



**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**“UN MÉTODO DE CARACTERIZACIÓN DE  
FRACCIONES DEL PETRÓLEO A TRAVÉS DE UNA  
MEZCLA DE COMPONENTES IDENTIFICABLES”**

POR:

**I.Q. JOSÉ MANUEL VALDEZ PATRINOS**

TESIS PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA COMO  
REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Comité:

Presidente: Ph.D. Richart Vázquez Román

Secretario: Ph.D. Gustavo Arturo Iglesias Silva

Vocal: Dr. Alejandro Estrada Baltazar

Vocal Suplente: Dr. Edgar Omar Castrejón González

**CELAYA, GTO., MÉXICO**

**JUNIO DEL 2014**

"2014, Año de Octavio Paz"

Celaya, Gto., 2014-JUNIO-16  
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA  
Oficio No. 113/2014

**Asunto: Aprobación de Impresión  
Tesis de MAESTRIA**

**DR. RAMIRO RICO MARTÍNEZ**

JEFE DE DEPARTAMENTO DE ING. QUÍMICA  
PRESENTE

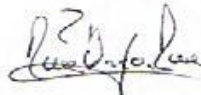
De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Trabajo de Titulación de **MAESTRÍA**, titulado:

**Un método de caracterización de fracciones del petróleo a través de una mezcla de componentes identificables"**

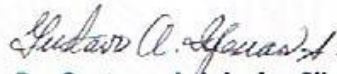
El (la) C. **JOSÉ MANUEL VALDEZ PATRINOS**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

Lo anterior, para los efectos consiguientes.

Atentamente  
**La Técnica por un México Mejor®**



**Dr. Richart Vázquez Román**  
Presidente



**Dr. Gustavo A. Iglesias Silva**  
Secretario



**Dr. Alejandro Estrada Baltazar**  
Vocal



**Dr. Edgar Omar Castrejón González**  
Vocal Suplente

c.c.p. expediente  
/crl\*



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
DIRECCIÓN GENERAL DE  
INSTITUTOS TECNOLÓGICOS  
DEPTO. DE ING. QUÍMICA  
TECNOLÓGICO DE CELAYA

Av. Tecnológico y Antonio García Cubas S/N, C.P. 38010, Celaya, Gto.  
AP 57, Conmutador: (461) 611 75 75, Correo electrónico: [Ince@itcelaya.edu.mx](mailto:Ince@itcelaya.edu.mx)  
[www.itcelaya.edu.mx](http://www.itcelaya.edu.mx)



ISO 9001:2008/PROCESO EDUCATIVO  
GSC900MX200

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar le doy gracias a Dios y a la Virgen de Guadalupe por permitirme culminar un reto más en esta vida. Por su voluntad y por la iluminación que me han otorgado es como he llegado hasta estas instancias, esperando alcanzar muchos éxitos más.

Le agradezco mucho al Ph.D. Richart Vázquez Román por sus consejos, enseñanzas, conocimientos y tiempo invertidos en mí, ya que fueron de vital importancia para culminar con éxito este trabajo de tesis. Es usted una gran persona y deseo de todo corazón que continúe obteniendo muchos logros más como hasta hoy día los ha conseguido, así como una vida plena y feliz al lado de su familia.

Le agradezco a Conacyt por proporcionarme los recursos necesarios para solventar mis necesidades. A mi comité de tesis, Ph.D. Gustavo Iglesias Silva y Dr. Alejandro Estrada Baltazar por su apoyo para finalizar adecuadamente este trabajo.

Le agradezco a mis papás, hermanos, así como al resto de mi familia el apoyo brindado, por sus oraciones y por el voto de confianza que me dieron. A pesar de no contar con su presencia física, siempre han estado presentes en cada uno de mis días. Son el motor de mi vida. Este logro es de ustedes y por ustedes. ¡Los amo!

A mi Chaparrita, Mariana, por todo el cariño, apoyo, consejos y regaños brindados. Sin tu presencia hubieran sido más difíciles mis jornadas. Llegaste para ocupar un lugar muy especial en mi vida y eso jamás podré pagártelo. Eres la razón doble para agradecerle a Dios por haberte puesto en mi camino en el momento y lugar exacto. ¡Te amo!

# **Un método de caracterización de fracciones del petróleo a través de una mezcla de componentes identificables**

Por: José Manuel Valdez Patrinos

## **RESUMEN**

Para el procesamiento del petróleo es de vital importancia contar con todas sus propiedades, ya que ellas nos proporcionan las herramientas necesarias para diseñar y operar equipos de manera segura y óptima. Sin embargo, la forma en que se caractericen a las fracciones del petróleo condicionará la precisión de estos objetivos. Es por ello que en este trabajo se desarrolla un método para la caracterización de las fracciones del petróleo, formulándolo a través de un problema de optimización MINLP. Para ello, se requieren datos experimentales de curvas de destilación TBP y las masas de carbono e hidrógeno contenidas en la fracción del petróleo.

El método de caracterización consiste en proponer una mezcla de parafinas identificables, donde sus estructuras moleculares se formulan a través de la técnica CAMD. El problema de optimización minimiza el error entre los datos experimentales y los calculados respecto a la mezcla de parafinas propuesta. Los cálculos corresponden al equilibrio de fases líquido-vapor, utilizando para ello la ecuación de estado de Peng y Robinson. Además, es necesario contar con parámetros críticos para los componentes propuestos, los cuales se estiman mediante el método de contribución de grupos de Joback y Reid, así como la estimación del factor acéntrico dado por el método de Ambrose y Walton.

Para la solución del método de caracterización, se plantean dos estrategias. La Estrategia 1 consiste en definir un conjunto de componentes que se consideren factibles para realizar la caracterización de la fracción del petróleo. La Estrategia 2 es similar, aunque tiene la libertad de redefinir los componentes; es decir, la estructura molecular de ellos puede variar, pudiendo encontrar un conjunto de componentes diferentes. Ambas estrategias son programadas y resueltas en GAMS.

Para analizar la efectividad del método propuesto, se abordan cinco casos de estudio. Una fracción del petróleo se formula de manera hipotética, mientras que los demás casos de estudio provienen de la literatura. Los resultados obtenidos revelan predicciones muy acordes a los datos experimentales, principalmente cuando el método de caracterización se resuelve mediante la Estrategia 2. Así, se corrobora que el método propuesto es una opción válida y adecuada para la caracterización de las fracciones del petróleo.

Dirigido por: Ph.D. Richart Vázquez Román.

# CONTENIDO

Contenido .....	I
Índice de figuras .....	III
Índice de tablas .....	V
Nomenclatura .....	X
Capítulo 1: Introducción .....	1
1.1. Antecedentes .....	1
1.2. Definición del problema .....	5
1.3. Objetivo .....	5
1.4. Justificación .....	6
1.5. Contenido y distribución de la tesis .....	6
Capítulo 2: Fundamento teórico .....	7
2.1. Optimización .....	7
2.2. Termodinámica del equilibrio de fases .....	11
2.3. Ecuaciones de estado .....	15
2.4. Métodos de estimación de parámetros .....	18
2.5. Método de prueba estándar para destilación .....	21
2.6. Análisis elemental .....	22
Capítulo 3: Metodología de caracterización de fracciones del petróleo .....	24
3.1. Planteamiento del método de caracterización propuesto .....	24
3.2. Análisis numérico para la solución del método de caracterización .....	31
3.3. Estrategia 1: componentes fijos .....	32
3.4. Estrategia 2: variación de componentes .....	33

Capítulo 4: Casos de estudio y resultados .....	37
4.1. Introducción a los casos de estudio .....	37
4.2. Caso de estudio: fracción del petróleo hipotética .....	38
4.3. Caso de estudio: Riazi (1997) .....	44
4.4. Caso de estudio: Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	52
4.5. Caso de estudio: Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	57
4.6. Caso de estudio: fracción del petróleo Brent .....	64
4.7. Discusión de resultados .....	71
Capítulo 5: Conclusiones .....	73
Anexos .....	75
Anexo 1: Parámetros del método de contribución de grupos de Joback y Reid (1987) .....	75
Anexo 2: Estrategia 1 programada en GAMS .....	76
Anexo 3: Estrategia 2 programada en GAMS .....	86
Referencias .....	96

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Curva de destilación TBP de una fracción del petróleo .....	3
Figura 2.1: Representación de una separación flash de múltiples fases y componentes .....	11
Figura 2.2: Análisis de estabilidad para una mezcla CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> S .....	15
Figura 2.3: Representación del comportamiento PVT de una sustancia pura .....	16
Figura 2.4: Ramificaciones presentes en las ecuaciones de estado cúbicas .....	17
Figura 3.1: Diagrama de flujo para la Estrategia 1 .....	32
Figura 3.2: Diagrama de flujo para la Estrategia 2 .....	34
Figura 3.3: Continuación del diagrama de flujo para la Estrategia 2 .....	35
Figura 4.1: Curva de destilación TBP experimental de la fracción del petróleo hipotética ...	39
Figura 4.2: Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 1 para la fracción del petróleo hipotética .....	42
Figura 4.3: Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 2 para la fracción del petróleo hipotética .....	45
Figura 4.4: Curva de destilación TBP experimental de Riazi (1997) .....	46
Figura 4.5: Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 1 para el caso de Riazi (1997) .....	49
Figura 4.6: Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 2 para el caso de Riazi (1997) .....	51
Figura 4.7: Curva de destilación TBP experimental de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	52
Figura 4.8: Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 1 para el caso de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	55
Figura 4.9: Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 2 para el caso de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	58
Figura 4.10. Curva de destilación TBP experimental de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	59

Figura 4.11: Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 1 para el caso de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	61
Figura 4.12. Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 2 para el caso de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	64
Figura 4.13: Curva de destilación TBP experimental de la fracción del petróleo Brent .....	65
Figura 4.14: Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 1 para la fracción del petróleo Brent .....	68
Figura 4.15: Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 2 para la fracción del petróleo Brent .....	70



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Parámetros característicos de varias ecuaciones de estado .....	18
Tabla 4.1: Mezcla de la fracción del petróleo hipotética .....	38
Tabla 4.2: Datos experimentales de destilación TBP de la fracción del petróleo hipotética .	39
Tabla 4.3: Mezclas propuestas para la caracterización de la fracción del petróleo hipotética .....	39
Tabla 4.4: Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 1 para la fracción del petróleo hipotética .....	40
Tabla 4.5: Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo hipotética .....	40
Tabla 4.6: Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo hipotética .....	41
Tabla 4.7: Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo hipotética .....	41
Tabla 4.8: Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo hipotética .....	41
Tabla 4.9: Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 1 para la fracción del petróleo hipotética .....	42
Tabla 4.10: Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 2 para la fracción del petróleo hipotética .....	43
Tabla 4.11: Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo hipotética .....	43
Tabla 4.12: Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo hipotética .....	43
Tabla 4.13: Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo hipotética .....	44
Tabla 4.14: Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo hipotética .....	44

Tabla 4.15: Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 2 para la fracción del petróleo hipotética .....	44
Tabla 4.16: Datos experimentales de destilación TBP de Riazi (1997) .....	45
Tabla 4.17: Mezclas propuestas para la caracterización de la fracción del petróleo de Riazi (1997) .....	46
Tabla 4.18: Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 1 para el caso de Riazi (1997) .....	47
Tabla 4.19: Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Riazi (1997) .....	47
Tabla 4.20: Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Riazi (1997) .....	47
Tabla 4.21: Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Riazi (1997) .....	48
Tabla 4.22: Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Riazi (1997) .....	48
Tabla 4.23: Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 1 para el caso de Riazi (1997) .....	48
Tabla 4.24: Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 2 para el caso de Riazi (1997) .....	49
Tabla 4.25: Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Riazi (1997) .....	50
Tabla 4.26: Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Riazi (1997) .....	50
Tabla 4.27: Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Riazi (1997) .....	50
Tabla 4.28: Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Riazi (1997) .....	51
Tabla 4.29: Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 2 para el caso de Riazi (1997) .....	51
Tabla 4.30: Datos experimentales de destilación TBP de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	52
Tabla 4.31: Mezclas propuestas para la caracterización de la fracción del petróleo de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	53

Tabla 4.32: Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 1 para el caso de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	53
Tabla 4.33: Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	54
Tabla 4.34: Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	54
Tabla 4.35: Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	54
Tabla 4.36: Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	54
Tabla 4.37: Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 1 para el caso de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	55
Tabla 4.38: Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 2 para el caso de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	56
Tabla 4.39: Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	56
Tabla 4.40: Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	56
Tabla 4.41: Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	57
Tabla 4.42: Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	57
Tabla 4.43: Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 2 para el caso de Nedelchev <i>et al.</i> (2011) .....	57
Tabla 4.44: Datos experimentales de destilación TBP de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	58
Tabla 4.45: Mezclas propuestas para la caracterización de la fracción del petróleo de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	58
Tabla 4.46: Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 1 para el caso de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	59
Tabla 4.47: Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	60

Tabla 4.48: Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	60
Tabla 4.49: Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	60
Tabla 4.50: Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	61
Tabla 4.51: Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 1 para el caso de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	61
Tabla 4.52: Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 2 para el caso de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	62
Tabla 4.53: Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	62
Tabla 4.54: Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	63
Tabla 4.55: Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	63
Tabla 4.56: Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	63
Tabla 4.57: Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 2 para el caso de Argirov <i>et al.</i> (2012) .....	63
Tabla 4.58: Datos experimentales de destilación TBP para la fracción del petróleo Brent ...	64
Tabla 4.59: Mezclas propuestas para la caracterización de la fracción del petróleo Brent ...	65
Tabla 4.60: Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 1 para la fracción del petróleo Brent	66
Tabla 4.61: Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo Brent .....	66
Tabla 4.62: Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo Brent .....	66
Tabla 4.63: Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo Brent .....	67

Tabla 4.64: Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo Brent .....	67
Tabla 4.65: Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 1 para la fracción del petróleo Brent .....	67
Tabla 4.66: Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 2 para la fracción del petróleo Brent	68
Tabla 4.67: Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo Brent .....	69
Tabla 4.68: Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo Brent .....	69
Tabla 4.69: Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo Brent .....	69
Tabla 4.70: Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo Brent .....	69
Tabla 4.71: Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 2 para la fracción del petróleo Brent .....	70

## NOMENCLATURA

$\emptyset$	Función objetivo para el equilibrio de fases
$\Delta$	Incremento de una variable
$\nabla$	Gradiente de una función
$\nabla^T$	Transpuesta del gradiente de una función
$A$	Constante adimensional de la ecuación de estado de Peng y Robinson
$a$	Constante asociada a una ecuación de estado
API	Instituto Americano de Petróleo
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
$aux_c$	Contador de componentes puros
$aux_{CH_2}$	Contador de grupos funcionales del tipo $CH_2$
$B$	Constante adimensional de la ecuación de estado de Peng y Robinson
$b$	Constante asociada a una ecuación de estado
$\beta$	Fase de un sistema
$C$	Elemento químico carbono
$c$	Total de componentes en un sistema
$cal$	Dato calculado
CAMD	Diseño Molecular Asistido por Computadora
$\Gamma$	Constante dependiente de la temperatura
$\delta$	Parámetro de interacción binaria
$E$	Propiedad parcial molar en exceso
ELV	Equilibrio líquido-vapor
EVLL	Equilibrio vapor-líquido-líquido
$exp$	Dato experimental

$F$	Fase inicial o de alimentación de un sistema
$f$	Fugacidad de un componente puro ( <i>bar</i> )
$f_0$	Funcionalidad de un componente puro
$f_1$	Funcionalidad de un componente puro
FCC	Rompimiento catalítico
$\hat{f}$	Fugacidad molar parcial de un componente puro en mezcla ( <i>bar</i> )
$G$	Energía de Gibbs ( $\frac{kJ}{mol}$ )
$g$	Índice de grupos funcionales
$\mathbf{g}$	Vector de restricciones de desigualdad
GAMS	Sistema General de Modelado Algebraico
$H$	Elemento químico hidrógeno
$\mathbf{H}$	Matriz Hessiana de una función
$h$	Total de grupos funcionales en un sistema
$\mathbf{h}$	Vector de restricciones de igualdad
$\theta$	Fase de un sistema
$\pi$	Total de fases de un sistema
$i$	Índice de componentes puros
$id$	Propiedad parcial molar en solución ideal
$k$	Índice de fases de un sistema
$\kappa$	Parámetro de un componente puro
$L$	Fase líquida de un sistema
$l$	Límite inferior de variación de una variable
$l_0$	Límite inferior de variación de grupos funcionales
LP	Programación lineal

$\bar{M}$	Propiedad molar parcial
$m$	Masa
MINLP	Programación no-lineal mixta entera
MIP	Programación lineal mixta entera
$N$	Elemento químico nitrógeno
$n$	Moles
NLP	Programación no-lineal
$\vartheta$	Función objetivo de contribuciones elementales
$P$	Presión de un sistema ( <i>bar</i> )
$p$	Índice de datos de equilibrio líquido-vapor
$PA$	Peso atómico de un elemento químico
$P_c$	Presión crítica ( <i>bar</i> )
$PM$	Peso molecular ( $\frac{gr}{mol}$ )
PNA	Análisis de parafinas, naftas y aromáticos
PR-EOS	Ecuación de estado de Peng y Robinson
PVT	Comportamiento Presión-Volumen-Temperatura de un sistema
$q$	Parámetro asociado a un conjunto de ecuaciones de estado
$R$	Constante universal de los gases ( $\frac{bar\ cm^3}{mol\ K}$ )
$r$	Número de grupos funcionales
$S$	Elemento químico azufre
SMRC	Mezclas Sustitutas de Componentes Reales
$T$	Temperatura de un sistema ( $K$ )
$T_B$	Temperatura normal de ebullición ( $K$ )
$T_b$	Temperatura de burbuja ( $K$ )



TBP	Puntos de ebullición reales
$T_{Br}$	Temperatura normal de ebullición reducida (—)
$T_c$	Temperatura crítica (K)
$T_r$	Temperatura reducida (—)
$\tau$	Funcionalidad de un componente puro
$u$	Límite superior de variación de una variable
$up$	Límite superior de variación de grupos funcionales
$V$	Fase vapor de un sistema
$v$	Volumen molar de un sistema $\left(\frac{cm^3}{mol}\right)$
$V_c$	Volumen crítico $\left(\frac{cm^3}{mol}\right)$
$w$	Parámetro asociado a un conjunto de ecuaciones de estado
$\omega$	Factor acéntrico (—)
$x$	Fracción molar en fase líquida (—)
$\mathbf{x}$	Vector de variables
$\mathbf{x}^*$	Punto óptimo
$y$	Fracción molar en fase vapor (—)
$\psi$	Fracción masa vaporizada (—)
$\varphi$	Función objetivo de curvas de destilación TBP
$Z$	Factor de compresibilidad (—)
$z$	Fracción molar inicial o de alimentación (—)

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

En este capítulo se mencionan algunas de las aportaciones reportadas en la literatura que están asociadas con el trabajo desarrollado en esta tesis, así como la explicación detallada de la definición del problema, objetivo y justificación.

