUIDO DE SATURADO DE SUSTANCIAS INORGANICAS.

TABLE 5242

PARA CALCULAR LAS DENSIDADES

Low-Temperature Range, Equation (6A4.1-1)

High-Temperature Range, Equation (6A4.1-2)

	Range of Applicability (Degrees Fahrenheit)		A	B x 10 ⁴	C	E	Critical Temperature (Degrees Fahrenheit)		Critical Density (G/cm ³)		Minimum Temperature (Degrees Fahrenheit)		G x 10 ³	H
	Lower	Upper					T _c	D _c	T _m	D _m				
Ammonia	-109	248	0.7222	54	21.6	365.0	270.1	0.235	—	40	486.7	2.59		
Argon	-310	-204	0.6746	278	18.0	-148.8	-187.6	0.5308	—	258	5,650	2.6		
Carbon dioxide	-66	72	1.1217	177	12.6	123.6	87.87	0.468	—	32	2,281	2.6		
Carbon monoxide	-337	-233	0.4576	147	18.0	-169.6	-220.5	0.301	—	310	1,722	2.5		
Chlorine	-148	266	1.6444	120	50.4	392.0	291.2	0.573	—	194	2,500	2.6		
Deuterium oxide*	284	662	1.2551	44	54.0	824.0	749.7	0.363	—	284	830.6	2.6		
Helium I	-456	-451	4.5135	-922	2.34	-441.4	-450.2	0.0693	—	455.3	42.4	3.3		
Hydrogen	-432	-411	0.0036	20	0.72	-382.0	-399.8	0.0326	—	432	7.11	2.7		
Hydrogen bromide †	-112	140	2.1026	211	30.6	266.0	194.0	—	—	—	—	—	—	—
Hydrogen chloride †	-121	122	1.1163	123	23.4	185.0	124.5	0.42	—	4	1,890.0	2.5		
Hydrogen cyanide	9	320	0.7766	64	16.2	438.0	362.3	0.195	—	370	1,131	2.0		
Hydrogen sulfide	39	194	0.9323	89	16.2	266.0	212.7	0.3488	—	32	955.6	2.4		
Krypton	-233	-95	1.8401	322	45.0	-31.0	-82.8	0.908	—	132	15,220	2.7		
Neon	-414	-389	-1.0740	600	9.0	-361.2	-379.7	0.484	—	418	14,830	2.4		
Nitrogen	-346	-238	0.2440	200	9.0	-202.2	-232.6	0.311	—	321	1,933	2.5		
Nitrogen dioxide	70	301	1.6104	79	36.0	374.0	316.80	0.550	—	190	3,293	2.7		
Nitrosyl chloride ‡	21	104	1.4391	122	18.0	392.0	335.6	—	—	—	—	—	—	—
Nitrous oxide	-130	68	1.1263	133	19.8	147.2	97.7	0.457	—	130	2,222	2.5		
Oxygen	-346	-198	0.6093	217	18.00	-135.4	-181.1	0.41	—	210	3,590	2.5		
Ozone	-297	-13	1.3338	149	23.4	44.6	23.0	0.537	—	297	4,772	2.0		
Perchloryl fluoride	-224	194	1.7319	148	36.0	266.0	203.31	0.637	—	129	3,414	2.9		
Phosphine	-125	104	0.7926	40	36.0	248.0	124.3	0.30	—	4	539	3.0		
Stannic chloride	32	336	2.4009	127	54.0	685.4	605.7	0.742	—	346	4,406	2.5		
Sulfur dioxide	-58	293	1.6005	108	48.6	401.0	315.5	0.524	—	32	2,778	2.4		
Sulfur trioxide	54	356	2.0890	230	—	—	424.8	0.633	—	302	3,517	2.6		
Water †	356	644	1.1377	37	57.6	843.8	705.47	0.32	—	374	666.7	2.54		
Xenon	-89	50	2.7703	311	59.4	118.4	61.86	1.103	—	32	20,220	3.3		

* Equation for deuterium oxide, using temperature in degrees centigrade:

$$\rho = 1.1332 - 0.00021t - 0.000031t^2$$

no range from 50 C to 140 C.

† Equation for helium, using temperature in degrees Kelvin:

$$\rho = 0.2656 + 0.01587 \left(\frac{t}{T} \right)^2$$

‡ No coefficients were computed for high-temperature equation (6A4.1-2).

§ Equation for water, using temperature in degrees centigrade:

$$\rho = 1.0046 - 0.00015t + 0.000031t^2$$

no range from 30 C to 240 C.

11-1-67

COEFFICIENTS FOR THE EQUATIONS OF THE PROCEEDING ORDER FOR CALCULATING
THE DENSITIES SATURATED FOR ORGANIC SUBSTANCES.

	Low-Temperature Range, Equation (6A4.1-1)					High-Temperature Range, Equation (6A4.1-2)				
	Range of Applicability (°C-gases Fabricant)	A	B x 10 ⁴	C	E	Critical Temperature (°C-gases Fabricant)	Critical Density (g-cm ⁻³ Moles/liter)	Molecular Weight (g-cm ⁻³ Fabricant)	G x 10 ⁴	H
Acetic acid	61 to 572	1.1437	51	39.6	725.0	610.9	0.551	356	655.6	2.5
Acetone	-139 to 416	0.9726	53	21.6	536.0	455.9	0.273	176	491.1	2.3
Acetonitrile	-49 to 500	0.8529	54	18.0	599.0	526.5	0.237	413	410	2.5
Bromobenzene	32 to 518	1.5969	63	43.2	806.0	746.6	0.458	266	1,410	2.35
n-Butyric acid	32 to 572	1.0619	40	64.8	660.0	671.0	0.304	464	483	2.6
Carbon dioxide *	-160 to 176	1.3965	69	45.0	599.0	534.2	0.44
Carbon tetrachloride	32 to 518	1.2321	73	41.4	626.0	541.8	0.518	410	1,989	2.6
Chlorobenzene	-49 to 662	1.2092	51	43.2	797.0	678.6	0.365	464	650	2.6
Chlorodifluoromethane	-93 to 189	1.1834	131	30.6	267.8	205.5	0.425	81	2,530	2.5
Chloroform	-80 to 484	1.6215	92	36.0	581.0	506.1	0.50	450	1,972	2.7
Chlorotrifluoroethylene	77 to 212	1.5153	69	36.0	276.8	222.4	0.55	77	2,778	2.9
Chlorotrifluoromethane	-234 to 70	1.4334	167	28.8	138.2	83.8	0.578	6	3,990	2.6
Dichlorodifluoromethane *	68 to 392	1.3780	91	45.0	518.0	431.6
Dichlorodifluoroethane	-40 to 212	1.3656	128	36.0	302.0	232.7	0.555	140	2,064	2.6
Dichloromonofluoroethane	-21 to 316	1.5563	106	39.6	437.0	353.3	0.422	124	2,291	2.5
Diethylamine	32 to 396	0.7894	45	25.2	536.0	433.4	0.246	370	240	2.8
Ethyl acetate	-118 to 464	0.9846	59	21.6	555.8	482.2	0.305	374	544	2.6
Ethyl alcohol	-58 to 456	0.8810	34	34.2	572.0	460.4	0.276	284	415	2.7
Ethyl amine	-100 to 280	0.7683	52	18.0	478.0	361.8	0.2434	289	371	2.6
Ethyl bromide	-176 to 437	1.4051	98	36.0	521.6	463.3	0.307	389	1,789	2.8
Ethyl chloride	32 to 356	0.9928	72	18.0	431.6	369.0	0.331	212	655.6	2.6
Ethyl ether	-100 to 438	0.9034	51	22.5	473.0	381.2	0.264	245	368	2.6
Ethyl formate	32 to 437	1.0196	60	27.0	543.2	455.5	0.323	320	600	2.6
Ethyl mercaptan	52 to 408	0.9257	57	21.6	518.0	438.8	0.200	338	333	2.9
Ethyl propionate	32 to 408	0.9701	57	21.6	600.8	523.2	0.265	392	493	2.6
Ethyl n-propyl ether	32 to 410	0.7921	58	12.6	507.2	441.3	0.260	320	285	2.7
Ethyl sulfide	32 to 518	0.9138	47	25.2	616.8	532.6	0.239	410	371	2.7
Fluorobenzene	32 to 527	1.1069	60	23.4	626.0	548.46	0.354	482	1,122	2.2
Isobutylene *	32 to 518	1.0152	75	54.0	910.4	738.4	0.591
Isobutyric acid	-49 to 572	1.0387	46	41.4	770.0	636.8	0.302	482	486.7	2.6
Isopropyl isobutyrate *	32 to 446	0.7193	52	19.8	622.4
Methanol	32 to 430	0.8634	43	19.8	530.6	464.0	0.272	68	399	2.8
Methyl acetate	32 to 440	1.0320	60	27.0	536.0	452.7	0.325	338	627.8	2.6
Methyl n-butylate	32 to 518	0.9784	54	23.4	622.4	538.3	0.300	466	422.8	2.7
Methyl chloride	-40 to 248	1.0467	81	21.6	356.0	280.6	0.353	194	859	2.7
Methyl ether	-10 to 239	0.7597	62	14.4	320.0	260.4	0.2714	116	422	2.6
Methyl ethyl ether	32 to 320	0.7774	64	10.8	383.0	325.5	0.272	212	313.9	2.8
Methyl formate	-202 to 108	0.8270	101	18.0	172.4	112.3	0.300	66	633	2.8
Methyl formate	32 to 394	1.0835	58	27.0	500.0	417.2	0.349	338	738.9	2.6
Methyl isobutyrate	32 to 500	0.9682	66	21.6	590.0	513.7	0.301	428	484	2.6

* No coefficients were computed for high-temperature equation (6A4.1-2).

(Cont'd)

TABLE 624.2 (Continued)

	Low-Temperature Range, Equation (6A4.1-1)				High-Temperature Range, Equation (6A4.1-2)					
	Range of Applicability (Degrees Fahrenheit)	A	B x 10 ⁶	C	E	Critical Temperature (Degrees Fahrenheit)	Critical Density (Gm/cm ³ Molal)	Minimum Temperature (Degrees Fahrenheit)	$\sigma \times 10^6$	H
Methyl mercaptan	32 to 374	0.7658	60	21.6	453.0	386.2	0.323	32	638.9	2.3
Methyl propionate	32 to 482	0.9989	60	21.6	372.0	493.3	0.3124	302	553.6	1.6
Methyl sulfide	32 to 428	0.9422	53	27.0	545.0	445.8	0.309	320	450	2.7
Perfluoro-n-butane	68 to 193	1.7203	17	34.0	293.0	233.9	0.63	113	4,167	2.7
Phytene	-4 to 140	1.5438	06	36.0	128.0	339.6	0.520	320	1,894	2.7
Propionic acid	32 to 554	1.0808	49	36.0	143.0	612.2	0.32	518	491	2.8
Propionitrile	-130 to 336	0.8530	49	21.6	395.8	536.2	0.240	410	343	2.6
n-Propyl acetate	32 to 510	0.9687	54	23.4	613.4	529.2	0.296	428	421	2.7
n-Propyl alcohol	32 to 482	0.930	31	30.4	644.0	507.2	0.273	392	371	2.7
n-Propyl formate	32 to 482	0.9259	54	28.8	608.0	508.8	0.309	374	513.6	2.6
Trichloromonofluoromethane	-40 to 376	1.6332	07	37.8	464.0	388.4	0.554	169	2,394	2.6
Trichlorotrifluoroethane	-22 to 377	1.7649	02	54.0	518.0	417.4	0.576	176	2,667	2.6
Triethylamine	32 to 473	0.7833	47	12.6	559.4	498.2	0.251	450	341.1	2.3
Trimethylamine	32 to 317	0.7024	57	9.0	359.6	320.7	0.233	302	394	2.3

TABLE 5311
FACTORES DE COMPRESIBILIDAD, TERMINO DEL FLUIDO SIMPLE, $Z^{(6)}$
(Part of Procedure 611.1)

Reduced Temperature	Reduced Pressure																							
	0.2	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.2	2.4				
0.0	0.851	0.966	0.983	0.100	0.117	0.133	0.149	0.164	0.178	0.192	0.207	0.221	0.235	0.249	0.263	0.277	0.291	0.305	0.318	0.331	0.344	0.357		
0.1	0.872	0.957	0.984	0.101	0.118	0.134	0.150	0.165	0.179	0.194	0.208	0.222	0.236	0.249	0.262	0.275	0.288	0.301	0.313	0.325	0.337	0.349		
0.2	0.904	0.976	0.991	0.102	0.119	0.135	0.151	0.167	0.180	0.193	0.206	0.219	0.232	0.244	0.256	0.267	0.278	0.289	0.300	0.310	0.320	0.330		
0.3	0.928	0.987	0.997	0.104	0.120	0.136	0.152	0.168	0.181	0.193	0.205	0.217	0.229	0.240	0.251	0.261	0.271	0.281	0.291	0.300	0.309	0.318		
0.4	0.911	0.976	0.978	0.105	0.122	0.138	0.154	0.169	0.182	0.194	0.206	0.218	0.229	0.240	0.250	0.260	0.270	0.279	0.288	0.297	0.306	0.315		
0.5	0.916	0.985	0.980	0.106	0.124	0.140	0.155	0.170	0.183	0.195	0.207	0.219	0.230	0.240	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
0.6	0.917	0.982	0.971	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
0.7	0.916	0.979	0.967	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
0.8	0.913	0.976	0.963	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
0.9	0.910	0.974	0.960	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
1.0	0.907	0.972	0.958	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
1.1	0.904	0.970	0.955	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
1.2	0.901	0.968	0.952	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
1.3	0.898	0.966	0.949	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
1.4	0.895	0.964	0.946	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
1.5	0.892	0.962	0.943	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
1.6	0.889	0.960	0.940	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
1.7	0.886	0.958	0.937	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
1.8	0.883	0.956	0.934	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
1.9	0.880	0.954	0.931	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
2.0	0.877	0.952	0.928	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
2.2	0.874	0.950	0.925	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
2.4	0.871	0.948	0.922	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
2.6	0.868	0.946	0.919	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
2.8	0.865	0.944	0.916	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
3.0	0.862	0.942	0.913	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
3.2	0.859	0.940	0.910	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
3.4	0.856	0.938	0.907	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
3.6	0.853	0.936	0.904	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
3.8	0.850	0.934	0.901	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		
4.0	0.847	0.932	0.898	0.107	0.125	0.141	0.156	0.171	0.184	0.196	0.208	0.220	0.231	0.241	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	0.296	0.305	0.314		

(Cont'd)

TABLE 5.31.1 (Continued)

Reduced Temperature	Reduced Pressure														
	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5
0.70	0.405	0.433	0.461	0.490	0.519	0.548	0.576	0.605	0.633	0.662	0.691	0.720	0.749	0.778	0.807
0.85	0.403	0.431	0.459	0.487	0.515	0.543	0.571	0.599	0.627	0.655	0.683	0.711	0.739	0.767	0.795
0.90	0.402	0.430	0.458	0.486	0.514	0.542	0.570	0.598	0.626	0.654	0.682	0.710	0.738	0.766	0.794
0.95	0.401	0.429	0.457	0.485	0.513	0.541	0.569	0.597	0.625	0.653	0.681	0.709	0.737	0.765	0.793
1.00	0.401	0.433	0.465	0.497	0.529	0.561	0.593	0.625	0.657	0.689	0.721	0.753	0.785	0.817	0.849
1.05	0.411	0.441	0.471	0.501	0.531	0.561	0.591	0.621	0.651	0.681	0.711	0.741	0.771	0.801	0.831
1.10	0.420	0.450	0.480	0.510	0.540	0.570	0.600	0.630	0.660	0.690	0.720	0.750	0.780	0.810	0.840
1.15	0.425	0.455	0.485	0.515	0.545	0.575	0.605	0.635	0.665	0.695	0.725	0.755	0.785	0.815	0.845
1.20	0.544	0.548	0.554	0.561	0.568	0.575	0.582	0.589	0.596	0.603	0.610	0.617	0.624	0.631	0.638
1.25	0.575	0.591	0.608	0.625	0.642	0.659	0.676	0.693	0.710	0.727	0.744	0.761	0.778	0.795	0.812
1.30	0.631	0.644	0.657	0.670	0.683	0.696	0.709	0.722	0.735	0.748	0.761	0.774	0.787	0.800	0.813
1.40	0.714	0.725	0.737	0.748	0.759	0.770	0.781	0.792	0.803	0.814	0.825	0.836	0.847	0.858	0.869
1.50	0.800	0.804	0.808	0.813	0.817	0.821	0.825	0.829	0.833	0.837	0.841	0.845	0.849	0.853	0.857
1.60	0.848	0.845	0.842	0.839	0.836	0.833	0.830	0.827	0.824	0.821	0.818	0.815	0.812	0.809	0.806
1.70	0.883	0.877	0.871	0.865	0.859	0.853	0.847	0.841	0.835	0.829	0.823	0.817	0.811	0.805	0.799
1.80	0.913	0.910	0.908	0.907	0.906	0.905	0.904	0.904	0.904	0.904	0.904	0.904	0.904	0.904	0.904
1.90	0.933	0.931	0.930	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929	0.929
1.00	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953	0.953
1.30	1.002	1.004	1.006	1.008	1.009	1.010	1.011	1.012	1.013	1.014	1.015	1.016	1.017	1.018	1.019
1.60	1.021	1.025	1.028	1.030	1.032	1.034	1.036	1.038	1.040	1.042	1.044	1.046	1.048	1.050	1.052
2.00	1.010	1.016	1.021	1.025	1.029	1.033	1.037	1.041	1.045	1.049	1.053	1.057	1.061	1.065	1.069
4.00	1.032	1.038	1.043	1.047	1.051	1.055	1.059	1.063	1.067	1.071	1.075	1.079	1.083	1.087	1.091

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE DENSIDAD
(DENS)

Este programa es un método para calcular la densidad de hidrocarburos gaseosos puros.

A continuación se enumeran los datos necesarios para su ejecución en el orden en que serán preguntados:

Tc? temperatura crítica en °R.
Pc? presión crítica en lb/in² abs

Una vez conocidos Pc y Tc se ejecuta la subrutina FAC ASC, como ya se explicó en el programa para el cálculo de presión de vapor, se presentan dos opciones:

SAECS PV A T = ... (se conoce la presión de vapor a 0.7 Tr?, se deberá responder SI o NO)

si la respuesta es afirmativa preguntará:

P*0.7

si la respuesta es negativa:

T?
P*?

después vuelve al programa principal y pregunta:

Vc? volumen crítico ft³/lb
T? temperatura a la cual se desea conocer la densidad.
P? presión a la cual se desea conocer la densidad.
H? tamaño de paso para calcular la derivada numérica.
error? diferencia permisible entre la presión reducida real y la calculada con las formulas 5.3.1.2.1. o 5.3.1.2.2.
DEN-SUP? densidad supuesta; (sirve de punto de partida para calcular la densidad por tanteo y error).

Este programa utiliza las subrutinas FAC ASC y ABC descritas previamente en el programa para calcular la

presión de vapor.

El procedimiento empleado se explica en el apartado 5.3.1.2.; como se mencionó anteriormente, es un procedimiento por tanteo y error y para facilitar la convergencia se utiliza el método de Newton:

$$X_{i+1} = X_i - \frac{f(X_i)}{f'(X_i)}$$

como se observa, se requiere la derivada de la función evaluada en X_i , para nuestro caso es $P_r(f_r)$. Debido a los inconvenientes que presenta el hacer la derivada analítica, es preferible obtenerla numéricamente; esto puede hacerse de la manera siguiente:

$$f'(X) = \frac{f(X+H) - f(X-H)}{2h}$$

en donde H es el tamaño de paso. Es aconsejable que H no sea mayor a 0.1

Si después de 30 iteraciones no se obtiene el resultado, aparecerá un mensaje en la pantalla:

NO CONVERGE
SUPON OTRA DENS

Esto significa que el valor supuesto para la densidad dista mucho del real ; es necesario suponer otro valor. Si se quiere que el valor calculado se aproxime lo mas posible al real, deberá disminuirse el tamaño de paso hasta que la exactitud debida a la modificación de H no sea significativa.

El resultado aparecerá en la forma siguiente:

DENS =

LISTADO (DENS)

01	LBL DENS	13	RCL 02
02	Tc?	44	*
03	PROMPT	45	10.731
04	STO 01	46	RCL 01
05	Pc?	47	*
06	PROMPT	48	/
07	STO 02	49	-47.37323
08	XEQ FAC ASC	50	*
09	Vc?	51	20.002239
10	PROMPT	52	+
11	STO 03	53	STO 16
12	T?	54	5.5
13	PROMPT	55	-
14	STO 05	56	RCL 07
15	P?	57	-2
16	PROMPT	58	Y*X
17	STO 06	59	*
18	M?	60	5.5
19	PROMPT	61	RCL 07
20	STO 12	62	-1
21	ERROR?	63	Y*X
22	PROMPT	64	*
23	STO 17	65	+
24	LBL DENS1	66	STO 28
25	RCL 05	67	1
26	RCL 01	68	RCL 07
27	/	69	-2
28	STO 07	70	Y*X
29	RCL 06	71	-
30	RCL 02	72	RCL 16
31	/	73	2
32	STO 08	74	*
33	4.919	75	RCL 09
34	RCL 11	76	-
35	*	77	4.5
36	5.811	78	-
37	+	79	*
38	STO 09	80	0.5
39	M?	81	*
40	PROMPT	82	STO 29
41	RCL 03	83	RCL 16
42	*	84	4.5

85	XCL 02	130	GTO 02
86	6.44	131	1
87	-	132	RCL 07
88	RCL 16	133	X<=Y?
89	X^2	134	GTO 02
90	0.363	135	RCL 26
91	*	136	RCL 07
92	-	137	-1
93	STO 22	138	Y*X
94	88.5	139	RCL 25
95	RCL 16	140	*
96	3.12	141	+
97	*	142	RCL 07
98	-	143	-1
99	STO 23	144	Y*X
100	RCL 16	145	RCL 23
101	5.2	146	*
102	*	147	RCL 24
103	44.5	148	+
104	-	149	RCL 20
105	STO 24	150	-1
106	RCL 16	151	Y*X
107	1.06	152	*
108	*	153	+
109	47.8	154	RCL 07
110	-	155	1
111	STO 25	156	-
112	23.7	157	*
113	RCL 16	158	RCL 20
114	3.26	159	1
115	*	160	-
116	-	161	3
116	STO 26	162	Y*X
117	LEL #	163	*
118	0.03001	164	STO 27
119	STO 15	165	RCL 20
120	DEN SUP?	166	1
121	PROMPT	167	-
122	STO 04	168	3
123	LEL 01	169	Y*X
124	RCL 03	170	RCL 22
125	*	171	*
126	STO 20	172	RCL 20
127	1	173	/
128	RCL 20	174	RCL 20
129	X<=Y?	175	X^2

176	RCL 16	222	*
177	*	223	-
178	+	224	1
179	RCL 27	225	-
180	+	226	RCL 20
181	1	227	*
182	+	228	-
183	RCL 20	229	RCL 16
184	3	230	1
185	Y*X	231	+
186	RCL 29	232	3
187	*	233	Y*X
188	-	234	RCL 20
189	RCL 20	235	*
190	X^2	236	/
191	RCL 28	237	1/X
192	*	238	STO 31
193	-	239	RCL 20
194	RCL 07	240	3
195	*	241	Y*X
196	RCL 08	242	RCL 29
197	-	243	*
198	GTO 03	244	-
199	LBL 02	245	RCL 20
200	RCL 16	246	X^2
201	3	247	RCL 29
202	X	248	*
203	1	249	-
204	-	250	RCL 07
205	RCL 16	251	*
206	*	252	RCL 08
207	RCL 20	253	-
208	X^2	254	LBL 03
209	RCL 16	255	STO 30
210	3	256	ABS
211	-	257	RCL 17
212	*	258	X<>Y?
213	RCL 16	259	X<=Y?
214	*	260	GTO 04
215	+	261	RUN
216	RCL 16	262	RCL 30
217	X^2	263	STO 13
218	3	264	RCL 04
219	*	265	STO 14
220	RCL 16	266	RCL 12
221	6	267	RCL 04

268 +
269 XEO 01
270 RCL 30
271 STO 32
272 RCL 12
273 CHS
274 RCL 14
275 +
276 XEO 01
277 RCL 32
278 RCL 30
279 -
280 RCL 12
281 2
282 *
283 /
284 STO 33
285 RCL 14
286 RCL 13
287 RCL 33
288 /
289 -
290 STO 04
291 ISG 15
292 GTO 01
293 NO CONVERGE
294 SUFON OTRA DENS
295 GTO A
296 LEL 04
297 RCL 20
298 RCL 03
299 /
300 FIX 06
301 DENS =
302 ARCL X
303 AVIEW
304 END

DIRECCION Y LISTA DE VARIABLES

TC	TEMPERATURA CRITICA (R)	01
PC	PFESION CRITICA (PSIA)	02
VC	VOLUMEN CRITICO (FT ³ /LB)	03
	DENSIDAD (LB/FT ³)	04
		14
T	TEMPERATURA (R)	05
P	PFESION (PSIA)	06
TR	TEMPERATURA REDUCIDA	07
PR	PFESION REDUCIDA	08
AK	PARAMETRO DE RIEDEL	09
SI		10
W	FACTOR ACENTRICO	11
H	TAMANO DE PASO	12
PR(^o r)	PRESION REDUCIDA COMO FUNCION DE $\frac{A}{r}$. (proc. S.2.1.2.)	
0.03001		15
BETA	FUNCION TABULAR DE Tr	16
r	DENSIDAD REDUCIDA	20
S		22
H0		23
H1		24
H2		25
H3		26
D		27
W1		28
W2		29
Pr(-H)	FUNCION EVALUADA EN - H	30
G		31
Pr(+H)	FUNCION EVALUADA EN + H	32
Pr'		33

PROGRAMA PARA CALCULAR DENSIDAD DE MEZCLAS

Este programa calcula la densidad de mezclas de hidrocarburos de composición conocida. Esta basado en el procedimiento 5.3:2.2.

Las variables que se preguntan, en orden de aparición son las siguientes:

- T? temperatura a la que se desea conocer la densidad en °R.
- P? presión a la que se desea conocer la densidad en lb/in² abs.
- H? tamaño de paso para calcular la derivada numérica
- error? diferencia permisible entre la presión reducida real y calculada.
- N? número de componentes
- Xi? fracción mol del componente i
- Tci? temperatura crítica del componente i en °R.
- Pci? presión crítica del componente i en lb/in² abs.

El programa realiza la subrutina FAC ASC y ABC para calcular el factor acéntrico de cada componente y para esto preguntara : (véase programa para calcular presión de vapor).

SAVES PV A Tr... (se conoce la presión de vapor a 0.7 Tr? se debera responder SI o NO)

si la respuesta es afirmativa preguntara:

P*0.7

si la respuesta es negativa:

T?
P*?

después vuelve al programa principal y calcula el volumen crítico de la mezcla, el cual aparece en la pantalla como:

VC =

Posteriormente ejecuta el programa para cálculo de densidad (DENS) descrito anteriormente, se requiere únicamente darle un valor supuesto de densidad:

DEN-SUP?

El resultado aparecerá como:

DENS = ...

LISTADO (MIX DEN)

01	LEL MIX DEN	44	*
02	SI	45	RCL 03
03	ASTO 10	46	SGRT
04	T?	47	/
05	PROMPT	48	ST+04
06	STO 05	49	RCL 02
07	P?	50	RCL 05
08	PROMPT	51	/
09	STO 06	52	STO 07
10	H?	53	RCL 01
11	PROMPT	54	*
12	STC 10	55	ST+09
13	ERROR	56	RCL 07
14	PROMPT	57	SGRT
15	STO 17	58	RCL 01
16	10.731	59	*
17	310 14	60	ST+09
18	1.00001	61	XEQ FAC ASC
19	STO 20	62	RCL 11
20	H?	63	RCL 01
21	PROMPT	64	*
22	0.001	65	ST+13
23	*	66	ISG 20
24	ST+20	67	OTO 02
25	LEL 02	68	RCL 09
26	X	69	X*2
27	LEL 01	70	2
28	RCL 20	71	ENTER
29	INT	72	3
30	FIX 0	73	/
31	ARCL X	74	*
32	AVIEW	75	RCL 03
33	PROMPT	76	3
34	ETH	77	/
35	STO 01	78	+
36	TC	79	STO 07
37	XEQ 01	80	RCL 04
38	STO 02	81	X*2
39	FC	82	/
40	XEQ 01	83	1/X
41	STO 02	84	STO 01
42	RCL 01	85	RCL 01
43	RCL 02	86	/


```
87 STO 02
88 0.291
89 ENTER
90 0.080
91 RCL 13
92 *
93 -
94 STO 13
95 RCL 01
96 *
97 RCL 14
98 *
99 RCL 02
100 /
101 STO 03
102 VC =
103 ARCL X
104 AVIEW
105 GTO DEMI
106 END
```

DIRECCION Y LISTA DE VARIABLES

T	TEMPERATURA (R)	05
P	PFESION (PSIA)	06
H	TEMANO DE FASO	12
ERROR		17
10.731	CONSTANTE DE LOS GASES R	14
CONTADOR		20
N	NUMERO DE COMPONENTES	
X	FRACCION MOL DEL COMPONENTE i	01
TC	TEMPERATURA CRITICA DEL COMP i	02
PC	PFESION CRITICA DEL COMP i	03
A		04
TC1/PC1		07
X1TC1/PC1		08
X1(TC1/PC1)^1/2		09
B		07
SI		10
X1W1		13
ZC		13
THC		01
PHC		02
VC		03
TR		07
PR		08

EJEMPLOS

- 1.- Calcular la densidad del n-butano saturado a 130°F

$P_c = 550.7$ psia
 $T_c = 305.62$ F = 765.62 °R
 $V_c = 0.0702$ ft³/lb
 $P_v = 1.9342$ psia @ 412.4 °R
 $P_{sat} = 80.78$ psia

Suposición $\rho = 0.2$
H = 0.05
ERROR = 0.0001

Resultado: $\rho = 0.8334$ lb/ft³
dato exp. = 0.8608
error = 3.5%

- 2.- Calcular la densidad del etileno a 20 F y 30 atm.

$T_c = 49.82$ F = 509.32 °R
 $P_c = 742.1$ psia
 $V_c = 0.0706$
 $P_v = 0.7721$ @ 237.6 °R
F = 440.1 psia

Suposición $\rho = 2$
H = 0.5
ERROR = 0.0001

Resultado: $\rho = 3.406$
dato exp. = 3.54
error = 3.7%

EJEMPLO

Estimar la densidad de la siguiente mezcla a 460 °F y 4000 psia.

	Frac. mol	Tc (R)	Pc (psia)	W
Propano	0.9	660.0	617.4	0.1524
Benceno	0.1	1011.7	714.0	0.2125

Suposición

$$P = 1$$

$$H = 0.1$$

$$\text{ERROR} = 0.001$$

Resultado:

$$P = 1.26$$

NOMENCLATURA

A,B,C,D,E	constantes características de cada hidrocarburo (sec. 5.2.1.2.)
ak	parámetro de Riedel
Mi	masa molecular del componente i
n	número de componentes de la mezcla
P	presión, lb/in ² abs.
Pc	presión crítica, lb/in ² abs.
Pci	presión crítica del componente i, lb/in ²
Pac	presión de correspondencia de la mezcla, lb/in ² abs.
Pr	presión reducida, P/Pc
R	constante de los gases = 10.731 psi ft ³ /lbmol R
T	temperatura, °R
Tc	temperatura crítica, °R
Tci	temperatura crítica del componente i, °R
Tac	temperatura de correspondencia de la mezcla, °R
Tr	temperatura reducida, T/Tc
V	volumen molar, ft ³ /lb mol
Vc	volumen crítico ft ³ /lb mol
Vci	volumen crítico del componente i, ft ³ /lbmol
	factor acéntrico
i	tracción mol del componente i en la mezcla
	factor de compresibilidad
z	factor de compresibilidad crítico
zci	factor de compresibilidad crítico del componente i
(z)	factor de compresibilidad para fluidos simples tabulados como función de Tr en la tabla 5.3.1.1.
(z)	factor de corrección, tabulado como función de Tr y Pr en la tabla 5.3.1.2.
3	función tabular de Zc.
ρ	densidad lb/ft ³
ρ	densidad de hidrocarburos líquidos saturados g/ml (ec. 5.2.1.1. y 5.2.4.1)
ρ	densidad molar lbmol/ft ³ (ec. 5.3.1.2.)
ρc	densidad crítica g/ml
ρci	densidad del componente i
ρr	densidad reducida / c
ρ	densidad de referencia de la mezcla

CAPITULO 6

ENTALPIA

6.1. INTRODUCCION

En el siglo pasado, J. W. Gibbs introdujo una nueva ecuación para ser usada en calculos prácticos; a esta función se le da el nombre de entalpia y por definición es una función del tipo:

$$H = U + PV \quad 6.1.1.$$

Como las cantidades U, P y V que definen la entalpia son funciones de estado, la entalpia es también función de estado y además una propiedad extensiva ya que su magnitud es proporcional a la masa. Si se escogen P y T como variables independientes, es posible obtener para procesos reversibles como enunciado matemático de la primera ley de la termodinámica:

$$dq = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP = d(U + PV) - VdP \quad 6.1.2.$$

entonces:

$$dq = dH - VdP \quad 6.1.3.$$

o

$$q_{1-2} = H_2 - H_1 - \int_{P_1}^{P_2} VdP \quad 6.1.4.$$

El valor absoluto de la entalpia de un sistema termodinámico se puede obtener por integración de la ec. 6.1.3.

$$H = \int (dq + VdP) + H_0 \quad 6.1.5.$$

Esta constante se elige arbitrariamente, generalmente la entalpia de una gas ideal (P=0) se asume igual a cero a 0 °C y la constante se ignora.

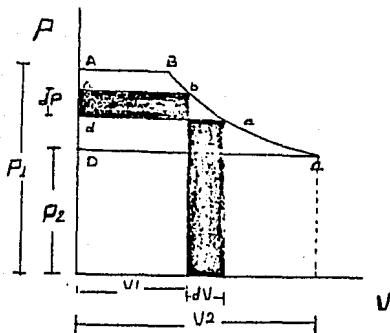
La diferencial de entalpia dH es la cantidad elemental de calor involucrado en un proceso a presión constante.

$$q_p = \int_1^2 dH = H_2 - H_1 \quad 6.1.6.$$

de la ec. 6.1.3.

$$dH = dq + VdP \quad \text{o} \quad H_2 - H_1 = q + \int VdP$$

La entalpía es mayor que el calor externo por la cantidad de trabajo VdP que está representado en un diagrama P-V por el área a-b-c-d como se ilustra en la figura



Un cambio de entalpía se determina completamente con el estado inicial y final del sistema y es independiente de los estados intermedios. En un proceso cíclico el cambio de entalpía es cero.

$$\oint dH = 0$$

Dado que la entalpía es función de los principales parámetros de estado, dH es la diferencial total de esta función para cualquier variable independiente que caracterice el estado del gas:

$$H = f(P, V) \quad ; \quad H = g(V, T) \quad ; \quad H = F(P, T)$$

entonces:

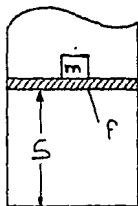
$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_P dV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

El cambio de entalpía de todos los procesos que ocurren entre dos puntos A y B es el mismo.