### 1.1. Antecedentes

Una de las tareas más importantes en la refinación del petróleo y procesos relacionados es la necesidad de contar con valores confiables de propiedades termodinámicas, volumétricas y de transporte para los hidrocarburos puros y en mezclas. Éstas son importantes en el diseño y operación de la mayoría de los equipos de procesamiento, así como para el desarrollo de nuevos procesos. Los ingenieros analizan el comportamiento Presión-Volumen-Temperatura (PVT) y de fases de los reservorios para tener una idea de las cantidades y el estado físico en que se encuentran dentro de ellos, con el fin de determinar las condiciones óptimas de operación en una unidad de proceso. Aunque análisis experimentales pueden ser aplicados para obtener una completa descripción de los componentes en las mezclas del petróleo, esto no es práctico debido al alto número de ellos ya que pueden requerir demasiado tiempo de análisis y su desarrollo puede ser muy costoso. Además, en gran medida la composición de los componentes con pesos moleculares elevados es por lo general muy baja en comparación con los hexanos o heptanos. La mayoría de los componentes del petróleo no logran ser puntualmente identificados y es por ello que, en la práctica, es común agruparlos y denominarlos como fracciones ó pseudocomponentes del petróleo, siendo la fracción  $C_{7+}$  la más recurrida en la industria petrolera. No obstante, la forma en que se representen a éstas fracciones es la razón principal de problemas de modelado debido a la pérdida de información en sus propiedades, por lo que la caracterización debiera estar condicionada.

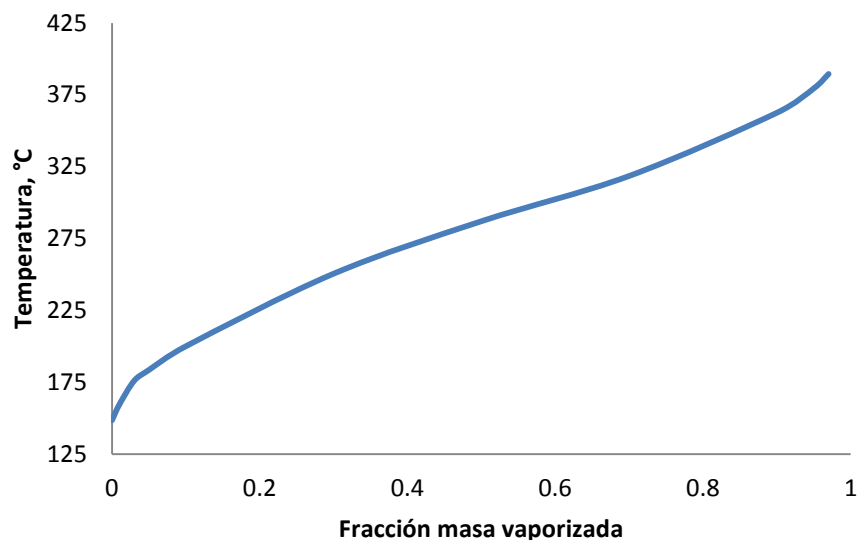
Existen dos temas principales que son necesarios considerar para la correcta caracterización de las fracciones del petróleo (Eckert *et al.*, 2012). El primero se refiere al diseño de equipos de separación tales como las unidades flash o columnas de destilación, donde las fracciones del petróleo son tratadas como mezclas complejas para describir el comportamiento de fases en equilibrio. El principal interés es conocer el comportamiento del equilibrio líquido-vapor (ELV) para estas mezclas, aunque también los sistemas vapor-líquido-líquido (EVLL) son encontrados. El segundo tema a considerar es la conversión de fracciones del petróleo mediante reacciones químicas como el que ocurre en las plantas de rompimiento catalítico (FCC por sus siglas en inglés), donde el carácter químico es requerido. Cuando se cuenta con

una amplia información experimental y es confiable, el cálculo del equilibrio de fases mediante ecuaciones de estado es prácticamente “trivial” (Nikitin *et al.*, 1997). Sin embargo, aún con las herramientas más sofisticadas disponibles actualmente, no se puede garantizar el diseño o la operación de equipos de procesamiento óptimos cuando los datos de entrada son inexactos o cuando se carece de la suficiente información experimental.

Una forma alternativa es recurrir a métodos de caracterización, como los formulados mediante la termodinámica continua. Esta metodología ha sido utilizada para estimar las propiedades de las fracciones más pesadas del petróleo utilizando funciones de distribución de probabilidad (Whitson, 1983; Vakili-Nezhaad *et al.*, 2001). A través de la termodinámica continua se establece el método del pseudocomponente, técnica tradicional para la caracterización de las fracciones del petróleo que consiste de un agrupamiento discreto de parámetros de bulto disponibles para un conjunto de pseudocomponentes propuestos. En este caso, cada uno de ellos se considera como un componente puro en el que sus propiedades correspondientes son promediadas. Cuando se tiene un número considerable de pseudocomponentes, las ecuaciones de estado cúbicas predicen aceptablemente el equilibrio de fases para la mezcla de ellos (Willman, 1985; Leibovici, 1996). Diversos modelos continuos para la caracterización de fracciones del petróleo han sido propuestos requiriendo la mínima cantidad de datos experimentales (Kesler y Lee, 1976; Riazi y Daubert, 1980; Twu, 1984; Riazi *et al.*, 1988; Riazi, 1997; Naji, 2006).

Una forma práctica de caracterizar a las fracciones del petróleo muy aceptada y utilizada por los ingenieros de procesos es recurrir a datos experimentales como los de curvas de destilación con puntos de ebullición reales (curvas TBP, por sus siglas en inglés). Estas curvas son obtenidas graficando el grado de vaporización de una mezcla o fracción de petróleo (% volumen, aunque también es común % masa) con respecto a la temperatura a presión atmosférica. El comportamiento de una curva de destilación TBP permite distinguir el tipo de petróleo crudo del que proviene, así como conocer o estimar parámetros en bulto tales como el peso molecular, grados API, índice refractivo, entre otros. La Figura 1.1 presenta una curva típica de destilación TBP.

Una de las formas más sencillas de obtener curvas de destilación TBP es a través de la prueba dada por la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM), el cual es un estándar en la industria del petróleo, principalmente para sus derivados como lo son las naftas, gasolinas, kerosenos, entre otros. Este método de prueba se realiza a nivel laboratorio mediante una destilación por lotes. Sin embargo, está limitada para mezclas que no contengan gases muy ligeros o componentes muy pesados ya que no superan el 50% de las vaporizaciones, por lo que recientemente ya no es recomendable su uso (Riazi, 2005). Las curvas de destilación TBP también pueden generarse de otras maneras: 1) Considerando el punto normal de ebullición de una serie de parafinas normales, donde la determinación de cuáles componentes posee



**Figura 1.1:** Curva de destilación TBP de una fracción del petróleo.

esta fracción es obtenida a través de la técnica analítica de cromatografía de gases (Hosein y Dawe, 2011); 2) Mediante espectroscopía de infrarrojo cercano, la cual ha sido utilizada para la caracterización de propiedades de mezclas y fracciones del petróleo debido a su capacidad de obtener información a través del espectro obtenido por los enlaces  $C - H$ ,  $S - H$  y  $N - H$  en la mezclas (Falla *et al.*, 2006; Pasquini y Bueno, 2007) y 3) A través de correlaciones (Riazi y Daubert, 1987b; Lopes *et al.*, 2012) o modelos matemáticos, donde algunos trabajos reportan la aplicación de la termodinámica continua mediante funciones de distribución de probabilidad para fracciones del petróleo (Riazi, 1997; Manafi *et al.*, 1999; Fazlali *et al.*, 2001; Behrenbruch y Dedigama, 2007; Nedelchev *et al.*, 2011; Argirov *et al.*, 2012). La ventaja de estos modelos es que requieren pocos datos experimentales.

Después de los datos de destilación, la composición molecular es de las características de mayor utilidad para caracterizar a las fracciones del petróleo (Riazi, 2005). Dependiendo de la naturaleza de la muestra, existen varias formas de obtener su composición, siendo el análisis elemental una de las más importantes. Con éste análisis, la calidad de la muestra del petróleo es definida a través de los elementos químicos presentes, principalmente de carbono, hidrógeno y azufre. La proporción de éstos elementos da la idea de la magnitud de algunas propiedades tales como el punto de ebullición y los grados API. Las técnicas con las que un análisis elemental puede ser realizado son mediante cromatografía líquida o gas, espectroscopía o espectrometría de masas. Además, se han propuesto correlaciones para estimar el contenido atómico de carbono, hidrógeno y azufre de fracciones del petróleo (Riazi y Daubert, 1986; Riazi y Daubert, 1987a; Goosens, 1997; Riazi *et al.*, 1999).

Cuando los pseudocomponentes son caracterizados a través de algún método como los indicados anteriormente, el problema remanente consiste en estimar los parámetros

requeridos para realizar los cálculos de equilibrio de fases, entre otros. Una manera de estimar estos parámetros es a través de los llamados métodos de contribución de grupos. En estos métodos los parámetros críticos de una sustancia pura son obtenidos al conocer de manera detallada su estructura molecular; es decir, mediante los grupos funcionales de los cuales se conforma. La principal ventaja es la estimación rápida sin recurrir a la experimentación. El primer método de contribución de grupos fue el realizado por Lydersen (1955). Una extensión de este método fue el propuesto por Joback y Reid (1987), ampliando la predicción para una mayor cantidad de parámetros y componentes posibles. La popularidad y éxito de este método se origina por su lista de grupos de primer orden o de baja complejidad, permitiendo que los parámetros puedan ser estimados a través de un análisis sencillo sobre la estructura molecular del componente en cuestión. En trabajos más recientes se han propuesto nuevos métodos de contribución más exactos pero con mayor complejidad (Constantinou y Gani, 1994; Constantinou *et al.*, 1995; Wilson y Jasperson, 1996; Marrero y Gani, 2001).

Varios trabajos han sido reportados caracterizando a las fracciones del petróleo a través una serie de pseudocomponentes, donde la estructura molecular y composición de ellos se encuentra a través de problemas de optimización (Verstraete *et al.*, 2010; Ahmad *et al.*, 2011) o el equilibrio de fases (Habhtalab y Mahmoodi, 2010). Carreón *et al.* (2012) caracterizan la fracción del petróleo C<sub>7+</sub> a través de pseudocomponentes hidrocarbonados, donde la estructura molecular de cada uno de ellos es obtenida mediante un problema de optimización con base en la termodinámica y la estimación de sus parámetros con métodos de contribución de grupos. Sin embargo, se ha señalado que la estimación de propiedades de las fracciones del petróleo puede llegar a ser inadecuada utilizando pseudocomponentes, ya que muchas veces estos carecen de sentido real debido a su hipotética configuración molecular (Eckert, 2001).

Para evitar incorrectas configuraciones en la estructura molecular de sustancias, técnicas como el diseño molecular asistido por computadora (CAMD) o las mezclas sustitutas de componentes reales (SMRC) son una buena opción. CAMD es una estrategia en la cual un conjunto de elementos son sistemáticamente combinados para formar moléculas que posean propiedades determinadas. Esta estrategia se basa en los métodos de contribución de grupos para evaluar los componentes generados, los cuales han sido utilizados frecuentemente para el diseño de componentes sustitutos de solventes como agentes de separación líquido-líquido, refrigerantes o polímeros (Duvedi y Achenie, 1996; Duvedi y Achenie, 1997; Harper *et al.*, 1999; Harper y Gani, 2000). Por su parte, la técnica SMRC es construida a partir de un número determinado de componentes identificables, donde sus parámetros se obtienen de la literatura. La composición de estos componentes se obtiene a través de un proceso de optimización. Esta técnica ha mostrado resultados satisfactorios al ser probada en varias aplicaciones como en la simulación de procesamiento del petróleo crudo (Eckert y Vanek, 2005b) y en la descripción de fracciones del petróleo (Eckert y Vanek, 2005a; Eckert *et al.*,

2012). Datos experimentales como los de curvas de destilación TBP han sido usados como marco de referencia en sus predicciones. La base de componentes generalmente es un conjunto de parafinas, naftas y aromáticos (PNA). La limitación de esta técnica es que el número y componentes adecuados es una incógnita, además de que la selección de componentes con altos pesos moleculares no debiera incluirse debido a la falta de información sobre sus propiedades.

A través de la literatura se evidencia la existencia de muchas técnicas, métodos y modelos con los cuales las fracciones del petróleo pueden ser caracterizadas. No obstante, hay que señalar que es necesario un estudio profundo sobre la selección del método de caracterización más conveniente de acuerdo a los fines particulares de aplicación. Con ello se evitará caer en estimaciones incorrectas o incluso carentes de sentido físico, dependiendo de la sustancia o mezcla en cuestión (Riazi, 2004).

## **1.2. Definición del problema**

Debido a la elevada complejidad en la descripción puntual de los componentes de las fracciones del petróleo y de sus composiciones, pueden generarse problemas en el diseño de equipos de procesamiento si la caracterización de ellos no se realiza de manera adecuada. Recurrir a la mayor cantidad de datos experimentales sería lo adecuado. Sin embargo, cuando esto no es posible, una buena opción es recurrir a los métodos de caracterización. Para ello, recurrir a técnicas de componentes y/o pseudocomponentes que puedan ser representativos de las fracciones del petróleo ha sido reportado con resultados favorables cuando se combinan con la mínima cantidad de datos experimentales. Sin embargo, estos datos siguen siendo difíciles de obtener debido a que se requieren aparatos altamente sofisticados para su correcta determinación. Utilizar datos experimentales de obtención accesible tales como los generados por curvas TBP o análisis elemental ha sido reportado como opciones prácticas y adecuadas. En este trabajo se presenta un método de caracterización de fracciones del petróleo a través de mezclas de componentes identificables, basado en un problema de optimización en el ELV, donde la combinación de datos experimentales de curvas TBP y análisis elemental es requerida.

## **1.3. Objetivo**

Desarrollar un método de caracterización para la selección de componentes identificables que sean capaces de reproducir las propiedades de las fracciones del petróleo. Estos componentes representarían el equivalente a los pseudocomponentes tradicionalmente utilizados en el sector petrolero.

#### **1.4. Justificación**

Hoy día, el impacto de la caracterización de las fracciones del petróleo será notorio en las inversiones hechas por las grandes industrias ya que rondan en millones de dólares, donde la importancia de diseñar equipos con la mayor precisión posible es una labor fundamental para la correcta operación de éstos. Así, se evitarían pérdidas económicas por mal funcionamiento, paros repentinos, productos que no se encuentren con las especificaciones deseadas e incluso riesgos en la seguridad de los procesos.

En la literatura se han publicados diversos métodos de caracterización de fracciones del petróleo donde, como se ha indicado anteriormente, datos experimentales son requeridos. La idea de aplicar la estrategia CAMD fue esbozada en el trabajo publicado por Carreón *et al.* (2012). Sin embargo, sus alcances se limitan a la minimización exclusiva de la energía de Gibbs sin incluir en la función objetivo su información experimental. Así, este trabajo toma la idea de ellos para combinarla con la estrategia CAMD a través de la minimización de errores entre datos experimentales y los calculados mediante el método propuesto.

En este trabajo se considera que las fracciones del petróleo pueden ser caracterizadas por componentes identificables a través de la solución de un problema de optimización, realizando la predicción de datos experimentales de curvas de destilación TBP combinados con los de un análisis elemental, que hasta el momento no ha sido reportado en la literatura. Las soluciones numéricas serán más robustas desde el punto de vista computacional con respecto a la tradicional caracterización mediante pseudocomponentes, aunque esto se compensará en gran medida por las buenas predicciones obtenidas.

#### **1.5. Contenido y distribución de la tesis**

En el capítulo 2 se presentan conceptos básicos asociados al método de caracterización propuesto. En el capítulo 3 se muestran las relaciones y ecuaciones con las cuales se resuelve el método de caracterización, así como las estrategias planteadas para su solución. En el capítulo 4 se presentan los casos de estudio con los que el método de caracterización es puesto a prueba, con los cuales se presentan los resultados obtenidos. Finalmente, en el capítulo 5 se dan las conclusiones de este trabajo.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTO TEÓRICO

En este capítulo se mencionan algunos conceptos importantes asociados a la solución del método de caracterización propuesto en este trabajo. Se incluyen nociones básicas sobre optimización y la aplicación del paquete GAMS para resolverlos, el fundamento termodinámico que hay detrás del equilibrio de fases, las ecuaciones de estado que se necesitan para conocer el comportamiento de fases de un componente puro o mezclas, métodos de estimación de parámetros para componentes puros, así como la descripción del método estándar para la obtención de curvas de destilación y análisis elementales disponibles en la actualidad.

#### 2.1. Optimización

Usualmente, en la ingeniería química se necesita optimizar las condiciones de operación de procesos industriales para mejorar su desarrollo, costos, rentabilidad e incluso seguridad. Los problemas de optimización de los procesos son a menudo complejos y no lineales, incluyendo restricciones de igualdad y desigualdad, además de involucrar variables de decisión continuas o discretas. Para optimizar un sistema se debe establecer una función objetivo la cual trata, por lo general, de maximizar algún tipo de beneficios como ganancias económicas o de minimizar algún perjuicio como costos. Relaciones adicionales en forma de balances de materia, balances de energía y ecuaciones de diseño constituyen a menudo restricciones bajo las cuales la búsqueda se va a llevar a cabo. Las relaciones matemáticas a través del objetivo a optimizar, restricciones y variables de decisión establecen la dificultad y complejidad del problema, así como el método que deberá ser usado para su solución. En particular, el tipo de espacio de búsqueda (continuo o discreto), las propiedades de la función objetivo (convexa, no convexa, diferenciable o no diferenciable), así como las restricciones naturales del problema (igualdades o desigualdades, lineales o no lineales) son las principales características para clasificar un problema de optimización.

La formulación general para un problema de optimización se realiza de la siguiente manera:

$$\min \quad f(\mathbf{x}) \quad \text{Función objetivo} \quad (2.1)$$

$$\text{Sujeto a:} \quad \mathbf{h}(\mathbf{x}) = \mathbf{0} \quad \text{Restricciones de igualdad} \quad (2.2)$$

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}) \geq \mathbf{0} \quad \text{Restricciones de desigualdad} \quad (2.3)$$

$$l_i \leq x_i \leq u_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.4)$$



donde  $\mathbf{x}$  es un vector de  $i = 1, 2, \dots, n$  variables,  $\mathbf{h}(\mathbf{x})$  es un vector de ecuaciones de dimensión  $e_1$ ,  $\mathbf{g}(\mathbf{x})$  es un vector de desigualdades de dimensión  $e_2$ , siendo el número total de restricciones  $e = e_1 + e_2$ , mientras que  $l_i$  y  $u_i$  indican el límite inferior y superior respectivamente para la variable  $x_i$ .

Dependiendo del tipo de convergencia alcanzada, los métodos de optimización pueden ser clasificados como locales o globales. Los problemas de optimización aplicados a la ingeniería química en ocasiones pueden tener soluciones óptimas locales, las cuales son identificadas como las mejores dentro de una región particular del espacio de búsqueda de la solución. Estos problemas pueden tener múltiples soluciones, siendo esto esencial para poder encontrar la óptima y, preferentemente, la óptima global. Para facilitar la solución de diversos problemas de optimización, han sido creados paquetes computacionales y simuladores de procesos tales como la herramienta Solver de Excel, Matlab, GAMS, Aspen Plus, Hysys, entre otros.

Un punto óptimo  $\mathbf{x}^*$  es completamente especificado cuando se satisfacen las llamadas condiciones necesarias y suficientes para la optimalidad. Una condición  $N$  es necesaria para un resultado  $R$  si éste puede ser cierto cuando la condición es cumplida ( $R \Rightarrow N$ ). El inverso, cuando  $N$  es cumplida,  $R$  no necesariamente es cierto. Una condición es suficiente para un resultado  $R$  si éste es cierto cuando una condición  $S$  es cumplida ( $S \Rightarrow R$ ). Una condición  $T$  es necesaria y suficiente para un resultado  $R$  si éste es cierto si y sólo si  $T$  es cierto ( $T \Leftrightarrow R$ ).

La forma más fácil de desarrollar las condiciones necesarias y suficientes para el máximo o el mínimo de una función  $f(\mathbf{x})$  puede ser a través de la expansión de una serie de Taylor truncada hasta su término de tercer orden:

$$f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}^*) + \nabla^T f(\mathbf{x}^*)\Delta\mathbf{x} + \frac{1}{2}(\Delta\mathbf{x}^T)\nabla^2 f(\mathbf{x}^*)\Delta\mathbf{x} + \dots \quad (2.5)$$

donde  $\Delta\mathbf{x} = \mathbf{x} - \mathbf{x}^*$  es la perturbación de  $\mathbf{x}$  desde  $\mathbf{x}^*$ . Suponiendo que todos los términos de la Ecuación (2.5) existen y son continuos, podemos definir un mínimo local como un punto  $\mathbf{x}^*$  tal que ningún otro punto en las cercanías de  $\mathbf{x}^*$  conduce a un valor de  $f(\mathbf{x})$  menor que  $f(\mathbf{x}^*)$ :

$$f(\mathbf{x}) - f(\mathbf{x}^*) \geq 0 \quad (2.6)$$

Por su parte,  $\mathbf{x}^*$  será un mínimo global si la desigualdad anterior se mantiene para todo  $\mathbf{x}$  en un espacio  $n$  dimensional. Similar a la desigualdad anterior se da el caso para un máximo local:

$$f(\mathbf{x}) - f(\mathbf{x}^*) \leq 0 \quad (2.7)$$

Examinando el segundo término de la Ecuación (2.5),  $\Delta\mathbf{x}$  puede tener valores arbitrarios tanto positivos como negativos, por lo que debemos forzar a que  $\nabla^T f(\mathbf{x}^*) = \mathbf{0}$ . De otra forma, el

término  $f(\mathbf{x}^*)$  violará las desigualdades de las ecuaciones (2.6) o (2.7). Por lo tanto, una condición necesaria para un mínimo o máximo de  $f(\mathbf{x})$  es que su gradiente sea igual a cero:

$$\nabla^T f(\mathbf{x}^*) = 0 \quad (2.8)$$

tal que  $\mathbf{x}^*$  es un punto estacionario. Sin embargo, la satisfacción de la condición necesaria no garantiza que se haya encontrado un máximo o un mínimo. Para ello, analizamos el tercer término de la Ecuación (2.5), el cual establecerá el carácter del punto estacionario, es decir, definirá si la función alcanzó un máximo, un mínimo o un punto silla a través de los siguientes resultados:

$\nabla^2 f(\mathbf{x}^*) = \mathbf{H}(\mathbf{x}^*)$	$\Delta \mathbf{x}^T \nabla^2 f(\mathbf{x}^*) \Delta \mathbf{x}$
<i>Definido positivo</i>	$> 0$
<i>Semidefinido positivo</i>	$\geq 0$
<i>Definido negativo</i>	$< 0$
<i>Semidefinido negativo</i>	$\leq 0$
<i>Indefinido</i>	$\leq 0$ y $\geq 0$ , dependiendo $\Delta \mathbf{x}$

donde  $\mathbf{H}(\mathbf{x}^*)$  es la matriz Hessiana de la función  $f(\mathbf{x}^*)$ . En consecuencia,  $\mathbf{x}^*$  puede ser clasificado como:

$\nabla^2 f(\mathbf{x}^*) = \mathbf{H}(\mathbf{x}^*)$	$\mathbf{x}^*$
<i>Definido positivo</i>	<i>mínimo</i>
<i>Definido negativo</i>	<i>máximo</i>

donde las dos condiciones dadas en la tabla anterior son conocidas como las condiciones de suficiencia. En resumen, las condiciones necesarias de optimalidad en un punto  $\mathbf{x}^*$  están dadas cuando la función  $f(\mathbf{x}^*)$ , diferenciable dos veces, tiene su gradiente igual a cero, donde las condiciones de suficiencia implican incorporarles el valor correspondiente a la Hessiana de ésta función evaluada en  $\mathbf{x}^*$ , la cual es definida positiva para un mínimo o definida negativa para un máximo.

A la fecha han sido reportadas muchas contribuciones para la optimización aplicada a la ingeniería química. Se enfocan principalmente a avances algorítmicos y teóricos, incluyendo el desarrollo de estrategias eficientes y seguras, las cuales puedan ser utilizadas cuando se presentan cambios importantes en la industria de la ingeniería química (Rangaiah y Bonilla, 2013). La mayoría de esos trabajos son hechos para problemas de optimización que tienen una sola función objetivo. Sin embargo, los problemas de optimización en ingeniería química y en otras disciplinas involucran frecuentemente más de una función objetivo, llamando a este proceso optimización multi-objetivo, las cuales tienen que ser optimizadas simultáneamente ya que pueden causar conflictos completos o parciales sobre el rango de interés.

Un paquete computacional que se usa ampliamente es GAMS (*General Algebraic Modeling System*), un lenguaje de programación que permite el modelado, análisis y resolución de diversos problemas de optimización. Además, es una herramienta muy versátil capaz de resolver problemas de programación matemática. Algunas de las características que presenta son las siguientes:

- Proporciona un lenguaje de programación de alto nivel para la representación compacta de modelos grandes y complejos.
- Permite hacer cambios a los modelos realizados de una manera simple y segura.
- Permite declarar relaciones algebraicas ambiguas.
- Permite la descripción de modelos que son independientes del algoritmo de solución.
- Permite al usuario concentrarse en obtener un modelo del problema que se desea resolver, ignorando el funcionamiento interno del algoritmo que se necesita para resolverlo.

La forma en que GAMS formula un problema de optimización coincide prácticamente con la descripción matemática de ese problema. Por tanto, el código GAMS es sencillo de comprender para los expertos en programación matemática y optimización. No obstante, el usuario de GAMS debe ser cuidadoso con las reglas de escritura de los problemas. El incumplimiento de una sola de ellas puede provocar muchos errores de compilación.

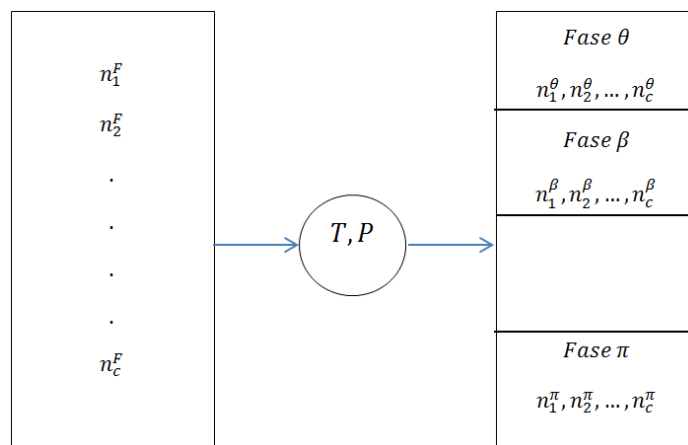
De acuerdo al tipo de búsqueda y restricciones del problema de optimización planteado, GAMS presenta una amplia gama de resolvers capaces de darles solución. CPLEX está diseñado para resolver grandes problemas de programación lineales (LP) y mixtos enteros (MIP), resolviendo problemas de programación cuadráticos convexos y no-convexos. Para resolver problemas no lineales (NLP), el algoritmo de CONOPT puede ser utilizado. Está enfocado a encontrar un óptimo local, el cual se comporta muy bien al resolver modelos con muchas restricciones no lineales. El resolver CONOPT posee un método rápido para encontrar una solución factible, apropiado para modelos con pocos grados de libertad. Además, utiliza como fundamento algorítmico el gradiente reducido generalizado que calcula el Jacobiano de las restricciones y la programación lineal y cuadrática secuencial para determinar el mínimo de la función objetivo. Es un método indicado cuando existe dificultad para hallar soluciones factibles. Para problemas MINLP, el algoritmo DICOPT puede usarse involucrando variables enteras, binarias o continuas lineales o no lineales. El resolver está basado en extensiones hechas a algoritmos de aproximación externa para la igualdad en estrategias de relajación. El algoritmo MINLP para DICOPT resuelve una serie de subproblemas LP y MIP que pueden ser resueltos internamente con los resolvers apropiados.

## 2.2. Termodinámica del equilibrio de fases

Se reconoce al equilibrio como una condición estática donde, con el tiempo, no ocurren cambios en las propiedades macroscópicas de un sistema, lo cual implica un balance de todos los potenciales que puedan ocasionar un cambio. Un sistema aislado que consta de  $k = \theta, \beta, \dots, \pi$  fases,  $i = 1, 2, \dots, c$  componentes y  $n_i^F$  moles iniciales en contacto íntimo, con el tiempo alcanza un estado final en donde no existe tendencia al cambio dentro del mismo tal como se representa en la Figura 2.1. La temperatura, presión y composición en cada fase logran valores finales que en adelante permanecen fijos. Es entonces cuando se dice que el sistema se halla en equilibrio.

El problema general de equilibrio de múltiples fases y componentes a presión y temperatura constante ha sido resuelto a través de la minimización directa de la energía de Gibbs del sistema. Usando un algoritmo apropiado que pueda proporcionar la minimización global de la energía de Gibbs, se puede fácilmente desarrollar un cálculo de separación flash de múltiples fases donde se obtendrá el número de ellas y sus composiciones en equilibrio para ese sistema. En el estado de equilibrio, la energía de Gibbs del sistema se encuentra en un punto mínimo, el cual debe satisfacer las condiciones de optimalidad. Sin embargo, se ha comprobado la existencia de óptimos locales en varios sistemas hidrocarbonados (Michelsen, 1982). Se considera que el equilibrio de fases es estable cuando el mínimo calculado corresponde al mínimo global. La segunda ley de la termodinámica introduce un concepto equivalente de equilibrio al referirse a la entropía para un sistema aislado, la cual debe ser máxima.

La energía de Gibbs no es una propiedad medible sino que se estima en función de otras variables, siendo presión y temperatura sus variables naturales. En el caso de mezclas líquidas, los conceptos básicos incluyen la incursión de la propiedad molar parcial en exceso  $\bar{M}_i^E$ , la cual



**Figura 2.1:** Representación de una separación flash de múltiples fases y componentes.

está definida como la diferencia entre la propiedad real  $\bar{M}_i$  y la propiedad que debería tener a las mismas condiciones de temperatura, presión y composición o masa si la mezcla se considera como una solución ideal  $\bar{M}_i^{id}$ :

$$\bar{M}_i^E = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{id} \quad (2.9)$$

Así, la energía de Gibbs se puede expresar mediante la siguiente expresión:

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} \quad (2.10)$$

donde el término de solución ideal esta dado por la siguiente relación (Smith *et al.*, 2007):

$$\bar{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln(x_i f_i) \quad (2.11)$$

donde  $\Gamma_i(T)$  es una constante del componente  $i$  puro dependiente de la temperatura  $T$  del sistema,  $R$  es la constante universal de los gases,  $f_i$  y  $x_i$  es la fugacidad y composición del componente  $i$  puro, respectivamente. Dependiendo del modelo empleado, la energía de Gibbs molar parcial en exceso puede estimarse con modelos de solución o con el uso de ecuaciones de estado. A través de deducciones termodinámicas tenemos:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.12)$$

donde  $\hat{f}_i$  es la fugacidad molar parcial del componente  $i$  en mezcla. Sustituyendo las ecuaciones (2.11) y (2.12) en (2.10) para después acomodarla y simplificarla, tenemos que la energía de Gibbs parcial molar del componente  $i$  puro resulta en:

$$\bar{G}_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (2.13)$$

Reescribiendo la ecuación anterior, se tiene que la energía de Gibbs molar adimensional para una mezcla es:

$$\frac{G}{RT} = \frac{1}{RT} \sum_i \Gamma_i(T) x_i + \sum_i x_i \ln(\hat{f}_i) \quad (2.14)$$

Multiplicando la expresión anterior por el número de moles totales  $n$  se tiene:

$$\frac{nG}{RT} = \frac{1}{RT} \sum_i \Gamma_i(T) n_i + \sum_i n_i \ln(\hat{f}_i) \quad (2.15)$$

donde  $n_i$  son los moles del componente  $i$ . Esta ecuación es para una fase única y homogénea. Cuando se extiende a un sistema de  $k = \theta, \beta, \dots, \pi$  fases puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\frac{nG}{RT} = \sum_k^{\pi} \frac{G^k}{RT} \quad (2.16)$$

Al sustituir la Ecuación (2.15) en (2.16) para una mezcla de  $\pi$  fases tenemos la siguiente expresión:

$$\frac{nG}{RT} = \frac{1}{RT} \sum_k^{\pi} \sum_i^c \Gamma_i(T) n_i^k + \sum_k^{\pi} \sum_i^c n_i^k \ln(\hat{f}_i^k) \quad (2.17)$$

donde  $n_i^k$  y  $\hat{f}_i^k$  son los moles y la fugacidad molar parcial, respectivamente, del componente  $i$  en la fase  $k$ . El primer término después de la igualdad puede reescribirse:

$$\frac{1}{RT} \sum_k^{\pi} \sum_i^c \Gamma_i(T) n_i^k = \frac{1}{RT} \sum_i^c \Gamma_i(T) n_i \quad (2.18)$$

Considerando que el equilibrio de fases se obtiene cuando la energía de Gibbs es un mínimo, entonces la Ecuación (2.17) debe minimizarse. El equilibrio de fases es encontrado cuando se alcanza el equilibrio térmico, es decir, cuando la temperatura del sistema es constante. Es así como el primer término de la Ecuación (2.17) es en realidad una constante indicada por la Ecuación (2.18). Así, se tiene que:

$$\min \frac{nG}{RT} \Leftrightarrow \min \sum_k^{\pi} \sum_i^c n_i^k \ln(\hat{f}_i^k) = \emptyset \quad (2.19)$$

Es decir, las dos funciones objetivo son equivalentes. Por lo tanto, la función  $\emptyset$  puede ser la función objetivo a minimizar al óptimo global para cumplir con el criterio de estabilidad y suficiencia del equilibrio de un sistema de múltiples fases y componentes. Sus restricciones están esencialmente basadas en cumplir con los balances de masa.