El significado físico de la entalpía será más claro si se considera el siguiente ejemplo. Un pistón moviéndose en un cilindro lleno con 1 kg. de gas soporta una carga de m kg.



el área del pistón es f , la energía interna del medio es $-U$. La energía potencial de la carga es igual al producto de su masa m por la altura S . Como la presión del gas P es balanceada por el peso de la carga, la energía potencial de esta masa puede expresarse como:

$$mS = PfS$$

el producto fS es el volumen específico del gas, entonces:

$$mS = PV$$

El producto de la presión por el volumen es la energía potencial del gas y depende de las fuerzas que actúan sobre el pistón, cuanto mayores sean estas fuerzas, mayor será la presión y por ende la energía potencial del gas (PV).

Si el gas que llena el cilindro, el pistón y la carga se consideran como un sistema, la energía total del sistema E es la suma de la energía interna del gas U y la energía potencial del pistón con la carga PV.

$$E = U + PV = H$$

Por lo tanto, la entalpía es la energía del sistema compuesto por el medio de trabajo y los alrededores.

La entalpía es de gran importancia para determinar la cantidad de calor que se involucra en un proceso y tiene amplia aplicación en instalaciones de refrigeración y calefacción simplificando considerablemente los cálculos cuando se usa como parámetro de estado.

En este capítulo se presentarán métodos para estimar la entalpía de sistemas no reaccionantes. Las bases para calcular la entalpía no incluyen datos de calores de formación, por lo tanto, no pueden restarse las entalpías de productos y reactivos para dar calores de reacción.

A lo largo de este capítulo se usa una ecuación de estado para predecir las propiedades termodinámicas de hidrocarburos puros y sus mezclas definidas. Esta correlación siempre tiene la misma forma, no importa la propiedad de que se trate:

$$G = G(0) + WG(1) \qquad 6.1.7.$$

Estos métodos de escritorio no se adaptan para cálculos por computadora, por lo que se presentan métodos alternativos que además tienen la ventaja de aplicarse en intervalos más amplios de temperatura y presión. Ambos procedimientos se basan en la ley de los estados correspondientes.

Mezclas de composición definida:

Tanto los métodos de escritorio como los de computadora se basan en una forma extendida del teorema de estados correspondientes. Al aplicar estos métodos a compuestos puros, se usan directamente la temperatura y presión críticas para

calcular las condiciones reducidas. Para mezclas, las condiciones críticas no son apropiadas excepto en la región cercana al punto crítico; en su lugar se postula un punto crítico imaginario para cada mezcla que es un punto válido de correspondencia de tal manera que el comportamiento de la mezcla corresponde al de una sustancia pura que tenga el mismo punto crítico. A este punto de correspondencia se le llama pseudocrítico y se estima con las ecuaciones de Kay (3.1.1. y 3.1.2.)

Los métodos recomendables para calcular el efecto de la presión en las propiedades termodinámicas de mezclas son extensiones de los métodos empleados para compuestos puros pero usando las propiedades pseudocríticas en lugar de las críticas.

El método general para estimar la entalpía total de un líquido o gas de mezclas de hidrocarburos de composición definida es calcular el promedio en peso de la propiedad del gas ideal y corregir la mezcla por presión usando la aproximación pseudocrítica o de correspondencia.

En regiones cercanas al punto crítico las condiciones críticas de la mezcla producen mejores resultados que el punto pseudocrítico o el punto de correspondencia para sistemas que no contienen metano. Esta región es definida aproximadamente por los límites pseudoreducidos $1.0 < Tr < 1.2$ y $1.0 < Pr < 3.0$

Como la temperatura pseudocrítica es siempre menor que la crítica, pueden existir tanto líquido como vapor a temperaturas pseudoreducidas mayores a 1. Es necesario conocer las condiciones de la fase existente antes de seleccionar la correlación apropiada.

Mezclas de composición indefinida:

Para fracciones de petróleo, la composición generalmente se desconoce, y por lo tanto las ecuaciones de correspondencia de la mezcla no pueden usarse, en su lugar, se usan las condiciones pseudocríticas del capítulo 3.

Para aplicar la regla de Kay, es necesario caracterizar la proporción y naturaleza de los constituyentes de la mezcla por los puntos de ebullición promedio y el factor de caracterización de Watson (cap 1)

Las correlaciones no son confiables para fracciones sintéticas o a condiciones cercanas al punto crítico.

La evaluación de errores a lo largo de este capítulo se basa en los pocos datos experimentales que existen para propiedades termodinámicas. Desafortunadamente la mayoría de estos datos son de hidrocarburos de baja masa molecular cuyas propiedades pueden correlacionarse con relativa facilidad. Por esta razón, los errores para sustancias de alto peso molecular, que probablemente sean mayores, no pueden ser estimadas. Se supone que la pérdida de exactitud al predecir el efecto de la presión es pequeño porque los métodos son bastante exactos al predecir los factores de compresibilidad de hidrocarburos pesados.

Las entalpías están dadas en relación a una base arbitraria, preferentemente que no sea el cero absoluto de entalpía porque este punto no puede determinarse. La base escogida en este capítulo es la que generalmente se usa en la industria petrolera. Para hidrocarburos líquidos saturados puros, y mezclas de hidrocarburos indefinidas, la entalpía de cero se asigna a -200°F . Esta base evita entalpías negativas. Para muchos hidrocarburos la base es hipotética porque el estado líquido no puede existir a -200°F , pero todos se sitúan arbitrariamente en este punto; la diferencia con la entalpía absoluta no tiene efecto para cambios físicos como presión, temperatura o fase, pero es importante para cambios químicos en cuyo caso se adopta una nueva base común para la corriente de alimentación y productos y que involucra a los elementos que forman los compuestos a ambos lados de la ecuación que representa la reacción.

5.2. ENTALPIA DE GASES IDEALES

Para determinar la entalpía de un gas ideal se utiliza la siguiente ecuación, que puede usarse también para aplicaciones en computadoras:

$$H = H + A (T/100) + B (T/100)^2 + C (T/100)^3 + \frac{D}{(100/T)} + E \quad 6.2.1.$$

Para mezclas de gases ideales los valores obtenidos por este procedimiento se combinan en base a las fracciones peso. La ecuación no es precisa para temperaturas menores a 0°F donde puede haber errores del 10%. A temperaturas en el intervalo de 0 a 60°F el error es de 1% y a altas temperaturas raramente excede 0.2%.

Para no hidrocarburos gaseosos $H = 0$ Kcal/kg para el gas ideal a 0°R y para hidrocarburos $H = 0$ Kcal/kg para el líquido a -200°F. La constante E de la ec. 6.2.1. representa la diferencia entre las dos bases; es simplemente el calor de vaporización del compuesto a -200°F excepto en el caso del metano en el que se aplica una corrección de 12.4 BTU/lb para la no idealidad de la fase vapor.

Cuando no se cuente con las constantes del hidrocarburo que se desea, las entalpías pueden tomarse del API Research Project 44 y convertirlas a la base utilizada aquí con la siguiente ecuación:

$$(H - H_{-200}^0)_T = (H'' - H''_{-200})_T + E \quad 6.2.2.$$

La ec. 6.2.2. puede resolverse para la cte. E a cualquier base de temperatura conveniente. La temperatura escogida es -200°F, se considera que la presión de vapor a esta temperatura es tan baja que el vapor se comporta idealmente, lo cual es válido para todos los hidrocarburos excepto el metano. La entalpía de vaporización se predice usando la ec. de Watson:

$$E = (H - H_{-200}^0)_{-200^\circ F} - (H'' - H''_{-200})_{-200^\circ F} \\ = \lambda [(T_c - (-200)) / (T_c - T_b)]^0.28 - (H'' - H''_{-200})_{-200^\circ F}$$

La expresión final para la conversión de bases de entalpía es una combinación de las ecuaciones 6.2.2. y 6.2.3.

$$H_i^* = H_{i,0} + (H_i^* - H_{i,0}^*) + \lambda_v [(T_c - (-200)) / (T_c - T_b)] + 0.38 - (H_i^* - H_{i,0}^*)_{-200^\circ F}$$

$$H_i^* = H_{i,0} - H_{i,0}^* + \lambda_v [(T_c - (-200)) / (T_c - T_b)] + 0.38 \quad 6.2.4$$

Procedimientos:

- 1- Obtener la temperatura crítica, el punto normal de ebullición y la entalpía de vaporización en el punto normal de ebullición.
- 2- Calcular el término de calor de vaporización con la ecuación 6.2.4.
- 3- Estimar la entalpía del gas ideal a $-200^\circ F$ extrapolando los datos API Research Project 44 y sustituirlo en la ec. 6.2.4.
- 4- Calcular las entalpías deseadas usando los datos API Research Project 44 a las mismas temperaturas en la ec. 6.2.2.

6.2. ENTALPIA DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS PUROS Y GASES REALES

6.2.1. ENTALPIA DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS PUROS Y GASES REALES

La siguiente ecuación se usa para predecir el efecto de la presión en la entalpía de hidrocarburos puros:

$$\left(\frac{\bar{H}^* - \bar{H}}{RT_c} \right) = \left(\frac{\bar{H}^* - \bar{H}}{RT_c} \right)^{(0)} + W \left(\frac{\bar{H}^* - \bar{H}}{RT_c} \right)^{(1)}$$

El efecto de la presión es usado en la siguiente ecuación para determinar la entalpía total del hidrocarburo:

$$H = H^* - \frac{R T_c}{M} \left(\frac{\bar{H}^* - \bar{H}}{R T_c} \right) \quad 6.3.1.2.$$

- 5.2.4.2. para la ec. 5.2.4.1. se procede con el paso 2. Si por el contrario, la temperatura está por arriba de la mínima requerida por la ec. 5.2.4.2. proceder con el paso 3
- 2- Obtener A,B,C y E de la tabla 5.2.4.1. o 5.2.4.2. para calcular la densidad con la ec. 5.2.4.1.
 - 3- Obtener G,H, Tc y Pc de la tabla 5.2.4.1. o 5.2.4.2. para calcular la densidad con la ecuación 5.2.4.2.

El error promedio es del 2%

Procedimientos:

- 1- Obtener la masa molecular, el factor acéntrico y las condiciones críticas.
- 2- Calcular las condiciones reducidas a que se desea la entalpía.
- 3- Obtener los términos de correlación
$$\left(\frac{H^g - H^l}{RT_c} \right)_{(0)} \quad \text{y} \quad \left(\frac{H^g - H^l}{RT_c} \right)_{(1)}$$
- 4- Calcular el efecto de la presión usando la ec. 6.3.1.1.
- 5- Obtener la entalpía del gas ideal del procedimiento 6.2.
- 6- Calcular la entalpía total usando la ec. 6.3.1.2.

Este procedimiento no es apropiado para sustancias polares. La diferencia entre los valores experimentales y reales no excede de 2 BTU/lb excepto en la región crítica. El error promedio para líquidos es de 3 BTU/lb.

La línea punteada en las tablas 6.3.1.1 y 6.3.1.2 indica discontinuidad entre el líquido (arriba y a la derecha) y el vapor (abajo y a la izquierda). No se deben hacer interpolaciones en esta línea; siempre se aplican los valores que apliquen a la fase deseada. Cerca de la línea punteada, las extrapolaciones necesarias deben hacerse con respecto a la presión reducida y con T_r constante.

Si se desean resultados más precisos que los valores extrapolados se usa la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\bar{H}^g - \bar{H}^l}{RT_c} \right) = Pr \left[(0.1445 + 0.073W) - (0.0660 - 0.92W)Tr^{(-1)} \right. \\ \left. - (0.4155 - 1.5W)Tr^{(-2)} - (0.0484 + 0.386W)Tr^{(-3)} \right. \\ \left. - 0.0657WTr^{(-8)} \right]$$

6.3.2. METODO POR COMPUTADORA PARA CALCULAR LA
ENTALPIA DE GASES REALES

El siguiente método es equivalente en exactitud al anterior pero no requiere tanta memoria ni rutinas de interpolación-extrapolación. Se usan dos ecuaciones, cada una en una región diferente del diagrama de fases:

Para $T_r < 1, \rho_r < 1$:

$$\left(\frac{\bar{H}^* - \bar{H}^1}{RT} \right) = Z_c \rho_r \frac{2K_0}{T_r} + \frac{3K_1}{T_r^2} + K_2 \rho_r^2 \left(1 - \frac{2}{T_r^2} \right) - \frac{b \rho_r - b' \rho_r^2}{1 - b \rho_r + b' \rho_r^2} \quad 6.3.2.1.$$

$$b = \frac{3\beta^2 - 6\beta - 1}{(3\beta - 1)}$$

$$b' = \frac{\beta - 3}{3\beta - 1}$$

Para $T_r > 1, \rho_r > 1$:

$$\left(\frac{\bar{H}^* - \bar{H}^1}{RT} \right) = -Z_c \sum_{j=0}^3 \frac{1}{T_r^j} \left\{ \frac{Q_j(\rho_r)}{\rho_r} - Q_j(1) - (j-2) \left[W_j(\rho_r) - W_j(1) \right] \right\} + \left(\frac{\bar{H}^* - \bar{H}^1}{RT} \right) \quad 6.3.2.2.$$

$$Q_j(\rho_r) = (K_0)_j + K_{1j} \rho_r + K_{2j} \rho_r^2 + K_{3j} \rho_r^3 + K_{4j} \rho_r^4 + K_{5j} \rho_r^5 / \rho_r$$

$$W_j(\rho_r) = (-0.5 (K_0)_j - K_{1j} \rho_r + K_{2j} \rho_r^2 \ln \rho_r + K_{3j} \rho_r^3 + 0.5 (K_{4j} \rho_r^4 + 0.33 (K_{5j} \rho_r^5) / \rho_r^2$$

$U_j(1), W_j(1) =$ términos definidos previamente evaluados a $P_{r=1}$

$$\left(\frac{H^* - H}{RT} \right) = \text{resultado de la ec. 6.3.2.1. evaluado a } P=1$$

$i, j =$ constantes para cada compuesto dados como función de en la siguiente tabulación.

	$j=0$	$j=1$	$j=2$	$j=3$
$i=0$	0	$88.5 - 3.12\beta$	$-124046 + 3.84\beta + 0.363\beta^2$	$44.4 - 5.22\beta$
$i=1$	0	$-313.31 + 13.42\beta$	$429 - 9.84\beta - 1.615\beta^2$	$-156.9 + 18.92\beta$
$i=2$	0	$408.9 - 21.54\beta$	$-528.3 + 1.93\beta + 3.63\beta^2$	$204.3 - 25.44\beta$
$i=3$	5.5-	$-273.4 + 15.3\beta$	$263 + 15.7\beta - 3.63\beta^2$	$-115.5 + 15\beta$
$i=4$	$-2.25 - ak/2 + \beta$	$47.8 - 4.06\beta$	$ak/2 - 27.05 - 16.18\beta + 10815\beta^2$	$23.7 - 3.26\beta$
$i=5$	0	0	$-8.44 + 4.50\beta - 0.363\beta^2$	0

Con el término de efecto de la presión en la entalpía de la ecuación 6.3.2.1. o 6.3.2.2. la entalpía total puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$H = H^* - \frac{R1}{M} \left(\frac{H^* - H}{RT} \right) \quad 6.3.2.3.$$

Procedimiento:

- 1- Usar el procedimiento 5.3.1.2. para calcular P_r a las condiciones reducidas deseadas. Retener T, T_r, P_r y ak de este procedimiento.
- 2- En base a la temperatura y densidad reducidas elegir la ec. 6.3.2.1. o 6.3.2.2. y calcular el valor del término de efecto de la presión en la entalpía.

- 3- Determinar la entalpía del gas ideal con el procedimiento 6.2.
- 4- Calcular la entalpía total con la ecuación 6.3.2.3.

Esta ecuación es aplicable en amplios intervalos de presión, pero la exactitud decrece a presiones cercanas o superiores a 30 000 psia

6.4. ENTALPIA DE LIQUIDOS Y GASES REALES DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS

Las tablas del procedimiento 6.3.1. se usan para mezclas de hidrocarburos empleando las condiciones pseudocríticas para calcular las condiciones reducidas. La temperatura y presión pseudocríticas y el factor acéntrico de la mezcla se calcula con las ecuaciones:

$$T_{pc} = \sum_{i=1}^n X_i T_{ci} \quad P_{pc} = \sum_{i=1}^n X_i P_{ci} \quad W = \sum_{i=1}^n X_i W_i$$

El procedimiento 6.3.1. se usa para calcular el efecto de la presión en la entalpía de la mezcla y este término se sustrae de la entalpía del gas ideal de la mezcla y se define como:

$$H = \sum_{i=1}^n W_i H_i \quad 6.4.1.$$

Procedimientos:

- 1- Para mezclas de composición conocida, obtener las masas moleculares, el factor acéntrico y las condiciones críticas de cada componente.
- 2- Calcular las condiciones pseudocríticas y el factor acéntrico de la mezcla. Calcular las condiciones reducidas.
- 3- Calcular la entalpía del gas ideal de la mezcla con la ecuación 6.4.1. y la masa molecular de la mezcla.
- 4- Calcular el efecto de la presión en la entalpía de la mezcla con los pasos 3 y 4 del procedimiento 6.3.1. y la entalpía total con el paso 6 del mismo procedimiento.

Para mezclas hidrocarburo-hidrocarburo, se obtienen mejores resultados en la región cercana a la crítica si se

usan las condiciones críticas en vez de las pseudocríticas. Esta región se encuentra a $1.0 < Tr < 1.2$ y $1.0 < Pr < 3.0$. Para temperaturas supercríticas ($Tr > 1$) y altas presiones ($Pr > 5$) el error puede reducirse ligeramente usando la presión de correspondencia de la mezcla en lugar de la pseudocrítica:

$$F_{mc} = \frac{R T_{pc} \sum_{i=1}^n X_i Z_{ci}}{\sum_{i=1}^n X_i V_{ci} M_i}$$

6.5. ENTALPIA DE FRACCIONES DE PETROLEO

Este procedimiento incluye las figuras 6.5.1. a 6.5.7. que son gráficas directas de las entalpías del líquido y vapor de fracciones del petróleo de cero a 1 atm. Cada figura se aplica a un valor diferente del factor de caracterización de Watson. La corrección por efecto de la presión en la entalpía de la fase vapor se incluye en cada gráfica y puede extrapolarse usando las figuras 6.5.6. y 6.5.7. El efecto de la presión en la fase líquida es pequeño y generalmente despreciable.

Las entalpías de vaporización son simplemente la diferencia entre las entalpías del vapor y el líquido leídas en las líneas sólidas, la entalpía de vaporización superatmosférico es la diferencia de entalpías leídas en las líneas punteadas. En ambos casos es el calor asociado con la vaporización de líquido a vapor a la misma composición. Cuando ocurre vaporización parcial se usan los métodos EFV del capítulo 2 para determinar las propiedades de las porciones líquida y vapor, y estas se usan para determinar el cambio de entalpía con las figs. 6.5.1. a 6.5.4.

Procedimiento:

- 1- Determinar el factor de caracterización de Watson (cap.1) Para entalpías de líquidos ir al paso 2; para vapores al paso 3; para calores de vaporización subatmosféricos al paso 4; y para calores de superatmosféricos al paso 5.
- 2- Si la entalpía deseada es para la fase líquida, usar las figuras 6.5.1. a 6.5.4.; leer directamente de las líneas sólidas designadas LQ. Interpoliar linealmente en el factor de Watson para obtener la entalpía

- deseada. Si la presión es mayor a 1000 psi corregir por presión con la fig. 6.5.5.
- 3- Si la entalpía deseada es para vapor, usar las figuras 6.5.1. a 6.5.4. leyendo directamente en las líneas sólidas superiores designadas VAP. Para cada uno de estos valores, aplicar la corrección por presión en la misma figura. Interpoliar linealmente en el factor de Watson para obtener la entalpía deseada.
 - 4- Para calores de vaporización a presiones subatmosféricas, seguir los pasos 2 y 3 y tomar la diferencia.
 - 5- Para calores de vaporización a presiones superatmosféricas, usar las dos partes de las figuras 6.5.1. a 6.5.4. Leer la diferencia entre las entalpías del líquido y el vapor de las líneas punteadas. No aplique corrección por presión. Interpole linealmente entre estos valores en el factor de Watson para obtener el calor de vaporización deseado.

Si la temperatura deseada es mayor que la pseudocrítica, esta aproximación debe modificarse. En este caso, se determina la temperatura pseudocrítica de la mezcla teniendo la gravedad API y el factor de Watson igual al de la carta de entalpía que se este usando. Las temperaturas pseudocríticas para este propósito se dan en la fig. 6.5.6. Obtener todos los valores de la carta que se necesiten a la misma distancia de temperaturas por debajo de esta temperatura pseudocrítica.

TABLE 631
EFECTO DE LA PRESION EN LA ENTALPIA, $\left(\frac{h^* - \bar{h}}{RT}\right)^m$
TERMINO DEL FLUIDO SIMPLE

(Part of Procedure 713.1)

Reduced Temperature	Reduced Pressure																			
	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.4	2.6	2.8
0.07	0.57	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52	4.52
0.08	0.57	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55
0.10	0.57	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60	4.60
0.15	0.57	0.52	0.55	0.59	0.63	0.67	0.71	0.75	0.79	0.83	0.87	0.91	0.95	0.99	1.03	1.07	1.11	1.15	1.19	1.23
0.20	0.57	0.47	0.51	0.55	0.59	0.63	0.67	0.71	0.75	0.79	0.83	0.87	0.91	0.95	0.99	1.03	1.07	1.11	1.15	1.19
0.30	0.57	0.47	0.51	0.55	0.59	0.63	0.67	0.71	0.75	0.79	0.83	0.87	0.91	0.95	0.99	1.03	1.07	1.11	1.15	1.19
0.40	0.57	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95	1.00	1.05	1.10	1.15	1.20	1.25	1.30	1.35
0.50	0.57	0.44	0.49	0.54	0.59	0.64	0.69	0.74	0.79	0.84	0.89	0.94	0.99	1.04	1.09	1.14	1.19	1.24	1.29	1.34
0.60	0.57	0.43	0.48	0.53	0.58	0.63	0.68	0.73	0.78	0.83	0.88	0.93	0.98	1.03	1.08	1.13	1.18	1.23	1.28	1.33
0.70	0.57	0.42	0.47	0.52	0.57	0.62	0.67	0.72	0.77	0.82	0.87	0.92	0.97	1.02	1.07	1.12	1.17	1.22	1.27	1.32
0.80	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
0.90	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
1.00	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
1.10	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
1.20	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
1.30	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
1.40	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
1.50	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
1.60	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
1.70	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
1.80	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
1.90	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
2.00	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
3.00	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
4.00	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
5.00	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
6.00	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
7.00	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
8.00	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
9.00	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31
10.00	0.57	0.41	0.46	0.51	0.56	0.61	0.66	0.71	0.76	0.81	0.86	0.91	0.96	1.01	1.06	1.11	1.16	1.21	1.26	1.31

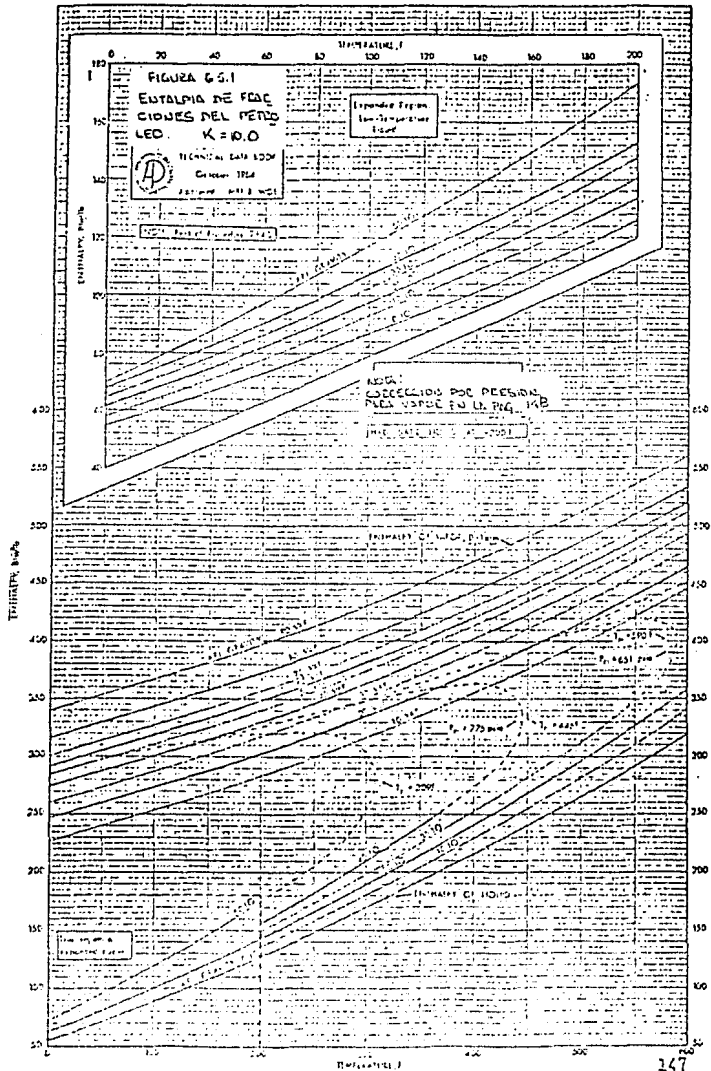
(Cont'd)

TABLE 6311 (Continued)

Reduced Temperature	Reduced Pressure														
	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	4.0	4.1	4.2	4.3	4.4
0.99	4.22	4.31	4.31	4.31	4.30	4.29	4.28	4.27	4.26	4.25	4.24	4.23	4.22	4.21	4.20
0.91	4.32	4.32	4.31	4.30	4.29	4.28	4.27	4.26	4.25	4.24	4.23	4.22	4.21	4.20	4.19
0.80	4.11	4.10	4.10	4.10	4.10	4.09	4.09	4.08	4.08	4.07	4.07	4.06	4.06	4.05	4.04
0.63	3.91	3.90	3.90	3.89	3.89	3.88	3.88	3.87	3.87	3.86	3.86	3.85	3.85	3.84	3.83
0.50	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70
0.39	3.74	3.74	3.74	3.73	3.73	3.73	3.72	3.72	3.71	3.71	3.70	3.70	3.69	3.68	3.67
0.29	3.70	3.71	3.71	3.71	3.70	3.70	3.70	3.69	3.69	3.68	3.67	3.67	3.66	3.65	3.64
0.21	3.64	3.65	3.65	3.65	3.64	3.64	3.64	3.63	3.63	3.62	3.62	3.61	3.61	3.60	3.59
0.12	3.59	3.61	3.61	3.61	3.61	3.61	3.61	3.61	3.61	3.60	3.60	3.59	3.59	3.58	3.57
0.03	3.54	3.56	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.56	3.56	3.55	3.54	3.53
0.01	3.49	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51
0.05	3.44	3.44	3.44	3.44	3.44	3.44	3.44	3.44	3.44	3.44	3.44	3.44	3.44	3.44	3.44
0.04	3.40	3.41	3.41	3.41	3.41	3.41	3.41	3.41	3.41	3.41	3.41	3.41	3.41	3.41	3.41
0.03	3.35	3.37	3.37	3.37	3.37	3.37	3.37	3.37	3.37	3.37	3.37	3.37	3.37	3.37	3.37
0.02	3.30	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33
0.01	3.25	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28
0.10	3.20	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24
0.11	3.11	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13
0.12	3.02	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06
0.13	2.93	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98
0.20	2.76	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81
0.23	2.59	2.64	2.64	2.64	2.64	2.64	2.64	2.64	2.64	2.64	2.64	2.64	2.64	2.64	2.64
0.30	2.46	2.52	2.52	2.52	2.52	2.52	2.52	2.52	2.52	2.52	2.52	2.52	2.52	2.52	2.52
0.40	2.16	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24
0.60	1.79	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87
0.80	1.53	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61
1.00	1.33	1.39	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44
1.20	1.15	1.21	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27
1.50	1.01	1.04	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
1.95	0.81	0.82	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87
2.00	0.74	0.72	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
2.50	0.61	0.60	0.62	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64
3.00	0.51	0.53	0.54	0.56	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
3.50	0.49	0.50	0.51	0.52	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53
4.00	0.41	0.41	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42

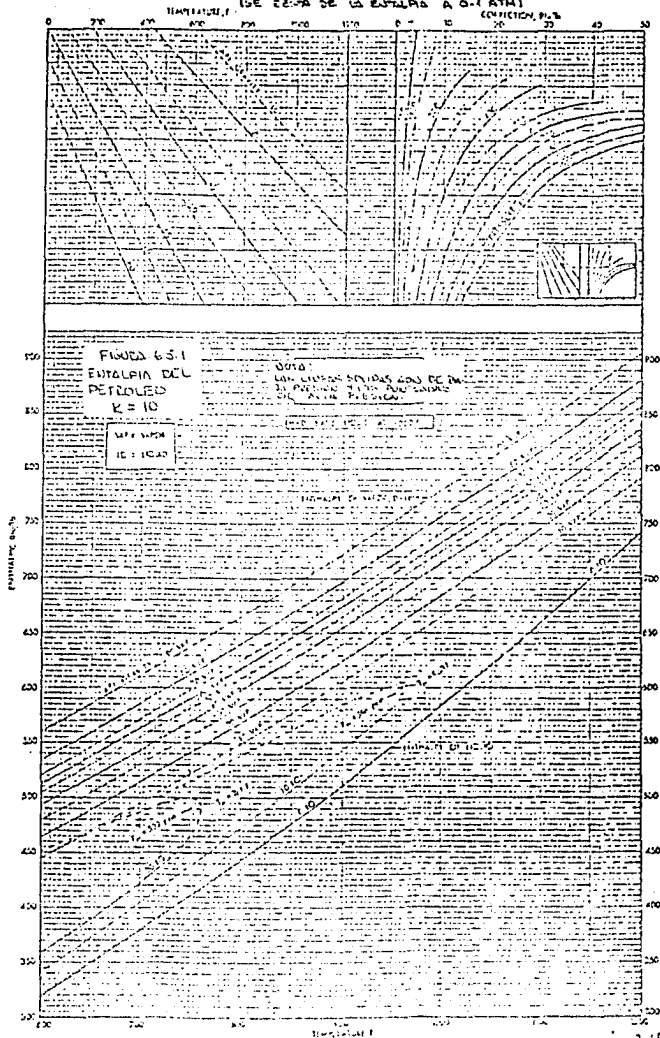
TABLE 6312
EFECTO DE LA PRESION EN LA ENTALPIA
DE TERMINO DE CORRECCION $\left(\frac{h'' - \bar{h}'}{RT_1}\right)^{**}$
(Part of Procedure 7H3.1)

Temperature Pressure	Reduced Pressure																				
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
0.00	0.44	5.03	1.04	2.01	2.98	3.97	4.94	5.91	6.88	7.85	8.82	9.79	10.76	11.73	12.70	13.67	14.64	15.61	16.58	17.55	18.52
0.01	0.41	4.74	0.91	1.70	2.57	3.45	4.33	5.20	6.07	6.95	7.82	8.69	9.56	10.43	11.30	12.17	13.04	13.91	14.78	15.65	16.52
0.02	0.38	4.45	0.78	1.50	2.30	3.10	3.90	4.70	5.50	6.30	7.10	7.90	8.70	9.50	10.30	11.10	11.90	12.70	13.50	14.30	15.10
0.03	0.35	4.17	0.65	1.32	2.05	2.79	3.53	4.27	5.01	5.75	6.49	7.23	7.97	8.71	9.45	10.19	10.93	11.67	12.41	13.15	13.89
0.04	0.32	3.89	0.52	1.15	1.80	2.46	3.11	3.77	4.42	5.07	5.72	6.37	7.02	7.67	8.32	8.97	9.62	10.27	10.92	11.57	12.22
0.05	0.29	3.61	0.40	1.00	1.60	2.15	2.70	3.25	3.80	4.35	4.90	5.45	6.00	6.55	7.10	7.65	8.20	8.75	9.30	9.85	10.40
0.10	0.24	3.04	0.26	0.75	1.20	1.65	2.10	2.55	3.00	3.45	3.90	4.35	4.80	5.25	5.70	6.15	6.60	7.05	7.50	7.95	8.40
0.20	0.18	2.15	0.14	0.54	0.84	1.14	1.44	1.74	2.04	2.34	2.64	2.94	3.24	3.54	3.84	4.14	4.44	4.74	5.04	5.34	5.64
0.30	0.17	1.74	0.13	0.45	0.73	1.01	1.29	1.57	1.85	2.13	2.41	2.69	2.97	3.25	3.53	3.81	4.09	4.37	4.65	4.93	5.21
0.40	0.16	1.41	0.12	0.36	0.59	0.82	1.05	1.28	1.51	1.74	1.97	2.20	2.43	2.66	2.89	3.12	3.35	3.58	3.81	4.04	4.27
0.50	0.15	1.10	0.11	0.28	0.46	0.64	0.82	1.00	1.18	1.36	1.54	1.72	1.90	2.08	2.26	2.44	2.62	2.80	2.98	3.16	3.34
1.05	0.14	0.79	0.10	0.20	0.33	0.47	0.61	0.75	0.89	1.03	1.17	1.31	1.45	1.59	1.73	1.87	2.01	2.15	2.29	2.43	2.57
1.50	0.13	0.60	0.09	0.15	0.24	0.33	0.43	0.52	0.62	0.71	0.81	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50	1.60	1.70	1.80
2.00	0.12	0.47	0.08	0.11	0.18	0.25	0.32	0.39	0.46	0.53	0.60	0.67	0.74	0.81	0.88	0.95	1.02	1.09	1.16	1.23	1.30
3.00	0.11	0.34	0.07	0.08	0.13	0.18	0.23	0.28	0.33	0.38	0.43	0.48	0.53	0.58	0.63	0.68	0.73	0.78	0.83	0.88	0.93
4.00	0.10	0.25	0.06	0.06	0.10	0.14	0.18	0.22	0.26	0.30	0.34	0.38	0.42	0.46	0.50	0.54	0.58	0.62	0.66	0.70	0.74
5.00	0.09	0.19	0.05	0.05	0.08	0.11	0.14	0.17	0.20	0.23	0.26	0.29	0.32	0.35	0.38	0.41	0.44	0.47	0.50	0.53	0.56
6.00	0.09	0.16	0.05	0.04	0.06	0.08	0.11	0.13	0.15	0.17	0.19	0.21	0.23	0.25	0.27	0.29	0.31	0.33	0.35	0.37	0.39
7.00	0.08	0.14	0.04	0.04	0.05	0.07	0.09	0.11	0.13	0.14	0.16	0.17	0.19	0.21	0.22	0.24	0.25	0.27	0.28	0.29	0.31
8.00	0.08	0.13	0.04	0.03	0.04	0.05	0.06	0.08	0.09	0.11	0.12	0.13	0.15	0.16	0.17	0.19	0.20	0.21	0.22	0.23	0.24
9.00	0.08	0.12	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.06	0.07	0.09	0.10	0.11	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17	0.18	0.19	0.20
10.00	0.07	0.11	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17	0.18
15.00	0.06	0.08	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08	0.08	0.09	0.10	0.10	0.11	0.11	0.12
20.00	0.06	0.07	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.08
30.00	0.05	0.06	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06
40.00	0.05	0.05	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
50.00	0.04	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
60.00	0.04	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
70.00	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
80.00	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
90.00	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100.00	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00



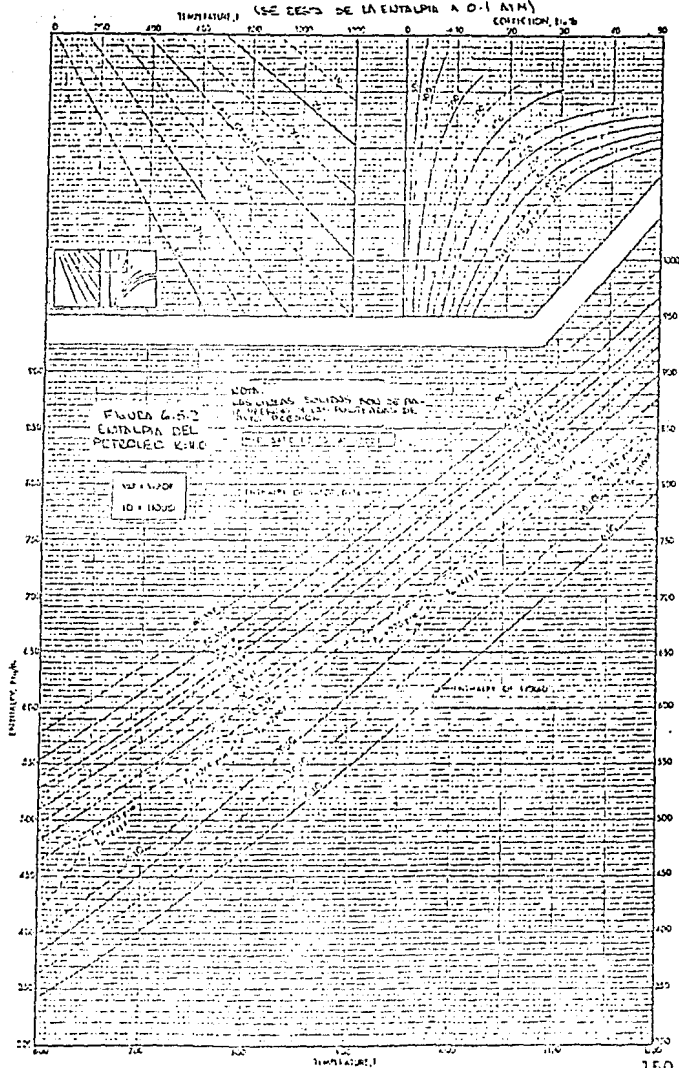
COLECCION DEL DISEÑO PARA LA
ENTALPIA DE VAPORES.