Por otro lado, cuando se considera un sistema cerrado que consta de dos fases  $\theta$  y  $\beta$  en equilibrio, cada fase individual es un sistema abierto con respecto a la otra y es posible la transferencia de masa entre ambas. La energía de Gibbs del componente  $i$  puro debe ser igual en ambas fases para encontrarse en equilibrio. Para un fluido real en solución, se tiene que:

$$\frac{n_i^{\theta} G}{RT} = \frac{G_i^{\theta}}{RT} = \Gamma_i(T) + RT \ln(\hat{f}_i^{\theta}) \quad (2.20)$$

$$\frac{n_i^{\beta} G}{RT} = \frac{G_i^{\beta}}{RT} = \Gamma_i(T) + RT \ln(\hat{f}_i^{\beta}) \quad (2.21)$$

$$\frac{G_i^\theta}{RT} - \frac{G_i^\beta}{RT} = RT \ln \left( \frac{\hat{f}_i^\theta}{\hat{f}_i^\beta} \right) = 0 \quad (2.22)$$

Para satisfacer la última relación anterior, la igualdad de las fugacidades en mezcla debe cumplirse:

$$\hat{f}_i^\theta = \hat{f}_i^\beta \quad (2.23)$$

La aplicación sucesiva a pares de fases permite su extensión para fases múltiples. Por lo tanto, para cumplir con el estado de equilibrio de fases estable, la igualdad de fugacidades se deduce como una condición necesaria. Esta condición es equivalente a aplicar la condición de optimalidad necesaria, es decir, hacer que el gradiente de la función  $\Phi$  sea cero, donde la variación de la energía de Gibbs de cada fase debe ser la misma entre ellas:

$$d \left( \frac{G^\theta}{RT} \right) = d \left( \frac{G^\beta}{RT} \right) \quad (2.24)$$

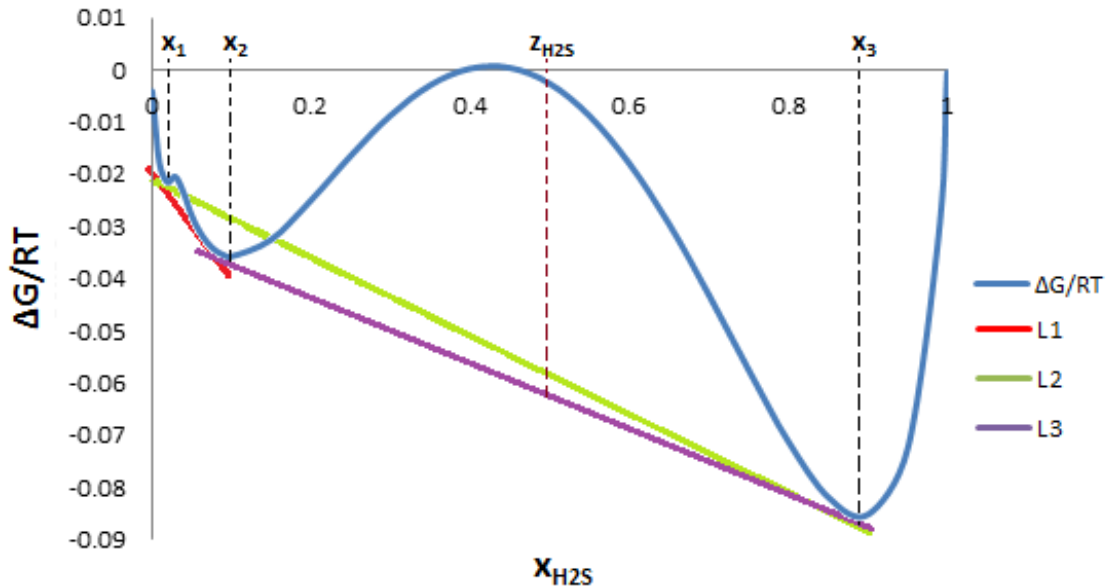
Además, dentro del análisis de estabilidad de fases se debe cumplir que la segunda derivada parcial de la energía de Gibbs con respecto al número de moles sea definida positiva:

$$\left( \frac{\delta^2 \Phi}{\delta n_i \delta n_j} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.25)$$

Esta desigualdad es conocida como la condición de suficiencia en el análisis de estabilidad de fases, la cual puede ser resuelta a través de una matriz Hessiana  $\mathbf{H}$ , donde sus valores propios deben ser mayores que cero (Firoozabadi, 1999):

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \Phi_{1,1} & \Phi_{1,2} & \dots & \Phi_{1,c} \\ \Phi_{2,1} & \Phi_{2,2} & \dots & \Phi_{2,c} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Phi_{c,1} & \Phi_{c,2} & \dots & \Phi_{c,c} \end{bmatrix} > 0 \quad (2.26)$$

Las deducciones anteriores pueden ser analizadas a través de lo reportado por Michelsen (1982) para una mezcla metanol ( $\text{CH}_4$ )-ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) a  $T = 190 \text{ K}$  y  $P = 40 \text{ atm}$ , donde estima la energía de Gibbs de mezclado  $\frac{\Delta G}{RT}$  en una fase, observándose en la Figura 2.2. Propone un método donde traza rectas tangentes entre los mínimos obtenidos. Considerando una mezcla equimolar  $z_{\text{H}_2\text{S}} = z_{\text{CH}_4}$ , podemos analizar las rectas tangentes. La recta  $L1$  indica que se forman dos fases con composiciones  $x_1$  y  $x_2$  cada una. Sin embargo, al hacer un balance de masa notaremos que no se cumplirá con estas composiciones, dado que la composición inicial queda fuera de este intervalo aun cuando la igualdad de fugacidades pueda ser cumplida. Con la recta  $L2$  las fases que se forman tienen composiciones  $x_1$  y  $x_3$  respectivamente, con las cuales las condiciones necesarias de igualdad de fugacidades y



**Figura 2.2:** Análisis de estabilidad para una mezcla CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S.

balances de masa son cumplidas. Así, este resultado podría ser obtenido mediante soluciones numéricas y considerarlo válido, donde el valor de la energía de Gibbs está dado en la intersección de ésta recta y la composición inicial. Sin embargo, la recta *L3* indica la obtención de fases con composiciones  $x_2$  y  $x_3$  donde las condiciones de suficiencia son también satisfechas produciendo un mínimo menor. Así, el óptimo global en la minimización de la energía libre de Gibbs es alcanzado con esta solución. Si se aplicara un análisis de estabilidad a las rectas *L2* y *L3*, revelarían que solo la recta *L3* es estable. Por lo tanto, al resolver mediante un proceso de optimización el equilibrio de fases, un óptimo global asegura que las condiciones de optimalidad son cumplidas por lo que las fases resultantes serán estables.

### 2.3. Ecuaciones de estado

Una ecuación de estado es una expresión algebraica que permite representar el comportamiento PVT de una sustancia pura, aunque también puede ser utilizada para mezclas. En vías de la complejidad de las mezclas de hidrocarburos encontradas en reservorios, las ecuaciones de estado han mostrado resultados muy buenos en los cálculos para determinar el comportamiento de las fases de sistemas en ELV.

La ecuación más simple es la ecuación del gas ideal, la cual es aproximable al comportamiento de los gases a bajas presiones y temperaturas mayores a la temperatura crítica  $T_c$ . Sin embargo, esta ecuación pierde demasiada exactitud a presiones altas y temperaturas bajas, además de no ser capaz de predecir el comportamiento en fase líquida. Por ello, Van der Waals (1873) propuso una ecuación de estado que generaliza la de gas ideal, tomando en



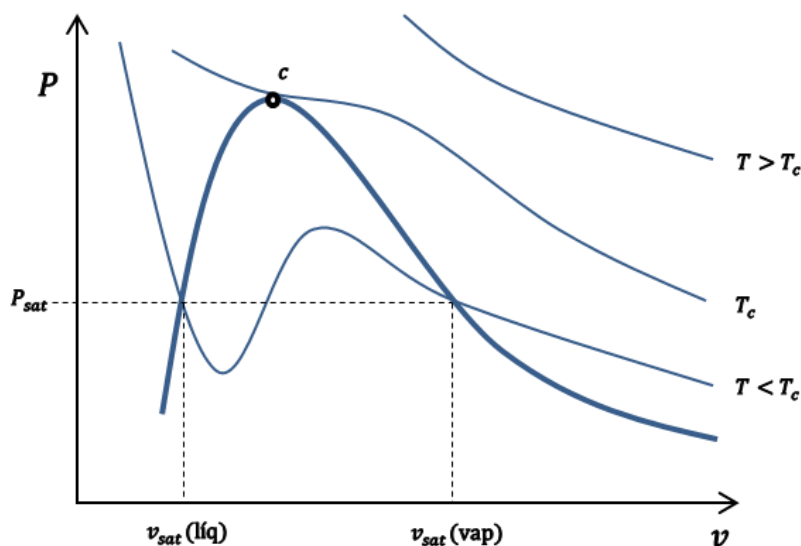
consideración tanto el volumen finito de las moléculas de gas como de otros efectos sobre el término de presión, la cual tiene la siguiente expresión:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.27)$$

donde  $v$  es el volumen molar,  $a$  y  $b$  son constantes que son dadas por las condiciones críticas de los compuestos. Las ecuaciones de estado son divididas en dos grupos principales: cúbicas y no cúbicas. Las ecuaciones no cúbicas pueden describir mejor el comportamiento volumétrico de sustancias puras, pero no son adecuadas para mezclas como, por ejemplo, las de hidrocarburos (Benedict *et al.*, 1942). Las ecuaciones de estado cúbicas describen razonablemente bien el comportamiento de sustancias puras y mezclas, donde su comportamiento se puede observar en la Figura 2.3.

Dadas ciertas condiciones fijas de temperatura y presión, las ecuaciones de estado cúbicas pueden arrojar varias soluciones; es decir, se pueden encontrar varias raíces. De no analizar correctamente las predicciones, pueden causar confusión respecto en cuál estado físico se encuentra el componente y/o la mezcla, además de que algunas carecen de sentido físico. Por ejemplo, a presión  $P$  constante:

- Cuando  $T > T_c$  habrá una sola raíz real y dos imaginarias.
- Cuando  $T = T_c$  (punto crítico) habrán tres raíces reales que son iguales.
- Cuando  $T < T_c$  existirán tres raíces reales y diferentes, de las cuales la de menor valor numérico corresponde a la fase líquida, mientras que la mayor corresponde a la fase vapor. La raíz intermedia se conoce como raíz espuria, la cual carece de significado físico.



**Figura 2.3:** Representación del comportamiento PVT de una sustancia pura.

La Figura 2.3 puede ampliarse tal como se aprecia en la Figura 2.4, donde se observa que las ecuaciones de estado cúbicas pueden presentar ramificaciones que carecen de sentido físico (Firoozabadi, 1999) como se muestra con las tres asíntotas verticales siguientes:

$$v = b \tag{2.28}$$

$$v = (\sqrt{2} - 1)b \tag{2.29}$$

$$v = -(\sqrt{2} + 1)b \tag{2.30}$$

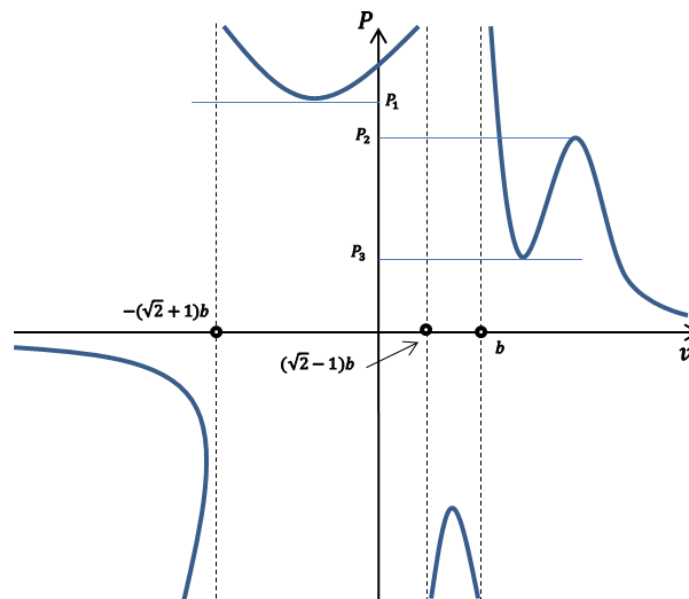
Cuando  $v < b$ , las curvas carecen de sentido físico.

Redlich y Kwong (1949) modificaron la ecuación de Van der Waals, proponiendo la siguiente ecuación:

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{T^{0.5} v(v + b)} \tag{2.31}$$

Soave (1972) mejoró la ecuación de estado cúbica anterior, reemplazando el término  $\frac{a}{T^{0.5}}$  con uno más general  $a(T)$ , dependiente de la temperatura, proponiéndolo a una forma más simple como  $a = a(T_r, \omega)$ , donde  $T_r$  es la temperatura reducida y  $\omega$  es el factor acéntrico. Una importante variación de la ecuación de estado de Van der Waals es la introducida por Peng y Robinson (1976), la cual mejoró la predicción de la densidad líquida en comparación con ecuaciones de estado antecesoras a ésta, presentándose con la siguiente expresión:

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \tag{2.32}$$



**Figura 2.4:** Ramificaciones presentes en las ecuaciones de estado cúbicas.

Las ecuaciones de estado anteriores han sido modificaciones a la de Van der Waals, de tal forma que la siguiente expresión puede generalizarlas bajo la asignación de parámetros apropiados (Schmidt y Wenzel, 1980):

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + qvb + wb^2} \quad (2.33)$$

donde,  $a(T)$  y  $b$  dependen de la naturaleza del compuesto, mientras que para una ecuación de estado determinada,  $q$  y  $w$  son definidas, las cuales son presentadas en la Tabla 2.1.

<b><i>Ecuación de estado</i></b>	<b><i>q</i></b>	<b><i>w</i></b>
<i>Van der Waals</i>	0	0
<i>Redlich y Kwong</i>	1	0
<i>Soave</i>	1	0
<i>Peng y Robinson</i>	2	-1

**Tabla 2.1:** Parámetros característicos de varias ecuaciones de estado.

Bajo este esquema, las ecuaciones de estado pueden ser reescritas de manera general:

$$Z^3 + a_1Z^2 + a_2Z + a_3 = 0 \quad (2.34)$$

donde  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  son constantes adimensionales asociadas a cada ecuación de estado, mientras que  $Z$  es el factor de compresibilidad:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (2.35)$$

Una debilidad que se encuentra en las ecuaciones de estado cúbicas es que la predicción de la fase líquida no es tan buena como en la fase gaseosa. Han habido intentos para superar estas deficiencias, donde el concepto de *volume-translation* ha sido reportado que mejora la predicción de la fase líquida para casos específicos al ser incorporada en las ecuaciones de estado (Mathias *et al.*, 1989).

#### **2.4. Métodos de estimación de parámetros**

Para los procesos químicos en donde se manejan miles de componentes, el ingeniero de procesos necesita conocer las propiedades de los componentes y en mezclas, las cuales dependen de parámetros particulares. Un proceso que determine experimentalmente el valor de estos parámetros, especialmente para mezclas complejas como las fracciones del petróleo, debe ser evitado cuando los costos económicos y de tiempo sean muy elevados porque en su defecto este procedimiento podría ni siquiera ser completado. Por esta razón en particular, métodos para la estimación de parámetros son requeridos.

Las propiedades físicas y termodinámicas de fluidos se calculan generalmente a través de métodos tales como la correlación de estados correspondientes, ecuaciones de estado u otro tipo de relaciones PVT. Esas correlaciones y métodos tienen de manera general un buen grado de predicción. Cuando se usa una ecuación de estado para estimar propiedades como la densidad de un fluido a  $T$  y  $P$  conocidas, se requieren los parámetros críticos, el factor acéntrico y el peso molecular. Si el fluido corresponde a una fracción del petróleo de la cual no se conocen estos parámetros, métodos para su estimación deben ser utilizados. Riazi (2005) colectó varios métodos de estimación de parámetros críticos y factor acéntrico para fracciones del petróleo cuando son conocidos los parámetros de bulto tales como la gravedad específica, densidad líquida, índice refractivo y/o viscosidad cinemática.

Una forma de estimación de parámetros muy aceptada en la comunidad científica es a través de los métodos de contribución de grupos, los cuales pueden superar la ausencia de datos experimentales ya que sus predicciones son bastante buenas. Los métodos de contribución de grupos estiman los parámetros de un compuesto estableciendo la contribución de sus elementos. El concepto básico tiene origen en que las fuerzas intermoleculares que determinan las propiedades de interés dependen principalmente de los enlaces entre los átomos de las moléculas. Las contribuciones elementales son determinadas principalmente por la naturaleza de los átomos involucrados (contribución atómica), los enlaces entre pares de átomos formando radicales o grupos funcionales (contribución de enlaces) y/o los enlaces intermoleculares de grupos de átomos (contribución de grupos). Todos ellos asumen que los elementos pueden ser tratados independientemente del arreglo estructural. La identidad de los elementos a ser considerados (contribución de grupos, enlaces o atómicos) son normalmente asumidas por adelantado y sus contribuciones son obtenidas mediante un ajuste estadístico de los datos experimentales disponibles.

Usualmente los métodos de contribución de grupos van ampliando la variedad de especies a estructurar, comenzando por ejemplo con hidrocarburos saturados y van creciendo secuencialmente añadiendo diferentes tipos de enlaces, anillos, heteroátomos, etc. Los más pequeños constituyentes de los compuestos son sus átomos y moléculas. La mayoría de los componentes orgánicos están constituidos por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y halógenos compuestos por azufre y fósforo. Por ello, estos elementos, junto con tres tipos de enlaces (sencillos, dobles o triples), son la base de la mayoría de los métodos de contribución de grupos reportados, con los cuales se pueden formar desde grupos funcionales hasta cientos de combinaciones para crear miles de componentes.

Los métodos de contribución de grupos se generan a partir de datos experimentales de componentes y mezclas identificables, donde los parámetros de estimación se obtienen a través de modelos matemáticos formulados mediante técnicas estadísticas. La veracidad de un método de contribución depende que los datos experimentales utilizados hayan sido suficientes y confiables para todos los grupos formulados. Una base de datos pequeña puede

conducir a una buena reproducción de los datos experimentales usados, pero conducirá a significativos errores cuando el modelo se aplique a sistemas diferentes. Algunos de los pasos importantes durante el desarrollo de un nuevo método de contribución son los siguientes:

1. Evaluación de la calidad de los datos experimentales disponibles (descartar datos equivocados y atípicos).
2. Construcción de los grupos funcionales.
3. Buscar parámetros sencillos y de fácil acceso que se puedan utilizar para correlacionar las contribuciones de los grupos.
4. Encontrar un modelo matemático bueno y sencillo para que la relación de contribución de grupos con el parámetro buscado coincida.

Los métodos de contribución de grupos se diferencian principalmente por la complejidad de los grupos funcionales listados. El primer método de contribución fue realizado por Lydersen (1955). En su trabajo, la estimación de parámetros críticos es realizada a través de los grupos funcionales que está constituida la estructura molecular de un componente puro. Desde entonces, con la amplitud de datos experimentales de diversos componentes puros y con la incursión de eficientes técnicas estadísticas, se han realizado nuevos trabajos, mejorando y ampliando la estimación de otros parámetros. El método de Joback y Reid (1987) reporta un listado de grupos de primer orden o sencillos con los cuales se pueden realizar las estimaciones de los parámetros contemplados. Elbro *et al.* (1991) proponen un modelo lineal con el que se puede predecir la densidad líquida como una función de la temperatura para solventes altamente polares, oligómeros y polímeros amorfos.

En años recientes se han propuesto métodos de contribución con grupos funcionales de órdenes elevados o complejos. Constantinou y Gani (1994) formulan un modelo para estimar parámetros críticos que usa grupos funcionales de primer orden y que a partir de estos construyen grupos de segundo nivel que presentan un arreglo estructural más complejo. Este trabajo después lo extendieron para estimar el factor acéntrico y el volumen molar líquido (Constantinou *et al.*, 1995). Wilson y Jasperson (1996) utilizan modelos basados en grupos funcionales de orden cero, así como de primer y segundo orden; el orden cero es considerado como la contribución hecha por algunos elementos o átomos al formar la estructura de una molécula. Marrero y Gani (2001) proponen un método capaz de predecir parámetros críticos y propiedades caloríficas de componentes orgánicos a través de modelos que contemplan tres órdenes; el primer orden corresponde a grupos sencillos mientras que los órdenes mayores involucran grupos polifuncionales. Ihmels y Gmehling (2003) extendieron el modelo de Elbro *et al.* (1991), incorporando grupos de segundo orden con lo que es posible la predicción de la densidad de componentes más complejos.

Algunas de las debilidades que pueden presentar los métodos de contribución de grupos se basan en la deficiente estimación de parámetros para isómeros. Por ejemplo, los parámetros

estimados para los isómeros del n-hexano, 2-metilpentano y 3-metilpentano serán las mismas. Además, presentan ligeras desviaciones en la estimación de parámetros para componentes de bajo y alto peso molecular. Pese a ello, Poling *et al.* (2001) analizan algunos de los métodos de contribución de grupos anteriormente citados, donde señalan que ligeras diferencias son encontradas entre ellos, recomendándolos para fines de aplicación particulares.

## **2.5. Método de prueba estándar para destilación**

Este método estándar para destilación está declarado por la ASTM mediante el sufijo D 86, por ser el año 1986 en el que se designó. Es uno de los métodos más simples y viejos, el cual cubre la destilación de productos del petróleo a presión atmosférica para determinar cuantitativamente el rango de ebullición característico de productos tales como gasolinas, turbosinas, naftas, kerosenos, entre otros. Este método fue diseñado esencialmente para analizar combustibles obtenidos por destilación, por lo que no es aplicable a productos que contienen apreciables cantidades de material residual, es decir, productos pesados.

Las propiedades obtenidas por la destilación de hidrocarburos tienen un importante efecto para las condiciones de diseño y seguridad de procesos, principalmente para combustibles y solventes. Una de las principales encontradas a través del método ASTM D 86 es la volatilidad de los productos, la cual es la mayor determinante de la tendencia de los hidrocarburos a producir potenciales riesgos por la explosión de sus vapores. El rango de ebullición obtenido mediante la prueba ASTM D 86 es capaz de proporcionar suficiente información acerca de la composición, propiedades y comportamiento de los productos analizados durante su almacenamiento o uso.

Para desarrollar la prueba ASTM D 86 a escala laboratorio pueden ser utilizados diferentes arreglos de dispositivos, así como diversas condiciones para la separación de la muestra pueden ser llevados a cabo de acuerdo a su composición, presión de vapor, punto inicial de ebullición o el punto final esperado o, incluso, una combinación de todas. Un arreglo típico consiste de un recipiente que contenga una muestra de volumen (generalmente 100 ml), el cual será sometido a un calentamiento para la evaporación de la misma a presión atmosférica, donde un monitoreo de la temperatura debe realizarse. Las condiciones están contempladas para simular, de manera aproximada, una separación mediante platos teóricos en una columna de destilación. Así, se deben realizar paulatinamente lecturas de la temperatura y el grado de evaporación (% volumen o % masa) de la muestra, con los cuales una curva de destilación puede ser obtenida. El punto final de ebullición (100% de evaporación) es el valor menos exacto y es usualmente inferior al real, por lo que en muchas ocasiones no es buscado. En muchos casos solamente algunos pares de datos son reportados, dependiendo la naturaleza del petróleo que se esté analizando. Por ejemplo, para productos pesados, las

temperaturas son reportadas como máximo al 90, 70, o incluso hasta el 50% de volumen vaporizado, ya que el efecto de *cracking* puede ser alcanzado, en el que los puntos de ebullición no corresponden a los componentes originales de la muestra. Para evitar este efecto, Riazi (2005) sugiere que la prueba ASTM D 86 sea realizada a temperaturas no mayores que 350 °C, ya que los efectos del crackeo comienzan a ser significativos.

## 2.6. Análisis elemental

En un análisis elemental, una muestra de cualquier material es analizada por la composición de sus elementos químicos, pudiendo ser cualitativo o cuantitativo. Este análisis cae dentro del conjunto de análisis químicos, los cuales son un conjunto de instrumentos involucrados en descifrar la naturaleza química de los materiales (Skoog y West, 2002).

Para compuestos orgánicos tal como el petróleo, el análisis elemental es casi siempre referido a un análisis CHNX, es decir, la determinación de la contribución másica de los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno y heteroátomos (halógenos, sulfuros, etc.) de una muestra. Esta información es importante para ayudar a determinar la estructura de un componente desconocido, así como para averiguar la estructura y pureza de un componente sintetizado.

El análisis elemental más común es el CHN, el cual comprende la combustión de una muestra con oxígeno en exceso, donde varios filtros colectan los productos de combustión, principalmente dióxido de carbono, vapor de agua y óxidos de nitrógeno. Las masas de esos productos pueden ser usadas para calcular la composición de una muestra desconocida.

Un análisis cualitativo determina qué elementos existen en la muestra analizada. Algunas técnicas analíticas para ello son:

- Espectrometría de masas: técnica donde las moléculas de una sustancia son ionizadas y fragmentadas.
- Espectroscopía atómica: técnica donde las moléculas de una sustancia son excitadas a través de luz ultravioleta o infrarrojo, para posteriormente regresar a su estado normal. Otras técnicas espectroscópicas exploran la estructura electrónica interna de átomos a través de rayos X.

Un análisis cuantitativo es la determinación de las masas de cada elemento o componente presente en una muestra. Algunos métodos cuantitativos incluyen:

- Gravimetría: una muestra es disuelta, donde el elemento de interés puede precipitarse o puede ser volatilizado, midiendo así su masa.

- Espectroscopía atómica: utilizada para determinar la concentración específica de un elemento particular (analito) en una muestra, pudiendo incluso ser analizados más de 70 elementos diferentes en solución o directamente en muestras sólidas.
- Análisis de activación de neutrones: involucra la activación de una muestra a través del proceso de captura de neutrones. Los núcleos radiactivos resultantes comienzan a decaer, emitiendo rayos gamma con energías específicas, identificando los radioisótopos de la muestra.

En el siguiente capítulo se describen a detalle las relaciones y ecuaciones utilizadas para desarrollar el método de caracterización de fracciones del petróleo que se propone en este trabajo, así como la presentación de estrategias para su solución.



## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA DE CARACTERIZACIÓN DE FRACCIONES DEL PETRÓLEO

En este capítulo se describe a detalle el método de caracterización propuesto. Primeramente, se plantean todas las relaciones y ecuaciones para llevar a cabo los cálculos respectivos al método de caracterización, así como la estimación de parámetros críticos y factor acéntrico. Las ecuaciones implicadas corresponden al equilibrio de fases líquido-vapor resolviéndose a través de una ecuación de estado, mientras que la estimación de los parámetros se realiza con un método de contribución de grupos. Posteriormente, se aborda de manera formal el método de caracterización formulándolo como un problema de optimización. Además, se aborda un análisis de las complicaciones numéricas encontradas al tratar de converger el problema de optimización, por lo que se plantean dos estrategias de solución para obtener las mezclas de componentes que caractericen a las fracciones del petróleo.

#### 3.1. Planteamiento del método de caracterización propuesto

En este trabajo se considera que una fracción del petróleo se puede caracterizar con  $i = 1, 2, \dots, c$  componentes identificables, cada uno con moles alimentados  $n_i^F$ , donde cada componente está configurado por una estructura molecular conteniendo grupos funcionales  $g = CH_3, CH_2, \dots, h$ . Así, la fracción del petróleo se puede representar como  $\{r_{i,g}\}$ ; es decir, el número de grupos funcionales  $g$  que posee el componente  $i$  puro. La definición de los compuestos que caractericen a la fracción del petróleo dependerá de las propiedades que se quieran representar con la mezcla. Por ejemplo, uno de los análisis típicos que se realizan al petróleo consiste en obtener curvas de destilación TBP. Además, los avances tecnológicos actuales permiten determinar un análisis cuantitativo del porcentaje masa de los elementos presentes en la mezcla; por ejemplo, para una fracción del petróleo se puede saber la proporción de carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre, etc. Bajo esta descripción, se propone que la caracterización de la fracción del petróleo se realice a través de un problema de optimización, minimizando el error entre valores experimentales y calculados correspondientes a datos de curvas de destilación TBP y contenido elemental.

El modelo para la caracterización de las fracciones del petróleo se propone entonces como la minimización de los términos cuadráticos de error:

$$\min \varphi = (T_b^{exp} - T_b^{cal})^2 + \sum_p (\psi_p^{exp} - \psi_p^{cal})^2 \quad (3.1)$$

donde  $T_b^{exp}$  y  $T_b^{cal}$  son los puntos de burbuja experimental y calculado respectivamente, mientras que  $\psi_p^{exp}$  y  $\psi_p^{cal}$  son las fracciones masa vaporizadas, donde los valores calculados son el resultado de realizar estimaciones del ELV. El subíndice  $p$  indica un conjunto de puntos tal que generen una curva de destilación TBP, donde a una temperatura dada pueden ser obtenidas las fracciones masa vaporizadas. Éstas pueden ser calculadas de la siguiente manera:

$$\psi_p = \frac{\sum_i n_{i_p}^V PM_i}{\sum_i n_i^F PM_i} \quad (3.2)$$

donde  $n_{i_p}^V$  son los moles del componente  $i$  en fase vapor y  $PM_i$  es su peso molecular dado por la siguiente expresión:

$$PM_i = \sum_g r_{i,g} PM_g \quad (3.3)$$

donde  $PM_g$  es el peso molecular que posee el grupo funcional del tipo  $g$ .

Para obtener los valores correspondientes a los puntos de burbuja y fracciones masa vaporizadas, debemos realizar cálculos pertinentes al equilibrio de fases. Para ello, tal como lo vimos en la Sección 2.2, hay dos formas posibles de realizar dichas estimaciones: a través de la minimización directa de la energía de Gibbs o cumpliendo con su condición necesaria dada por la igualdad de fugacidades en la mezcla. En un planteamiento inicial, se optó por minimizar directamente la energía de Gibbs para la mezcla que caracterizaría a la fracción del petróleo, incorporándole éste término a la minimización dada por la Ecuación (3.1). Sin embargo, al momento de realizar el proceso de optimización se tuvieron muchas complicaciones numéricas, inferidas a inconsistencias matemáticas. La razón es que la función de Gibbs debe satisfacerse independientemente del efecto de las otras variables en el mínimo global. Así, se decidió realizar los cálculos pertinentes al ELV solamente cumpliendo con la condición necesaria de igualdad de fugacidades:

$$\hat{f}_i^L(T, P, n_i^L) = \hat{f}_i^V(T, P, n_i^V) \quad (3.4)$$

donde  $\hat{f}$  indica la fugacidad molar parcial en mezcla,  $i$  es el componente puro,  $n$  son las moles, y  $L$  y  $V$  se refieren a las fases líquida y vapor, respectivamente. De esta forma, la estimación de los puntos de burbuja y otros equilibrios líquido-vapor pueden ser hechas cumpliendo la igualdad de fugacidades.