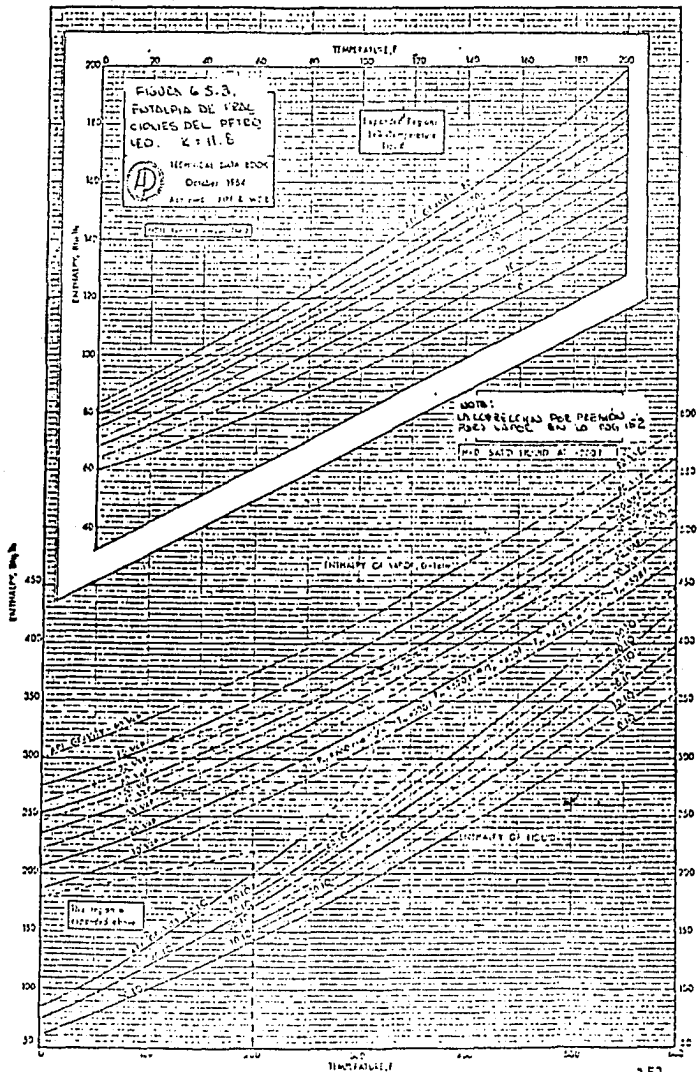
(SE ZEREA DE LA ENTALPIA A 0-1 ATM)



CORRECCION POR PRESION PARA
LA ENTALPIA DEL VAPOR.

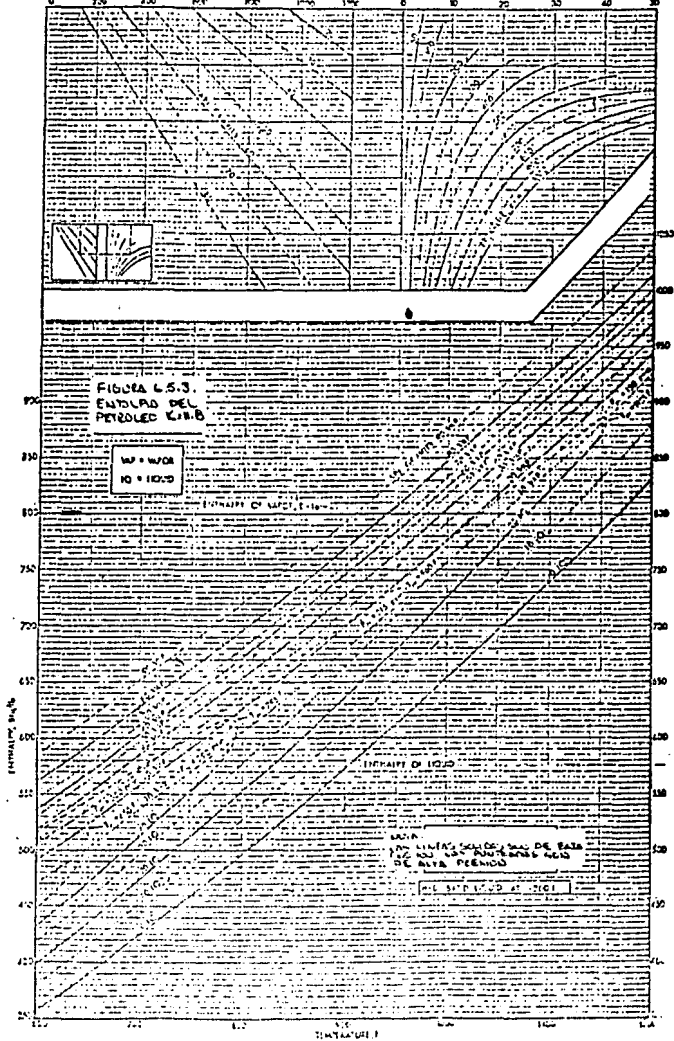
(SE USA DE LA ENTALPIA A 0.1 ATM)



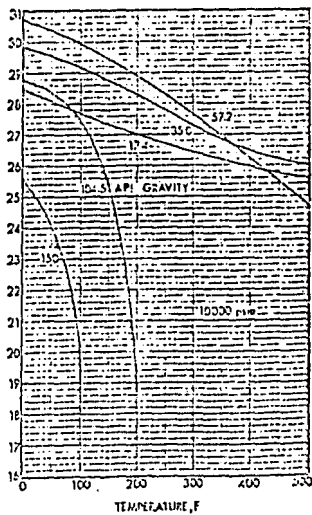
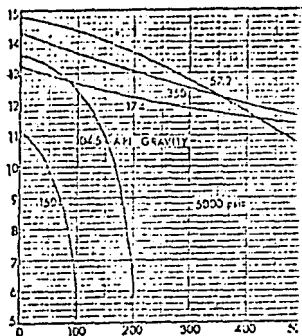
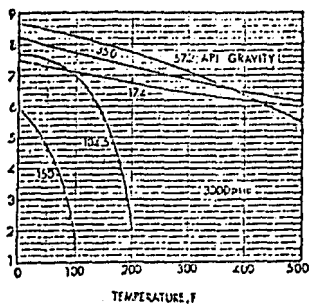
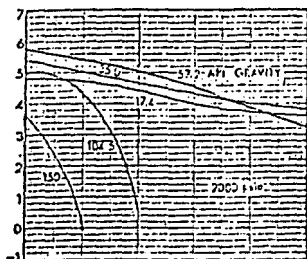
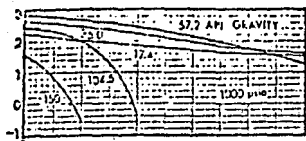


COLECCION PCE DEBISON PARA
LA ENTALPIA DE VAPORES.

TEMPERATURA Y LA CESTA DE LA ENTALPIA A 0.1 ATM. REDUCCION P.C.B.



ENTHALPY CORRECTION, Btu/lb -ADD TO ENTHALPY OF LIQUID AT 0-1 atm



NOTE: Follow Procedure 7B1.2

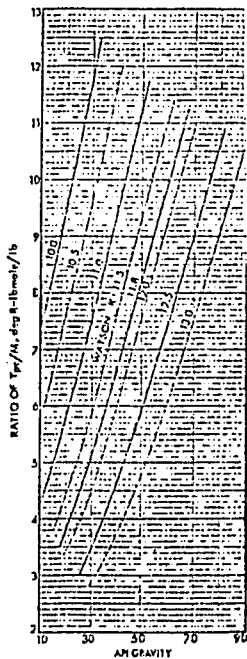
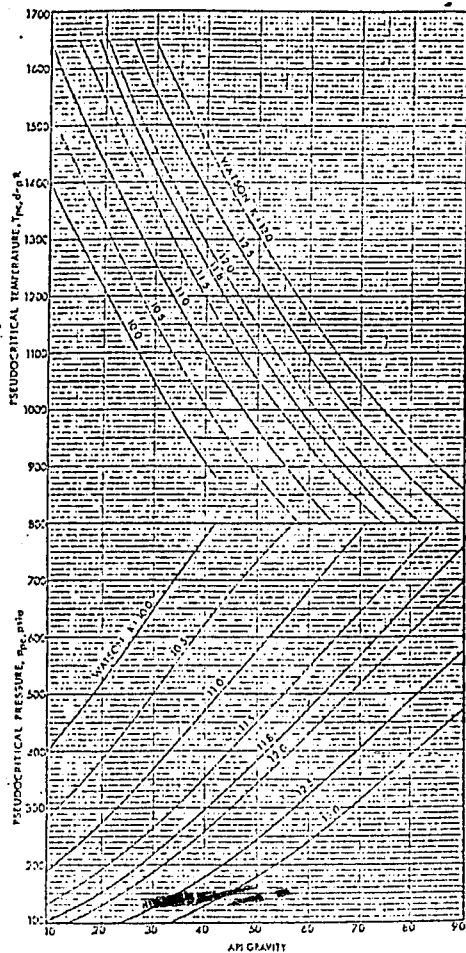
FIGURA 6.5.6.
EFECTO DE LA PRESION EN LA ENTALPIA DE LIQUIDOS DE REACCION DEL PETROLEO



TECHNICAL DATA BOOK

October 1954

Assumed: MEF & WGS



NOTE: For use only as a
Part of Figure 7B4.2

NOTA:
ESTE FIGURA ES UNO DE LOS
PARTES DE LA FIGURA 7B4.2

FIGURA 6-57
RELACIONES ENTRE LAS
PRESIONES Y TEMPERATURAS
CRÍTICAS PSEUDOCRÍTICAS
DE LOS PETRÓLEOS.



TECHNICAL DATA BOOK
October 1964
Revised: API 2MCS

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE ENTALPIA DE GASES REALES
(ENTALPIA)

El programa para calcular la entalpía de gases reales se basa en el procedimiento 6.3.2.

Al inicio del programa se pregunta si se conoce la densidad:

CONOCE LA DENS? (deberá responderse SI o NO)

Si la respuesta es afirmativa se pregunta :

DENS? densidad en lb/ft³
Tc? temperatura crítica en °R.
Pc? presión crítica en lb/in² abs.
Vc? volumen crítico en ft³/lb.

Si la respuesta es negativa, se ejecutara el programa para calcular la densidad de hidrocarburos gaseosos puros (DENS). (refiérase a este programa para conocer sus características).

Una vez conocida o calculada la densidad preguntara:

T? temperatura a la que se requiere la entalpía en ft.
M? peso molecular

Una vez calculado el término $(H^* - H^0)/(RT)$ de acuerdo a las condiciones de T_r y P_r existentes, se calcula la entalpía del gas ideal con el procedimiento 6.2. Para esto se necesitan los valores de las constantes tomadas de la tabla 6.2.1.

A?
B?
C?
D?
E?

con estos valores se realiza la subrutina IDEAL.

Se calcula la entalpía real y el resultado aparece como:

$H = \dots$

LISTADO (ENTALPIA)

01	LEL ENTALPIA	44	RCL 02
02	LEL AB1	45	*
03	S1	46	RCL 09
04	ASTO 10	47	RCL 01
05	CONOCES LA DENS?	48	*
06	ASH	49	/
07	PROMPT	50	STO 06
08	ASTO X	51	-47.37323
09	AOFF	52	*
10	RCL 10	53	20.002239
11	X=Y?	54	+
12	GTO 01	55	STO 08
13	XEQ DENS	56	RCL 03
14	STO 19	57	RCL 01
15	GTO 02	58	/
16	LEL 01	59	STO 10
17	DENS?	60	4.919
18	PROMPT	61	RCL 11
19	STO 19	62	*
20	TC?	63	5.811
21	PROMPT	64	+
22	STO 01	65	STO 19
23	PC?	66	1
24	PROMPT	67	RCL 20
25	STO 02	68	X<=Y?
26	VC?	69	GTO 03
27	PROMPT	70	1
28	STO 04	71	RCL 10
29	RCL 19	72	X<=Y?
30	*	73	GTO 03
31	STO 20	74	0
32	XEQ FAC ASC	75	STO 07
33	LEL 02	76	0
34	1.986	77	STO 12
35	STO 09	78	0
36	T?	79	STO 13
37	PROMPT	80	0
38	STO 03	81	STO 14
39	M?	82	0
40	PROMPT	83	STO 17
41	STO 05	84	5.5
42	RCL 04	85	RCL 08
43	*	86	-

87	STO 15	133	*
88	RCL 08	134	-
89	RCL 19	135	RCL 14
90	2	136	RCL 20
91	/	137	X ²
92	-	138	*
93	2.25	139	RCL 20
94	-	140	LN
95	STO 16	141	*
96	LBL 04	142	+
97	RCL 12	143	RCL 15
98	RCL 13	144	RCL 20
99	RCL 20	145	3
100	*	146	Y*X
101	+	147	*
102	RCL 14	148	+
103	RCL 20	149	RCL 16
104	X ²	150	RCL 20
105	*	151	4
106	+	152	Y*X
107	RCL 15	153	*
108	RCL 20	154	0.5
109	3	155	*
110	Y*X	156	+
111	*	157	RCL 17
112	+	158	RCL 20
113	RCL 16	159	5
114	RCL 20	160	Y*X
115	4	161	*
116	Y*X	162	0.3333
117	+	163	*
118	+	164	+
119	RCL 17	165	RCL 20
120	RCL 20	166	X ²
121	5	167	/
122	Y*X	168	STO 22
123	*	169	RTN
124	+	170	LBL ADS
125	RCL 20	171	RCL 21
126	/	172	STO 23
127	STO 21	173	RCL 22
128	RCL 12	174	STO 24
129	-0.5	175	RCL 20
130	*	176	STO 27
131	RCL 13	177	1
132	RCL 20	178	STO 20

179	XEQ 04	225	15.3
180	RCL 27	226	RCL 08
181	STD 20	227	*
182	FS? 02	228	237.4
183	RTN	229	-
184	RCL 23	230	STD 15
185	RCL 20	231	47.8
186	/	232	ENTER
187	RCL 21	233	4.06
188	-	234	RCL 08
189	RCL 24	235	*
190	RCL 22	236	-
191	-	236	STD 16
192	RCL 07	237	1
193	2	238	ST+07
194	-	239	DEQ 04
195	STD 28	240	FS? 02
196	*	241	RTN
197	-	242	XEQ ABS
198	RCL 10	243	LBL ABS
199	RCL 28	244	3.84
200	Y*X	245	RCL 08
201	*	246	*
202	ST+26	247	0.363
203	RTN	248	RCL 08
204	LBL ABS2	249	X*2
205	88.5	250	*
206	ENTER	251	+
207	3.12	252	124.46
208	RCL 08	253	-
209	*	254	STD 12
210	-	255	429
211	STD 12	256	ENTER
212	13.42	257	9.84
213	RCL 08	258	RCL 08
214	*	259	*
215	313.3	260	-
216	-	261	1.815
217	STD 13	262	RCL 08
218	408.9	263	X*2
219	ENTER	264	*
220	21.54	265	-
221	RCL 08	266	STD 13
222	*	267	1.93
223	-	268	RCL 08
224	STD 14	269	*

270	3.63	317	XEQ 04
271	RCL 08	318	F97 02
272	X*2	319	RTN
273	*	320	XEQ 05
274	+	321	LBL AB4
275	523.8	322	44.4
276	-	323	ENTER
277	STO 14	324	5.22
278	15.7	325	RCL 08
279	RCL 08	326	*
281	3.63	327	-
282	RCL 08	328	STO 12
283	X*2	329	18.92
284	*	330	RCL 08
285	-	331	*
286	262	332	156.9
287	+	333	-
288	STO 1	334	STO 13
289	1.315	335	204.3
290	RCL 0	336	ENTER
291	X*2	337	25.44
292	*	338	RCL 08
293	16.15	339	*
294	RCL 0	340	-
295	*	341	STO 14
296	-	342	15
297	27.00	343	RCL 08
298	-	344	*
299	RCL	345	115.5
300	3	346	-
301	7	347	STO 15
302	+	348	23.7
303	STO	349	ENTER
304	4.5	350	3.26
305	RCL	351	RCL 08
306	-	352	*
307	8.44	353	-
308	-	354	STO 16
309	0.34	355	0
310	RCL	356	STO 17
311	X*2	357	1
312	*	357	ST+07
313	-	358	XEQ 04
314	STO	360	F97 02
315	1	361	RTN
316	ST+07	362	XEQ 05

363	RCL 26	409	1
364	RCL 06	410	-
365	CHS	411	RCL 08
366	*	412	*
367	STO 36	413	/
368	1	414	STO 32
369	STO 20	415	RCL 08
370	YEQ 03	416	3
371	RCL 38	417	-
372	RCL 36	418	RCL 08
373	+	419	3
374	STO 37	420	*
375	GTO IDEAL	421	1
376	LBL 03	422	-
377	SF 03	423	/
378	5.5	424	STO 33
379	STO 29	425	FS? 02
380	RCL 08	426	RTN
381	-	427	RCL 29
382	CHS	428	2
383	STO 30	429	*
384	RCL 08	430	RCL 10
385	2	431	/
386	*	432	3
387	RCL 19	433	RCL 30
388	-	434	*
389	RCL 29	435	RCL 10
390	-	436	X*2
391	1	437	/
392	+	438	+
393	0.5	439	RCL 20
394	*	440	>
395	STO 31	441	?
396	RCL 08	442	RCL 10
397	X*2	443	X*2
398	3	444	/
399	*	445	CHS
400	RCL 08	446	1
401	6	447	+
402	*	448	RCL 20
403	-	449	X*2
404	1	450	*
405	-	451	RCL 31
406	RCL 08	452	*
407	3	453	+
408	*	454	RCL 06

455	*	501	*
456	RCL 20	502	+
457	RCL 32	503	RCL 03
458	*	504	3
459	STO 34	505	Y*X
460	RCL 33	506	RCL 04
461	RCL 20	507	*
462	X*2	508	+
463	*	509	RCL 08
464	STO 35	510	1/X
465	-	520	RCL 06
466	1	521	*
467	RCL 34	522	+
468	-	523	RCL 07
469	RCL 35	524	+
470	+	525	STO 39
471	/	526	FS? 02
472	-	527	RTN
473	STO 38	528	RCL 09
474	RTN	529	RCL 03
475	SF 01	530	*
476	LBL IDEAL	531	RCL 05
477	A?	532	/
478	PROMPT	533	FS?C 01
479	STO 01	534	GTO 06
480	E?	535	RCL 37
481	PROMPT	536	*
482	STO 02	537	CHS
483	C?	538	RCL 39
484	PROMPT	539	+
485	STO 04	540	GTO 07
486	D?	541	LBL 06
487	PROMPT	542	RCL 38
488	STO 06	543	*
489	E?	544	CHS
490	PROMPT	545	RCL 39
491	STO 07	546	+
492	RCL 03	547	LBL 07
493	100	548	CF 03
494	/	549	H=
495	STO 08	550	ARCL X
496	RCL 01	551	AVIEW
497	*	552	END
498	RCL 08		
499	X*2		
500	RCL 02		

DIRECCION Y LISTA DE VARIABLES

TC	TEMPERATURA CRITICA (R)	01
PC	PRESION CRITICA (PSIA)	02
T	TEMPERATURA DESEADA (R)	03
VC	VOLUMEN CRITICO (FT ³ /LB)	04
TR	TEMPERATURA REDUCIDA	10
M	MAZA MOLECULAR	05
ZC	FACTOR DE COMPRESIBILIDAD CRITICO	06
J	CONTADOR	07
BETA	FUNCION TABULAR DE TR	08
W	FACTOR ACENTRICO	11
K0J		12
K1J		13
K2J		14
K3J		15
K4J		16
K5J		17
	SUMATORIA (ec. 6.3.2.2.)	18
AK	PARAMETRO DE RIEDEL	19
QJ(P_r)		23
WJ(P_r)		24
QJ(1)		21
WJ(1)		22
Tr*(J-2)		25
		26
P_r		20
		27
J-2		28
K0		29
K1		30
K2		31
B		32
B'		33
E P_r		34
B P_r		35
-ZC		36
H REG 2	ENTALPIA EN LA REGION 2	37
H REG 1	ENTALPIA EN LA REGION 1	38
H IDEAL	ENTALPIA DE GAS IDEAL	39
A	CONSTANTE PARA CALCULO DE H IDEAL	01
B	"	02
C	"	04
D	"	06
E	"	07
R(1.986)	CONSTANTE DE LOS GASES	09

EJEMPLOS

Estime la entalpía del isobutano a 160 °F.

$V_c = 0.0724 \text{ ft}^3/\text{lb}$
 $T_c = 274.96 \text{ F} = 714.96 \text{ °R}$
 $P_c = 529.1 \text{ psia}$
 $\rho = 1.315 \text{ lb/ft}^3$
 $M = 58.12$
 $W = 0.1849$

Resultado: $H = 312.76 \text{ BTU/lb @ } 160 \text{ °F}$

2.- Estime la entalpía del 1-3-butadieno a 90 °F.

$V_c = 0.0654$
 $T_c = 306 \text{ F} = 766 \text{ °R}$
 $P_c = 628 \text{ psia}$
 $\rho = 0.5081 \text{ lb/ft}^3$
 $M = 54.09$
 $W = 0.1955$

Resultado: $H = 315.53 \text{ BTU/lb @ } 90 \text{ °F}$

3.- Estimar la entalpía del etano a 20 °F.

$V_c = 0.0733 \text{ ft}^3/\text{lb}$
 $T_c = 30.32 \text{ F} = 550.32 \text{ °R}$
 $P_c = 700.8 \text{ psia}$
 $\rho = 2.3821 \text{ lb/ft}^3$
 $M = 30.07$
 $W = 0.986$

Resultado: $H = 200.9 \text{ BTU/lb @ } 20 \text{ °F}$

NOMENCLATURA

A	constante para cálculo de entalpía ideal tabulada en la tabla 6.2.1.
ak	parámetro de Riedel
B	constante tabulada en la tabla 6.2.1
C	constante tabulada en la tabla 6.2.1.
D	constante tabulada en la tabla 6.2.1.
E	constante para conversión de bases tabulado en la tabla 6.2.1., BTU/lb.
G	propiedad que se desea predecir a T y P
G(0)	propiedad de un fluido simple tabulada como función de Tr y Pr.
G(1)	término de corrección por acentricidad molecular tabulado como función de Tr y Pr.
H*	entalpía del gas ideal a T, referida a la entalpía base de 0 BTU/lb para líquido saturado a - 200 °F.
Hi	entalpía de gas ideal del componente i, BTU/lb
H _{240°F}	entalpía total, BTU/lb referida a 0 BTU/lb para líquido saturado a - 200 F. H es la cantidad molar análoga.
H ^o	entalpía del gas ideal API Research Project 44 a T, BTU/lb
H ₀ ^o	entalpía base = 0 BTU/lb.
H _T ^o	entalpía del gas ideal a temperatura T, BTU/lb.
H _T ^o	entalpía del gas ideal API Research Project 44 a T, BTU/lb.
(H* - H ₀ ^o) _T	entalpía del gas ideal a una temperatura T, referida a la base H ₀ ^o = 0 BTU/lb para líquido saturado a - 200 °F.
(H ^o - H _T ^o) _T	entalpía del gas ideal a la misma temperatura T, referida a la base del API Research Project 44 H ₀ ^o = 0 BTU/lb para el gas ideal a 0 R.
(H ^o - H _T ^o) _{240°F}	entalpía del gas ideal a - 200 °F del API Research Project 44.
$\left(\frac{\bar{H}^o - \bar{H}}{RT_c} \right)$	efecto de la presión en la entalpía
$\left(\frac{\bar{H}^o - \bar{H}}{RT_c} \right)_{(0)}$	efecto de la presión en la entalpía de un fluido simple tabulada como función de Tr y Pr en la tabla 6.3.1.1.

$\left(\frac{\bar{H}^s - \bar{H}^l}{RT_c} \right) (1)$	corrección por asimetría molecular tabulado como función de Tr y Tr en la tabla 6.3.1.2.
$\left(\frac{\bar{H}^s - \bar{H}^l}{RT_c} \right)$	efecto de la presión en la entalpía.
$\left(\frac{\bar{H}^s - \bar{H}^l}{RT_c} \right)$	resultado de la ec. 6.3.2.1. evaluado a $p = 1$
K_{ij}	constantes para cada compuesto dadas como función de β en la tabla 6.3.2.
M	masa molecular.
P	presión, lb/in ² abs.
P_c	presión crítica, lb/in ² .
p_r	presión reducida, P/P_c .
R	constante de los gases = 1.987 BTU/lb mol R.
T	temperatura R.
T_b	temperatura normal de ebullición °F.
T_c	temperatura crítica °R (o °F).
Tr	temperatura reducida, T/T_c .
U	energía interna.
V	volumen molar ft ³ /lb mol.
V_c	volumen crítico ft ³ /lb mol.
W	factor acérmico
z_1	fracción peso del componente 1.
z_c	factor de compresibilidad crítico.
\bar{E}	función tabulada de T_c dada en el proc. 6.3.1.2.
λ_b	calor de vaporización en el punto normal de ebullición.
ρ	densidad molar, lb mol/ft ³
ρ_c	densidad crítica, lb mol/ft ³
ρ_r	densidad reducida, $\rho/\rho_c = V_c/V$

CAPÍTULO 7

CALOR DE VAPORIZACION

7.1. INTRODUCCION

Cuando se añade continuamente calor a una sustancia hasta alcanzar su punto de ebullición a una presión determinada, el proceso de vaporización se hace mas evidente. En este proceso, la temperatura permanece constante hasta que se convierte en vapor la última gota de líquido; en los estados terminales se obtiene vapor saturado.

La cantidad de energía gastada en convertir una unidad de masa líquida en su punto de ebullición a vapor se llama entalpia de vaporización y se denota H_v .

Esta entalpia se determina completamente con la presión y la temperatura; cuando estos parámetros aumentan, H_v decrece hasta haberse cero en el punto crítico.

La ecuación Clausius-Clapeyron proporciona información sobre la pendiente de la curva que representa el equilibrio líquido-vapor en el diagrama P-T. La pendiente se obtiene notando que en todos los puntos de la curva rige $G_I = G_{II}$ donde I y II denotan fases diferentes.

$$dG_I = dG_{II}$$

$$V_I dP - S_I dT = V_{II} dP - S_{II} dT$$

Despejando dP/dT y basados en el hecho de que

$$G_I = H_I - TS_I = H_{II} - TS_{II} = G_{II}$$

$$S_{II} - S_I = \frac{H_{II} - H_I}{T}$$

Para entropía, se obtiene el resultado conocido como ec. de Clausius :

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{eq} = \frac{S_{II} - S_I}{V_{II} - V_I} = \frac{H_{II} - H_I}{(V_{II} - V_I) T}$$

Si se considera que la fase II es vapor y la I es líquido, entonces $H_{II} - H_I = \Delta H_v$ es la variación de

entalpía en la vaporización y $V_{II} - V_I = \Delta V$ es la variación del volumen específico que ocurre en la vaporización. Se puede obtener una forma aproximada de esta ecuación haciendo notar que usualmente $V_{liq} \ll V_{vap}$ y que si el vapor es un gas ideal:

$$V_v = \frac{RT}{P}$$

Sustituyendo estas simplificaciones, la ec. de Clausius así transformada, recibe el nombre de ec. de Clausius-Clapeyron:

$$d \ln P = - \frac{\Delta H_v}{R} d \left(\frac{1}{T} \right)$$

esta ecuación puede, a su vez ser integrada sobre un intervalo de temperaturas en el cual ΔH_v sea constante para obtener:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Todas las condiciones anteriores se cumplen razonablemente bien siempre y cuando no estemos cerca del punto crítico.

La entalpía de vaporización de hidrocarburos puros se puede predecir con el procedimiento 7.2. que está basado en la extensión de Pitzer del teorema de estados correspondientes.

Para mezclas la predicción de la entalpía de vaporización es considerablemente más compleja. La vaporización puede tener lugar a composición constante con la variación de temperatura o presión o a temperatura y presión constante, con variación de la composición. Los tres casos requieren conocer el equilibrio líquido-vapor. Para la integración isobárica de la entalpía de vaporización se requieren conocer las temperaturas de burbuja y rocío; para la integración isotérmica se requieren las presiones de burbuja y rocío; y para la diferencial, la composición de las fases líquida y vapor.

Para fracciones del petróleo, las cartas de entalpía usadas para estimar el calor de vaporización, se limitan a fracciones con pendientes de destilación ASTM D-86 menores a 2. Con esta simplificación, las mezclas se vaporizarán a temperatura constante con solo pequeños cambios de

presión, por lo tanto, las integrales isotérmica e isobárica son aproximadamente iguales y pueden leerse directamente de las cartas de entalpía.

Para calores de vaporización diferencial, se requieren los datos EFV del capítulo 2 antes de leer las entalpías del vapor y del líquido.

7.2. ENTALPIA DE VAPORIZACION DE HIDROCARBUROS PUROS

La figura 7.2.1. se usa para proporcionar los términos ΔS necesarios para calcular la entalpía de vaporización con la correlación siguiente:

$$\lambda = \frac{T}{H} \left[\bar{L} \Delta S(0) + W \Delta S(1) \right] \quad 7.2.1.$$

Este método no es preciso para sustancias polares ni en la región crítica. Por lo tanto, para temperaturas a menos de 20°F del punto crítico, calcule varios calores a temperaturas más bajas y grafique una curva suave que vaya decreciendo hasta $\lambda=0$ a $T = T_c$. El valor deseado se puede leer de esta gráfica.

El error promedio es de 1.2% excepto en la región cercana al punto crítico donde puede haber errores del 10%. Los términos de correlación $\Delta S(0)$ y $\Delta S(1)$ no se proporcionan a T_r menores a 0.56. En esta región se usa la siguiente ecuación:

$$\lambda = \lambda_0 \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_b} \right)^{0.38} \quad 7.2.2.$$

Las ecs. 7.2.1. y 7.2.2. son igual de confiables pero en ocasiones no coinciden entre ellas, por eso cuando se usen entalpías de vaporización en amplios intervalos de temperatura que incluyen valores superiores e inferiores a 0.56 se grafican los valores y se usa la que de una curva más suave.

7.3. ENTALPIA DE VAPORIZACION DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS

En la vaporización de mezclas, hay tres diferentes efectos de calor latente llamados: integral isobárica, integral isotérmica y calor de vaporización diferencial. Los dos cambios de calor integral se aplican a la vaporización total de líquido a vapor de idéntica composición ya sea a presión o a temperatura constante. Para realizar los cálculos, se considera que existe solamente una fase, inicialmente es líquido y finalmente vapor. El calor de vaporización diferencial es el cambio de entalpía que ocurre cuando una porción de la alimentación se ha vaporizado a presión y temperatura constante tomando la fase vapor de una composición y el líquido de otra. El término diferencial implica la existencia de equilibrio de fases.