La estimación de las fugacidades en ambas fases puede ser realizada a través de una ecuación de estado. Para ello, se optó resolver la ecuación de estado cúbica de Peng y Robinson (1976) (PR-EOS) dada por la Ecuación (2.34). Para el propósito del presente trabajo, la PR-EOS fue seleccionada porque es muy utilizada en el sector petrolero y entre otras cosas, porque

mejora la predicción de la densidad en fase líquida en comparación a ecuaciones precedentes a ésta. Aplicando ésta ecuación a las fases líquida y vapor de una mezcla se tiene:

$$(Z^L)^3 + a_1^L(Z^L)^2 + a_2^L Z^L + a_3^L = 0 \quad (3.5)$$

$$(Z^V)^3 + a_1^V(Z^V)^2 + a_2^V Z^V + a_3^V = 0 \quad (3.6)$$

donde  $Z^L$  y  $Z^V$  son los factores de compresibilidad en fase líquida y vapor respectivamente, mientras que  $a_1^L$ ,  $a_2^L$ ,  $a_3^L$ ,  $a_1^V$ ,  $a_2^V$  y  $a_3^V$  son constantes adimensionales asociadas a la solución de PR-EOS para ambas fases:

$$a_1^L = -(1 - B^L) \quad (3.7)$$

$$a_2^L = A^L - 3(B^L)^2 - 2B^L \quad (3.8)$$

$$a_3^L = -A^L B^L + (B^L)^2 + (B^L)^3 \quad (3.9)$$

$$a_1^V = -(1 - B^V) \quad (3.10)$$

$$a_2^V = A^V - 3(B^V)^2 - 2B^V \quad (3.11)$$

$$a_3^V = -A^V B^V + (B^V)^2 + (B^V)^3 \quad (3.12)$$

donde  $A^L$ ,  $B^L$ ,  $A^V$  y  $B^V$  son constantes adimensionales de PR-EOS en mezcla para las fases líquida y vapor:

$$A^L = \frac{a^L P}{(RT)^2} \quad (3.13)$$

$$B^L = \frac{b^L P}{R T} \quad (3.14)$$

$$A^V = \frac{a^V P}{(RT)^2} \quad (3.15)$$

$$B^V = \frac{b^V P}{R T} \quad (3.16)$$

donde las constantes  $a^L$ ,  $b^L$ ,  $a^V$  y  $b^V$  son las constantes de PR-EOS en mezcla para las fases líquida y vapor. Para los cálculos respectivos al ELV, sus correspondientes temperaturas  $T$  deberán ser mayores que la temperatura de burbuja  $T_b$ . Las constantes en mezcla están dadas cuando se aplican reglas de mezclado específicas. Para este trabajo, se escogieron las clásicas de Van Der Waals:

$$a^L = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.17)$$

$$b^L = \sum_i x_i b_i \quad (3.18)$$

$$a^V = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (3.19)$$

$$b^V = \sum_i y_i b_i \quad (3.20)$$

donde  $x_i$  y  $y_i$  son las fracciones molares en las fases líquida y vapor del equilibrio, respectivamente, definidas de la siguiente manera:

$$x_i = \frac{n_i^L}{\sum_i n_i^L} \quad (3.21)$$

$$y_i = \frac{n_i^V}{\sum_i n_i^V} \quad (3.22)$$

Por balance de masa, el resultado de la suma de las fracciones molares deberá ser igual a la unidad. Cuando se estima el punto de burbuja, la Ecuación (3.21) se puede simplificar considerando que las moles en fase líquida son iguales a los iniciales:

$$n_i^L = n_i^F \rightarrow x_i = z_i = \frac{n_i^F}{\sum_i n_i^F} \quad (3.23)$$

donde  $z_i$  es la fracción molar de alimentación.

$b_i$  es la constante de PR-EOS para los componentes  $i$  puros, conocida también como co-volumen debido a que está relacionada al tamaño de las moléculas:

$$b_i = 0.0778 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.24)$$

donde  $T_{ci}$  y  $P_{ci}$  son la temperatura y presión críticas del componente  $i$  puro.

$a_{ij}$  es un parámetro de la interacción de las constantes  $a$  de PR-EOS entre los componentes puros  $i$  y  $j$ :

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (3.25)$$

donde  $a_i$  es la constante de PR-EOS considerada como una medida de las fuerzas de atracción intermoleculares, mientras que  $\delta_{ij}$  es un parámetro de interacción binaria entre los componentes puros  $i$  y  $j$  (Chueh y Prausnitz, 1967), aplicable solamente para hidrocarburos:

$$a_i = 0.45724\alpha_i \frac{(R T_{ci})^2}{P_{ci}} \quad (3.26)$$

$$\delta_{ij} = 1 - \left[ \frac{2(V_{ci}V_{cj})^{\frac{1}{6}}}{(V_{ci})^{\frac{1}{3}} + (V_{cj})^{\frac{1}{3}}} \right]^3 \quad (3.27)$$

donde  $V_{ci}$  es el volumen crítico del componente  $i$ , mientras que  $\alpha_i$  es un parámetro adimensional que es función de la temperatura reducida y el factor acéntrico  $\omega_i$ :

$$\alpha_i = \left[ 1 + \kappa_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right]^2 \quad (3.28)$$

donde  $\kappa_i$  es una constante característica de cada sustancia, aplicable para valores cuando  $\omega_i < 2.0$  (Robinson *et al.*, 1985):

$$\kappa_i = 0.3796 + 1.485\omega_i - 0.1644\omega_i^2 + 0.01667\omega_i^3 \quad (3.29)$$

Mediante todas las ecuaciones anteriormente citadas, la PR-EOS para cada fase dada por las ecuaciones (3.5) y (3.6) pueden ser resueltas para estimar los factores de compresibilidad respectivos y, posteriormente, estimar las fugacidades en mezcla:

$$\ln\left(\frac{\hat{f}_i^L}{x_i P}\right) = \frac{b_i}{b^L} (Z^L - 1) - \ln(Z^L - B^L) - \frac{A^L}{2\sqrt{2}B^L} \left( \frac{2\sum_j x_j a_{ij}}{a^L} - \frac{b_i}{b^L} \right) \ln\left(\frac{Z^L + 2.414B^L}{Z^L - 0.414B^L}\right) \quad (3.30)$$

$$\ln\left(\frac{\hat{f}_i^V}{y_i P}\right) = \frac{b_i}{b^V} (Z^V - 1) - \ln(Z^V - B^V) - \frac{A^V}{2\sqrt{2}B^V} \left( \frac{2\sum_j y_j a_{ij}}{a^V} - \frac{b_i}{b^V} \right) \ln\left(\frac{Z^V + 2.414B^V}{Z^V - 0.414B^V}\right) \quad (3.31)$$

Como hemos apreciado con todas las ecuaciones anteriores, los parámetros críticos y factor acéntrico para las sustancias puras son requeridos. Cuando no se tiene información experimental, la estimación de dichos parámetros se puede realizar a través del método de contribución de grupos de Joback y Reid (1987). Este método se usa en el presente trabajo para los componentes seleccionados que caracterizarán a la fracción de petróleo. Poling *et al.* (2001) realizan una comparación de la predicción de varios parámetros entre diferentes métodos de contribución, donde aseguran que el método de Joback y Reid es bastante confiable y recomendable. Las siguientes ecuaciones estiman los parámetros críticos a través de éste método para el conjunto de  $i = 1, 2, \dots, c$  componentes identificables:

$$T_{Bi} = 198 + \sum_g r_{i,g} T_{Bg} \quad (3.32)$$

$$T_{ci} = \frac{T_{Bi}}{0.584 + 0.965 \sum_g r_{i,g} T_{cg} - (\sum_g r_{i,g} T_{cg})^2} \quad (3.33)$$

$$P_{ci} = \frac{1}{(0.113 + 0.0032 \sum_g r_{i,g} N_{atoms_g} - \sum_g r_{i,g} P_{cg})^2} \quad (3.34)$$

$$V_{ci} = 17.5 + \sum_g r_{i,g} V_{cg} \quad (3.35)$$

donde  $T_{Bi}$  es la temperatura normal de ebullición,  $N_{atoms_g}$  son el número de átomos que conforman al grupo funcional  $g$ , mientras que los parámetros  $T_{Bg}$ ,  $T_{cg}$ ,  $P_{cg}$  y  $V_{cg}$  representan la contribución del grupo funcional  $g$  al parámetro respectivo, los cuales están dados en el Anexo 1.

Por otro lado, para estimar el factor acéntrico  $\omega_i$  numerosos trabajos han sido realizados. Poling *et al.* (2001) recomiendan el desarrollado por Ambrose y Walton (1989) por considerarlo muy adecuado para su estimación, donde su expresión está dada de la siguiente forma:

$$\omega_i = -\frac{\ln\left(\frac{P_{ci}}{1.01325}\right) + f_{0i}}{f_{1i}} \quad (3.36)$$

donde  $f_{0i}$  y  $f_{1i}$  son funciones de la temperatura normal de ebullición reducida  $T_{Br_i}$ :

$$f_{0i} = \frac{-5.9761\tau_i + 1.29874\tau_i^{1.5} - 0.60394\tau_i^{2.5} - 1.06841\tau_i^5}{T_{Br_i}} \quad (3.37)$$

$$f_{1i} = \frac{-5.03365\tau_i + 1.11505\tau_i^{1.5} - 5.41217\tau_i^{2.5} - 7.46628\tau_i^5}{T_{Br_i}} \quad (3.38)$$

$$T_{Br_i} = \frac{T_{Bi}}{T_{ci}} \quad (3.39)$$

donde  $\tau_i$  esta dado por:

$$\tau_i = 1 - T_{Br_i} \quad (3.40)$$

De esta forma el ELV y, por ende, la estimación de los puntos de burbuja y fracciones masa vaporizadas ya pueden ser realizados, por lo que la minimización de la Ecuación (3.1) puede ser llevada a cabo. Sin embargo, en el presente trabajo se aporta algo más para que la caracterización de las fracciones del petróleo sea aún más precisa. Es por ello que a la Ecuación (3.1) se le incorporarán términos de contribución atómica para ajustar los valores experimentales obtenidos de un análisis elemental para la fracción del petróleo. Se contempla

minimizar los errores dados por la contribución de las masas experimentales y calculadas de los elementos considerados, que para los fines de este trabajo, solamente son los elementos carbono e hidrógeno:

$$\min \vartheta = (m_C^{exp} - m_C^{cal})^2 + (m_H^{exp} - m_H^{cal})^2 \quad (3.41)$$

donde  $m_C^{exp}$  y  $m_C^{cal}$  son las masas del elemento carbono experimental y calculada respectivamente, mientras que  $m_H^{exp}$  y  $m_H^{cal}$  son las masas de hidrógeno. Los términos calculados pueden ser definidos a través de las siguientes ecuaciones:

$$m_C^{cal} = PA_C \sum_i n_i^F \sum_g r_{i,g} \quad (3.42)$$

$$m_H^{cal} = PA_H \sum_i n_i^F (3r_{i,CH_3} + 2r_{i,CH_2}) \quad (3.43)$$

donde  $PA_C$  y  $PA_H$  son los pesos atómicos del carbono e hidrógeno respectivamente, mientras que  $r_{i,CH_3}$  y  $r_{i,CH_2}$  son el número de grupos funcionales del tipo  $CH_3$  y  $CH_2$  que pertenecen al componente  $i$ . En la selección de componentes a caracterizar solo serán contemplados hidrocarburos parafínicos ya que, en la práctica, es común considerar en las fracciones del petróleo que las parafinas son los principales componentes que integran la fracción. Esta decisión ratifica el uso único de carbono e hidrógeno como parte de la fracción del petróleo, aunque en realidad pudiera extenderse a más elementos tales como azufre, oxígeno y nitrógeno.

Así, el método de caracterización es finalmente formulado, el cual consiste de una función objetivo combinada entre las ecuaciones (3.1) y (3.41), sujeta a restricciones dadas por el ELV para la determinación del punto de burbuja y fracciones masa vaporizadas, así como restricciones de balance de masa correspondientes a éstos cálculos tal como se describen a continuación:

$$\min \varphi + \vartheta = (T_b^{exp} - T_b^{cal})^2 + \sum_p (\psi_p^{exp} - \psi_p^{cal})^2 + (m_C^{exp} - m_C^{cal})^2 + (m_H^{exp} - m_H^{cal})^2 \quad (3.44)$$

S. a.

$$\sum_i y_{i_{T_b}} = 1 \quad (3.45)$$

$$\hat{f}_{i_{T_b}}^L(T_b, P, z_i) = \hat{f}_{i_{T_b}}^V(T_b, P, y_{i_{T_b}}) \quad (3.46)$$

$$n_i^F = n_{i_p}^L + n_{i_p}^V \quad (3.47)$$

$$\hat{f}_{i_p}^L(T_p, P, n_{i_p}^L) = \hat{f}_{i_p}^V(T_p, P, n_{i_p}^V) \quad (3.48)$$

donde los subíndices  $T_b$  y  $p$  indican variables correspondientes a los cálculos del ELV para determinar puntos de burbuja y fracciones masa vaporizadas, respectivamente. Tras un análisis de grados de libertad, las variables a fijar son la presión  $P$  del sistema igual a la atmosférica, así como la fracción masa vaporizada igualada a cero para los cálculos del punto de burbuja, mientras que para la determinación del conjunto de fracciones masa vaporizadas son las temperaturas  $T$  en cada punto  $p$ .

### 3.2. Análisis numérico para la solución del método de caracterización

Tal como se abordó el método de caracterización propuesto, el problema a resolver es del tipo CAMD, para lo cual el proceso de optimización es propio de una formulación MINLP ya que el conjunto de grupos funcionales  $\{r_{i,g}\}$  corresponden a variables discretas y el resto de las variables son continuas. Adicionalmente, se deberían aplicar restricciones para asegurar la factibilidad del diseño molecular de los componentes (Odele y Macchietto, 1993). Desafortunadamente, cuando se intentó resolver se encontró que el modelo era altamente no-lineal, complicando su solución. A través de GAMS, el resolvidor DICOPT indicaba que los subproblemas mixtos enteros no eran factibles, mientras que con un resolvidor global como BARON no se pudieron encontrar soluciones ya que era requerido acotar prácticamente todas las variables, principalmente las discretas. Además, cuando se intentó ampliar la búsqueda de componentes que caracterizaran a la fracción de petróleo (isómeros, alquenos, alquinos, aromáticos, incluso incorporando grupos funcionales con elementos diferentes al carbono e hidrógeno), los problemas numéricos se incrementaron ya que la extensión de grupos funcionales produjo un aumento también en la complejidad del problema de optimización, el cual no pudo ser resuelto.

Como alternativa para evitar los problemas de convergencia, se desarrollaron dos estrategias específicas que consisten primeramente en definir las variables enteras y, posteriormente, se resuelve el problema de optimización a través de una formulación del tipo NLP. La primera estrategia consiste en definir previamente un conjunto de componentes que se consideren factibles para caracterizar a la fracción de petróleo. Un resultado potencial es que alguno de estos componentes pudiera resultar con alimentación nula en cuyo caso se deduce que la fracción del petróleo no requiere tantos componentes para ser caracterizada. La segunda estrategia consiste en iniciar de forma semejante a la primera, tomando una cierta cantidad de componentes, pero permitiendo la redefinición de cada uno de ellos a través de un algoritmo iterativo. Así, se puede encontrar un conjunto distinto de componentes. En ésta estrategia se mantiene el número de componentes pero, como puede ocurrir con la primera, los componentes que no se requieran presentan nula alimentación. Para ambas estrategias, los moles alimentados  $n_i^F$  quedarán libres de variar, ajustándose a través de la solución del problema de optimización los valores más adecuados para la predicción.



### 3.3. Estrategia 1: componentes fijos

En la Figura 3.1 se presenta el diagrama de flujo utilizado para la solución del método de caracterización con la Estrategia 1, mientras que en el Anexo 2 se muestra el código GAMS elaborado para su solución. Enseguida, se describe a detalle el planteamiento a seguir.

#### 1) Datos de entrada: definición de los componentes

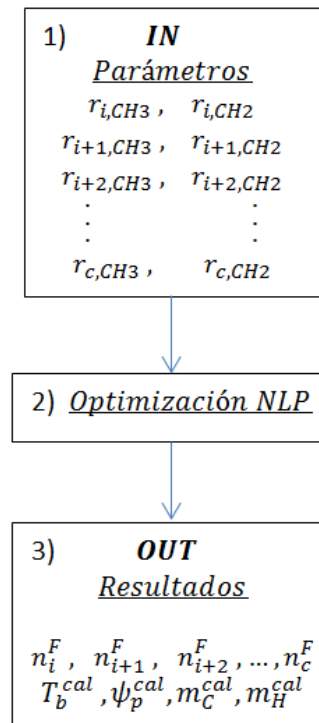
En este paso se define un número de  $c$  componentes con los que se pretende caracterizar a la fracción del petróleo, así como las estructuras moleculares de ellos. Conocidos los grupos funcionales asignados, la estimación de parámetros es realizada con el método de contribución de grupos de Joback y Reid (1987) y Ambrose y Walton (1989).

#### 2) Proceso de optimización

Se resuelve el problema de optimización descrito en la Sección 3.1.

#### 3) Resultados

Los resultados obtenidos para cada caso de estudio son presentados y discutidos en el capítulo 4.



**Figura 3.1:** Diagrama de flujo para la Estrategia 1.

### 3.4. Estrategia 2: Variación de componentes

La Estrategia 2 es similar a la primera, ya que toma la misma base de componentes inicializados. La diferencia radica en que, mientras se está variando la estructura molecular para un componente de la mezcla a la vez, la estructura de los demás se mantiene fija. La variación en la estructura molecular del componente  $j$  a modificar se hace dentro de un rango predeterminado, moviendo únicamente sus grupos funcionales  $CH_2$  manteniendo fijos sus grupos  $CH_3$ , asegurando que los componentes sean parafinas. Un límite inferior de variación  $r_{CH_2}^{lo}$  hace a éste el componente más ligero en la mezcla, mientras que un límite superior  $r_{CH_2}^{up}$  será un número suficientemente grande tal que lo haga componente más pesado en la mezcla. El límite superior no debe traslaparse con algún otro en la mezcla; es decir, no puede haber dos componentes con la misma estructura molecular. Además, el límite superior no debe violar rangos de aplicación para algunas otras variables, evitando caer en estimaciones incorrectas o incluso carentes de sentido físico, como puede pasar con la estimación del factor acéntrico que puede tomar valores negativos. En la Figura 3.2 se presenta el diagrama de flujo para la Estrategia 2, donde la Figura 3.3 es su continuación. En el Anexo 3 se muestra el código GAMS para la solución del método de caracterización mediante ésta estrategia. Enseguida, se describe a detalle su planteamiento.