El siguiente procedimiento se usa para calcular el entalpía de vaporización. Se requieren los datos de equilibrio líquido-vapor.

Procedimiento:

- 1- Se debe conocer la composición de la alimentación para los tres calores de vaporización. Para los calores integrales seguir con el paso 2, y para el diferencial con el paso 5.
- 2- Para condiciones isobáricas integrales, se debe conocer la presión y para las isotérmicas la temperatura; en ambos casos, todas las fracciones mol de los componentes son iguales en las dos fases: $M_i = m_i = X_i$
- 3- Para condiciones isobáricas se requieren las temperaturas de rocío T_{dp} y burbuja T_{bp} ; y para las condiciones isotérmicas las presiones P_{dp} y P_{bp} . Si no se conocen experimentalmente, se obtienen por un procedimiento iterativo. La temperatura o presión de rocío es aquel vapor para el que los valores K_i de equilibrio son tales que $\sum_i X_i/K_i = 1$, y las condiciones de burbuja se alcanzan cuando $\sum_i X_i K_i = 1$
- 4- Conociendo los punto de rocío y burbuja y la composición, se obtienen las entalpías del líquido y el vapor por el procedimiento 6.4. La entalpía integral de vaporización es simplemente la diferencia entre estos valores. Si la corriente de alimentación no está en su punto de rocío o burbuja, un efecto adicional por temperatura o presión en la entalpía debe calcularse con el procedimiento 6.4.

- 5- Para calcular la entalpía de vaporización diferencial se deben conocer la temperatura, la presión y la composición de la alimentación. Se deben conocer o calcular las composiciones del líquido y del vapor en el equilibrio; después resolver simultáneamente las siguientes ecuaciones: para todas las fracciones mol del líquido, X_i ; del vapor, Y_i ; las moles de líquido por mol de alimentación L ; y las moles de vapor por mol de alimentación V .

$$X_i = 1$$

$$Y_i = 1$$

$$Y_i = K_i X_i$$

$$X_i L + Y_i V = F_i$$

- 6- Conociendo T, P y las composiciones de las fases obtener la entalpía del líquido, del vapor y de la alimentación con el procedimiento 6.4. El calor de vaporización diferencial es entonces:

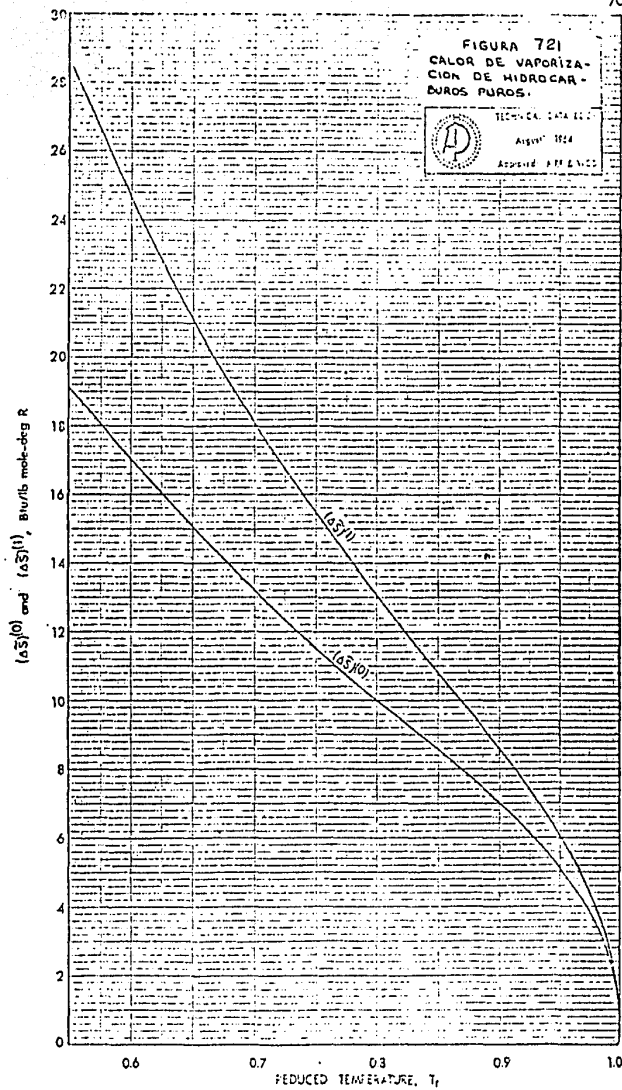
$$\lambda_{dif} = \frac{M_f}{M_v V} \frac{M_l H_l L + M_v H_v V}{M_f} - H_f$$

7.3.1.

La energía necesario por libra de alimentación (en vez de por libra vaporizada es $(M_v V \lambda_{dif}) / M_f$. La cantidad λ_{dif} , es la entalpía diferencial de vaporización y la entalpía sensible para alcanzar la saturación.

FIGURA 721
CALOR DE VAPORIZACION DE HIDROCARBUROS PUROS.

TECNICA S.A.S.
August 1964
Approved P.P. & N.C.C.



NOMENCLATURA

H	entalpía de la mezcla del proc. o.4..	BTU/lb.
M	masa molecular.	
M	masa molecular promedio de la mezcla.	
T	temperatura, °R.	
T _b	temperatura normal de ebullición, °R.	
S(0)	entropía de vaporización de un fluido simple.	
	BTU/ lb mol R.	
S(1)	término de corrección por acentricidad molecular, BTU/lb mol R.	
W	factor acéntrico	
λ	entalpía de vaporización, ETU/lb.	
λ _b	entalpía de vaporización a T _b , ETU/lb.	
λ _{dif.}	entalpía de vaporización diferencial, ETU/ lb vaporizada.	

Subíndices:

f	corriente de alimentación.
V	corriente de vapor en equilibrio.
L	corriente de líquido en equilibrio.

CAPITULO 8

CAPACIDAD CALORIFICA

8.1. INTRODUCCION

La adición de energía a una sustancia en cualquier proceso, provoca un cambio en su estado que es acompañado en general por un cambio de temperatura. El cociente de la energía transferida por unidad de sustancia entre el cambio de temperatura se llama calor específico o capacidad térmica.

$$C_x = \frac{dq_x}{dT} \quad 8.1.1.$$

La cantidad de energía q depende no solamente del intervalo de temperaturas sino también del tipo de proceso de transferencia térmica caracterizado por algún parámetro constante x que puede ser el volumen o la presión. La cantidad total de energía transferida en un proceso dado es determinada por la siguiente ecuación:

$$1-2, x = C_x dT \quad 8.1.2.$$

En el caso general de un fluido dado a cualquier temperatura, podemos calcular la cantidad de energía térmica necesaria para elevar la temperatura del sistema de masa M desde T hasta $T + dT$ a presión o volumen constante, como:

$$\begin{aligned} Q &= MC_p dT & \text{a } P=\text{cte.} & \quad 8.1.3. \\ Q &= MC_v dT & \text{a } V=\text{cte.} & \end{aligned}$$

Se define el calor específico del agua a presión constante de 1 atm. como 1 BTU/lb F a 60 F o 1 cal/g C a 15 C.

Los calores específicos son, en general, funciones de T y de P o V . Sin embargo, en pequeños intervalos de temperatura C_p y C_v son relativamente constantes de modo que las transferencias térmicas finitas de calor pueden expresarse como:

$$\begin{aligned} Q &= MC_p T & 8.1.4. \\ Q &= MC_v T \end{aligned}$$

En el caso de intervalos de temperatura mayores, debemos integrar $C_p dT$ o $C_v dT$ o usar la capacidad térmica media:

$$C_{pm} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p dT}{T_2 - T_1} \qquad C_{vm} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_v dT}{T_2 - T_1} \qquad 8.1.5.$$

En este capítulo se tratan 3 tipos de capacidades: la isobárica, la isocórica y la saturada. La capacidad isocórica no se usa frecuentemente en la industria petrolera, por lo cual no se incluyen procedimientos específicos para calcularla. A temperatura cercana o menor al punto normal de ebullición, las capacidades isobárica y saturada son idénticas; sin embargo, pueden aparecer grandes diferencias cerca del punto crítico aún cuando la capacidad isobárica se tome a la presión de saturación.

Al aumentar la presión, la capacidad térmica de los gases aumenta, particularmente en la región crítica. Para líquidos lejos de la región crítica, la capacidad isobárica no se afecta mucho por la presión. Con el aumento de temperatura, las capacidades de líquidos y vapores aumentan.

8.2. CAPACIDAD TÉRMICA DE GASES IDEALES Puros

Para determinar la capacidad térmica de gases ideales, se puede usar la siguiente ecuación:

$$C_p = A \frac{T}{100} + B \frac{T^2}{100} + C \frac{T^3}{100} + D \frac{100}{T}$$

8.2.1.

Esta ecuación no es precisa por debajo de 0°F. Las capacidades térmicas estimadas tienen un error hasta del 2%.

Las capacidades térmicas de este procedimiento son para condiciones isobáricas. La capacidad isocórica es la capacidad isobárica menos la constante de los gases ideales dividida entre la masa molecular.

$$C_v = C_p - \frac{R}{M}$$

8.3. CAPACIDADES TÉRMICAS DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS Puros

8.3.1. CAPACIDAD TÉRMICA DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS SATURADOS DE BAJO PESO MOLECULAR

La figura 8.3.1, se usa para estimar la capacidad térmica de hidrocarburos líquidos puros a temperaturas iguales o menores al punto de ebullición normal. No se aplica para hidrocarburos que tengan menos de 5 átomos de carbono.

El nomograma de capacidades isobáricas, sin embargo, como se aplica solo a temperaturas menores al punto de ebullición, los valores estimados son idénticos a la capacidad térmica del líquido saturado.

La diferencia entre los valores experimentales y estimados es de 2.5%.

8.3.2. CAPACIDAD TÉRMICA DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS
 FUSOS POR ARRIBA DE SU PUNTO DE EBULLICIÓN
 NORMAL

La siguiente ecuación se usa para estimar las capacidades térmicas de líquidos saturados a altas temperaturas:

$$C_s = C_p + \frac{\psi_1}{M} + \frac{\ln P_{br}}{M} \left(1 - \frac{P_{br}}{P_{br}^*} \right)^{1/2} \left(\psi_2 + (Pr \psi_4 \psi_6) \left(\psi_3 + \frac{1.986 Z_c}{5} \right) \right) \quad 8.3.2.1.$$

Procedimientos:

- 1- Obtener la masa molecular, el punto normal de ebullición, las condiciones críticas, el factor de compresibilidad crítico y la presión de vapor a la temperatura deseada.
- 2- Calcular la temperatura reducida y la presión de vapor reducida.
- 3- Obtener ψ_1 - ψ_6 de las figuras 8.3.2.1. - 8.3.2.3.
- 4- Obtener la capacidad térmica del gas ideal con el procedimiento 8.2.
- 5- Combinar todos los términos para obtener la capacidad térmica del líquido de la ecuación 8.3.2.1.

El procedimiento aplica a la fase líquida saturada. A las temperaturas en que se usa, las capacidades térmicas saturada e isobárica difieren apreciablemente por lo tanto este método no puede usarse para obtener los valores de C_p para líquidos. El método no debe extrapolarse a temperaturas reducidas mayores a 0.95 El error promedio es de 5%.

8.4. CAPACIDAD TERMICA DE MEZCLAS DE HIROCARBUROS

8.4.1. CAPACIDAD TERMICA DE MEZCLAS DEFINIDAS DE HIROCARBUROS

La siguiente ecuación se usa para estimar la capacidad térmica de mezclas de hidrocarburos líquidos de composición conocida.

$$C = \sum_{i=1}^n X_{wi} C_i \quad 8.4.1.$$

Procedimientos:

- 1- Obtener las capacidades térmicas de todos los componentes a las condiciones deseadas.
- 2- Combinar las capacidades térmicas con la ec. 8.4.1.

En este procedimiento se asume que la entalpia de mezclado es cero, lo cual solo es válido para mezclas de miembros vecinos de series homólogas. Aunque es aceptable dentro de los límites requeridos para diseño, se debe usar con cautela en mezclas que contengan cantidades apreciables de dos o más familias diferentes de hidrocarburos. Se aplica exclusivamente para capacidades térmicas isobáricas donde todos los componentes están a las mismas condiciones de T y P. La ecuación puede usarse para capacidades térmicas si las presiones de vapor de los componentes no difieren apreciablemente.

El procedimiento no se usa para temperaturas reducidas mayores a 0.95. El error promedio es de 5%.

8.4.2. CAPACIDAD TERMICAS DE FRACCIONES DEL PETROLEO

La figura 8.4.2.1. se usa para estimar la capacidad térmica de fracciones del petróleo a temperaturas no mayores a 60°F por arriba del punto de ebullición volumétrico promedio VAGP. La figura da solamente capacidades térmicas isobáricas, sin embargo, como se

aplica a temperaturas reducidas bajas, los valores estimados son idénticos a las capacidades térmicas saturadas dentro de los límites requeridos para diseño. La correlación incluye la no idealidad de mezclado. La figura es una representación de la siguiente ecuación:

$$C_p = (0.6811 - 0.3085 + (0.000815 - 0.0003065) T) / (0.055 K + 0.35) \quad 8.4.2.1.$$

8.5. CAPACIDAD TÉRMICA ISOBARICA DE GASES REALES DE HIDROCARBUROS PUROS

8.5.1. CAPACIDAD TÉRMICA ISOBARICA DE GASES REALES DE HIDROCARBUROS PUROS

La siguiente ecuación se usa para predecir el efecto de la presión en la capacidad térmica isobárica de hidrocarburos puros:

$$\frac{\bar{C}_p^* - \bar{C}_p}{R} = \left(\frac{\bar{C}_p^* - \bar{C}_p}{R} \right) (0) + H \left(\frac{\bar{C}_p^* - \bar{C}_p}{R} \right) (1) \quad 8.5.1.1.$$

El término de efecto de presión se usa en la siguiente ecuación para determinar la capacidad térmica del gas real:

$$C_p = C_p^* - \frac{R}{M} \left(\frac{\bar{C}_p^* - \bar{C}_p}{R} \right) \quad 9.5.1.2.$$

Procedimiento:

- 1- Obtener la masa molecular, el factor acéntrico y las condiciones críticas.
- 2- Calcular las condiciones reducidas a que se desea la capacidad térmica.
- 3- Obtener los términos de correlación

$$\left(\frac{C_p - C_p}{R} \right) (0) \quad \text{y} \quad \left(\frac{C_p - C_p}{R} \right) (1)$$

- de las tablas 8.5.1.1. y 8.5.1.2.
- 4- Calcular el término de efecto de presión con la ec. 8.5.1.1.
 - 5- Obtener la capacidad térmica del gas ideal con el procedimiento 8.2.
 - 6- Calcular la capacidad térmica del gas real con la ecuación 8.5.1.2.

La diferencia entre los valores experimentales y calculados raramente excede a 0.05 BTU/lb F excepto en la región crítica donde puede haber errores de hasta 5 BTU/lb F.

Las líneas punteadas en las tablas 8.5.1.1. y 8.5.1.2. indican discontinuidad entre el líquido (arriba y a la derecha) y el vapor (abajo y a la izquierda). No se pueden hacer interpolaciones en esta línea; siempre se usan los valores que apliquen a la fase vapor. Las extrapolaciones cerca de esta línea deben hacerse con respecto a P_r y con la temperatura reducida constante.

Si se requieren valores más precisos que los extrapolados, usar la siguiente ecuación:

$$\frac{\bar{C}_p^* - \bar{C}_p}{R} = -Pr (0.660 - 0.92 W) Tr^{*-2} + (0.831 + 3 W) Tr^{*-3} + (0.145 + 1.16 W) Tr^{*-4} + 0.526 W Tr^{*-9}$$

8.5.2. METODO PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD TERMICA DE GASES REALES PUROS POR COMPUTADORA

Para aplicar a computadora, se recomienda el siguiente método que es equivalente en exactitud al anterior.

Se usan dos ecuaciones, cada una en diferente región del diagrama de fases.

Para $Tr, Pr \leq 1$

$$\frac{\bar{C}_v^* - \bar{C}_v}{R} = \frac{Z_c (2 K_1 Pr - K_2 Pr^2)}{Tr^2} \quad 8.5.2.1.$$

$$\frac{\partial Pr}{\partial pr} = -2 \left(K_0 + \frac{K_1}{Tr} \right) pr + 3 K_2 \left(-Tr + \frac{1}{Tr} \right) pr^2$$

$$\frac{Tr (1 - b' pr^2)}{Zc (1 - b pr + b' pr^2)^2} \quad 8.5.2.2.$$

$$b' = \frac{\beta - 3}{3\beta - 1}$$

$$b = \frac{3\beta^2 - 6\beta - 1}{\beta(3\beta - 1)}$$

$$\frac{\partial Pr}{\partial Tr} = \frac{K_2 pr^2}{Tr^2} - K_2 \left(1 + \frac{1}{Tr^2} \right) pr^3 + \frac{pr}{Zc (1 - b pr + b' pr^2)}$$

$$8.5.2.3.$$

Para $Tr > 1$, $r > 1$

$$\frac{\bar{Cv}^0 - \bar{Cv}}{R} = \frac{Zc (2K_1 - K_2)}{Tr^2} +$$

$$Zc \sum_{j=0}^3 (j-1)(j-2) Tr^{-(j-2)} (W_j(pr) - W_j(1))$$

$$9.5.2.4.$$

$$W_j(pr) = (-0.5K_0j - K_1jpr + K_2jpr^2 \ln pr + K_3jpr^3 + 0.5K_4jpr^4 + 0.3333K_5jpr^5) / pr^2$$

$W_j(1)$ = término definido arriba pero evaluado a $pr = 1$
 K_{ij} = constantes para cada compuesto tabulados como función de p c en el procedimiento 6.3.2.

$$\frac{\partial Pr}{\partial pr} = \sum_{j=1}^3 Tr^{-j} (j-1) R_j(pr)$$

$$8.5.2.5.$$

$$R_j(pr) = (-K_0j + K_2jpr^2 + 2K_3jpr^3 + 3K_4jpr^4 + K_5jpr^5) / pr$$

$$\frac{\partial Pr}{\partial \rho_r} = \sum_{j=1}^3 (j-1) Tr^{j-2} O_j(\rho_r) \quad 8.5.2.6.$$

$$O_j(\rho_r) = (K0j + K1j\rho_r + K2j\rho_r^2 + K3j\rho_r^3 + K4j\rho_r^4 + K5j\rho_r^5)/\rho_r$$

El resultado de estas ecuaciones se combina para dar el efecto de la presión en la capacidad térmica real:

$$\frac{\bar{C}_p^* - \bar{C}_p}{R} = \left(\frac{\bar{C}_v^* - \bar{C}_v}{R} \right) - \frac{1}{Pr^2} \left[\left(\frac{\partial Pr}{\partial Tr} \right)_{\rho_r}^2 \right] + 1 \quad 8.5.2.7.$$

$$\left[\left(\frac{\partial Pr}{\partial \rho_r} \right)_{Tr} \right]$$

donde $(\bar{C}_p^* - \bar{C}_p) / R =$ efecto de la presión en la capacidad isobárica.

El resultado de esta ecuación determina la capacidad térmica del gas real.

$$C_p = C_p^* - \frac{R}{H} \left(\frac{\bar{C}_p^* - \bar{C}_p}{R} \right) \quad 8.5.2.8.$$

Procedimiento:

- 1- Sigue el procedimiento 5.3.1.2. para determinar la densidad reducida a las condiciones deseadas.
- 2- En base a Tr y ρ_r seleccionar la región y resolver $\frac{\bar{C}_v^* - \bar{C}_v}{R}$, $\left(\frac{\partial Pr}{\partial \rho_r} \right)_{Tr}$ y $\left(\frac{\partial Pr}{\partial Tr} \right)_{\rho_r}$
- 2- Determinar el efecto de la presión en la capacidad térmica isobárica usando la ec. 8.5.2.
- 4- Determinar la capacidad térmica del gas ideal con el procedimiento 3.2.
- 5- Calcular la capacidad térmica real con la ecuación 8.5.2.8.

8.6. CAPACIDAD TÉRMICA DE MEZCLAS DE
HIDROCARBUROS GASEOSOS

8.6.2. CAPACIDAD TÉRMICA ISOBÁRICA DE MEZCLAS DE
HIDROCARBUROS GASEOSOS

Las tablas del procedimiento 8.5. se pueden aplicar a mezclas de hidrocarburos aplicando las condiciones pseudocríticas para calcular las condiciones reducidas. Las condiciones pseudocríticas se definen como el promedio molar de las propiedades críticas de los componentes.

$$T_{pc} = \sum_{i=1}^n X_i T_{ci} \quad , \quad P_{pc} = \sum_{i=1}^n X_i P_{ci} \quad , \quad W = \sum_{i=1}^n W_i X_i$$

Estos términos se usan en el procedimiento 8.5. para calcular el efecto de la presión en la capacidad térmica de la mezcla. Esta presión de corrección se sustrae de la capacidad térmica de la mezcla de gases ideales definidos como:

$$C_p = \sum_{i=1}^n X_{wi} C_{pi} \quad \text{8.6.1.4.}$$

Procedimiento:

- 1- Para mezclas de composición conocida obtener los masas moleculares, los factores acéntricos y las condiciones críticas de cada componente.
- 2- Calcular las condiciones pseudocríticas y el factor acéntrico de la mezcla así como la presión y temperatura reducidas.
- 3- Calcular la capacidad térmica isobárica ideal de la mezcla con la ecuación 8.6.1.4.
- 4- Calcular el efecto de la presión en la capacidad térmica con los pasos 3 y 4 del procedimiento 8.5.1. y la capacidad térmica total de la mezcla con el paso 6 del mismo procedimiento.

Para mezclas hidrocarburo-hidrocarburo que no contengan metano se obtienen mejores resultados en la

región crítica inmediata usando las propiedades críticas en vez de las pseudocríticas. Esta región se define aproximadamente a las siguientes condiciones: $1.0 < Tr < 1.2$ y $1.0 < Pr < 3.0$.

Para temperaturas supercríticas ($Tr > 1$) y altas presiones ($Pr > 5$) el error se reduce usando la presión de correspondencia de la mezcla.

$$P_{mc} = \frac{R T_{pc} \sum_{i=1}^n X_i Z_{ci}}{\sum_{i=1}^n X_i V_{ci} M_i}$$

8.6.2. CAPACIDAD TERMICA ISOBARICA DE FRACCIONES DE PETROLEO EN FASE VAPOR

La figura 8.6.2.1. se usa para estimar la capacidad térmica isobárica de mezclas de composición indefinida a bajas presiones. Solo es aplicable a presiones menores a 50 psia y a mezclas que no contengan cantidades apreciables de olefinas y aromáticos.

El error promedio es de 7% con errores hasta del 20% arriba de 1000°F.

8.7 RELACION DE CAPACIDADES TERMICAS PARA GASES REALES DE HIDROCARBUROS PUROS

8.7.4. RELACION DE CAPACIDADES TERMICAS PARA GASES REALES DE HIDROCARBUROS PUROS

La siguiente ecuación se utiliza para predecir el efecto de la presión en la capacidad térmica isocórica de hidrocarburos puros:

$$\frac{\bar{C}_v^* - \bar{C}_v}{R} = \left(\frac{\bar{C}_v^* - \bar{C}_v}{R} \right) (0) + W \left(\frac{\bar{C}_v^* - \bar{C}_v}{R} \right) (1) \quad 8.7.1.1.$$

donde:

$\frac{\bar{C}_v^* - \bar{C}_v}{R}$ = efecto de la presión en la capacidad térmica isocórica.

$\left(\frac{\bar{C}_v^* - \bar{C}_v}{R}\right) (0)$ = efecto de la presión en la capacidad térmica isocórica de un fluido simple tabulado como función de T_r y P_r , tabla 8.7.1.1.

$\left(\frac{\bar{C}_v^* - \bar{C}_v}{R}\right) (1)$ = término de corrección por acentricidad molecular tabulado como función de T_r y P_r en la tabla 8.7.1.2.

El término de efecto de presión se usa en la siguiente ecuación para determinar la capacidad térmica isocórica del gas real:

$$C_v = C_p^* - \frac{R}{M} \left(1 + \frac{\bar{C}_v^* - \bar{C}_v}{R} \right) \quad 8.7.1.2.$$

La relación de capacidades térmicas γ , se encuentra dividiendo el valor de C_p del procedimiento 8.5.1. y C_v de la ec. 8.7.1.2.

Procedimiento:

- 1- Obtener la masa molecular, las condiciones críticas y el factor acéntrico.
- 2- Calcular las condiciones reducidas a que se desea la capacidad térmica.
- 3- Obtener los términos de correlación $\left(\frac{\bar{C}_v^* - \bar{C}_v}{R}\right) (0)$ y $\left(\frac{\bar{C}_v^* - \bar{C}_v}{R}\right) (1)$ con las tablas 8.7.1.1. y 8.7.1.2.
- 4- Calcular el término de efecto de presión con la ecuación 8.7.1.1.
- 5- Obtener la capacidad térmica del gas ideal con el procedimiento 8.2.
- 6- Calcular la capacidad térmica isocórica, C_v , del gas real; ecuación 8.7.1.2.
- 7- Obtener la capacidad térmica isobárica real, C_p , con el procedimiento 8.5.1.
- 9- Calcular la relación $\gamma = C_p / C_v$ de los resultados de los pasos 6 y 7.

El error promedio de este procedimiento es del 2%. Las líneas punteadas en las tablas 8.7.1.1. y 8.7.1.2. indican discontinuidad entre la capacidad térmica isocórica del líquido y el vapor. No debe interpolarse en esta línea; las extrapolaciones deben hacerse con respecto a la presión reducida y a temperatura reducida constante.

Para presiones reducidas en el intervalo de 0 a 0.2, que están por debajo del intervalo de esta relación, la relación de capacidades térmicas debe calcularse usando la capacidad térmica del gas ideal solamente:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p^*}{C_p^* - (R/M)}$$

8.7.2. METODO PARA CALCULAR LA RELACION DE CAPACIDADES TERMICAS DE GASES REALES FUROS POR COMPUTADORA

Este procedimiento es análogo en exactitud al 8.7.1., pero se adapta mejor a aplicaciones por computadora. Requiere de otros dos procedimientos: el de densidad, y el de capacidad térmica isobárica. Los resultados se combinan en la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{C_p^* - \frac{R}{M} \left(\frac{\bar{C}_p^* - \bar{C}_p}{R} \right)}{C_p^* - \frac{R}{M} \left(1 + \left(\frac{\bar{C}_v^* - \bar{C}_v}{R} \right) \right)} \quad 8.7.2.1.$$

donde: $\left(\frac{\bar{C}_p^* - \bar{C}_p}{R} \right)$ = efecto de la presión en la capacidad térmica isobárica del procedimiento 8.5.2.

$\left(\frac{\bar{C}_v^* - \bar{C}_v}{R} \right)$ = efecto de la presión en la capacidad térmica isocórica del procedimiento 8.5.2.

Procedimientos:

- 1- Usar el procedimiento 5.3.1.2. para determinar la densidad reducida a las condiciones de T y P deseadas. Guardar los valores de T_r, P_r al β de este procedimiento. Obtener la masa molecular.
- 2- Seguir los pasos 2 al 4 del procedimiento 8.5.2. para determinar $(\bar{C}_V - (\bar{v})/R)$, $(\bar{C}_P^* - \bar{C}_P)/R$ y C_p .
- 3- Combinar los resultados del paso 2 de acuerdo a la ecuación 8.7.2.1. para determinar la relación de capacidades térmicas.

La ecuación es aplicable en amplios intervalos de presión, pero su exactitud decrece a presiones de 30 000 psia o más.

8.7.3. RELACION DE CAPACIDADES TERMICAS DE MEZCLAS GASEOSAS DE HIDROCARBUROS

Las tablas del procedimiento 8.7.1. se aplican a mezclas de hidrocarburos usando las condiciones pseudocríticas en lugar de las críticas. Las condiciones pseudocríticas definidas como el promedio molar de las condiciones críticas de los componentes de la mezcla, y el factor acéntrico se calculan con las ecuaciones siguientes:

$$T_{pc} = \sum_{i=1}^n X_i T_{ci} \quad , \quad P_{pc} = \sum_{i=1}^n X_i P_{ci} \quad , \quad W = \sum_{i=1}^n X_i W_i$$

Los resultados de estas ecuaciones se usan para calcular las condiciones reducidas de tal manera que se pueden aplicar los procedimientos 8.5.1. y 8.7.1. para calcular el efecto de la presión en las capacidades térmicas isobárica e isocórica.

Para obtener las capacidades térmicas totales, las correcciones por presión se combinan con la capacidad térmica isobárica ideal definida como:

$$C_p = \sum_{i=1}^n X_{ui} C_{pi} \quad 8.7.3.1.$$

Procedimientos:

- 1- Obtener la masa molecular, las condiciones críticas y

- el factor acéntrico de cada componente.
- 2- Calcular la temperatura y presión pseudocríticas y el factor acéntrico de la mezcla. Calcular las condiciones reducidas.
 - 3- Calcular la capacidad térmica isobárica ideal de la mezcla con la cc. 8.7.3.1. y la masa molecular de la mezcla.
 - 4- Calcular el efecto de la presión en la capacidad térmica isobárica usando los pasos 3 y 4 del procedimiento 8.5.1. y la capacidad térmica isobárica de la mezcla con el paso 6 del mismo procedimiento.
 - 5- Calcular el efecto de la presión en la capacidad térmica isocórica usando los pasos 3 y 4 del procedimiento 8.7.1. y la capacidad isocórica de la mezcla con el paso 6 del mismo procedimiento.
 - 6- Calcular la relación de capacidades $\gamma = C_p / C_v$ de los resultados de los pasos 4 y 5.

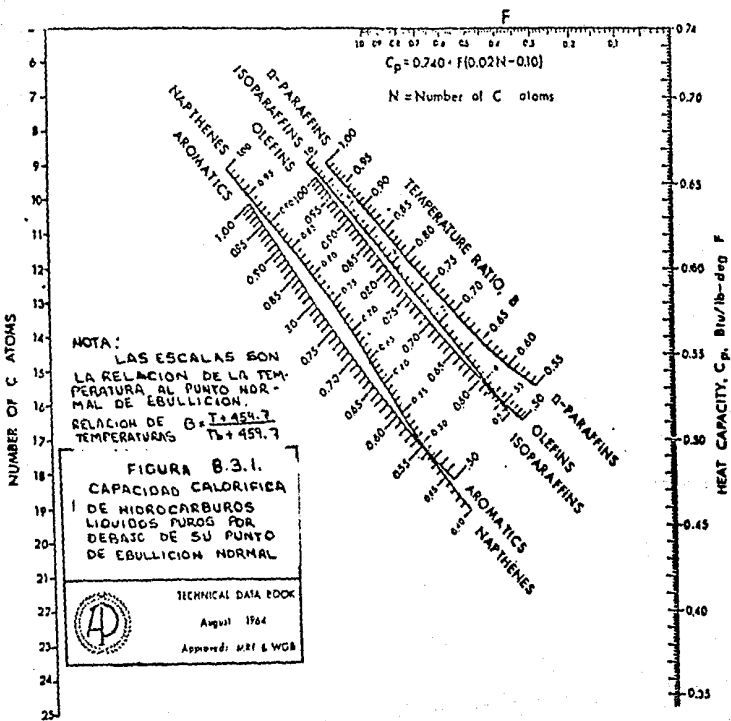
Este proceso no es aplicable a mezclas que contengan sustancias polares. El error promedio es del 2%. Para mezclas de hidrocarburos que no contengan metano, se obtienen mejores resultados en la región comprendida entre $1.0 < Tr < 1.2$ y $1.0 < Pr < 3.0$ usando las propiedades críticas en vez de las pseudocríticas.

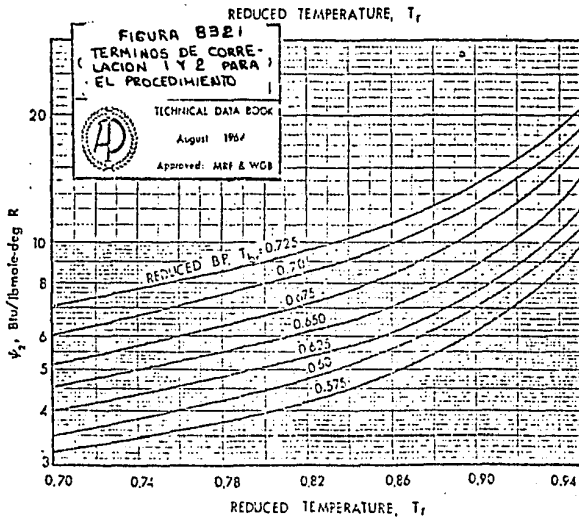
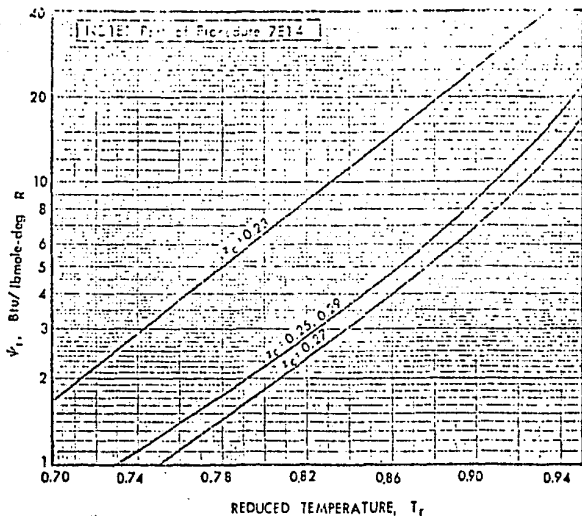
Para temperaturas supercríticas ($Tr > 1$) y altas presiones ($Pr > 5$) el error puede reducirse usando la presión de correspondencia en lugar de la pseudocrítica:

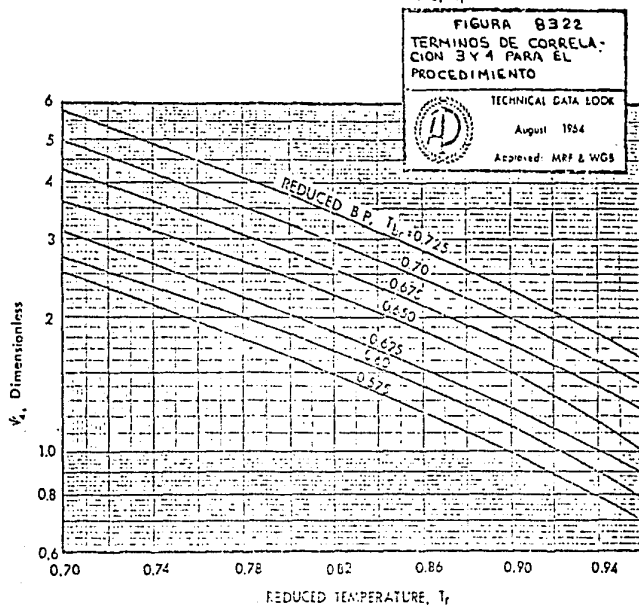
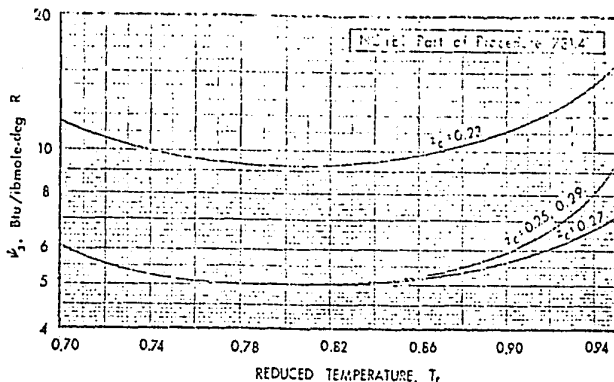
$$P_{hc} = \frac{R T_{pc} \sum_{i=1}^n X_i Z_{ci}}{\sum_{i=1}^n X_i V_c M_i}$$

TABLE B21
CAPACIDADES CALORÍFICAS DE GASES IDEALES,
COEFICIENTES PARA LA ECUACIÓN
(Part of Table B1)

TEMPERATURE	C _v	C _p	γ
10	1.2167	1.8948	1.5573
11	1.2178	1.8961	1.5573
12	1.2190	1.8974	1.5573
13	1.2202	1.8987	1.5573
14	1.2214	1.8999	1.5573
15	1.2226	1.9012	1.5573
16	1.2238	1.9025	1.5573
17	1.2250	1.9037	1.5573
18	1.2262	1.9050	1.5573
19	1.2274	1.9062	1.5573
20	1.2286	1.9075	1.5573
21	1.2298	1.9087	1.5573
22	1.2310	1.9100	1.5573
23	1.2322	1.9112	1.5573
24	1.2334	1.9125	1.5573
25	1.2346	1.9137	1.5573
26	1.2358	1.9150	1.5573
27	1.2370	1.9162	1.5573
28	1.2382	1.9175	1.5573
29	1.2394	1.9187	1.5573
30	1.2406	1.9200	1.5573
31	1.2418	1.9212	1.5573
32	1.2430	1.9225	1.5573
33	1.2442	1.9237	1.5573
34	1.2454	1.9250	1.5573
35	1.2466	1.9262	1.5573
36	1.2478	1.9275	1.5573
37	1.2490	1.9287	1.5573
38	1.2502	1.9300	1.5573
39	1.2514	1.9312	1.5573
40	1.2526	1.9325	1.5573
41	1.2538	1.9337	1.5573
42	1.2550	1.9350	1.5573
43	1.2562	1.9362	1.5573
44	1.2574	1.9375	1.5573
45	1.2586	1.9387	1.5573
46	1.2598	1.9400	1.5573
47	1.2610	1.9412	1.5573
48	1.2622	1.9425	1.5573
49	1.2634	1.9437	1.5573
50	1.2646	1.9450	1.5573
51	1.2658	1.9462	1.5573
52	1.2670	1.9475	1.5573
53	1.2682	1.9487	1.5573
54	1.2694	1.9500	1.5573
55	1.2706	1.9512	1.5573
56	1.2718	1.9525	1.5573
57	1.2730	1.9537	1.5573
58	1.2742	1.9550	1.5573
59	1.2754	1.9562	1.5573
60	1.2766	1.9575	1.5573
61	1.2778	1.9587	1.5573
62	1.2790	1.9600	1.5573
63	1.2802	1.9612	1.5573
64	1.2814	1.9625	1.5573
65	1.2826	1.9637	1.5573
66	1.2838	1.9650	1.5573
67	1.2850	1.9662	1.5573
68	1.2862	1.9675	1.5573
69	1.2874	1.9687	1.5573
70	1.2886	1.9700	1.5573
71	1.2898	1.9712	1.5573
72	1.2910	1.9725	1.5573
73	1.2922	1.9737	1.5573
74	1.2934	1.9750	1.5573
75	1.2946	1.9762	1.5573
76	1.2958	1.9775	1.5573
77	1.2970	1.9787	1.5573
78	1.2982	1.9800	1.5573
79	1.2994	1.9812	1.5573
80	1.3006	1.9825	1.5573
81	1.3018	1.9837	1.5573
82	1.3030	1.9850	1.5573
83	1.3042	1.9862	1.5573
84	1.3054	1.9875	1.5573
85	1.3066	1.9887	1.5573
86	1.3078	1.9900	1.5573
87	1.3090	1.9912	1.5573
88	1.3102	1.9925	1.5573
89	1.3114	1.9937	1.5573
90	1.3126	1.9950	1.5573
91	1.3138	1.9962	1.5573
92	1.3150	1.9975	1.5573
93	1.3162	1.9987	1.5573
94	1.3174	2.0000	1.5573
95	1.3186	2.0012	1.5573
96	1.3198	2.0025	1.5573
97	1.3210	2.0037	1.5573
98	1.3222	2.0050	1.5573
99	1.3234	2.0062	1.5573
100	1.3246	2.0075	1.5573







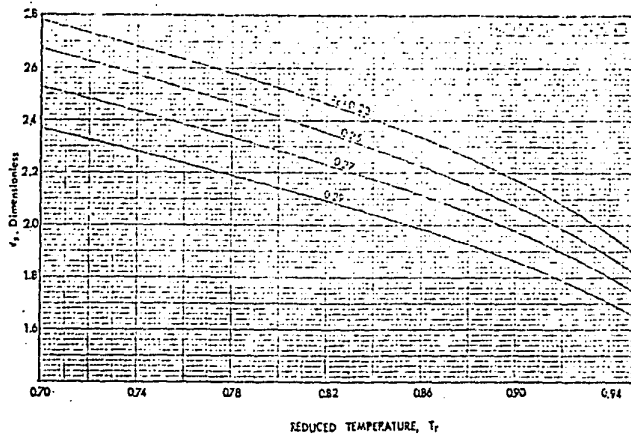
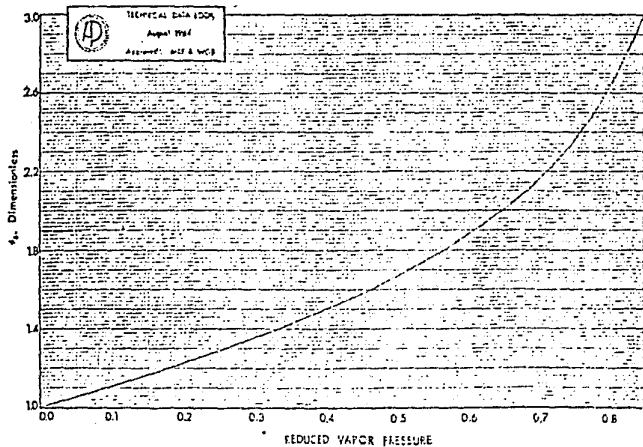


FIGURA B323
 TERMINOS DE CORRE-
 LACION 5Y 6 PARA EL
 PROCEDIMIENTO



TEMPERAL DATA 1509
 August 1961
 Approved: MSF & WCS

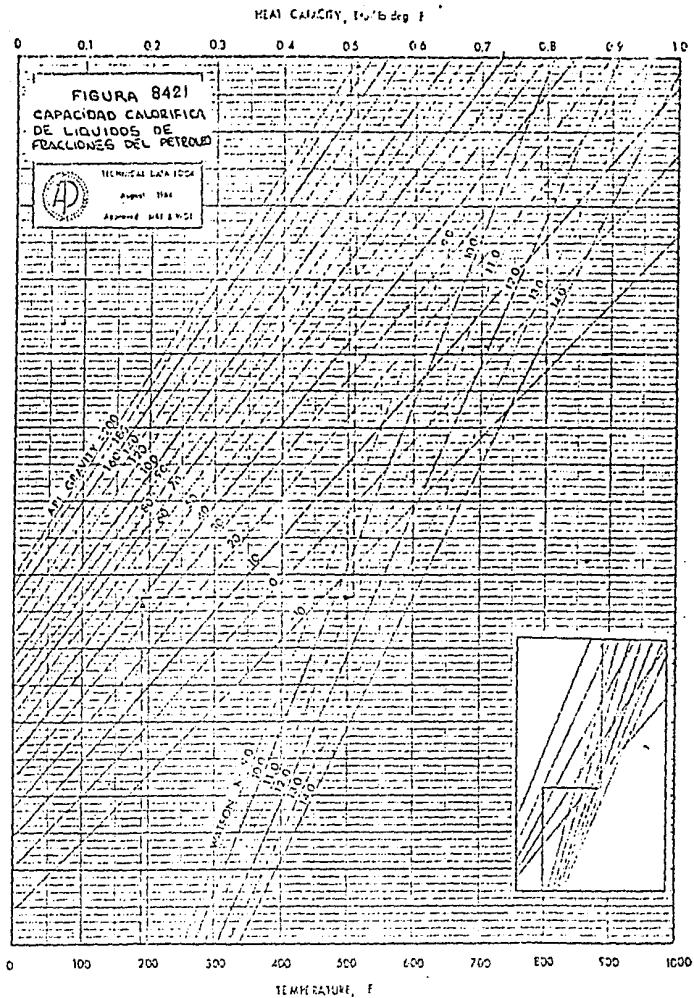


TABLE B511

EFFECTO DE LA PRESION EN LA CAPACIDAD CALORIFICA DEL GAS, $(C_p - C_v)_p$
 TERMINOS DEL FLUIDO SIMPLE
 (Part of Procedure 7E3.1)

Reduced Temperature	Reduced Pressure									
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
0.02	-0.42355	-16.87	-16.66	-15.55	-15.21	-14.97	-14.81	-14.70	-14.63	-14.58
0.05	-0.6375	-11.17	-10.49	-10.07	-9.781	-9.584	-9.446	-9.351	-9.285	-9.244
0.90	-0.5037	-3.666	-3.496	-3.203	-3.069	-2.917	-2.803	-2.719	-2.659	-2.615
0.95	-0.4169	-1.192	-2.688	-10.89	-6.327	-7.182	-6.524	-6.094	-5.797	-5.576
1.00	-0.3468	-0.9341	-1.592	-4.693	-0.0	-14.33	-9.063	-7.244	-6.266	-5.680
1.05	-0.2923	-0.7579	-1.476	-2.756	-5.713	-16.12	-23.50	-13.16	-9.008	-7.112
1.10	-0.2448	-0.6296	-1.163	-1.965	-5.291	-5.744	-9.934	-13.02	-12.22	-9.427
1.15	-0.2136	-0.5324	-0.949	-1.517	-3.522	-3.394	-5.196	-7.172	-6.699	-6.277
1.20	-0.1846	-0.4563	-0.7845	-1.224	-1.762	-2.226	-3.441	-4.542	-5.619	-6.419
1.25	-0.1601	-0.3953	-0.6766	-1.018	-1.434	-1.840	-2.530	-3.254	-3.958	-4.621
1.30	-0.1398	-0.3454	-0.5844	-0.8667	-1.191	-1.571	-2.008	-2.493	-3.003	-3.545
1.40	-0.1074	-0.2693	-0.4403	-0.6456	-0.8716	-1.116	-1.350	-1.665	-1.960	-2.256
1.50	-0.0812	-0.2142	-0.3539	-0.5055	-0.6737	-0.8465	-1.029	-1.222	-1.418	-1.615
1.60	-0.0645	-0.1731	-0.2679	-0.4099	-0.5361	-0.6685	-0.8100	-0.9603	-1.089	-1.222
1.70	-0.0498	-0.1474	-0.2355	-0.3358	-0.4381	-0.5451	-0.6592	-0.7857	-0.8927	-0.9767
1.80	-0.0360	-0.1165	-0.1972	-0.2799	-0.3644	-0.4594	-0.5628	-0.6726	-0.7602	-0.8263
1.90	-0.0285	-0.0944	-0.1657	-0.2361	-0.3074	-0.3794	-0.4516	-0.5224	-0.5725	-0.6165
2.00	-0.0206	-0.0650	-0.1402	-0.2010	-0.2622	-0.3236	-0.3841	-0.4445	-0.5007	-0.5477
2.50	0.0157	-0.0304	-0.0643	-0.0949	-0.1314	-0.1645	-0.1972	-0.2284	-0.2602	-0.2925
3.00	0.0156	-0.0566	-0.0583	-0.0501	-0.0315	-0.0126	-0.1134	-0.1337	-0.1559	-0.1737
3.50	0.0223	0.0267	-0.0687	-0.0259	-0.0388	-0.0536	-0.0650	-0.0735	-0.0874	-0.1103
4.00	0.0264	0.0146	0.0034	-0.0075	-0.0155	-0.0259	-0.0407	-0.0513	-0.0581	-0.0721

Reduced Temperature	Reduced Pressure									
	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0
0.80	-14.56	-14.55	-14.56	-14.57	-14.61	-14.65	-14.69	-14.74	-14.80	-14.85
0.85	-9.219	-9.208	-9.209	-9.218	-9.235	-9.259	-9.287	-9.320	-9.356	-9.395
0.90	-6.605	-6.555	-6.520	-6.497	-6.484	-6.479	-6.480	-6.487	-6.499	-6.514
0.95	-5.412	-5.256	-5.185	-5.112	-5.056	-5.008	-4.972	-4.946	-4.927	-4.915
1.00	-5.284	-4.987	-4.762	-4.557	-4.450	-4.359	-4.274	-4.174	-4.114	-4.063
1.05	-6.150	-5.491	-5.028	-4.683	-4.422	-4.214	-4.045	-3.906	-3.792	-3.693
1.10	-7.803	-6.617	-5.813	-5.234	-4.810	-4.476	-4.208	-3.989	-3.810	-3.658
1.15	-8.299	-7.251	-6.421	-5.779	-5.271	-4.862	-4.527	-4.247	-4.016	-3.816
1.20	-6.916	-6.902	-6.285	-5.742	-5.319	-4.967	-4.660	-4.405	-4.181	-3.976
1.25	-5.129	-5.463	-5.736	-5.465	-5.063	-4.740	-4.490	-4.286	-4.110	-3.955
1.30	-3.931	-4.277	-4.538	-4.752	-4.784	-4.809	-4.833	-4.822	-4.863	-4.927
1.40	-2.539	-2.799	-3.026	-3.217	-3.375	-3.510	-3.637	-3.667	-3.705	-3.722
1.50	-1.809	-1.993	-2.166	-2.322	-2.461	-2.581	-2.687	-2.781	-2.868	-2.953
1.60	-1.373	-1.510	-1.642	-1.763	-1.876	-1.980	-2.073	-2.157	-2.232	-2.301
1.70	-1.087	-1.192	-1.295	-1.392	-1.484	-1.570	-1.650	-1.724	-1.791	-1.853
1.80	-0.8665	-0.9710	-1.053	-1.133	-1.209	-1.281	-1.348	-1.411	-1.470	-1.525
1.90	-0.7393	-0.8068	-0.8766	-0.9425	-1.006	-1.066	-1.124	-1.179	-1.231	-1.279
2.00	-0.6372	-0.6856	-0.7427	-0.7984	-0.8522	-0.9040	-0.9533	-1.001	-1.046	-1.099
2.50	-0.3234	-0.3536	-0.3853	-0.4124	-0.4411	-0.4645	-0.4936	-0.5219	-0.5475	-0.5726
3.00	-0.1932	-0.2123	-0.2311	-0.2496	-0.2677	-0.2853	-0.3030	-0.3199	-0.3366	-0.3529
3.50	-0.1239	-0.1374	-0.1506	-0.1636	-0.1764	-0.1890	-0.2013	-0.2135	-0.2255	-0.2371
4.00	-0.0823	-0.0924	-0.1023	-0.1120	-0.1216	-0.1311	-0.1404	-0.1496	-0.1587	-0.1676

TABLE B512

EFFECTO DE LA PRESION EN LA CAPACIDAD CALORIFICA DEL GAS, $\left(\frac{C_p^*}{R} - \frac{C_p}{R}\right)^{\circ}$
 TERMINO DE CORRECCION (Part of Temperature 7E3.1)

Reduced Temperature	Reduced Pressure									
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
0.10	-1.970									
0.55	-1.253									
0.90	-0.5549	-3.246								
0.95	-0.6595	-1.872								
1.00	-0.5114	-1.272	-2.530	-0.855	-0.0	-31.94	-27.81	-26.21	-25.54	-25.31
1.05	-0.4285	-0.9338	-1.615	-2.465	-5.191	(-5.8)	-17.55	-46.98	-49.66	-28.91
1.10	-0.3726	-0.7172	-1.155	-1.626	-2.603	(-2.31)	(-2.9)	-3.153	-10.19	-17.47
1.15	-0.2763	-0.5691	-0.8723	-1.115	-1.416	(-1.62)	(-1.77)	(-2.02)	(-2.7)	-5.719
1.20	-0.2250	-0.4603	-0.6952	-0.9115	-1.054	(-1.22)	(-1.28)	(-1.37)	(-1.51)	(-1.64)
1.25	-0.1863	-0.3750	-0.5608	-0.724	-0.8548	(-0.9408)	(-1.02)	(-1.06)	(-1.22)	(-1.27)
1.30	-0.1566	-0.3141	-0.4691	-0.5851	-0.6911	(-0.7635)	(-0.82)	(-0.87)	(-1.02)	(-0.92)
1.40	-0.1123	-0.2222	-0.3293	-0.4139	-0.4784	(-0.5250)	(-0.5613)	(-0.5866)	(-0.5955)	(-0.6113)
1.50	-0.0814	-0.1608	-0.2300	-0.2829	-0.3374	(-0.3752)	(-0.4033)	(-0.4210)	(-0.4257)	(-0.4421)
1.60	-0.0593	-0.1157	-0.1696	-0.2104	-0.2442	(-0.2726)	(-0.2946)	(-0.3102)	(-0.3130)	(-0.3331)
1.70	-0.0421	-0.0866	-0.1256	-0.1556	-0.1801	(-0.2013)	(-0.2171)	(-0.2263)	(-0.2295)	(-0.2482)
1.80	-0.0310	-0.0636	-0.0911	-0.1140	-0.1327	(-0.1472)	(-0.1565)	(-0.1601)	(-0.1675)	(-0.1858)
1.85	-0.0218	-0.0467	-0.0662	-0.0837	-0.0975	(-0.1087)	(-0.1156)	(-0.1207)	(-0.1260)	(-0.1312)
2.00	-0.0147	-0.0330	-0.0452	-0.0537	-0.0597	(-0.0656)	(-0.0694)	(-0.0720)	(-0.0735)	(-0.0755)
2.50	0.0024	0.0037	0.0042	0.0040	0.0028	0.0028	0.0022	0.0016	0.0009	0.0002
3.00	0.0093	0.0117	0.0142	0.0165	0.0189	0.0212	0.0230	0.0244	0.0261	0.0276
3.50	0.0112	0.0153	0.0192	0.0230	0.0267	0.0303	0.0337	0.0371	0.0403	0.0434
4.00	0.0117	0.0161	0.0204	0.0245	0.0284	0.0322	0.0358	0.0392	0.0426	0.0457

Reduced Temperature	Reduced Pressure									
	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0
1.00	-21.31	-25.46	-25.70	-26.01	-26.37	-26.76	-27.15	-27.61	-28.06	-28.53
1.05	-21.37	-19.24	-17.44	-16.14	-16.10	-15.50	-15.62	-14.62	-14.28	-14.01
1.10	-21.72	-24.24	-17.56	-14.31	-12.51	-14.50	-14.15	-14.02	-13.67	-12.70
1.15	-7.022	-9.939	-12.37	-14.41	-15.14	-11.94	-10.43	-10.07	-10.11	-10.30
1.20	-2.373	-3.634	-5.354	-6.517	-6.230	-4.870	-11.02	-11.13	-8.551	-7.543
1.25	(-1.185)	-1.714	-2.399	-3.223	-4.406	-5.157	-6.179	-6.577	-7.155	-8.153
1.30	(-0.890)	-1.155	-1.475	-1.763	-2.245	-3.000	-3.742	-4.265	-4.560	-5.513
1.40	-0.6401	-0.6926	-0.7176	-0.7193	-1.140	-1.293	-1.564	-1.616	-2.048	-2.492
1.50	-0.4615	-0.5866	-0.5217	-0.4483	-0.4320	-0.7094	-0.7901	-0.9945	-0.9932	-1.090
1.60	-0.3547	-0.3395	-0.3746	-0.3594	-0.4296	-0.4664	-0.5157	-0.5701	-0.7293	-0.6918
1.70	-0.2364	-0.2694	-0.2741	-0.2585	-0.3276	-0.3294	-0.3239	-0.3570	-0.4225	-0.4615
1.80	-0.1902	-0.1965	-0.2063	-0.2121	-0.2224	-0.2354	-0.2522	-0.2709	-0.2993	-0.3184
1.90	-0.1396	-0.1449	-0.1489	-0.1543	-0.1611	-0.1702	-0.1803	-0.1924	-0.2098	-0.2226
2.00	-0.1012	-0.1033	-0.1066	-0.1106	-0.1144	-0.1201	-0.1289	-0.1350	-0.1470	-0.1534
2.50	0.0012	0.0021	0.0030	0.0038	0.0046	0.0046	0.0046	0.0042	0.0035	0.0025
3.00	0.0352	0.0376	0.0399	0.0420	0.0440	0.0459	0.0478	0.0491	0.0504	0.0516
3.50	0.0464	0.0492	0.0520	0.0546	0.0571	0.0594	0.0617	0.0638	0.0659	0.0676
4.00	0.0488	0.0517	0.0545	0.0573	0.0599	0.0624	0.0647	0.0670	0.0691	0.0712

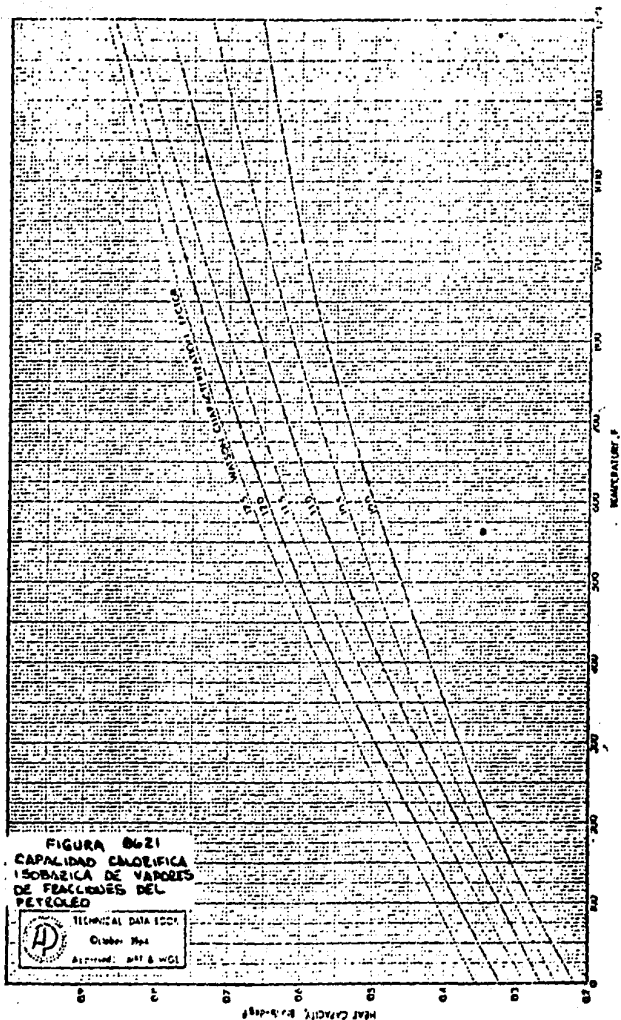


TABLE 8711

EFFECT OF THE PRESSURE IN THE CALIBRATION (ISOTHERMAL, TEMPERATURE) OF THE FLUID SAMPLE
(Part of Procedure 7F1.1)

$$\left(\frac{V_1 - V_2}{R} \right)$$

Reduced Temperature	Reduced Pressure									
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
0.80	-0.1300	-0.1369	-0.1469	-0.1427	-1.492	-1.553	-1.588	-1.639	-1.619	-1.730
0.85	-0.1025	-0.0975	-1.027	-1.068	-1.104	-1.142	-1.180	-1.217	-1.255	-1.291
0.90	-0.6871	-0.6954	-0.7000	-0.7109	-0.8335	-0.1976	-0.8145	-0.9112	-0.9384	-0.9657
0.95	-0.0729	-0.1975	-0.2677	-0.6781	-0.6753	-0.6511	-0.6916	-0.7081	-0.7205	-0.7378
1.00	-0.0617	-1.1309	-0.2117	-0.3156	-0.20	-0.4450	-0.6170	-0.6030	-0.6012	-0.6026
1.05	-0.0528	-0.1105	-0.1749	-0.2498	-0.3434	-0.4766	-0.6170	-0.6154	-0.5550	-0.5632
1.10	-0.0436	-0.0944	-0.1473	-0.2056	-0.2716	-0.3467	-0.4370	-0.5178	-0.5705	-0.5725
1.15	-0.0396	-0.0514	-0.1258	-0.1732	-0.2245	-0.2501	-0.3491	-0.4010	-0.4852	-0.4981
1.20	-0.0347	-0.0705	-0.1066	-0.1461	-0.1898	-0.2333	-0.2790	-0.3251	-0.3492	-0.4081
1.25	-0.0306	-0.0621	-0.0946	-0.1262	-0.1630	-0.1916	-0.2355	-0.2719	-0.3077	-0.3414
1.30	-0.0271	-0.0545	-0.0831	-0.1120	-0.1416	-0.1716	-0.2019	-0.2321	-0.2617	-0.2558
1.40	-0.0216	-0.0433	-0.0653	-0.0874	-0.1097	-0.1319	-0.1539	-0.1759	-0.1974	-0.2181
1.50	-0.0175	-0.0349	-0.0524	-0.0698	-0.0872	-0.1044	-0.1214	-0.1382	-0.1545	-0.1704
1.60	-0.0143	-0.0256	-0.0425	-0.0583	-0.0757	-0.0945	-0.0979	-0.1112	-0.1252	-0.1367
1.70	-0.0119	-0.0237	-0.0354	-0.0470	-0.0583	-0.0695	-0.0505	-0.0505	-0.1017	-0.1119
1.80	-0.0100	-0.0199	-0.0297	-0.0393	-0.0488	-0.0580	-0.0671	-0.0759	-0.0946	-0.0931
1.90	-0.0085	-0.0169	-0.0252	-0.0333	-0.0412	-0.0490	-0.0566	-0.0641	-0.0713	-0.0764
2.00	-0.0073	-0.0145	-0.0215	-0.0284	-0.0352	-0.0418	-0.0483	-0.0546	-0.0608	-0.0668
2.50	-0.0037	-0.0074	-0.0109	-0.0144	-0.0178	-0.0212	-0.0244	-0.0276	-0.0307	-0.0337
3.00	-0.0022	-0.0043	-0.0063	-0.0083	-0.0103	-0.0123	-0.0143	-0.0160	-0.0178	-0.0195
3.50	-0.0014	-0.0027	-0.0040	-0.0053	-0.0065	-0.0077	-0.0089	-0.0101	-0.0112	-0.0124
4.00	-0.0009	-0.0018	-0.0027	-0.0035	-0.0044	-0.0052	-0.0060	-0.0066	-0.0076	-0.0083

Reduced Temperature	Reduced Pressure									
	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0
0.80	-1.187	-1.839	-1.882	-1.927	-1.973	-2.019	-2.064	-2.103	-2.150	-2.193
0.85	-1.328	-1.365	-1.401	-1.437	-1.473	-1.509	-1.545	-1.580	-1.616	-1.650
0.90	-0.9936	-1.022	-1.050	-1.078	-1.107	-1.135	-1.164	-1.193	-1.221	-1.250
0.95	-0.7562	-0.7756	-0.7959	-0.8167	-0.8381	-0.8600	-0.8822	-0.9048	-0.9278	-0.9510
1.00	-0.6078	-0.6156	-0.6256	-0.6373	-0.6503	-0.6645	-0.6798	-0.6959	-0.7125	-0.7300
1.05	-0.5492	-0.5411	-0.5374	-0.5372	-0.5397	-0.5445	-0.5511	-0.5594	-0.5689	-0.5797
1.10	-0.4529	-0.5319	-0.5142	-0.5007	-0.4912	-0.4850	-0.4816	-0.4806	-0.4818	-0.4847
1.15	-0.5271	-0.5225	-0.5177	-0.5014	-0.4850	-0.4702	-0.4578	-0.4479	-0.4406	-0.4354
1.20	-0.4397	-0.4703	-0.4580	-0.4902	-0.4830	-0.4709	-0.4571	-0.4433	-0.4307	-0.4194
1.25	-0.3706	-0.3957	-0.4183	-0.4414	-0.4522	-0.4552	-0.4594	-0.4644	-0.4692	-0.4744
1.30	-0.3160	-0.3392	-0.3593	-0.3763	-0.3973	-0.4136	-0.4272	-0.4239	-0.4205	-0.4136
1.40	-0.2378	-0.2563	-0.2734	-0.2890	-0.3026	-0.3145	-0.3256	-0.3402	-0.3552	-0.3666
1.50	-0.1857	-0.2003	-0.2140	-0.2269	-0.2388	-0.2498	-0.2598	-0.2688	-0.2770	-0.2842
1.60	-0.1489	-0.1606	-0.1719	-0.1823	-0.1925	-0.2017	-0.2105	-0.2186	-0.2261	-0.2329
1.70	-0.1218	-0.1313	-0.1403	-0.1493	-0.1576	-0.1656	-0.1731	-0.1802	-0.1868	-0.1931
1.80	-0.1012	-0.1092	-0.1165	-0.1242	-0.1313	-0.1350	-0.1444	-0.1505	-0.1563	-0.1618
1.90	-0.0853	-0.0919	-0.0984	-0.1046	-0.1106	-0.1164	-0.1219	-0.1272	-0.1323	-0.1371
2.00	-0.0726	-0.0783	-0.0838	-0.0891	-0.0943	-0.0993	-0.1040	-0.1086	-0.1130	-0.1172
2.50	-0.0367	-0.0386	-0.0424	-0.0451	-0.0478	-0.0504	-0.0529	-0.0554	-0.0578	-0.0601
3.00	-0.0213	-0.0230	-0.0246	-0.0262	-0.0278	-0.0293	-0.0309	-0.0323	-0.0335	-0.0352
3.50	-0.0155	-0.0166	-0.0176	-0.0186	-0.0197	-0.0207	-0.0216	-0.0226	-0.0235	-0.0244
4.00	-0.0091	-0.0098	-0.0105	-0.0112	-0.0119	-0.0126	-0.0133	-0.0140	-0.0146	-0.0152

TABLE 871E
EFFECTO DE LA PRESION EN LA CAPACIDAD CALORIFICA MAXIMA, COLECCION (E'-E)
(Part of Procedure 7F1.1)

Reduced Temperature	Reduced Pressure									
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
0.80	-0.5606									
0.83	-0.4334									
0.90	-0.5406	-0.6307								
0.95	-0.2886	-0.6417								
1.00	-0.2421	-0.5189	-0.4452	-1.250	-0.0	-0.843	-0.735	-0.762	-0.468	-0.025
1.05	-0.2058	-0.4307	-0.6813	-0.9676	-1.307	-1.741	-2.475	-3.744	-4.791	-4.899
1.10	-0.1767	-0.3639	-0.5643	-0.7811	-1.017	-1.278	-1.576	-1.924	-2.497	-2.955
1.15	-0.1532	-0.3121	-0.4777	-0.6508	-0.8323	-1.024	-1.227	-1.449	-1.695	-1.973
1.20	-0.1338	-0.2704	-0.4101	-0.5533	-0.7001	-0.8514	-1.007	-1.170	-1.342	-1.524
1.25	-0.1176	-0.2363	-0.3561	-0.4771	-0.5996	-0.7238	-0.8459	-0.9790	-1.111	-1.249
1.30	-0.1041	-0.2090	-0.3120	-0.4160	-0.5203	-0.6250	-0.7297	-0.8367	-0.9447	-1.055
1.40	-0.0828	-0.1643	-0.2447	-0.3240	-0.4032	-0.4813	-0.5591	-0.6363	-0.7141	-0.7919
1.50	-0.0670	-0.1325	-0.1965	-0.2595	-0.3214	-0.3824	-0.4426	-0.5017	-0.5610	-0.6197
1.60	-0.0530	-0.1085	-0.1607	-0.2116	-0.2616	-0.3104	-0.3587	-0.4061	-0.4532	-0.5003
1.70	-0.0458	-0.0902	-0.1333	-0.1753	-0.2163	-0.2568	-0.2959	-0.3348	-0.3725	-0.4108
1.80	-0.0355	-0.0758	-0.1120	-0.1471	-0.1813	-0.2149	-0.2477	-0.2790	-0.3117	-0.3432
1.90	-0.0328	-0.0644	-0.0951	-0.1248	-0.1535	-0.1821	-0.2098	-0.2370	-0.2637	-0.2902
2.00	-0.0281	-0.0552	-0.0815	-0.1069	-0.1317	-0.1559	-0.1797	-0.2028	-0.2256	-0.2481
2.50	-0.0144	-0.0283	-0.0418	-0.0548	-0.0676	-0.0801	-0.0923	-0.1042	-0.1159	-0.1274
3.00	-0.0083	-0.0164	-0.0243	-0.0320	-0.0394	-0.0467	-0.0539	-0.0610	-0.0679	-0.0747
3.50	-0.0053	-0.0104	-0.0154	-0.0203	-0.0250	-0.0297	-0.0343	-0.0388	-0.0432	-0.0476
4.00	-0.0035	-0.0070	-0.0103	-0.0136	-0.0169	-0.0201	-0.0232	-0.0263	-0.0293	-0.0323

Reduced Temperature	Reduced Pressure									
	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	4.0	
1.00	-5.218	-5.439	-5.681	-5.940	-6.215	-6.499	-6.794	-7.097	-7.407	-7.724
1.05	-4.745	-4.974	-5.233	-5.527	-5.836	-6.150	-6.470	-6.794	-7.124	-7.459
1.10	-3.500	-4.097	-4.642	-5.156	-5.633	-6.078	-6.495	-6.884	-7.245	-7.587
1.15	-2.376	-2.607	-2.948	-3.282	-3.614	-3.954	-4.304	-4.623	-4.939	-5.268
1.20	-1.724	-1.925	-2.141	-2.371	-2.608	-2.845	-3.087	-3.406	-3.657	-3.965
1.25	-1.393	-1.544	-1.698	-1.851	-2.015	-2.187	-2.361	-2.533	-2.724	-2.914
1.30	-1.168	-1.284	-1.403	-1.527	-1.646	-1.765	-1.897	-2.032	-2.170	-2.312
1.40	-0.8703	-0.9494	-1.030	-1.111	-1.193	-1.276	-1.361	-1.440	-1.519	-1.603
1.50	-0.6782	-0.7379	-0.7972	-0.8565	-0.9162	-0.9763	-1.037	-1.098	-1.159	-1.221
1.60	-0.5459	-0.5926	-0.6380	-0.6833	-0.7293	-0.7752	-0.8216	-0.8677	-0.9141	-0.9601
1.70	-0.4482	-0.4833	-0.5222	-0.5589	-0.5956	-0.6322	-0.6687	-0.7052	-0.7417	-0.7782
1.80	-0.3740	-0.4046	-0.4350	-0.4652	-0.4951	-0.5250	-0.5549	-0.5848	-0.6141	-0.6438
1.90	-0.3162	-0.3419	-0.3674	-0.3926	-0.4176	-0.4428	-0.4677	-0.4920	-0.5168	-0.5411
2.00	-0.2705	-0.2921	-0.3138	-0.3355	-0.3564	-0.3775	-0.3985	-0.4189	-0.4395	-0.4609
2.50	-0.1388	-0.1500	-0.1610	-0.1719	-0.1827	-0.1933	-0.2039	-0.2144	-0.2248	-0.2352
3.00	-0.0913	-0.0979	-0.0944	-0.1009	-0.1072	-0.1135	-0.1197	-0.1259	-0.1320	-0.1380
3.50	-0.0519	-0.0562	-0.0503	-0.0545	-0.0585	-0.0626	-0.0666	-0.0706	-0.0745	-0.0784
4.00	-0.0352	-0.0381	-0.0410	-0.0438	-0.0466	-0.0494	-0.0521	-0.0548	-0.0575	-0.0602

PROGRAMA PARA CALCULAR LA CAPACIDAD TERMICA DE GASES
(CAP CAL)

En el procedimiento para calcular la capacidad térmica de gases, se utilizan muchas de las fórmulas empleadas para calcular la entalpía, por esta razón en el programa para calcular la capacidad térmica, se utilizan como subrutinas varias partes del programa para entalpías (ENTHALPIA)

A continuación se da una lista de estas subrutinas:

Subrutina	Contenido
AB1	calculo de $Q(i,r), W(r), K0j$ $j=0,1,2,3$
AB2	$Q(i,r), W(r), K1j$ "
AB3	$Q(i,r), W(r), K2j$ "
AB4	$Q(i,r), W(r), K3j$ "
AB5	$Q(i), W(i), Kij$ $i,j=0,1,2,3$

lo anterior se aplica para la zona II donde $Tr, Pr >= 1$

Los datos requeridos son los mismos que para el programa de entalpía.