#### 1) Datos de entrada: propuesta de componentes

En este punto, se define el número de  $c$  componentes con los que se pretende realizar la caracterización de la fracción del petróleo, donde la inicialización es realizada con los mismos componentes que en la Estrategia 1. Se declaran los parámetros  $aux_c$  y  $aux_{CH_2}$ , auxiliares que sirven como contadores de los  $c$  componentes, y del número de grupos  $r_{j,CH_2}$  para la variación de la estructura molecular del componente  $j$ , respectivamente. El rango de variación para los grupos  $r_{j,CH_2}$ ,  $r_{CH_2}^{lo}$  y  $r_{CH_2}^{up}$  es asignado de acuerdo a un análisis preliminar para cada caso de estudio en cuestión.

#### 2) Inicio del *loop* para los $c$ componentes

En este punto comienza la variación de la estructura molecular de los  $c$  componentes. Al comienzo del bucle, solamente se respaldan los valores inicializados para los parámetros auxiliares  $aux_c$  y  $aux_{CH_2}$ . Una vez finalizada la serie de iteraciones para la modificación de la estructura molecular del componente  $j$ , se van actualizando los cálculos para la variación de los siguientes componentes  $j + 1, j + 2, \dots, c$ .

#### 3) Inicio del *loop* para los grupos funcionales $r_{j,CH_2}$ del componente $j$

Comienza el bucle para variar la estructura molecular del componente  $j$ . La primera iteración es realizada sobre la estructura que hace a éste componente el más ligero en la mezcla. Las iteraciones subsecuentes son dadas por la actualización de un nuevo valor para  $aux_{CH_2}$ .

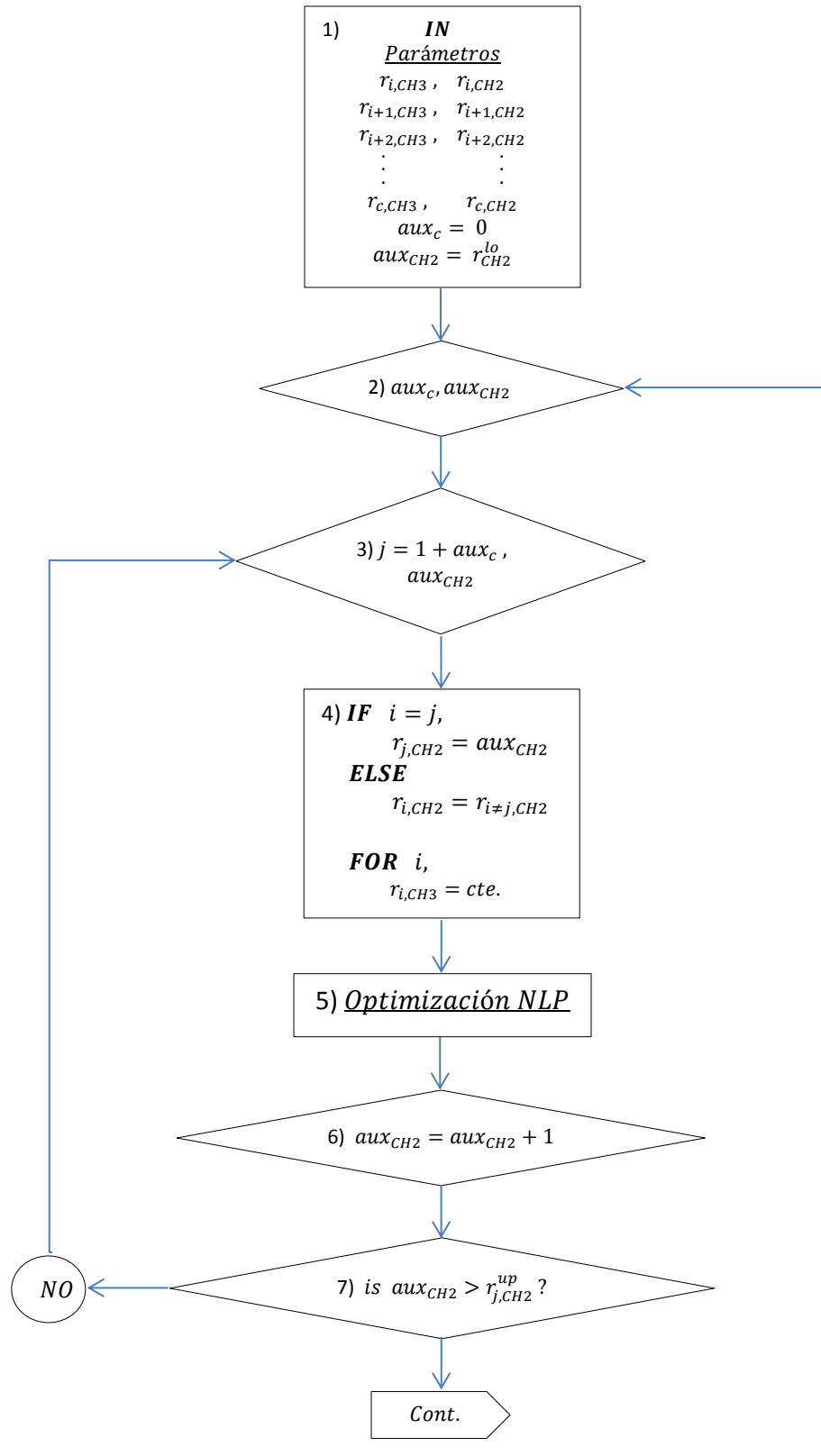
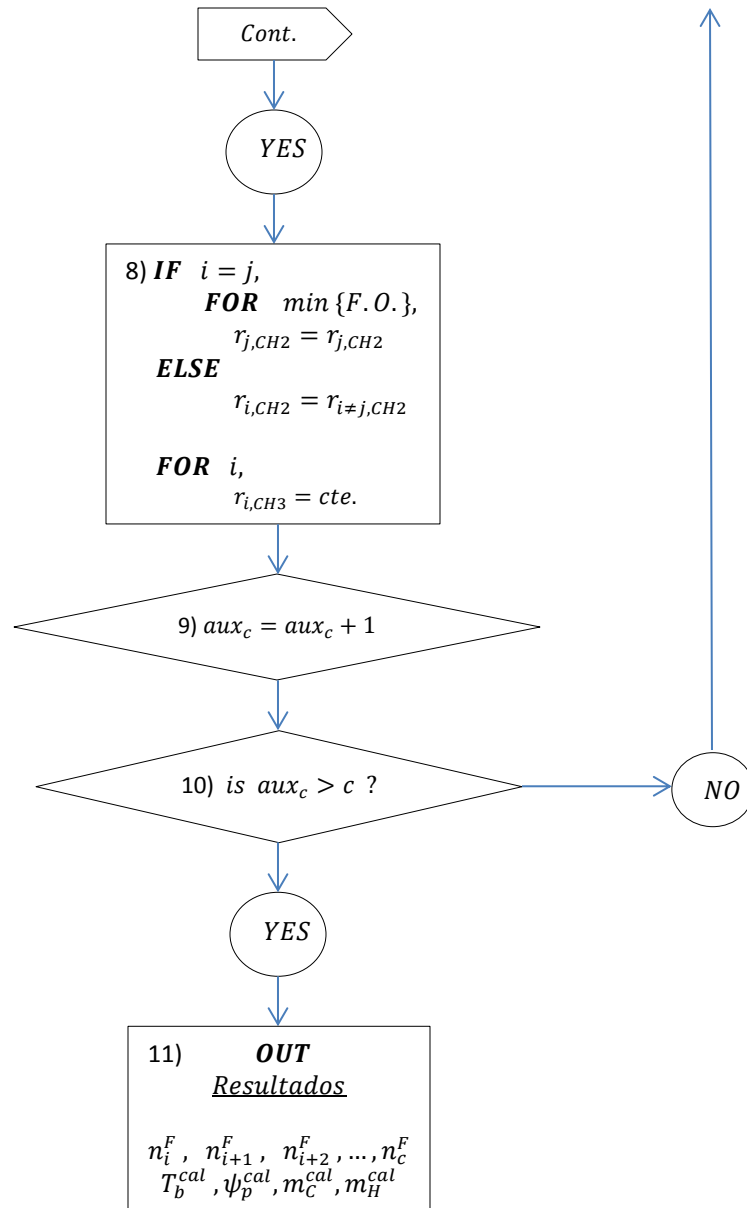


Figura 3.2: Diagrama de flujo para la Estrategia 2.



**Figura 3.3:** Continuación del diagrama de flujo para la Estrategia 2.

#### 4) Componentes fijos y variables

Declaración de que la estructura molecular del componente  $j$  está sujeta a variación, donde el número de grupos funcionales  $r_{j,CH2}$  es dado por el valor actual del parámetro  $aux_{CH2}$ . Los componentes diferentes al componente  $j$ , que son el resto, se mantienen fijos.

#### 5) Proceso de optimización

La mezcla de componentes tal como están dispuestos en este momento es sujeta al problema de minimización de la Sección 3.1, donde un determinado valor en la función objetivo (F.O.) es obtenido para esta mezcla en particular.

#### 6) Actualización de $aux_{CH_2}$

Resuelto el problema de optimización actual, un nuevo valor del parámetro  $aux_{CH_2}$  es generado. Su valor se incrementa una unidad a la vez. Por ejemplo, si consideramos que la primera iteración del componente  $j$  fue la estructura de  $r_{j,CH_2} = aux_{CH_2} = 0$ , es decir, el componente fue  $C_2H_6$ , en la siguiente iteración se incrementará una unidad el valor de  $aux_{CH_2}$  por lo que el componente  $j$  será  $C_3H_8$ .

#### 7) Inicio o finalización de las variaciones para el componente $j$

Una nueva mezcla es aquí propuesta. Si la estructura del componente  $j$  aun no es mayor al límite superior  $r_{CH_2}^{up}$  acotado para el caso de estudio al que pertenece, el bucle comienza de nuevo sobre el punto 3), de lo contrario, se procede al punto 8).

#### 8) Selección del mejor componente

Ya que GAMS da la opción de almacenar la información deseada a través de los *loops* que realice, es en este punto donde se selecciona a la estructura molecular con la cual se obtuvo el menor valor de las F.O. encontradas. De esta forma, la estructura molecular del componente  $j$  será tal que para posteriores cálculos habrá de ser fija, modificando la estructura del siguiente  $j + 1$  componente.

#### 9) Actualización de $aux_c$

Una vez seleccionado el mejor componente  $j$  con el que se encontró la menor F.O., un nuevo valor para el parámetro  $aux_c$  es obtenido. Los cálculos para el componente  $j$  ya fueron concluidos, por lo cual se procede a la variación para el componente siguiente,  $j + 1$ .

#### 10) Inicio o finalización de las variaciones para los $c$ componentes

Una nueva mezcla es propuesta. Si aún no se concluye con la variación de los  $c$  componentes, el bucle comenzará de nuevo en el punto 2), de lo contrario, son obtenidos los componentes que hacen más precisa la predicción de los datos experimentales, por lo que la caracterización de la fracción del petróleo se realizó de manera óptima para el caso de estudio en cuestión.

#### 11) Resultados

Los resultados obtenidos para cada caso de estudio son presentados y discutidos en el capítulo 4.

En el siguiente capítulo se presentan los casos de estudio en los que se aplicó el método de caracterización propuesto, presentando los resultados obtenidos mediante las estrategias de solución empleadas.

## CAPÍTULO 4

### CASOS DE ESTUDIO Y RESULTADOS

En este capítulo se presentan los casos de estudio que fueron sujetos a prueba para la aplicación del método de caracterización propuesto, donde los resultados obtenidos son mostrados tras resolverse con las estrategias planteadas. El primer caso de estudio se formula considerando una fracción del petróleo hipotética, mientras que los demás fueron seleccionados de la literatura, donde datos experimentales de fracciones del petróleo de diversas partes del mundo estaban disponibles.

#### 4.1. Introducción a los casos de estudio

Para la aplicación del método de caracterización propuesto, se emplean cinco casos de estudio, los cuales en este capítulo se presentan junto con los resultados obtenidos. Para ello, se formulan cuatro mezclas diferentes para cada caso de estudio. Las mezclas consisten de 4, 6, 8 y 10 componentes iniciales, las cuales se utilizan para la predicción de los datos experimentales por medio de la Estrategia 1. Estos componentes se proponen tal que se distribuyan equitativamente sobre los puntos de las curvas de destilación de acuerdo a sus puntos de ebullición como componentes puros. Al utilizar la Estrategia 2, los mismos componentes sirven como inicialización permitiendo que el método varíe las estructuras moleculares y encuentre la solución óptima. En ambas estrategias es posible que algunos componentes no posean valor de alimentación, con lo cual se deduce que la fracción de petróleo no requiere tantos componentes para ser caracterizada. Con las mezclas resultantes se generan los puntos que conforman las curvas de destilación TBP, así como la obtención de la proporción de sus masas de carbono e hidrógeno. Adicional a estos resultados, se incluyen el valor de la función objetivo obtenido y los tiempos de cómputo consumidos.

Todos los cálculos son llevados a cabo a presión atmosférica (1.01325 *bar*). Por otro lado, el problema de optimización NLP planteado fue resuelto con el paquete GAMS a través del resolvidor CONOPT, utilizando un computador que presenta las siguientes características:

- Sistema Operativo: Microsoft Windows Server 2008 R2 Enterprise.
- Versión: 6.1.7601 Service Pack 1 Build 7601.
- Tipo de sistema: 64 bits.
- Procesador: Intel(R) Xeon(R) CPU, E5645 @ 2.40 GHz, 6 Cores, 12 logical processors.
- Memoria física instalada RAM: 54.0 GB.
- Disco local: 3.64 TB.

Cabe señalar que únicamente en el caso de la fracción del petróleo hipotética se contempla la función objetivo completa tal como se aprecia en la Ecuación (3.44). Los casos de estudio obtenidos de la literatura no contienen datos experimentales de análisis elemental, por lo que la caracterización es realizada minimizando solamente la Ecuación (3.1), sujeta a las mismas restricciones dadas por las ecuaciones (3.45) a (3.48).

#### 4.2. Caso de estudio: fracción del petróleo hipotética

Se formula una fracción del petróleo hipotética a través de componentes definidos, con los cuales se generan, mediante la minimización de la energía de Gibbs, datos de destilación TBP y contribución atómica de carbono e hidrógeno en la mezcla. Posteriormente, estos datos se consideran como los experimentales necesarios para su predicción con las dos estrategias descritas. La Tabla 4.1 presenta los componentes de la fracción del petróleo hipotética, así como sus moles y la contribución elemental de la mezcla. La Tabla 4.2 muestra los datos de destilación TBP obtenidos, observándose gráficamente en la Figura 4.1. Bajo este esquema, podemos aplicar el método de caracterización propuesto resolviéndolo a través de las estrategias planteadas. Para mostrar el comportamiento numérico del modelo, las mezclas que inicializan la caracterización son presentadas en la Tabla 4.3. La planeación de este experimento numérico fue la siguiente: la Mezcla 1 contiene un número de componentes inferior al contenido en la mezcla original; la Mezcla 2 contiene exactamente los mismos compuestos que la mezcla original; y las mezclas 3 y 4 contienen un número mayor de componentes pero incluyendo los de la mezcla original. Esto fue realizado con la finalidad de probar que las estrategias propuestas son capaces de retornar a la mezcla original, asegurando así su robustez y que la programación del método de caracterización haya sido realizada correctamente.