Una vez calculados los terminos:

$$\frac{C_p^0 - C_v}{R}, \quad \frac{C_p - C_p^0}{F}, \quad \left(\frac{\partial Pr}{\partial Pr} \right)_{Tr}, \quad \left(\frac{\partial Pr}{\partial Tr} \right)_{Pr}$$

se calcula la capacidad térmica ideal con la subrutina IDEAL. Se pedirán los siguientes datos que se obtienen de la tabla 2.2.1. Como se observa, no existe valor para "r" por lo tanto "siempre" debe asignarsele cero.

A?
B?
C?
D?
E?

El resultado aparece en la pantalla como:

CP =

LISTADO (CAP CAL)

01	LBL CAP CAL	44	LBL 01
02	SF 02	45	RCL 24
03	XEQ AB1	46	RCL 22
04	FS'C 03	47	-
05	GTO 02	48	RCL 07
06	LBL 04	49	2
07	RCL 12	50	-
08	CHS	51	STO 28
09	RCL 14	52	RCL 10
10	RCL 20	53	RCL 28
11	X^2	54	Y^X
12	*	55	RCL 28
13	+	56	*
14	RCL 15	57	RCL 07
15	RCL 20	58	1
16	3	59	-
17	Y^X	60	*
18	*	61	ST+26
19	2	62	RCL 23
20	*	63	RCL 10
21	+	64	RCL 28
22	RCL 16	65	Y^X
23	RCL 20	66	*
24	4	67	RCL 07
25	Y^X	68	1
26	*	69	-
27	3	70	*
28	*	71	ST+33
29	+	72	RCL 34
30	RCL 17	73	RCL 10
31	RCL 20	74	RCL 07
32	5	75	1
33	Y^X	76	-
34	*	77	Y^X
35	4	78	*
36	*	79	ST+32
37	+	80	RTN
38	RCL 20	81	XEQ AB2
39	X^2	82	XEQ 04
40	/	83	XEQ 01
41	STO 34	84	XEQ AB3
42	XEQ AE5	85	XEQ 04
43	RTN	86	XEQ 01

87 XEQ A54
88 XEQ 04
89 XEQ 01
90 S.S
91 STO 29
92 RCL 08
93 -
94 CHS
95 STO 30
96 RCL 08
97 2
98 #
99 RCL 19
100 -
101 RCL 29
102 -
103 1
104 +
105 0.5
106 #
107 STO 31
108 RTN
109 RCL 26
110 RCL 06
111 #
112 RCL 30
113 2
114 #
115 RCL 31
116 -
117 RCL 06
118 #
119 RCL 10
120 X^2
121 /
122 -
123 STO 21
124 GTO 03
125 LBL 02
126 XEQ 01
127 RCL 30
128 2
129 #
130 RCL 20
131 #
132 RCL 31

133 RCL 20
134 X^2
135 #
136 -
137 RCL 06
138 #
139 CHS
140 RCL 10
141 X^2
142 /
143 STO 21
144 RCL 32
145 RCL 20
146 #
147 STO 34
148 RCL 33
149 RCL 20
150 X^2
151 #
152 STO 35
153 1
154 -
155 CHS
156 RCL 10
157 #
158 1
159 RCL 34
160 -
161 RCL 35
162 +
163 X^2
164 RCL 06
165 #
166 /
167 RCL 10
168 1/X
169 RCL 10
170 -
171 RCL 10
172 X^2
173 #
174 3
175 #
176 RCL 31
177 #
178 +

179 RCL 30
180 RCL 10
181 /
182 RCL 29
183 +
184 RCL 20
185 *
186 2
187 *
188 -
189 STO 32
190 RCL 31
191 RCL 20
192 X^2
193 *
194 RCL 10
195 X^2
196 /
197 1
198 RCL 34
199 -
200 RCL 35
201 +
202 RCL 06
203 *
204 RCL 20
205 /
206 1/X
207 +
208 RCL 10
209 X^2
210 1/X
211 1
212 +
213 RCL 10
214 3
215 Y^X
216 *
217 RCL 30
218 *
219 -
220 STO 33
221 LBL 03
222 RCL 21
223 RCL 33
224 X^2

225 RCL 32
226 /
227 RCL 06
228 RCL 10
229 *
230 RCL 20
231 X^2
232 /
233 *
234 -
235 1
236 +
237 STO 22
238 XEQ IDEAL
239 RCL 09
240 RCL 05
241 /
242 RCL 22
243 *
244 CHS
245 RCL 39
246 +
247 CF 02
248 CP=
249 ARCL X
250 AVIEW
251 END

	TEMPERATURA CRITICA	05
J	TEMPERATURA (K)	10
IM	TEMPERATURA REDUCIDA	05
M	MASA MOLECULAR	06
ZC	FACTOR DE COMPRESIBILIDAD CRITICO	07
J	CONTADOR	08
BETA	FUNCION TABULAR DE TR	11
W	FACTOR ACENTRICO	12
K0J		13
K1J		14
K2J		15
K3J		16
K4J		17
K5J		19
AK	PARAMETRO DE RIEDEL	23
OJ(r)		24
WJ(r)		21
OJ(1)		22
WJ(1)		34
RJ(r)		20
r		27
J-2		28
K0		29
K1		30
K2		31
B		32
B'		33
B' r		34
B' r'		35
A	CONSTANTE PARA CALCULAR H IDEAL	01
B	"	02
C	"	04
D	"	06
E	"	07
R=1.986	CONSTANTE DE LOS GASES	09
		26
CV - CV		21

R		

$$\left(\frac{\partial PR}{\partial \psi_r} \right)_{TR}$$

32

$$\left(\frac{\partial PR}{\partial T_r} \right)_{\rho_r}$$

33

$$\frac{\overline{CP^c} - \overline{CP}}{R}$$

21

PROGRAMA PARA CALCULAR LA RELACION DE CAPACIDADES
TERMICAS (RATIO)

En este programa para calcular la relación de capacidades térmicas, se utilizan como subrutinas el programa para capacidad calorífica (CAP CAL) y el de entalpía (ENTALPIA). Los datos requeridos se describen en los programas que se mencionaron por lo que es necesario revisarlos para comprender el funcionamiento de RATIO.

El resultado aparece como:

RATIO = ...

LISTADO (RATIO)

```

01 LEL RATIO
02 XFR CAP CAL
03 RCL 30
04 RCL 05
05 /
06 STO 01
07 RCL 22
08 *
09 -
10 RCL 39
11 RCL 21
12 1
13 +
14 RCL 01
15 *
16 -
17 /
18 RATIO=
19 ARCL X
20 AVIEW
21 END

```


DIRECCION Y LISTA DE VARIABLES

R	CONSTANTE DE LOS GASES	09
M	MASA MOLECULAR	05
CP	CAPACIDAD TERMICA IDEAL	39
CP - CP		
-----		22
R		
CV - CV		
-----		21
R		

EJEMPLOS

- 1.- Estime la capacidad térmica del isobutano a 160 °F.

$$\begin{aligned}V_c &= 0.0724 \text{ ft}^3/\text{lb} \\T_c &= 734.96 \text{ }^\circ\text{R} \\P_c &= 529.1 \text{ psia} \\P &= 1.615 \text{ lb/ft}^3 \\M &= 58.12 \\A &= 9.04329 (10)^{-2} \\B &= -2.68123 (10)^{-3} \\C &= 3.10853 (10)^{-5} \\F &= -0.72466 (10)^{-1} \\E &= 0\end{aligned}$$

Resultados $C_p = 0.6653 \text{ BTU/lb } ^\circ\text{F}$

- 2.- Calcular la capacidad térmica del 1-3-butadieno a 90 °F.

$$\begin{aligned}V_c &= 0.0654 \text{ ft}^3/\text{lb} \\T_c &= 766 \text{ }^\circ\text{R} \\P_c &= 628 \text{ psia} \\P &= 0.5361 \text{ lb/ft}^3 \\M &= 54.09 \\A &= 8.34048 (10)^{-2} \\B &= -3.11745 (10)^{-3} \\C &= 4.50267 (10)^{-5} \\D &= -0.71287 (10)^{-1} \\E &= 0\end{aligned}$$

Resultados $C_p = 5.7212 \text{ BTU/lb } ^\circ\text{F}$

1.- Calcule la capacidad térmica del etano a 20 °F.

$$V_c = 0.0786 \text{ ft}^3/\text{lb}$$

$$T_c = 550.3 \text{ }^\circ\text{R}$$

$$P_c = 709.3 \text{ psia}$$

$$\rho = 2.821 \text{ lb/ft}^3$$

$$M = 30.07$$

$$A = 8.3087 (10)^{-2}$$

$$B = -1.85153 (10)^{-3}$$

$$C = 1.47441 (10)^{-5}$$

$$D = 1.45728 (10)^{-1}$$

$$E = 0$$

Resultado:

$$C_p = 0.2316 \text{ BTU/lb } ^\circ\text{F}$$

EJEMPLOS

- 1.- Estime la relación de capacidades térmicas del isobutano a 160 °F.

$$\begin{aligned}V_c &= 0.0724 \text{ ft}^3/\text{lb} \\T_c &= 734.96 \text{ }^\circ\text{R} \\P_c &= 529.1 \text{ psia} \\P &= 1.815 \text{ lb}/\text{ft}^3 \\M &= 58.12 \\A &= 9.04328 (10)^{-2} \\B &= -2.68123 (10)^{-3} \\C &= 3.10853 (10)^{-5} \\D &= -6.72466 (10)^{-1} \\E &= 0\end{aligned}$$

Resultado: $\gamma = 1.5731$

- 2.- Calcule la relación de capacidades térmicas del 1-3-butadieno a 90 °F.

$$\begin{aligned}V_c &= 0.0654 \text{ ft}^3/\text{lb} \\T_c &= 766 \text{ }^\circ\text{R} \\P_c &= 628 \text{ psia} \\P &= 0.5081 \text{ lb}/\text{ft}^3 \\M &= 54.09 \\A &= 8.34048 (10)^{-2} \\B &= -3.11745 (10)^{-3} \\C &= 4.50267 (10)^{-5} \\D &= -0.71287 (10)^{-1} \\E &= 0\end{aligned}$$

Resultado: $\gamma = 17.645$

3.- Estime la relación de capacidades térmicas del etano a 20 °F.

$$V_c = 0.0788 \text{ ft}^3/\text{lb}$$

$$T_c = 550.3 \text{ }^\circ\text{R}$$

$$P_c = 709.8 \text{ psia}$$

$$\rho = 2.3921 \text{ lb/ft}^3$$

$$M = 30.07$$

$$A = 8.30037 (10)^{-2}$$

$$E = -1.69123 (10)^{-3}$$

$$C = 1.47441 (10)^{-5}$$

$$D = 1.43728 (10)^{-1}$$

$$E = 0$$

Resultado:

$$\gamma = -0.6137$$

NOMENCLATURA

A	constante tabulada en la tabla 8.2.1.
ak	parámetro de Riedel
B	constante tabulada en la tabla 8.2.1.
C	constante tabulada en la tabla 8.2.1.
C	capacidad térmica del líquido saturado o la capacidad isobárica a las condiciones de operación, BTU/lb F.
Cp	capacidad térmica isobárica del gas real, BTU/lb F. Cp es la capacidad calorífica molar
Cp*	capacidad térmica isobárica del gas ideal, BTU/lb F.
$\frac{\overline{Cp}^* - \overline{Cp}}{R}$	efecto de la presión en la capacidad térmica isobárica.
$\left(\frac{\overline{Cp}^* - \overline{Cp}(0)}{R} \right)$	efecto de la presión en la capacidad térmica de un fluido simple tabulado como función de Tr y Pr en la tabla 8.5.1.1.
$\left(\frac{\overline{Cp}^* - \overline{Cp}(1)}{R} \right)$	término de corrección por acentricidad molecular tabulada como función de Tr y Pr en la tabla 8.5.1.2.
Cs	capacidad térmica del líquido saturado, BTU/lb F.
Cv	capacidad térmica isocórica del gas real, BTU/lb F.
$\overline{Cv}^* - \overline{Cv}$	efecto de la presión en la capacidad térmica isocórica.
$\left(\frac{\overline{Cv}^* - \overline{Cv}(0)}{R} \right)$	efecto de la presión en la capacidad térmica isocórica de un fluido simple tabulado como función de Tr y Pr en la tabla 8.7.1.1.
$\left(\frac{\overline{Cv}^* - \overline{Cv}(1)}{R} \right)$	término de corrección por acentricidad molecular tabulado como función de Tr y Pr en la tabla 8.7.1.2.
D	constante tabulada en la tabla 8.2.1.
K	factor de caracterización de Watson.
M	masa molecular.
Mi	masa molecular del componente i
P	presión, lb/in ² abs.

NOMENCLATURA

P^*	presión de vapor, lb/in ² abs.
P_{br}^*	presión de ebullición reducida, 14.7/ P_c .
P_c	presión crítica, lb/in ² abs.
P_{ci}	presión crítica del componente i, lb/in ² .
P_{mc}	presión de correspondencia de la mezcla, lb/in ² abs.
P_{pc}	presión pseudocrítica.
P_r	presión reducida, P/P_c .
P_{rK}	presión de vapor reducida, P^*/P_c .
R	constante de los gases, 1.986 BTU/lb mol °R o 10.731 psia ft ³ /lb mol °R.
S	gravedad específica 60°F/60°F.
T	temperatura °R (o °F).
T_b	temperatura normal de ebullición °R.
T_{br}	temperatura de ebullición reducida, T_b/T_c .
T_c	temperatura crítica, °R.
T_{ci}	temperatura crítica del componente i °R.
T_{pc}	temperatura pseudocrítica.
T_r	temperatura reducida, T/T_c .
V	volumen molar ft ³ /lb mol.
V_c	volumen crítico ft ³ /lb mol.
V_{ci}	volumen crítico del componente i, ft ³ /lb mol.
W	factor acéntrico
W_i	factor acéntrico del componente i.
X_i	fracción mol del componente i.
X_{wi}	fracción peso del componente i.
Z_c	factor de compresibilidad crítico.
Z_{ci}	factor de compresibilidad crítico del componente i.
Z	función de Z_c dada en el procedimiento 5.3.1.2.
γ	relación de capacidades térmicas C_p/C_v .
ρ	densidad, lb mol/ft ³
ρ_c	densidad crítica, lb mol/ft ³
ρ_r	densidad reducida $\rho/\rho_c = V_c/V$
ψ_1 y ψ_2	términos de correlación de la figura 8.3.2.1.
ψ_3 y ψ_4	términos de correlación de la figura 8.3.2.2.
ψ_5 y ψ_6	términos de correlación de la figura 8.3.2.3.

CAPITULO 9

TENSION SUPERFICIAL

9.1 INTRODUCCION

Las moléculas en la interfase líquido-gas, están afectadas por fuerzas de atracción cuyo efecto neto tiende a minimizar el área superficial del líquido. El trabajo requerido para expandir el área superficial en 1 cm^2 se llama energía libre superficial. La fuerza de oposición en la superficie del líquido actúa paralelamente al plano de la superficie y es llamada tensión superficial.

Es muy importante conocer el comportamiento de la tensión superficial para procesos de emulsificación, mojado, espumado o formación de geles y especialmente en el diseño de torres de destilación y unidades de extracción.

El efecto de la presión en la tensión superficial de un líquido es inseparable de los efectos de solubilidad y adsorción. Debido al efecto de la solubilidad (generalmente al aumentar la presión aumenta la solubilidad del gas), la tensión superficial decrece al aumentar la presión. Esto ha sido comprobado teóricamente y verificado por varios investigadores. Slowiski fué el primero en reportar que en general la tensión superficial decrece más con la presión cuanto mayor sea la temperatura crítica o el punto de ebullición del gas.

Para mezclas de composición definida, la tensión superficial puede estimarse por dos métodos dependiendo de la presión del sistema; para presiones por debajo o cerca de la presión atmosférica, se aplica el método de Morgan y Griggs; para sistemas con presiones mayores a la atmosférica se aplica el método Weinaug y Katz.

La tensión superficial del aceite crudo y fracciones del petróleo pueden estimarse con la figura 9.4.1. Se correlacionan tanto la presión estática como la dinámica; la primera para sistemas en reposo y la segunda para situaciones dinámicas como en una columna de destilación. La tensión superficial de hidrocarburos y no hidrocarburos puros puede predecirse con bastante exactitud con el método 9.2.

9.2. TENSION SUPERFICIAL DE HIDROCARBUROS Puros

En ausencia de datos experimentales, la tensión superficial puede estimarse usando la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{[P]}{M} (\rho_l - \rho_v)^4 \quad 9.2.1.$$

La contribución de los grupos para calcular el paracoro se listan en la tabla 9.2.1.

Procedimientos:

- 1- Obtener las masas moleculares y las densidades del vapor y del líquido saturado.
- 2- De la tabla 9.2.1. obtener las contribuciones que se requieran para la molécula deseada. Sumar las contribuciones para obtener el valor del Paracoro.
- 3- Calcular la tensión superficial usando la ecuación 9.2.1.

Este método no debe usarse cuando la temperatura reducida de la sustancia exceda a 0.85. Los valores calculados por este procedimiento tienen un error máximo de 2.5%.

9.3. TENSION SUPERFICIAL DE MEZCLAS DEFINIDAS DE HIDROCARBUROS

9.3.1. TENSION SUPERFICIAL DE MEZCLAS DEFINIDAS A ENCLAS PRECISIONES

Para mezclas de composición conocida a presiones menores a la atmosférica, la tensión superficial se puede calcular usando la siguiente ecuación:

$$\sigma_m = \sum X_i \sigma_i \quad 9.3.1.$$

Procedimientos:

- 1- Obtener las tensiones superficiales de los componentes puros con el procedimiento 9.2.
- 2- Calcular la tensión superficial de la mezcla con la ec. 9.3.1.

TABLA 10.2.1.

GRUPO	CONTRIBUCION
CH en $-(CH)_n$	
n < 12	40.0
n > 12	40.3
C	9.0
H	15.5
H en OH	10.0
H en HN	12.5
O	19.8
O en ésteres	54.8
N	17.5
S	49.1
P	40.5
F	26.1
Cl	55.2
Br	68.0
I	90.3
enlace etilénico:	
terminal	19.1
posición 2-3	17.7
posición 3-4	16.3
triple enlace	40.6.
enlace carbonílico	
en cetonas RCOR'	
total C = 3	22.3
4	20.0
5	18.5
6	17.3
7	17.3
8	15.1
9	14.1
10	13.0
11	12.6

GRUPO	CONTRIBUCION
enlace sencillo	0.0
enlace semipolar	0.0
union simple	-9.5
punto de hidrogeno	-14.4
cadena ramificada, por ramificacion	-3.7
adyacencia secundaria-secundaria	-1.6
adyacencia secundaria-terciaria	-2.0
adyacencia terciaria-terciaria	-4.5
grupos alqulicos:	
1-metiletil	133.3
1-metilpropil	171.9
1-metilbutil	211.7
2-metilpropil	173.3
1-etilpropil	209.5
1,1-dimetiletil	170.4
1,1-dimetilpropil	207.5
1,2-dimetilpropil	207.9
1,1,2-trimetilpropil	243.5
anillos:	
anillo de 3 miembros	12.5
anillo de 4 miembros	6.0
anillo de 5 miembros	3.0
anillo de 6 miembros	0.3
anillo de 7 miembros	4.0
diferentes posiciones en el benceno:	
orto-meta	1.8 - 3.4
meta-para	0.2 - 0.5
orto-para	2.0 - 3.6

Este método no se debe aplicar cuando uno de los componentes de la mezcla es un gas a la temperatura y presión de operación. No es exacto para sistemas que contengan no hidrocarburos, particularmente cuando la diferencia de tensiones superficiales excede 10 dinas/cm².

La tensión superficial calculada con este método tiene un error promedio del 5%

9.3.2. TENSION SUPERFICIAL DE MEZCLAS DEFINIDAS A ALTAS PRESIONES

Para mezclas de composición conocida a presiones mayores a la atmosférica, la tensión superficial se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\sigma_n = \left[\sum_{i=1}^n (P_i) \left(\frac{\rho_l X_i}{M_i} - \frac{\rho_v Y_i}{M_v} \right) \right] A$$

9.3.2.1.

Procedimiento:

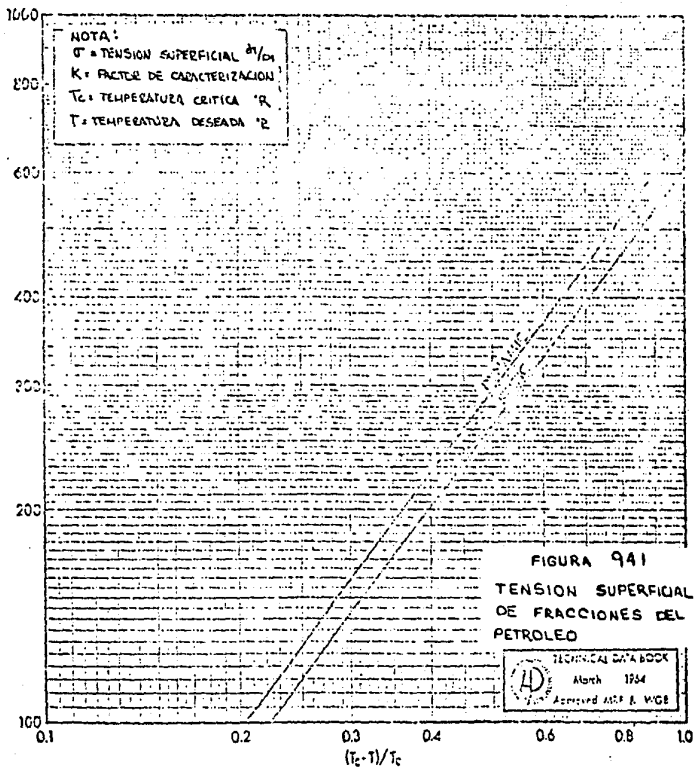
- 1- Obtener las composiciones del líquido y el vapor saturado de la mezcla.
- 2- Obtener la densidad del líquido y el vapor saturado.
- 3- Calcular el Paracoro de cada componente i usando el procedimiento 5.2.
- 4- Calcular la masa molecular promedio del líquido y el vapor saturado.
- 5- Calcular la tensión superficial de la mezcla usando la ec. 9.3.2.1.

El error promedio de este procedimiento es de 7.5%

9.4. TENSION SUPERFICIAL DEL ACEITE CRUDO Y FRACCIONES DEL PETRÓLEO

La figura 9.4.1. se utiliza para predecir la tensión superficial del aceite crudo y fracciones del petróleo a temperaturas reducidas menores a 0.9. Tiene un error promedio de 4%

Cuando se requiera la tensión superficial con propósitos de diseño, se deben tomar los valores dinámicos. Cuando se deseen comparar con los valores experimentales obtenidos por métodos estáticos deben leerse de la curva estática.



NOMENCLATURA

M	masa molecular
Ml	masa molecular de la mezcla líquida
Mv	masa molecular de la mezcla vapor
n	número de componentes
P	paracoro, suma de las contribuciones de los grupos.
Pi	paracoro del componente i
Xi	fracción mol del componente i en el líquido
Yi	fracción mol del componente i en el vapor
ρ_l	densidad del líquido saturado a la temp. del sistema, g/ml ; densidad de la mezcla líquida g/ml.
ρ_v	densidad del vapor saturado a la tem. del sistema, g/ml ; densidad de la mezcla en fase vapor, g/ml.
σ	tensión superficial, dinas/cm
σ_i	tensión superficial del componente i a la temperatura deseada.
σ_m	tensión superficial de la mezcla, dinas/cm.

VISCOSIDAD

10.1 INTRODUCCION

La viscosidad es una medida de la habilidad de un fluido para resistir el esfuerzo. Aunado al esfuerzo cortante en un elemento de volumen diferencial es proporcional al gradiente de velocidad en la dirección perpendicular a la dirección del fluido, el fluido se llama Newtoniano.

Los métodos que se presentan en este capítulo son todos para fluidos Newtonianos y no debe esperarse que sean exactos para fluidos no-newtonianos. Casi todos los gases, y la mayoría de los hidrocarburos puros son fluidos newtonianos.

La viscosidad es función de la temperatura, la presión, y las especies moleculares. Para fluidos no-newtonianos, la viscosidad es también función del gradiente local de velocidad.

La viscosidad absoluta se define como el esfuerzo cortante en un punto, entre el gradiente de velocidad en dicho punto. La unidad de viscosidad absoluta es el poise que es igual a 1 g/cm seg.

La viscosidad cinemática se define como el cociente de la viscosidad absoluta entre la densidad, ambos a la misma temperatura y presión. La unidad de viscosidad cinemática correspondiente al poise es el stoke, que es igual a 1 cm²/seg. La conversión de viscosidad absoluta a cinemática esta dada por:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

La viscosidad Saybolt universal es el tiempo que tarda una muestra de 60 ml. en fluir a través de un orificio estándar en el fondo de un tubo. La viscosidad Saybolt-furoil es determinada de la misma manera que la Saybolt Universal excepto que se usa un orificio más grande. El orificio y la geometría del tubo están determinadas por el ASTM

El índice de viscosidad de un aceite es un número empírico que indica el efecto del cambio de temperatura en la viscosidad.

Al contrario de lo que sucede con los líquidos, la viscosidad de los gases a bajas presiones aumenta al

aumentar la temperatura. La viscosidad también aumenta al aumentar la presión conforme el gas se vuelve más denso.

Las viscosidades estimadas por los métodos de este capítulo no se aplican a problemas de flujo a presiones menores a 0.2 psia.

10.2 VISCOSIDAD DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS PUROS

La viscosidad de hidrocarburos líquidos puros se puede predecir con los factores de contribución estructural a cualquier presión y temperatura menor a $T_r=0.7$

$$\log(\log(10^6 \mu)) = \frac{1 \rho_1}{H} - 2.90 \quad 10.2.1.$$

Factores de contribución estructural:

grupo funcional	I_i
- CH -	55.6
C	50.2
H	2.70
doble ligadura	-15.50
anillo de 5 carbonos	-24.00
anillo de 6 carbonos	-21.00
cadena unida a un anillo de 6 carbonos:	
peso molecular < 17	-9.00
peso molecular > 16	-17.00
orto	3.00
meta	1.00
para	3.00
R R	
CHCH	8.00
R R	
R R	
C	13.00
R R	

Procedimientos:

- 1- Obtener la masa molecular de la sustancia, M_w , densidad del líquido a las condiciones deseadas de temperatura y presión.
- 2- Obtener el factor de contribución a la masa molecular sumando todos los valores de los constituyentes apropiados I_i de la tabla anterior.
- 3- Calcular la viscosidad con la ec. 10.2.1.

Este método no se debe usar cuando la temperatura reducida exceda 0.7 (aproximadamente el punto normal de ebullición).

La confiabilidad de las viscosidades calculadas con este procedimiento son función directa de la exactitud de los datos que se requieren. Se presentan desviaciones considerables, hasta del 25% en hidrocarburos de alto peso molecular.

Cuando se cuente con los valores de viscosidad experimentales, es preferible interpolar o extrapolar.

10.3 VISCOSIDAD DE MEZCLAS LIQUIDAS DE COMPOSICION DEFINIDA

La siguiente ecuación se usa para estimar la viscosidad de mezclas definidas; sin embargo, se prefiere el procedimiento 10.4 para mezclas complejas de hidrocarburos cuando se conocen las viscosidades de los componentes a dos temperaturas. Este procedimiento es aconsejable cuando los componentes son similares en masa molecular:

$$\mu_m = \left(\sum_{i=1}^n X_i \mu_i^{1/3} \right)^3 \quad 10.3.1.$$

Procedimiento:

- 1- Encontrar las viscosidades de los componentes individuales a la temperatura y presión deseada.
- 2- Convertir las concentraciones a fracciones mol.
- 3- Obtener la viscosidad de la mezcla con la ecuación 10.3.1.

Las viscosidades de todos los componentes deben estar a las mismas condiciones de temperatura y presión.

El error esperado es de 9% para mezclas binarias y la exactitud decrece conforme aumenta el número de componentes.

10.4 VISCOSIDAD DE MEZCLAS INDEFINIDAS DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS

Este procedimiento es un método par estimar la viscosidad de una mezcla a cualquier temperatura conociendo las viscosidades a 100°F y 210°F de los componentes líquidos.

Procedimientos:

- 1- En la carta ASTM viscosidad-temperatura apropiada, grafique las líneas viscosidad-temperatura de los dos líquidos mezclados.
- 2- Escoger dos líneas de viscosidad constante, separadas una de otra, pero que intersecten a las líneas de los líquidos mezclados.
- 3- Marque un punto en cada línea de viscosidad constante que conecte al mismo porcentaje en distancia de la línea viscosidad-temperatura del componente ligero a la del componente pesado que el porcentaje en volumen del componente pesado en la mezcla.
- 4- Trace una línea recta a través de estos dos puntos.
- 5- Lea la viscosidad de la mezcla a la temperatura deseada en la nueva línea.

Se obtienen resultados más exactos a bajas viscosidades, que a valores altos. El error promedio es del 3%.

10.5 EFECTO DE LA PRESION EN LA VISCOSIDAD

10.5.1. EFECTO DE LA PRESION EN LA VISCOSIDAD PARA HIDROCARBUROS LIGEROS

La figura 10.5.1. se usa para predecir el efecto de la presión en la viscosidad de hidrocarburos ligeros. No se debe usar para compuestos con masa molecular que exceda a 78 o sea menor a 17.

El error promedio en las viscosidades estimadas es del 4%.

10.5.2. VISCOSIDAD DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS Y MEZCLAS INDEFINIDAS DE HIDROCARBUROS A ALTAS PRESIONES

La figura 10.5.2. sirve para estimar la viscosidad de hidrocarburos líquidos y mezclas indefinidas de hidrocarburos a altas presiones.

Esta basada en medidas de hidrocarburos puros, aceites lubricantes, aceites neutros y destilados con factores de caracterización de Watson entre 10.9 y 12.5 y para temperaturas entre 32°F y 210°F. Las líneas punteadas indican incertidumbre en la aplicación para fracciones de petróleo con factores de Watson pequeños. Si se usa para temperaturas mayores a 210 F los resultados obtenidos tenderán a ser demasiado grandes porque el efecto de la presión en la viscosidad disminuye ligeramente al aumentar la temperatura.

Para presiones inferiores a 10 000 psia, el error promedio es del 7%

10.6 INDICE DE VISCOSIDAD

El índice de viscosidad es un número empírico que indica el efecto del cambio de temperatura en la viscosidad de un aceite. Los índices de viscosidad bajos indican grandes cambios de viscosidad con la temperatura. El método A aplica solamente a aceites que tengan índice de viscosidad entre 0 y 100, mientras que el B se aplica a aceites con índices de viscosidad mayores a 100.

Método A:

$$\text{índice de viscosidad} = \frac{L - U}{D} \times 100 \quad 10.6.1.$$
$$D = L - H$$

Si la viscosidad cinemática del aceite a 210°F es mayor a 75 cs y el índice de viscosidad menor a 100, los valores L y D se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$L = 1.015 Y^2 + 12.154 Y - 155.61 \quad 10.6.2.$$

$$D = 0.8236 Y^2 - 0.5015 Y - 53.03 \quad 10.6.3.$$

Metodo B:

$$\text{índice de viscosidad} = \frac{(\text{antilog } N) - 1}{0.0075} + 100 \quad 10.6.4.$$

$$N = \frac{\log H - \log U}{\log Y} \quad 10.6.5.$$

Si la viscosidad cinemática del aceite es mayor a 7.5 a 210°F:

$$H = 0.1917 Y^2 + 12.6559 Y - 102.58 \quad 10.6.6.$$

Procedimientos:

Metodo A

- 1- Si la viscosidad cinemática del aceite a 210°F es menor a 75 cs, obtener L y D de la tabla 10.6.1.; si no calcular L y D con las ecuaciones 10.6.2. y 10.6.3.
- 2- Calcular el índice de viscosidad con la ecuación 10.6.1.

Metodo B:

- 1- Si la viscosidad cinemática del aceite a 210°F es menor a 75 cs obtener H de la tabla 10.6.1., si no, calcularla con la ec. 10.6.6.
- 2- Calcular N con la ec. 10.6.5.
- 3- Calcular el índice de viscosidad con la ec. 10.6.4.

Se debe usar un procedimiento iterativo para determinar si se usara el metodo A o B.

10.7 VISCOSIDAD DE GASES A BAJAS PRESIONES

La siguiente ecuación es muy usada para estimar la viscosidad de sistemas gaseosos a presiones reducidas menores a 0.6

$$\mu_a = 0.001989 \frac{(M T)^{0.5}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad 10.7.1.$$

Procedimiento:

- 1- Obtener las constantes de fuerza Lennard-Jones (ϵ/k , σ) para el compuesto de la tabla 10.7.1. Si en la tabla no se encuentra el compuesto deseado, usar las siguientes ecuaciones:

$$\epsilon/k = 65.3 T_c Z_c^{3.6} \quad 10.7.2.$$

$$\sigma = 0.7402 \frac{(M V_c)^{0.333}}{Z_c^{1.2}} \quad 10.7.3.$$

- 2- Calcular el grupo adimensional kT/ϵ usando el valor de ϵ/k obtenido en el paso anterior y la temperatura de interés en $^{\circ}R$. Usando este valor interpolar para obtener la integral de colisión Ω_v , en la tabla 10.7.2.
- 3- Calcular la viscosidad usando la ecuación 10.7.1.

La ec. 10.7.1. reproduce todos los datos experimentales con que se cuenta a presión atmosférica con un error promedio de 3.5%. Extrapolaciones a presiones de 50 psia no incrementan este error mas de 1% adicional.

Si la presión reducida es mayor a 0.6, usar una presión baja conveniente para la ec. 10.7.1. y aplicar la corrección por presión de la figura 10.10 a la viscosidad resultante.

10.8. VISCOSIDAD DE MEZCLAS GASEOSAS A BAJAS PRESIONES

La siguiente ecuación se usa para estimar la

viscosidad de mezclas de gases de composición conocida a presiones inferiores a 0.6, y a cualquier temperatura. Se requieren las viscosidades de los componentes ros.

$$\mu_{m} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i \mu_i (M_i)^{0.5}}{\sum_{i=1}^n X_i (M_i)^{0.5}} \quad 10.8.1.$$

Procedimiento:

- 1- Obtener la masa molecular de cada componente
- 2- Obtener la viscosidad de cada componente a la temperatura de la mezcla.
- 3- Calcular la viscosidad de la mezcla usando la ec. 10.8.1.

Esta ecuación tiene desviaciones promedio de 0.00015 cp y desviaciones máximas de 0.0007 cp.

10.9 VISCOSIDAD DE MEZCLAS INDEFINIDAS

La figura 10.9.1. se utiliza para estimar la viscosidad de mezclas indefinidas de hidrocarburos gaseosos a presiones reducidas que no excedan 0.6.

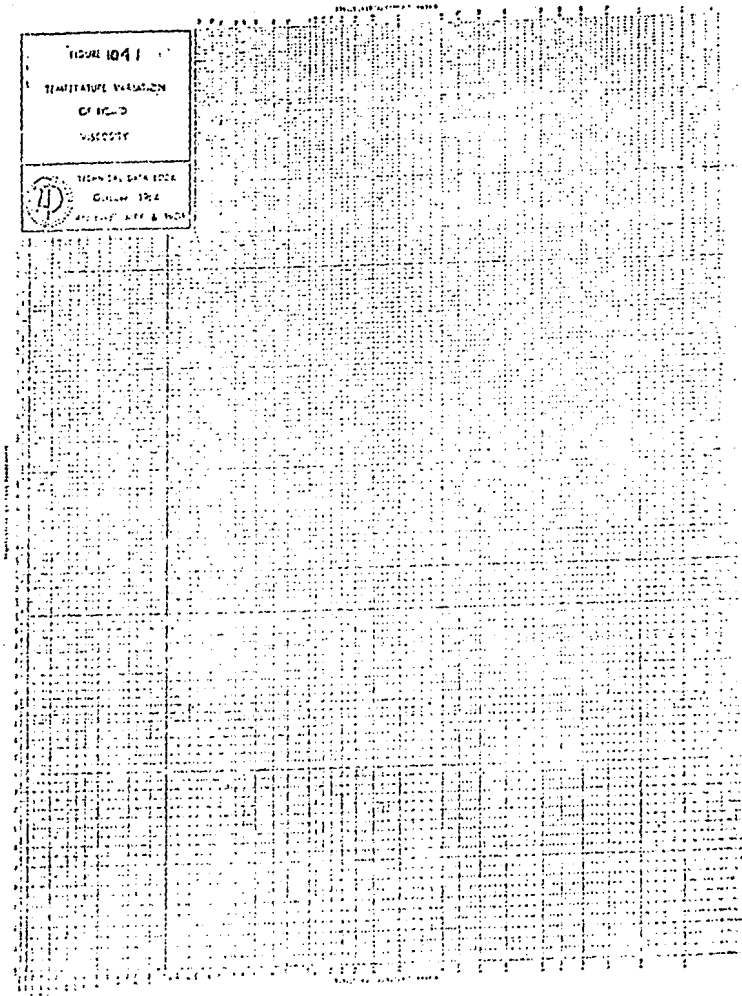
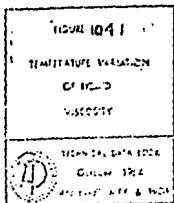
La figura puede usarse para mezclas hidrógeno-hidrocarburo con masas moleculares promedio mayores a 16.

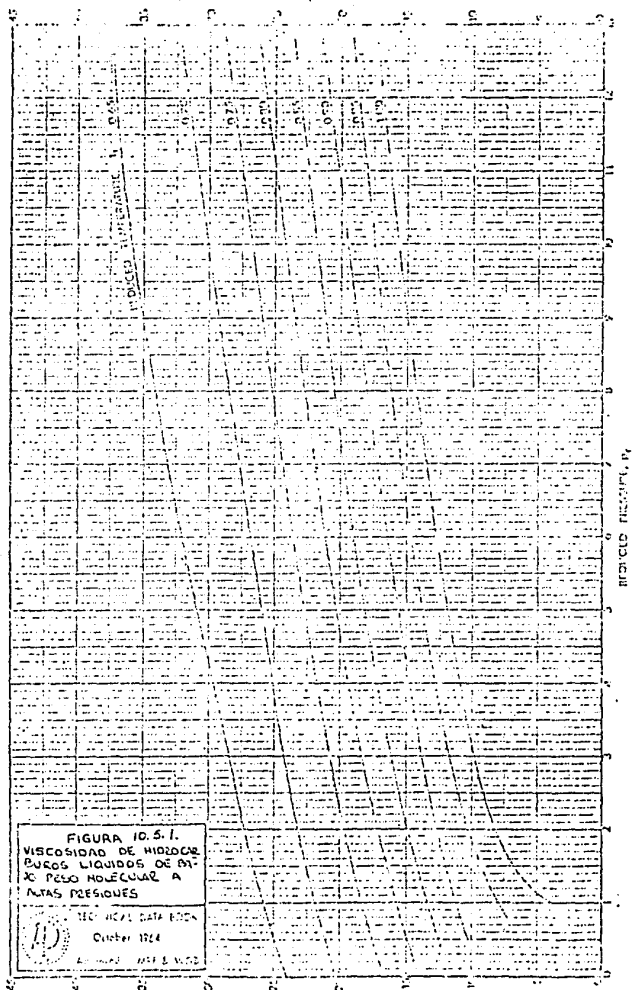
El efecto de la presión en la viscosidad de mezclas indefinidas puede obtenerse estimando P_c y T_c y usando la figura 10.10

10.10 VISCOSIDAD DE GASES A ALTAS PRESIONES

La figura 10.10 se emplea para estimar las viscosidades de gases a altas presiones (presión reducida superior a 0.6) usando los datos de viscosidad a bajas presiones de los métodos anteriores.

Esta figura da una desviación promedio de 0.0015 cp con respecto a los valores experimentales, y una desviación máxima de 0.006 cp a presiones mayores a 2 000 psia e incrementándose hasta 0.0125 cp a 5 000 psia.





$$\eta = \frac{W}{A} \cdot \frac{1}{v}$$

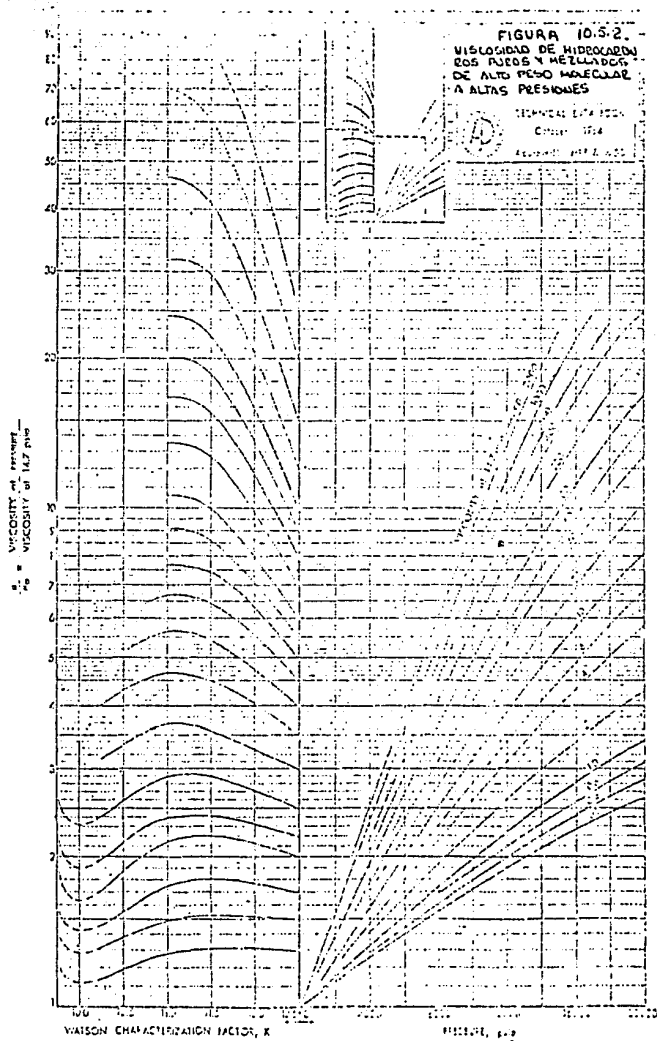


TABLE 10.6.1.
VALORES DE REFERENCIA PARA EL INDICE DE VISCOSIDAD
(Part of Procedure 11A.6.1)

Kinematic Viscosity at 210°F (Centi- stokes)	Kinematic Viscosity at 210°F (Centi- stokes)			Kinematic Viscosity at 216°F (Centi- stokes)			Kinematic Viscosity at 210°F (Centi- stokes)				
	L	(L-H)	H	L	(L-H)	H	L	(L-H)	H		
2.00	8.336	1.715	6.631	6.00	62.64	21.91	40.70	10.00	162.87	73.59	69.30
2.00	9.061	1.705	7.356	6.10	61.64	22.83	41.76	10.10	165.78	73.17	70.61
2.00	9.711	2.073	7.638	6.20	60.64	23.79	42.82	10.20	168.74	76.76	91.93
2.00	10.507	2.249	8.258	6.30	60.61	24.72	43.89	10.30	171.59	78.32	93.27
2.00	11.267	2.423	8.838	6.40	70.62	25.66	44.96	10.40	174.51	79.90	94.61
2.50	12.053	2.617	9.436	6.50	73.56	26.61	46.05	10.50	177.38	81.52	95.96
2.60	12.855	2.814	10.053	6.60	74.77	27.60	47.17	10.60	180.39	83.10	97.29
2.70	13.702	3.017	10.658	6.70	76.09	28.67	48.32	10.70	183.33	84.70	98.63
2.80	14.593	3.225	11.338	6.80	79.31	29.62	49.49	10.80	186.30	86.32	99.98
2.90	15.431	3.432	12.009	6.90	83.23	31.03	50.70	10.90	189.30	87.93	101.35
3.00	16.361	3.667	12.697	7.00	84.22	32.34	51.91	11.00	192.39	89.61	102.69
3.10	17.302	3.898	13.404	7.10	86.77	33.69	53.08	11.10	195.36	91.29	104.07
3.20	18.265	4.133	13.130	7.20	89.36	35.12	54.24	11.20	198.47	93.09	105.47
3.30	19.258	4.379	13.878	7.30	91.93	36.58	55.38	11.30	201.62	94.74	106.88
3.40	20.295	4.630	14.638	7.40	94.37	37.99	56.57	11.40	204.71	96.45	108.26
3.50	21.307	4.889	15.418	7.50	96.89	39.03	57.77	11.50	207.82	98.17	109.63
3.60	22.334	5.156	16.217	7.60	99.23	40.76	59.07	11.60	210.95	99.90	111.03
3.70	23.402	5.428	16.944	7.70	101.69	41.31	60.18	11.70	214.12	101.67	112.38
3.80	24.528	5.705	18.070	7.80	103.71	42.90	61.41	11.80	217.32	103.44	113.88
3.90	25.718	5.994	19.224	7.90	105.67	44.98	62.62	11.90	220.48	105.21	115.27
4.00	26.99	6.30	20.593	8.00	109.15	45.32	63.81	12.00	223.63	106.99	116.69
4.10	28.41	6.60	21.447	8.10	111.34	46.66	65.09	12.10	226.99	108.81	118.15
4.20	29.91	7.12	22.329	8.20	113.38	48.01	66.37	12.20	230.33	110.71	119.62
4.30	30.84	7.53	23.232	8.30	116.98	49.46	67.62	12.30	233.63	112.47	121.06
4.40	32.23	8.11	24.153	8.40	119.63	50.75	68.88	12.40	236.95	114.11	122.51
4.50	33.33	8.74	25.038	8.50	122.21	52.03	70.16	12.50	240.31	116.33	123.98
4.60	34.99	9.43	26.061	8.60	124.95	53.11	71.41	12.60	243.70	118.24	125.46
4.70	37.21	10.17	27.044	8.70	127.43	54.82	72.66	12.70	247.06	120.14	126.92
4.80	39.00	10.95	28.073	8.80	130.11	56.32	73.92	12.80	250.16	122.07	128.39
4.90	40.83	11.78	29.070	8.90	132.55	57.64	75.21	12.90	253.89	124.01	129.88
5.00	42.71	12.63	30.11	9.00	135.31	59.01	76.47	13.00	257.32	125.96	131.36
5.10	44.65	13.52	31.16	9.10	137.18	60.11	77.73	13.10	260.83	127.93	132.86
5.20	46.64	14.42	32.22	9.20	139.28	61.87	79.01	13.20	264.36	129.97	134.39
5.30	48.62	15.31	33.29	9.30	141.63	63.14	80.30	13.30	267.91	132.01	135.93
5.40	50.61	16.21	34.34	9.40	143.16	64.26	81.57	13.40	271.37	134.03	137.11
5.50	52.61	17.21	35.40	9.50	144.91	66.79	82.84	13.50	274.84	136.08	138.96
5.60	54.64	18.18	36.46	9.60	147.16	67.68	84.11	13.60	278.44	138.13	140.88
5.70	56.61	19.09	37.52	9.70	148.35	69.33	85.30	13.70	282.21	140.20	142.91
5.80	58.54	20.03	38.56	9.80	151.34	70.64	86.70	13.80	285.88	142.29	144.91
5.90	60.61	20.97	39.61	9.90	160.99	72.10	89.79	13.90	290.35	144.56	148.07

(Cont'd)

TABLE 106.1 (Continued)

Latitude of Sun (δ) ($^{\circ}$)	Kilometric Velocity at 2100° (v) ($^{\circ}$)			Kilometric Velocity at 2100° (v) ($^{\circ}$)			Kilometric Velocity at 2100° (v) ($^{\circ}$)				
	L	D (L-H)	H	L	D (L-H)	H	L	D (L-H)	H		
18.40	576.9	241.9	213.1	24.00	769.7	430.7	322.0	33.0	1,339.3	953.9	583.4
18.40	66.8	256.7	214.8	24.20	781.5	448.3	335.2	33.5	1,362.0	983.3	596.7
18.20	66.1	259.5	216.6	24.40	793.7	463.2	337.5	34.0	1,384.8	1,013.8	609.5
18.30	67.6	262.2	218.2	24.60	807.9	476.4	341.5	34.5	1,408.0	1,043.6	622.4
18.40	69.2	265.0	220.2	24.80	813.2	471.4	345.8	35.0	1,430.3	1,073.9	635.4
18.50	475.9	257.9	222.0	25.00	829.3	479.2	350.1	37.5	1,739.9	1,101.4	648.3
18.60	454.3	260.7	223.8	25.20	841.8	487.4	354.4	38.0	1,793.1	1,131.5	661.0
18.70	439.2	263.6	225.6	25.40	854.3	494.9	358.4	38.5	1,837.7	1,163.2	673.5
18.80	423.9	266.5	227.4	25.60	866.9	503.1	362.9	39.0	1,892.9	1,194.0	688.9
18.90	409.6	269.4	229.2	25.80	879.7	511.5	367.2	39.5	1,947.5	1,225.2	702.3
19.00	503.3	272.3	231.0	26.00	893.5	519.8	371.7	40.0	1,992.7	1,256.9	715.8
19.10	500.2	275.3	232.9	26.20	904.1	528.1	376.0	40.5	2,048.4	1,278.9	729.5
19.20	513.3	278.4	234.7	26.40	917.1	536.6	380.5	41.0	2,096.6	1,321.4	743.2
19.30	517.9	281.3	236.6	26.60	930.1	545.2	384.9	41.5	2,142.3	1,354.5	757.4
19.40	522.8	284.4	238.4	26.80	943.1	553.7	389.4	42.0	2,189.9	1,388.0	771.3
19.50	527.7	287.4	240.1	27.00	956.0	561.5	393.5	42.5	2,237.5	1,422.0	785.5
19.60	532.6	290.4	242.2	27.20	968.3	570.3	397.6	43.0	2,285.7	1,456.1	799.6
19.70	537.5	293.4	244.1	27.40	981.6	579.1	402.4	43.5	2,335.1	1,491.3	814.1
19.80	542.3	296.5	246.0	27.60	994.9	588.0	406.9	44.0	2,385.6	1,526.8	828.9
19.90	547.3	299.7	247.8	27.80	1,008.4	596.9	411.5	44.5	2,437.4	1,563.6	843.8
20.00	552.4	302.7	249.7	28.00	1,021.9	605.3	416.1	45.0	2,489.7	1,600.3	858.8
20.10	557.5	305.9	251.5	28.20	1,035.5	614.8	420.7	45.5	2,542.7	1,637.1	873.6
20.20	562.7	309.1	253.3	28.40	1,049.3	623.0	425.3	46.0	2,596.7	1,674.2	888.5
20.30	567.9	312.4	255.0	28.60	1,063.6	632.2	429.4	46.5	2,651.3	1,711.7	903.6
20.40	573.3	315.8	256.8	28.80	1,078.4	641.4	434.0	47.0	2,706.6	1,749.8	918.8
20.50	578.8	319.4	258.6	29.00	1,093.3	650.6	438.7	47.5	2,763.4	1,788.0	934.6
20.60	584.4	323.1	260.2	29.20	1,108.3	660.1	443.5	48.0	2,821.2	1,826.3	951.9
20.70	590.1	326.9	261.7	29.40	1,117.2	669.3	447.9	48.5	2,880.8	1,864.4	969.4
20.80	595.9	330.6	263.2	29.60	1,131.4	678.8	452.6	49.0	2,941.3	1,902.8	987.9
20.90	601.8	334.4	264.6	29.80	1,146.2	687.5	457.7	49.5	2,993.3	1,946.8	1,006.5
21.00	607.8	338.4	266.0	30.00	1,161.2	697.5	462.7	50.0	3,046.3	1,991.7	1,022.2
21.10	613.9	342.4	267.4	30.20	1,176.5	707.7	467.5	50.5	3,099.9	2,037.9	1,038.0
21.20	620.1	346.4	268.6	30.40	1,192.0	718.2	472.5	51.0	3,153.3	2,084.3	1,054.0
21.30	626.4	350.4	269.8	30.60	1,207.8	728.9	477.6	51.5	3,207.4	2,131.0	1,069.8
21.40	632.8	354.6	270.9	30.80	1,223.8	739.8	482.9	52.0	3,262.0	2,178.0	1,085.8
21.50	639.3	358.8	272.1	31.00	1,240.0	750.9	488.4	52.5	3,317.2	2,225.2	1,101.6
21.60	645.9	363.2	273.2	31.20	1,256.3	762.1	494.0	53.0	3,373.0	2,272.6	1,117.6
21.70	652.6	367.7	274.3	31.40	1,272.9	773.5	499.7	53.5	3,429.3	2,320.3	1,133.6
21.80	659.4	372.3	275.4	31.60	1,289.7	785.1	505.6	54.0	3,486.1	2,368.3	1,149.8
21.90	666.3	377.0	276.4	31.80	1,306.8	796.8	511.6	54.5	3,543.4	2,416.6	1,166.0
22.00	673.3	381.8	277.4	32.00	1,324.1	808.7	517.7	55.0	3,601.2	2,465.2	1,182.4
22.10	680.4	386.8	278.4	32.20	1,341.6	820.8	523.9	55.5	3,659.5	2,514.2	1,199.0
22.20	687.6	391.9	279.4	32.40	1,359.3	833.0	530.2	56.0	3,718.3	2,563.4	1,215.8
22.30	694.9	397.1	280.4	32.60	1,377.3	845.3	536.7	56.5	3,777.6	2,612.8	1,232.8
22.40	702.3	402.4	281.4	32.80	1,395.5	857.8	543.2	57.0	3,837.4	2,662.4	1,249.8
22.50	709.8	407.8	282.4	33.00	1,413.9	870.4	549.9	57.5	3,897.6	2,712.2	1,266.8
22.60	717.4	413.4	283.4	33.20	1,432.5	883.1	556.7	58.0	3,958.2	2,762.2	1,283.8
22.70	725.1	419.1	284.4	33.40	1,451.3	895.9	563.6	58.5	4,019.3	2,812.4	1,300.8
22.80	732.9	425.0	285.0	33.60	1,470.3	908.8	570.6	59.0	4,080.8	2,862.8	1,317.8
22.90	740.8	431.0	285.6	33.80	1,489.5	921.8	577.7	59.5	4,142.8	2,913.4	1,334.8
23.00	748.8	437.2	286.1	34.00	1,508.9	934.9	584.9	60.0	4,205.3	2,964.2	1,351.8

TABLE 1071
LENNARD-JONES FORCE CONSTANTS FOR USE IN PROCEDURE 11B1.6

	Potential Function, $V(r)$	Collision Diameter, σ (Abovian Units)	Potential Function, $V(r)$	Collision Diameter, σ (Abovian Units)
Hydrocarbon				
Ethane	252.0	3.608	Dibromomethane (methylene chloride)	716.4 4.743
Ethane	424.8	4.354	Trichloromethane (chloroform)	598.6 5.430
Ethane	370.8	5.240	Tetrachloromethane (carbon tetrachloride)	183.6 5.581
Ethane	374.4	5.869	Trichloroethylene	622.3 5.345
Methylpropane (isobutane)	590.6	5.819	Dibromodichloromethane	514.8 5.116
Pentane	484.2	6.099	Chlorotrifluoromethane	598.6 4.921
Hexane	761.4	5.916	Tetrafluoromethane	273.8 4.750
2,3-Dimethylbutane	320.4	7.621	Helium	19.4 2.57
Oxetane	599.4	7.407	Neon	60.7 2.756
Norbornane	478.8	8.302	Argon	224.8 3.423
1,2-Dichloroethane	563.4	6.143	Krypton	309.1 3.677
Ethane (cyclic)	414.0	4.686	Xenon	412.8 4.005
Acetylene (propyne)	545.4	4.670	Hydrogen	68.7 2.919
Butadiene	574.2	5.158	Nitrogen	83.7 3.351
Butadiene	456.2	5.498	Oxygen	118.0 3.541
Methylpropyne (butadiene)	765.0	4.776	Fluorine	217.3 3.761
Pentene	767.2	6.476	Chlorine	642.6 4.115
Methylcyclohexane	509.4	5.829	Bromine	776.0 4.745
propylene (cyclohexane)	340.8	6.43	Iodine	940.0 4.822
Hexene (cyclohexane)	381.6	4.114	Nitrous oxide	356.0 3.679
propyne (cyclohexane)	459.8	4.742	Nitric oxide	218.2 3.470
nitroethane	695.0	5.625	Nitrogen dioxide	1,202.4 3.57
ethylbenzene (nitroethane)	735.6	5.932	Carbon monoxide	59.0 3.92
1,3-Prinone (nitroethane)	421.2	7.705	Carbon dioxide	342.0 4.00
hydroxide				
ethanol (methylal)	813.6	3.666	Carbon disulfide	603.0 4.13
propylene (methylal)	747.0	4.370	Carbon disulfide	878.4 4.438
ethyl acetate	934.2	4.489	Sulfur dioxide	451.6 4.250
ethyl acetate	710.6	3.934	Hydrogen sulfide	256.2 3.591
ethyl acetate	945.8	5.165	Sulfur hexafluoride	466.2 5.01
methyl ethyl acetate	741.6	4.264	Boron trifluoride	320.4 4.22
ethyl ethyl acetate	631.8	5.539	Hydrogen fluoride	645.0 3.305
acetone	659.0	4.151	Hydrogen iodide	583.2 4.123
			Air	151.2 3.689

* A. L. H. H. H. H. H.

INTEGRAL DE COLISION PARA LA
VISCOSIDAD

λr_0 (Diametros)	α	λr_0 (Diametros)	α
0.30	2.785	2.6	1.051
0.35	2.628	2.7	1.069
0.40	2.492	2.8	1.086
0.45	2.368	2.9	1.048
0.50	2.257	3.0	1.039
0.55	2.156	3.1	1.030
0.60	2.065	3.2	1.022
0.65	1.982	3.3	1.014
0.70	1.908	3.4	1.007
0.75	1.841	3.5	0.9999
0.80	1.780	3.6	0.9932
0.85	1.725	3.7	0.9870
0.90	1.675	3.8	0.9811
0.95	1.629	3.9	0.9755
1.00	1.587	4.0	0.9700
1.05	1.549	4.1	0.9649
1.10	1.514	4.2	0.9600
1.15	1.482	4.3	0.9553
1.20	1.452	4.4	0.9507
1.25	1.424	4.5	0.9464
1.30	1.399	4.6	0.9422
1.35	1.375	4.7	0.9382
1.40	1.353	4.8	0.9343
1.45	1.333	4.9	0.9305
1.50	1.314	5	0.9269
1.55	1.296	6	0.9263
1.60	1.279	7	0.9227
1.65	1.264	8	0.9188
1.70	1.248	9	0.9139
1.75	1.234	10	0.9092
1.80	1.221	20	0.7232
1.85	1.209	30	0.7205
1.90	1.197	40	0.6518
1.95	1.186	50	0.6504
2.00	1.175	60	0.6353
2.10	1.156	70	0.6154
2.20	1.135	80	0.6056
2.30	1.122	90	0.5973
2.40	1.107	100	0.5882
2.50	1.093	200	0.5320
		300	0.5016
		400	0.4811

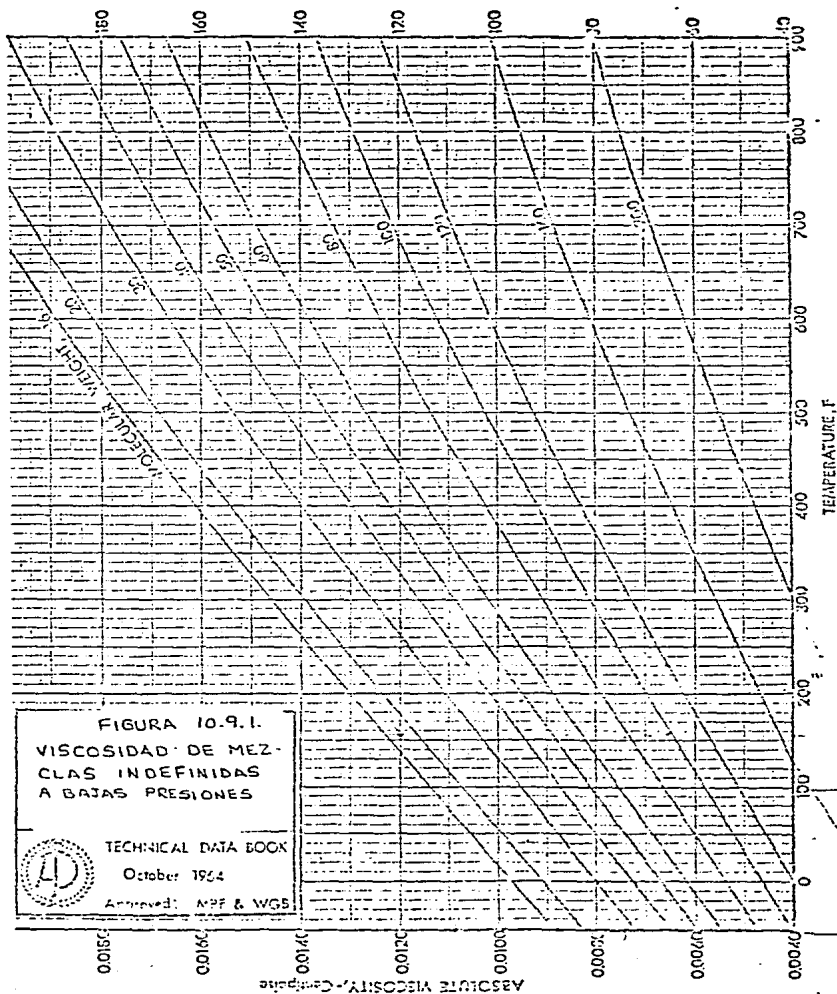


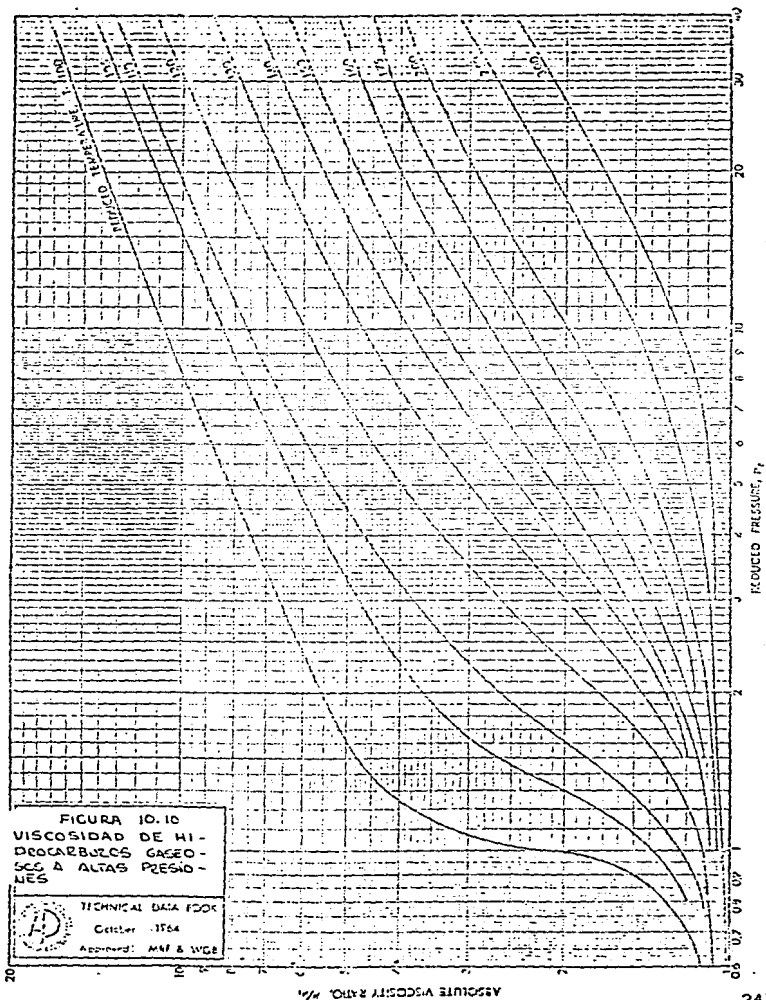
FIGURA 10.9.1.
 VISCOSIDAD DE MEZ-
 CLAS INDEFINIDAS
 A BAJAS PRESIONES



TECHNICAL DATA BOOK

October 1964

Approved: MPF & WGS



NOMENCLATURA

D	L - H
e/k	parámetro del potencial de Lennard-Jones R.
H	viscosidad a 100°F de un aceite de referencia con índice de viscosidad de 100, que tenga la misma viscosidad a 210°F que el aceite cuyo índice de viscosidad se desea calcular, cs.
I	factor de contribución obtenido sumando los valores de I _i .
K	factor de caracterización de Watson.
k	constante de Boltzmann.
L	viscosidad a 100°F de un aceite de referencia con índice de viscosidad de 100, que tenga la misma viscosidad a 210°F que el aceite cuyo índice de viscosidad se desea calcular, cs.
M	masa molecular
M _i	masa molecular del componente i
N	potencia requerida para elevar la viscosidad del aceite a 210°F para igualar la relación entre H y U (eq. 10.6.5.).
n	número de componentes de la mezcla.
P	presión, lb/in ² abs.
P _c	presión crítica, lb/in ² abs.
P _{ci}	presión crítica del componente i, lb/in ² abs.
P _r	presión reducida, P/P _c .
T	temperatura, °R.
T _c	temperatura crítica, °R.
T _{ci}	temperatura crítica del componente i, °R.
T _r	temperatura reducida, T/T _c .
U	viscosidad a 100°F del aceite cuyo índice de viscosidad se desea calcular.
V _c	volumen crítico, ft ³ /lb
v _i	fracción molar del componente i en la mezcla.
Y	viscosidad cinética a 210 F, cc.
Z _c	factor de compresibilidad crítico.
ρ	densidad g/cm ³
ρ _l	densidad del líquido g/cm ³
μ	viscosidad absoluta a T y P, cp.
μ _a	viscosidad absoluta a presión atmosférica, cp.
μ _i	viscosidad del componente i, cp.
μ _m	viscosidad de la mezcla, cp.
μ _T	viscosidad a la temperatura deseada y 1 atm, cp
μ ₀	viscosidad cinética, stoke.
F	diámetro de colisión Lennard-Jones, Å
Σ	integral de colisión para la viscosidad.

CONDUCTIVIDAD TERMICA

11.1 INTRODUCCION

La propiedad física que describe la facilidad con que la energía térmica puede fluir a través de un sólido, líquido o gas en reposo se denomina conductividad térmica. Se define como la constante de proporcionalidad en la ley de la conducción térmica de Fourier en BTU/hr ft² F/ft

La variación de la conductividad térmica con la presión, temperatura, composición química y estado físico se pueda ver de manera general y simplificada considerando el grado de ordenamiento de la sustancia. Para un compuesto químico, el ordenamiento y por lo tanto la conductividad térmica aumentan en la siguiente secuencia: vapor, líquido, sólido, cristal. Aunque esto se cumple en la mayoría de los casos, para hacer comparaciones entre las sustancias, hay algunas excepciones, por ejemplo: el H₂gaseoso tiene mayor conductividad térmica que el benceno líquido; y el agua tiene mayor conductividad que la madera.

La conductividad térmica de la mayoría de los líquidos decrece al aumentar la temperatura, esto es función principalmente de la densidad y el orden, sin embargo, la velocidad del sonido, que es también importante, decrece con la temperatura para líquidos orgánicos. Para algunos líquidos, la velocidad del sonido aumenta con la temperatura. Este efecto puede contrarrestar el efecto de la densidad resultando en un aumento de conductividad al aumentar la temperatura. Para el agua, la conductividad aumenta hasta un máximo y después decrece al aumentar la temperatura.

Dado que los gases a bajas presiones están completamente desordenados, la disminución del orden al aumentar la temperatura no es un factor importante. La conductividad térmica de los gases es función de la viscosidad y la capacidad calorífica a volumen constante. De acuerdo con lo anterior, la conductividad térmica aumenta con la temperatura.

La conductividad térmica de materiales no metálicos aumenta con la presión, pero su comportamiento no obedece a una mera función de la densidad.

Al distorsionar el ordenamiento del material, las impurezas tienen efectos desproporcionados al reducir la

conductividad. Las mezclas líquidas y gaseosas de hidrocarburos no siempre obedecen las reglas de mezclado simple.

Las conductividades térmicas de una sustancia se requieren en correlaciones y métodos de diseño para operaciones de transferencia térmica. Pueden usarse directamente o en números adimensionales como el Prandtl, Russell y Graetz.

En este capítulo se proporcionan métodos para estimar la conductividad térmica de líquidos y gases de hidrocarburos puros y mezclas.

Para sistemas líquidos, la conductividad térmica es independiente de la presión por debajo de 500 psia aproximadamente y decrece linealmente al aumentar la temperatura desde el punto de fusión hasta el de ebullición. Se cree que esta dependencia lineal se continúa hasta la temperatura reducida de 0.8 y después la conductividad decrece rápidamente conforme nos acercamos al punto crítico.

Para sistemas gaseosos, la conductividad térmica es independiente de la presión.

11.2 CONDUCTIVIDAD TERMICA DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS

11.2.1. CONDUCTIVIDAD TERMICA DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS PUROS

11.2.1.1. CONDUCTIVIDAD TERMICA DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS PUROS A BAJAS PRESIONES Y TEMPERATURA INFERIOR AL PUNTO DE EBULLICION

La conductividad térmica de hidrocarburos líquidos decrece linealmente al aumentar la temperatura desde el punto de fusión hasta el de ebullición y en algunos casos mas allá.

Cuando se conocen los datos en dos puntos, la conductividad térmica puede encontrarse por interpolación lineal.

En la tabla 11.2.1.1. se proporcionan los datos para algunos compuestos.

Procedimiento:

- 1- De la tabulación 11.2.1.1. obtener las conductividades térmicas de los compuestos en los puntos de fusión y ebullición.
- 2- Calcular la conductividad térmica del líquido por interpolación lineal entre estos valores.

Este procedimiento aplica para presiones inferiores a 500 psia. Para altas presiones se deben aplicar los factores de corrección de la figura 11.2.4. Este procedimiento no se usa a temperaturas mayores del punto de ebullición cuando se pueda aplicar el procedimiento 11.2.1.2. o la figura 11.2.4.

A pocos grados del punto de fusión, la conductividad térmica aumenta más rápido que lo indicado por una simple interpolación debido a la compactación de las moléculas antes de solidificarse.

Los errores promedio son del 5% aproximadamente.

TABLE 11.2.1.1.

COMPUESTO	P.FUSION	COND. TERM. P.FUSION	P.EBULL.	COND. TERM. P.EBULL.
METANO	-296.46	0.1262	-253.68	0.1110
N-HEXANO	-139.63	0.1049	155.73	0.0640
2-METIL- PENTANO	-244.61	0.0568	140.49	0.0577
3-METIL- PENTANO	-180.00	0.0508	145.91	0.0556
2,2,-DIMETIL- BUTANO	-147.77	0.0728	121.58	0.0545
2,3-DIMETIL- BUTANO	-199.37	0.0749	136.38	0.0525
N-HEPTANO	-131.10	0.1027	209.17	0.0582
1,4,-DIMETIL- PENTANO	-182.64	0.0670	176.90	0.0520
N-OCTANO	-70.23	0.0951	265.20	0.0557
2,2,4-TRIMETIL PENTANO	-161.28	0.0825	210.63	0.0448
N-NONANO	-4.33	0.0856	303.44	0.0567
2,2,5-TRIMETIL HEXANO	-152.40	0.0779	255.35	0.0409
N-DECANO	-21.39	0.0844	345.42	0.0479
N-DODECANO	14.74	0.0929	421.30	0.0420
N-TETRADECANO	42.55	0.0762	488.33	0.0433
N-HEXADECANO	64.70	0.0858	546.23	0.0442
N-OCTADECANO	82.72	0.0865	602.08	0.0434
CICLOPENTANO	131.96	0.0990	120.67	0.0706
METIL- CICLOPENTANO	224.42	0.0990	161.26	0.0605
CICLOHEXANO	43.80	0.0743	177.33	0.0606
METIL- CICLOHEXANO	-155.87	0.0916	213.68	0.0519
2-HEXENO	-207.85	0.1216	154.19	0.0657
2-HEPTENO	-165.06	0.1050	208.31	0.0607
2-HEPTENO	-212.83	0.1345	204.21	0.0515
1-OCTENO	-151.12	0.1091	250.39	0.0530

COMPUESTO	P.FUSION	COND. TERM. P.FUSION	P.EBULL.	COND. TERM. P.EBULL.
2-OCTENO	-151.12	0.1113	250.30	0.0561
CICLOHEXENO	-154.32	0.1032	181.36	0.0633
BENCENO	41.96	0.0837	176.18	0.0718
METILBENCENO	-136.98	0.0959	231.12	0.0636
ETILBENCENO	-136.96	0.0929	277.13	0.0601
1,2-DIMETIL- BENCENO	-13.33	0.0834	291.94	0.0611
ISOPROPIL- BENCENO	-140.86	0.0903	306.31	0.0549
1,3,5-TRIMETIL BENCENO	-48.50	0.0665	328.49	0.0605
N-BUTILBENCENO	-126.35	0.1029	361.89	0.0448
SIFENIL	156.60	0.0801	491.00	0.0644
TERFENIL	132.40	0.0759	663.70	0.0589
TERFENIL	188.10	0.0789	665.40	0.0730
TERFENIL	415.40	0.0741	800.60	0.0403

11.2.1.2. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS Puros A BAJAS PRESIONES. (MÉTODo GENERAL)

La siguiente ecuación se usa para obtener la conductividad térmica de hidrocarburos líquidos puros a presiones inferiores a 500 psia y temperatura reducida entre 0.4 y 0.8:

$$k = \frac{83.0 - 4.83 H}{1000 \Delta S^*} \left(\frac{0.55}{T_r} \right) \left(\frac{\rho}{H} \right)^{1/3} \quad C_p \quad 11.2.1.2.1.$$

$$\Delta S^* = \frac{\lambda H}{T_b} + 2.303 R \log \frac{492}{T_b} \quad 11.2.1.2.2.$$

Grupo funcional	numero de grupos	factor de contribucion-H
Hidrocarburos no ramificados:		
parafinas	---	0
olefinas	---	0
anillos	---	0
radicales metilo	1	1
	2	2
	3	3
radicales etilo	1	2
radicales isopropilo	1	2
radicales n-butilo	1	2
radicales fenilo	1	4
	2	6

Para temperaturas reducidas menores a 0.4 pero mayores que el punto de fusión, calcular dos valores a temperaturas reducidas entre 0.5 y 0.7 y extrapolar linealmente.

Procedimiento:

- 1- Obtener el punto normal de ebullición, la masa molecular y la entalpía de vaporización.
- 2- Calcular el valor de ΔS^* con la ecuación 11.2.1.2.2.
- 3- Obtener la temperatura crítica del hidrocarburo y calcular la temperatura reducida.

- 4- Determinar el factor de impedimento estructural, H , de la tabla anterior.
- 5- Determinar la densidad del hidrocarburo de acuerdo a los métodos del capítulo 5 y la capacidad térmica del capítulo 6.
- 6- Calcular la conductividad térmica con la ec. 11.2.1.2.1.

Para altas presiones, se debe aplicar el factor de corrección de la figura 11.2.4. - A temperaturas reducidas mayores a 0,8, debe utilizarse la figura 11.3.4.

El error promedio de esta ecuación es de 5%

11.2.2. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE MEZCLAS LÍQUIDAS DEFINIDAS DE HIDROCARBUROS

La siguiente regla de mezclado se usa para calcular la conductividad térmica de mezclas de composición conocida cuando se conocen las cantidades de los componentes:

$$k = \sum_{i=1}^n k_i X_i$$

Debido a que la conductividad térmica de mezclas es generalmente menor que la que se predice con las reglas simples de mezclado, se usa el menor de los valores obtenidos con la fracción en peso y la fracción molar. Para mezclas binarias, se puede escoger con anticipación usando la siguiente tabulación donde M_1 y M_2 son las masas moleculares de los componentes y k_1 y k_2 sus conductividades térmicas.

Si:

$M_1 > M_2$	y	$k_1 > k_2$	usar fracciones molares
$M_1 > M_2$	y	$k_1 < k_2$	usar fracciones peso

Procedimientos:

- 1- Determinar la masa molecular de cada componente de la mezcla y sus conductividades térmicas con el procedimiento 11.2.1.1. o 11.2.1.2.
- 2- Definir si se van a usar fracciones en base molar o en peso.
- 3- Calcular la conductividad térmica de la mezcla con la ec. 11.2.2.1. Si la mezcla contiene más de dos

componentes, calcular la conductividad usando X_i como fracción peso y como fracción mol y tomar el valor menor.

El error en los valores obtenido con este procedimiento rara vez exceden al 10%

11.2.3. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE FRACCIONES DEL PETRÓLEO A BAJAS PRESIONES

La figura 11.2.3. permite estimación de conductividades térmicas a bajas presiones como función de la temperatura para mezclas líquidas indefinidas de hidrocarburos. Para presiones superiores a 500 psia, corregir el valor obtenido usando la figura 11.2.4. si la temperatura reducida es menor a 0.3, o la figura 11.3.4. para altas temperaturas.

El error promedio es del 7%

11.2.4. EFECTO DE LA PRESIÓN EN LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS

La figura 11.2.4. se utiliza para estimar el efecto de la presión en la conductividad térmica de hidrocarburos líquidos a presiones mayores a 500 psia y temperaturas reducidas menores a 0.95. Para temperaturas mayores, usar la figura 11.3.4.

Esta figura proporciona las constantes para la ecuación de correlación:

$$k_2 = k_1 \frac{C_2}{C_1} \quad 11.2.4.1.$$

El error promedio en la correlación por presión es del 7%

11.3. CONDUCTIVIDAD TERMICA EN SISTEMAS DE
HIDROCARBUROS GASEOSOS

11.3.1. CONDUCTIVIDAD TERMICA DE GASES PUROS A BAJAS
PRESIONES

La siguiente ecuación se presenta para estimar la conductividad térmica de vapores de hidrocarburos a cualquier temperatura y bajas presiones donde el vapor puede considerarse como gas ideal (menor a 50 psia).

Para presiones mayores, usar la corrección por presión de la fig. 11.3.4.

$$k = \lambda \left(\frac{C_v}{M} \left(\frac{3.670}{C_v} + 1.272 \right) \right) \quad 11.3.1.1.$$

Esta ecuación se puede corregir para proporcionar el efecto de la temperatura en la conductividad térmica, lo cual es muy útil para extrapolar:

$$k_2 = k_1 \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) \frac{1.0 + 0.3466 C_{v2}}{1.0 + 0.3466 C_{v1}} \quad 11.3.1.2.$$

Los subíndices 1 y 2 indican diferentes condiciones de temperatura. El error promedio de los datos obtenidos con esta ex. es del 3% y también da resultados razonables para no-hidrocarburos.

11.3.2. CONDUCTIVIDAD TERMICA DE MEZCLAS GASEOSAS
DEFINIDAS DE HIDROCARBUROS

La siguiente ecuación se utiliza para estimar la conductividad térmica de mezclas de composición conocida en fase vapor y a cualquier presión y temperatura. Se requieren las conductividades de los componentes puros a las mismas condiciones:

$$k_m = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i k_i (M_i)^{1/3}}{\sum_{i=1}^n Y_i (M_i)^{1/3}} \quad 11.3.2.1.$$

Este método también se puede aplicar a mezclas de hidrocarburos con hidrógeno.

Procedimientos:

- 1- Obtener la masa molecular y la conductividad térmica de cada componente de la mezcla.
- 2- Calcular la conductividad térmica de la mezcla con la ec. 11.3.2.1.

El error promedio es del 2%. Esta ecuación también da resultados razonables para sistemas de no-hidrocarburos.

Para mezclas de hidrocarburos-hidrógeno en los que no se conoce la composición de los hidrocarburos, se usa la figura 11.3.3. para obtener la conductividad de la porción total de hidrocarburos y se trata como un pseudocomponente en este procedimiento.

11.3.3. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE MEZCLAS INDEFINIDAS DE HIDROCARBUROS GASEOSOS

La figura 11.3.3. se usa para estimar la conductividad térmica de mezclas de hidrocarburos en fase vapor, cuando la composición no está definida. Se aplica a bajas presiones en las cuales el vapor puede considerarse un gas ideal. Para presiones mayores se aplica la corrección por presión de la figura 11.3.4.

No es aplicable para mezclas que contengan aromáticos o hidrógeno o para no hidrocarburos, y dado que es una simplificación, debe usarse únicamente cuando los otros métodos de este capítulo no puedan aplicarse.

Esta figura tiene un error promedio del 3% para compuestos puros y mezclas que contengan cíclicos, y un promedio de 10% para otros sistemas de hidrocarburos.

Para mezclas hidrógeno-hidrocarburo, en las que se conoce la cantidad del hidrógeno pero no la de los hidrocarburos, se utiliza esta figura para obtener la conductividad térmica de la porción entera de

hidrocarburos y después el procedimiento 11.3.2. para obtener la conductividad del sistema hidrógeno-hidrocarburo, tratando la porción de hidrocarburos como un pseudocomponente.

11.3.4. EFECTO DE LA PRESIÓN EN LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE HIDROCARBUROS GASEOSOS

La figura 11.3.4. se emplea para estimar la corrección a la conductividad térmica de hidrocarburos a bajas presiones en las regiones de gas, crítica, y de líquido a altas temperaturas. Para líquidos es el único método para presiones menores a 500 psia y temperaturas reducidas superiores a 0.8. Para presiones mayores a 500 psia, este método se recomienda para temperaturas reducidas mayores a 0.95.

Solo se debe emplear cuando los vapores no puedan considerarse ideales o para líquidos a T_r superiores a 0.8. Aunque se pueden obtener valores fuera de estos límites, son menos confiables que los que se obtendrían con otros métodos de este capítulo.

El error promedio es del 4% en la región de gas denso y de 10% para la región líquida a altas temperaturas.

Para fracciones del petróleo usar preferentemente las condiciones pseudocríticas y asumir $Z_c = 0.27$

PROCEDURE 112.11

CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS A BAJAS Y ALIAS PRESIONES Y AL DECAJO DE SU PUNTO NORMAL DE EBULLICIÓN.

Discussion

The thermal conductivities of liquid hydrocarbons decrease linearly with increasing temperature from the freezing point to the normal boiling point and, in some cases, beyond. Where the data are known at these two extremes, the thermal conductivity can be found by linear interpolation. The available data are tabulated below:

	Freezing Point, °F (Degrees Fahrenheit)	Thermal Conductivity at Freezing Point, (k) (Cal./cm.²/Sec./°F)	Normal Boiling Point, °F (Degrees Fahrenheit)	Thermal Conductivity at Normal Boiling Point, (k) (Cal./cm.²/Sec./°F)
Methane	-296.46	0.1262	-278.68	0.1110
n-Hexane	-139.63	0.1049	155.73	0.0640
2-Methylpentane	-244.61	0.0955	140.49	0.0577
3-Methylpentane	-150.4	0.0925	145.91	0.0556
2,2-Dimethylbutane	-147.77	0.0775	121.53	0.0545
2,3-Dimethylbutane	-199.37	0.0749	136.38	0.0525
n-Heptane	-131.10	0.1027	209.17	0.0582
2,4-Dimethylpentane	-182.64	0.0870	176.90	0.0520
n-Octane	-70.23	0.0951	258.70	0.0537
2,2,4-Trimethylpentane	-161.28	0.0825	210.63	0.0448
n-Nonane	-64.33	0.0856	303.44	0.0567
2,2,5-Trimethylhexane	-158.40	0.0979	235.35	0.0479
n-Decane	-21.39	0.0844	348.42	0.0579
n-Dodecane	14.74	0.0829	421.50	0.0420
n-Tetradecane	42.55	0.0782	478.33	0.0433
n-Hexadecane	64.70	0.0745	548.23	0.0442
n-Octadecane	82.72	0.0865	662.05	0.0434
Cyclopentane	-136.95	0.0920	120.67	0.0706
Methylcyclopentane	-224.42	0.0990	161.26	0.0605
Cyclohexane	43.80	0.0743	177.33	0.0608
Methylcyclohexane	-195.87	0.0916	213.68	0.0519
2-Hexene	-207.35	0.1216	154.19	0.0627
2-Heptene	-165.06	0.1092	206.31	0.0607
3-Heptene	-213.53	0.1345	204.21	0.0515
1-Octene	-151.12	0.1091	250.30	0.0530
2-Octene	-151.12	0.1118	250.50	0.0561
Cycloheptene	-154.32	0.1032	181.86	0.0633
Benzene	41.95	0.0867	176.18	0.0718
Methylbenzene (Toluene)	-138.93	0.0929	231.12	0.0636
Ethylbenzene	-138.56	0.0929	277.13	0.0601
1,2-Dimethylbenzene (o-Xylene)	-13.33	0.0834	291.04	0.0611
Isopropylbenzene	-140.56	0.0903	306.31	0.0549
1,3,5-Trimethylbenzene	-48.50	0.0865	378.49	0.0635
n-Butylbenzene	-126.35	0.1029	361.69	0.0418
Biphenyl	15.6	0.0801	491.0	0.0624
o-Terphenyl	132.4	0.0729	653.7	0.0589
m-Terphenyl	188.1	0.0729	685.4	0.0730
p-Terphenyl	415.4	0.0741	800.6	0.0703

Procedure

Step 1: From the preceding tabulation, obtain the thermal conductivities of the compound at the freezing point and normal boiling point.

Step 2: Calculate the thermal conductivity of the liquid by linearly interpolating between these values.

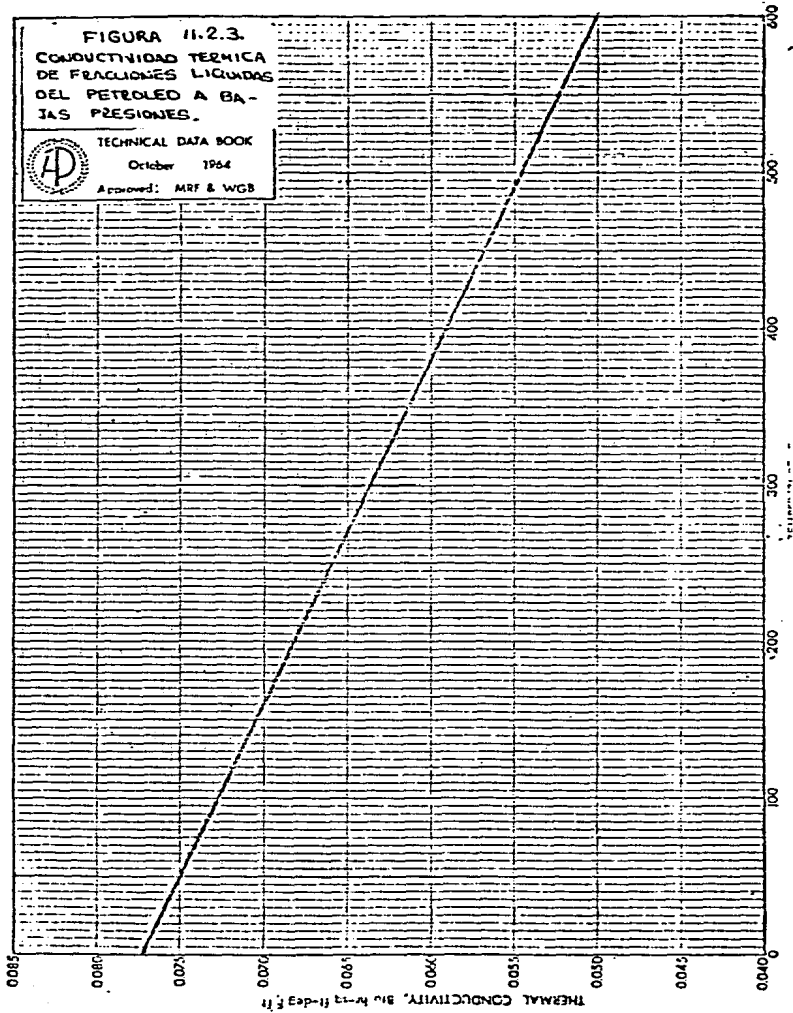
FIGURA 11.2.3
 CONDUCTIVIDAD TERMICA
 DE FRACCIONES LIQUIDAS
 DEL PETROLEO A BA-
 JAS PRESIONES.



TECHNICAL DATA BOOK

October 1964

Approved: MRF & WGB



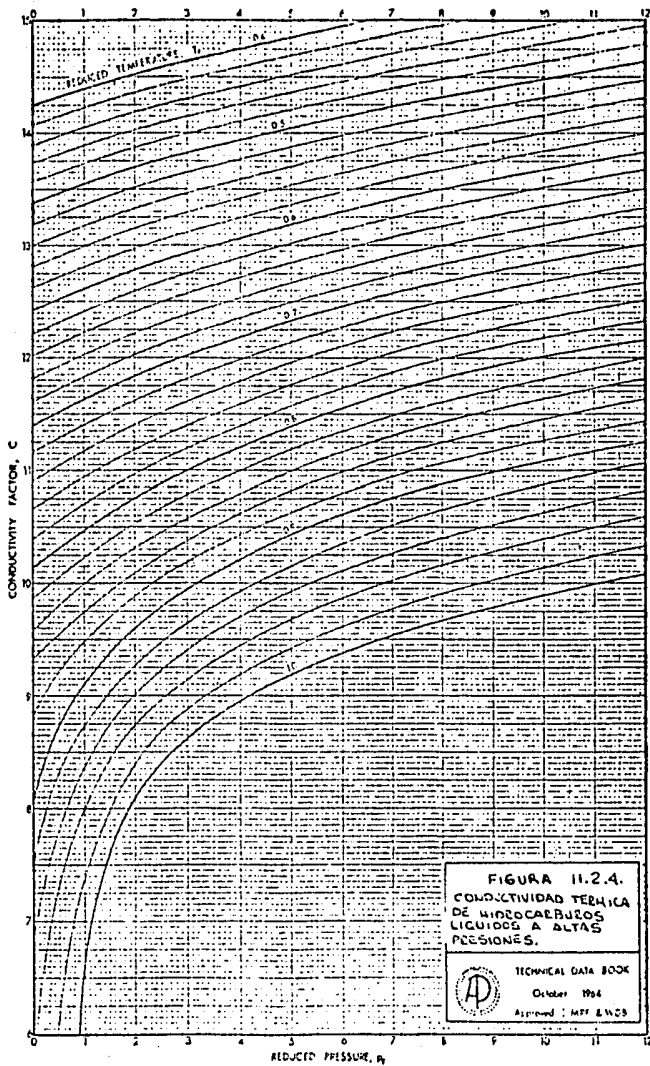
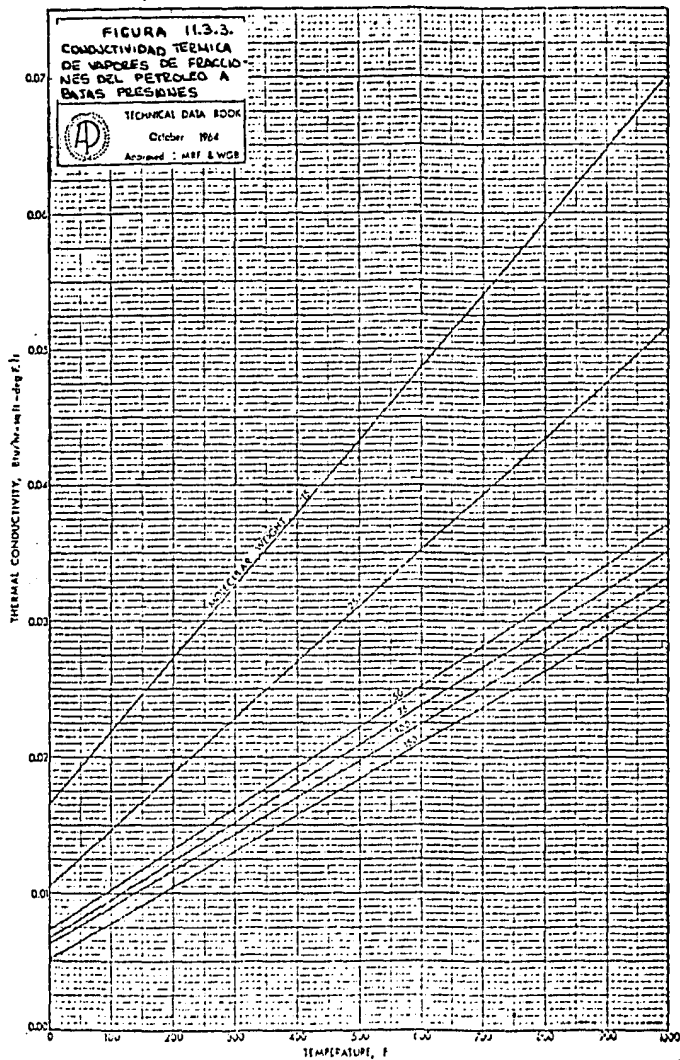
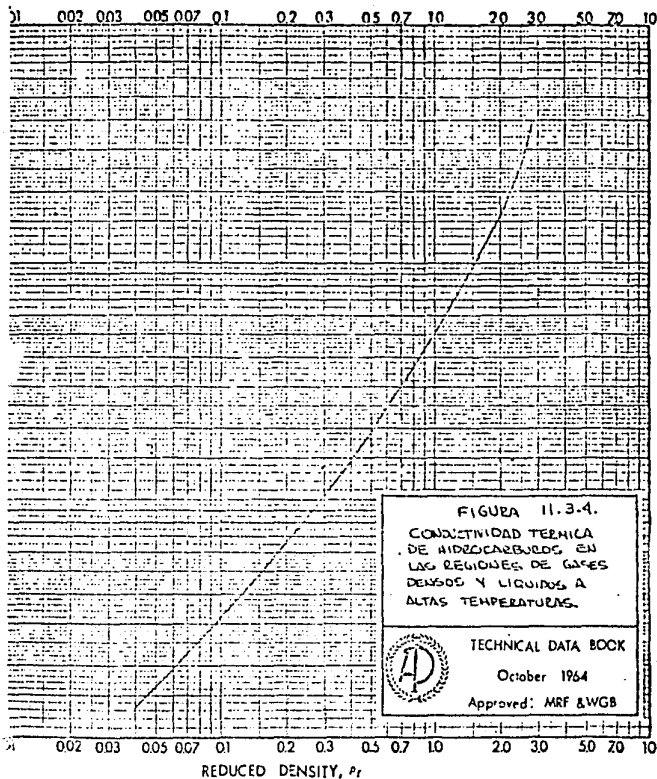


FIGURA 11.2.4.
CONDUCTIVIDAD TÉRMICA
DE HIDROCARBUROS
LÍQUIDOS A ALTAS
PRESIONES.



TECHNICAL DATA BOOK
October 1964
Approved: API & NCS





NOMENCLATURA

C1	factor de conductividad
C2	factor de conductividad
Cp	capacidad térmica isobárica, BTU/lb°F
Cv	capacidad térmica del gas ideal a volumen cte. BTU/ lb mol °F.
H	factor de impedimento estructural
k	conductividad térmica, BTU/hr ft ² °F/ft
k*	conductividad térmica del vapor a bajas presiones.
ki	conductividad térmica del componente i. BTU/hr ft ² °F/ft
km	conductividad térmica de la mezcla BTU/hr ft ² °F/ft
k1	conductividad térmica a la misma T y otra presión (generalmente la atmosférica).
k2	conductividad térmica a la T y P deseada, BTU/hr ft ² °F/ft
M	masa molecular.
Mi	masa molecular del componente i.
n	número de componentes de la mezcla.
P	presión, lb/in ² abs.
Pc	presión crítica, lb/in ² abs.
Pr	presión reducida, P/Pc.
R	constante de los gases 10.731 psia ft ³ /lb mol°R
ΔS _E	constante de Everett, BTU/lb mol R.
T	temperatura, °R
Tb	temperatura normal de ebullición °R.
Tc	temperatura crítica, °R.
Tr	temperatura reducida, T/Tc
Vc	volumen crítico ft ³ /lb
Xi	fracción del componente i en la mezcla en base molar o en peso.
Yi	fracción mol del componente i en fase vapor.
Zc	factor de compresibilidad crítico.
ρ	densidad del líquido o el vapor a las condiciones de T y P deseadas, lb/ft ³ .
ρ _c	densidad crítica, lb/ft ³
ρ _r	densidad reducida, ρ/ρ _c .
h _v	entalpía de vaporización en el punto normal de ebullición, BTU/lb F.
μ	viscosidad del vapor, lb/hr ft.

CONCLUSIONES

En la resolución de problemas de diseño y operación es esencial el conocimiento de las propiedades de las sustancias.

Frecuentemente cuando no se cuenta con valores experimentales es necesario estimar o predecir las propiedades físicas o termodinámicas. Los métodos de estimación pueden estar basados en la teoría, en correlaciones de valores experimentales o en una combinación de ambos.

Los procedimientos presentados en esta tesis son una revisión de los principales métodos de estimación de varias propiedades de líquidos y gases.

Las correlaciones completamente empíricas no deben emplearse mas allá del intervalo de propiedades en las cuales están basadas; en general cuanto menos empírica sea la correlación mayor es su validez.

La comparación entre los valores experimentales y estimados se presenta al final de cada procedimiento para establecer su grado de confiabilidad.

Los mejores métodos de estimación involucran ecuaciones basadas en la teoría con correlaciones empíricas de las constantes que la teoría no puede proporcionar. La introducción del empirismo en algunas partes de las relaciones teóricas es una herramienta muy poderosa para desarrollar correlaciones.

En algunos casos prácticos, el método general más exacto puede no ser el mejor para ese propósito particular; en estos casos es preferible un método de estimación sencillo que requiera pocos o ningún dato de entrada en lugar de los métodos más complejos y exactos.

Los programas para calculadora HP-41CV presentados en este trabajo permitirán la estimación de las propiedades físicas y termodinámicas de los hidrocarburos fácil y rápidamente; sin embargo, es necesario tener conocimiento de la teoría antes de emplearlos ya que muchos problemas de diseño en ingeniería requieren la estimación de un número de propiedades y el error en cada una contribuye en el resultado final, siendo algunos mas importantes que otros. Frecuentemente se encuentra que las estimaciones son adecuadas para propósitos de ingeniería a pesar del empirismo involucrado en los métodos de estimación. Se trata de tener como datos de entrada el menor número posible de propiedades, calculándose las constantes y funciones tabuladas con ecuaciones de correlación para evitar el perder tiempo en buscarlas.

Aunque esperamos que la necesidad de usar valores estimados disminuya conforme se cuenta con mayor número de valores experimentales y se perfeccione la teoría molecular, por ahora los métodos de estimación deben emplearse para los cálculos de proceso, diseño y otras aplicaciones en la ingeniería y la ciencia.

BIBLIOGRAFIA

W.L.NELSON.- PETROLEUM REFINERY ENGINEERING.- 4-
EDICION.-MC. GRAH HILL BOOK CO..- TOKIO 1981.

G.H.CASTELLAN.- FÍSICOQUÍMICA.- 2- EDICION.-
ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY.- MASS.1972

V. NASHCHOKIN.- ENGINEERING THERMODYNAMICS AND HEAT
TRANSFER.- EDITORIAL MIR.- MOSCU 1979

SMITH AND VAN NESS.- INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING
THERMODYNAMICS.- 3- EDICION.- MC. GRAH HILL BOOK CO..-
N.Y.1975.

REED,R.C.;PRAUSNITZ,J.N.; AND SHERWOOD,T.K.- THE
PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS.- 3- EDICION.-MC. GRAH
HILL BOOK CO..- N.Y. 1977

FERRY,P.H. AND CHILTON,C.H.- CHEMICAL ENGINEER'S
HANDBOOK.- 5- EDICION.- MC. GRAH HILL BOOK CO..- N.Y. 1973

BALZHISER,R.E..- CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS.-
PRENTICE HALL INC..- N. JERSEY 1972.

PITZER, LIPPMANN.- J. AM. CHEM. SOC.- VOL 77.- PP 3433.-
1955.

LENDIR.- CHEM. ENG. PROG.- VOL 49.- P 539.- 1953

LEE,B.I.- AIChE. J.- VOL 21.- P 510.- 1975.

FLYNN, L.W.- AIChE. J.- VOL 8.- P 362.- 1962.

HOWARD, J.S.- AIChE. J.- VOL 4.- P 362.- 1958.

ROSS,C.J.- J. CHEM. PHYS.- VOL 42.- P 263.- 1965.

BURNETT,D.- J. CHEM. PHYS.- VOL 42.- P 2535.- 1965

HAGGENBACHER,J.E.- J. AM. CHEM. SOC.- VOL 68.- P 1633.-
1946.