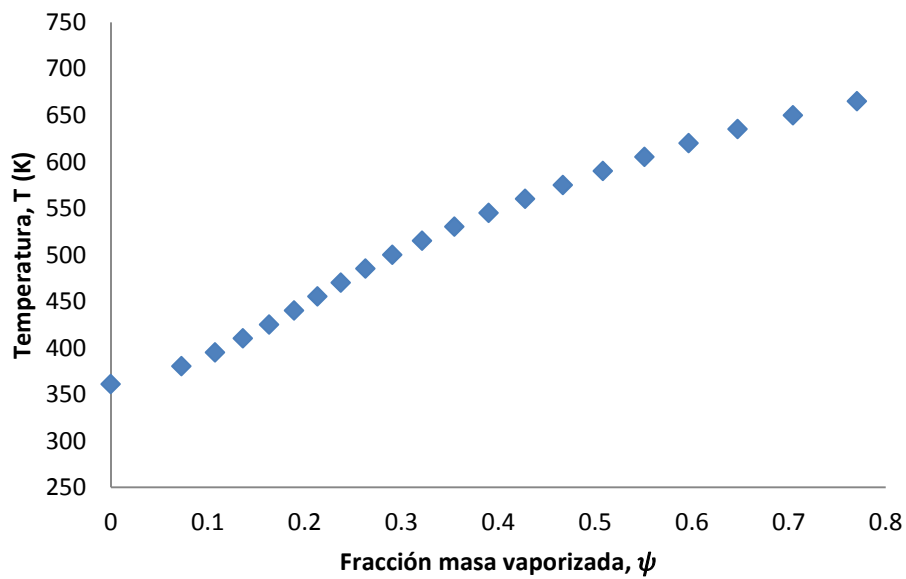
<b>Componentes</b>	<b><math>n_i^F</math> (mol)</b>
$C_6H_{14}$	4
$C_{10}H_{22}$	2.2
$C_{15}H_{32}$	2
$C_{19}H_{40}$	1.6
$C_{24}H_{50}$	1.5
$C_{28}H_{58}$	1.3
$m_C^{exp} (gr) = 2145.6$	
$m_H^{exp} (gr) = 382.8$	

**Tabla 4.1:** Mezcla de la fracción del petróleo hipotética.

$\psi$	$T$ (K)
0	360.9558
0.07297639	380
0.10749799	395
0.13649498	410
0.16352068	425
0.18910398	440
0.21342336	455
0.23747653	470
0.26277672	485
0.2905864	500
0.32136588	515

$\psi$	$T$ (K)
0.35478207	530
0.39030441	545
0.42771299	560
0.46697889	575
0.50801663	590
0.55097756	605
0.59680121	620
0.64727798	635
0.70455624	650
0.77065966	665
0.84767455	680

**Tabla 4.2:** Datos experimentales de destilación TBP de la fracción del petróleo hipotética.



**Figura 4.1:** Curva de destilación TBP experimental de la fracción del petróleo hipotética.

<b>Mezcla 1</b>	<b>Mezcla 2</b>	<b>Mezcla 3</b>	<b>Mezcla 4</b>
$C_6H_{14}$	$C_6H_{14}$	$C_6H_{14}$	$C_6H_{14}$
$C_{15}H_{32}$	$C_{10}H_{22}$	$C_{10}H_{22}$	$C_{10}H_{22}$
$C_{24}H_{50}$	$C_{15}H_{32}$	$C_{15}H_{32}$	$C_{12}H_{26}$
$C_{28}H_{58}$	$C_{19}H_{40}$	$C_{19}H_{40}$	$C_{15}H_{32}$
	$C_{24}H_{50}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{19}H_{40}$
	$C_{28}H_{58}$	$C_{28}H_{58}$	$C_{24}H_{50}$
		$C_{31}H_{64}$	$C_{28}H_{58}$
		$C_{33}H_{68}$	$C_{30}H_{62}$
			$C_{34}H_{70}$
			$C_{35}H_{72}$

**Tabla 4.3:** Mezclas propuestas para la caracterización de la fracción del petróleo hipotética.



- **Resultados Estrategia 1**

En esta sección se presentan los resultados obtenidos cuando el método de caracterización es resuelto a través de la Estrategia 1. La Tabla 4.4 muestra las mezclas obtenidas que indican la convergencia a la predicción más cercana de los datos experimentales. Las Tablas 4.5-4.8 exponen las predicciones que se obtuvieron con éstas mezclas para generar las curvas de destilación TBP. De acuerdo a los grados de libertad, cuando la fracción masa vaporizada es igualada a cero, se estima el punto de burbuja. Para el resto de resultados las temperaturas son fijas, por lo que las fracciones masa vaporizadas son calculadas. Una forma de estimar la efectividad de estos resultados es a través del valor de la función objetivo encontrado para cada mezcla, las cuales se presentan en la Tabla 4.9. Las contribuciones dadas por las masas de carbono e hidrógeno calculadas también se muestran, así como los tiempos de cómputo consumidos. La evidencia numérica de esta tabla se aprecia gráficamente en la Figura 4.2.

<i>Mezcla</i>	<i>Componentes</i>	$n_i^F$ (mol)	<i>Mezcla</i>	<i>Componentes</i>	$n_i^F$ (mol)
1	$C_6H_{14}$	4.20600381	3	$C_{24}H_{50}$	1.50040199
	$C_{15}H_{32}$	5.66175645		$C_{28}H_{58}$	1.29978679
	$C_{24}H_{50}$	1.77456457		$C_{31}H_{64}$	—
	$C_{28}H_{58}$	0.93031681		$C_{33}H_{68}$	—
2	$C_6H_{14}$	4.0000038	4	$C_6H_{14}$	4.00000445
	$C_{10}H_{22}$	2.20000458		$C_{10}H_{22}$	2.20000233
	$C_{15}H_{32}$	1.99997186		$C_{12}H_{26}$	—
	$C_{19}H_{40}$	1.59982503		$C_{15}H_{32}$	1.99998027
	$C_{24}H_{50}$	1.50040199		$C_{19}H_{40}$	1.59980479
	$C_{28}H_{58}$	1.29978679		$C_{24}H_{50}$	1.50042753
3	$C_6H_{14}$	4.0000038		$C_{28}H_{58}$	1.2997748
	$C_{10}H_{22}$	2.20000458		$C_{30}H_{62}$	—
	$C_{15}H_{32}$	1.99997186		$C_{34}H_{70}$	—
	$C_{19}H_{40}$	1.59982503		$C_{35}H_{72}$	—

**Tabla 4.4:** Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 1 para la fracción del petróleo hipotética.

$\psi$	$T$ (K)	$\psi$	$T$ (K)
0	360.9469	0.38303498	530
0.0657759	380	0.45826252	545
0.09033946	395	0.51566156	560
0.10642262	410	0.55875408	575
0.11918952	425	0.59522826	590
0.13172	440	0.63114526	605
0.14662377	455	0.67098481	620
0.16684064	470	0.71820063	635
0.1962823	485	0.77526791	650
0.24024047	500	0.84346036	665
0.30376922	515	0.9234169	680

**Tabla 4.5:** Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo hipotética.

$\psi$	$T (K)$
0	360.9558
0.07301223	380
0.10752568	395
0.13651938	410
0.16354333	425
0.1891249	440
0.21344249	455
0.23749426	470
0.2627937	485
0.29060309	500
0.32138219	515

$\psi$	$T (K)$
0.35479736	530
0.39031787	545
0.42772404	560
0.46698731	575
0.50802261	590
0.5509819	605
0.59680538	620
0.64728398	635
0.70456622	650
0.7706753	665
0.84769634	680

**Tabla 4.6:** Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo hipotética.

$\psi$	$T (K)$
0	360.9558
0.07301223	380
0.10752568	395
0.13651938	410
0.16354333	425
0.1891249	440
0.21344249	455
0.23749426	470
0.2627937	485
0.29060309	500
0.32138219	515

$\psi$	$T (K)$
0.35479736	530
0.39031787	545
0.42772404	560
0.46698731	575
0.50802261	590
0.5509819	605
0.59680538	620
0.64728398	635
0.70456622	650
0.7706753	665
0.84769634	680

**Tabla 4.7:** Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo hipotética.

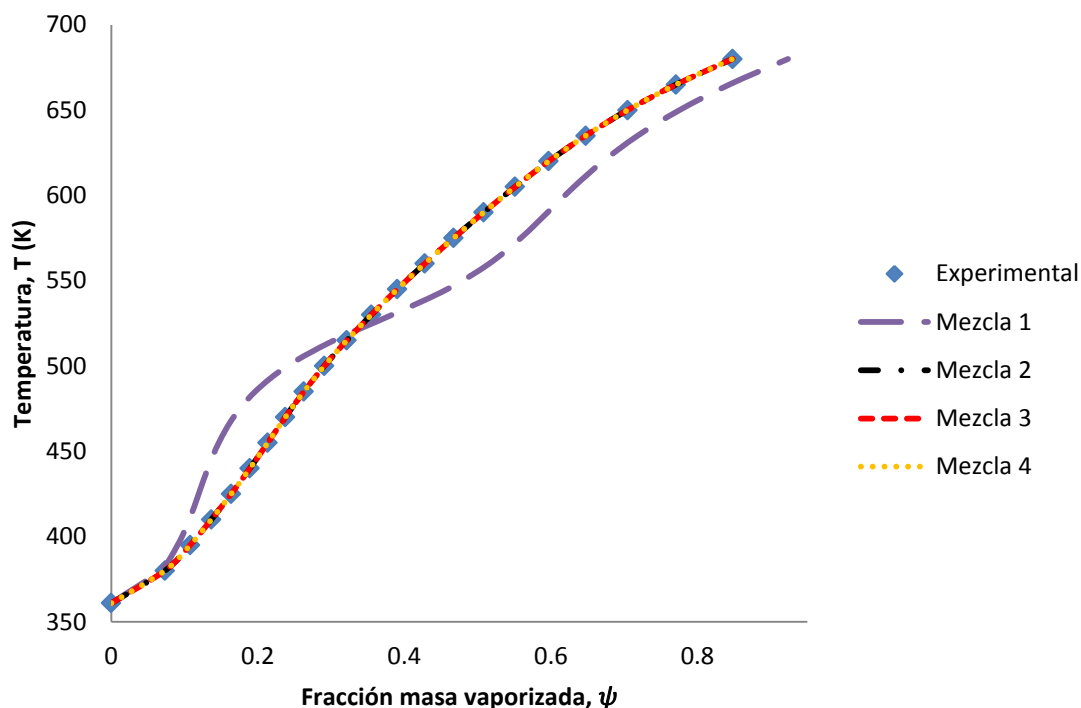
$\psi$	$T (K)$
0	360.9558
0.07301224	380
0.10752568	395
0.13651937	410
0.16354333	425
0.18912486	440
0.21344246	455
0.23749425	470
0.26279372	485
0.29060314	500
0.32138228	515

$\psi$	$T (K)$
0.35479744	530
0.39031788	545
0.42772393	560
0.46698702	575
0.50802215	590
0.55098132	605
0.59680479	620
0.64728351	635
0.70456603	650
0.77067551	665
0.847697	680

**Tabla 4.8:** Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo hipotética.

<b>Mezcla</b>	<b>Función Objetivo</b>	<b><math>m_C</math> (gr)</b>	<b><math>m_H</math> (gr)</b>	<b>Tiempo de cómputo (seg)</b>
1	0.08839618	2145.609	382.7469	24.371
2	$6.784e - 9$	2145.6	382.8	112.75
3	$6.784e - 9$	2145.6	382.8	338.344
4	$6.786e - 9$	2145.6	382.8	840.219

**Tabla 4.9:** Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 1 para la fracción del petróleo hipotética.



**Figura 4.2:** Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 1 para la fracción del petróleo hipotética.

- **Resultados Estrategia 2**

En esta sección se presentan los resultados obtenidos cuando el método de caracterización es resuelto a través de la Estrategia 2. De acuerdo al planteamiento de esta estrategia, la variación de los componentes se realiza entre los límites  $r_{CH_2}^{lo} = 2$  y  $r_{CH_2}^{up} = 32$ . La Tabla 4.10 muestra las mezclas que predicen de la manera más aproximada los datos experimentales. Las Tablas 4.11-4.14 exponen las predicciones que se obtuvieron con éstas mezclas para generar curvas de destilación TBP. La Tabla 4.15 presenta la efectividad de estos resultados a través del valor de la función objetivo y la contribución de sus masas de carbono e hidrógeno calculadas, así como los tiempos de cómputo consumidos. La evidencia numérica de esta tabla se aprecia gráficamente en la Figura 4.3.

Mezcla	Componentes	$n_i^F$ (mol)
1	$C_5H_{12}$	2.10612318
	$C_{11}H_{24}$	6.33687023
	$C_{22}H_{46}$	2.65110481
	$C_{27}H_{56}$	1.49036868
2	$C_6H_{14}$	4.0000038
	$C_{10}H_{22}$	2.20000458
	$C_{15}H_{32}$	1.99997186
	$C_{19}H_{40}$	1.59982503
	$C_{24}H_{50}$	1.50040199
	$C_{28}H_{58}$	1.29978679
3	$C_6H_{14}$	4.0000038
	$C_{10}H_{22}$	2.20000458
	$C_{15}H_{32}$	1.99997186
	$C_{19}H_{40}$	1.59982503

Mezcla	Componentes	$n_i^F$ (mol)
3	$C_{24}H_{50}$	1.50040199
	$C_{28}H_{58}$	1.29978679
	$C_{31}H_{64}$	—
	$C_{34}H_{70}$	—
4	$C_6H_{14}$	4.0000038
	$C_{10}H_{22}$	2.20000458
	$C_{12}H_{26}$	—
	$C_{15}H_{32}$	1.99997186
	$C_{19}H_{40}$	1.59982503
	$C_{24}H_{50}$	1.50040199
	$C_{28}H_{58}$	1.29978679
	$C_{30}H_{62}$	—
	$C_{34}H_{70}$	—
$C_{35}H_{72}$	—	

**Tabla 4.10:** Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 2 para la fracción del petróleo hipotética.

$\psi$	$T$ (K)
0	360.954
0.02666271	380
0.0447732	395
0.06641855	410
0.09864475	425
0.15215694	440
0.23020803	455
0.30303393	470
0.35117881	485
0.38185848	500
0.4033729	515

$\psi$	$T$ (K)
0.42079679	530
0.43742261	545
0.45580908	560
0.47831608	575
0.50734496	590
0.54532574	605
0.59433401	620
0.65526297	635
0.72727063	650
0.8093122	665
0.90351437	680

**Tabla 4.11:** Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo hipotética.

$\psi$	$T$ (K)
0	360.9558
0.07301223	380
0.10752568	395
0.13651938	410
0.16354333	425
0.1891249	440
0.21344249	455
0.23749426	470
0.2627937	485
0.29060309	500
0.32138219	515

$\psi$	$T$ (K)
0.35479736	530
0.39031787	545
0.42772404	560
0.46698731	575
0.50802261	590
0.5509819	605
0.59680538	620
0.64728398	635
0.70456622	650
0.7706753	665
0.84769634	680

**Tabla 4.12:** Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo hipotética.

$\psi$	$T (K)$	$\psi$	$T (K)$
0	360.9558	0.35479736	530
0.07301223	380	0.39031787	545
0.10752568	395	0.42772404	560
0.13651938	410	0.46698731	575
0.16354333	425	0.50802261	590
0.1891249	440	0.5509819	605
0.21344249	455	0.59680538	620
0.23749426	470	0.64728398	635
0.2627937	485	0.70456622	650
0.29060309	500	0.7706753	665
0.32138219	515	0.84769634	680

**Tabla 4.13:** Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo hipotética.

$\psi$	$T (K)$	$\psi$	$T (K)$
0	360.9558	0.35479736	530
0.07301223	380	0.39031787	545
0.10752568	395	0.42772404	560
0.13651938	410	0.46698731	575
0.16354333	425	0.50802261	590
0.1891249	440	0.5509819	605
0.21344249	455	0.59680538	620
0.23749426	470	0.64728398	635
0.2627937	485	0.70456622	650
0.29060309	500	0.7706753	665
0.32138219	515	0.84769634	680

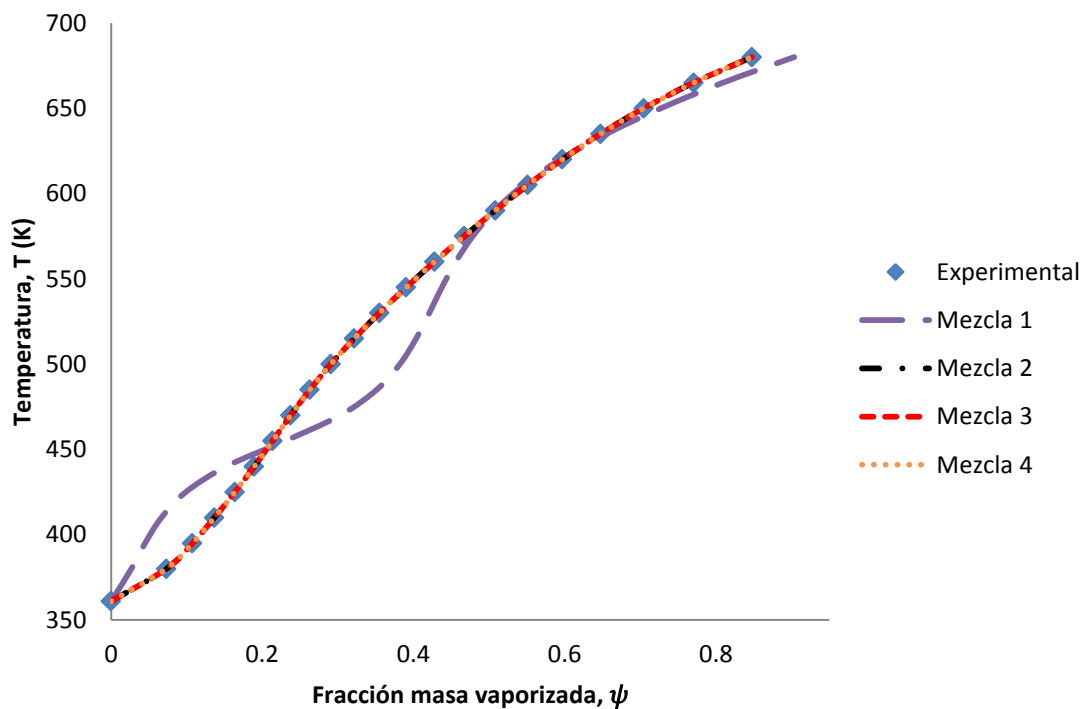
**Tabla 4.14:** Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo hipotética.

<b>Mezcla</b>	<b>Función Objetivo</b>	<b><math>m_c</math> (gr)</b>	<b><math>m_H</math> (gr)</b>	<b>Tiempo de cómputo</b>
1	0.05768289	2145.605	382.7698	68 min, 28.23 seg
2	6.784e - 9	2145.6	382.8	356 min, 28.027 seg
3	6.784e - 9	2145.6	382.8	19 hr, 31 min, 25.484 seg
4	6.784e - 9	2145.6	382.8	47 hr, 45 min, 7.991 seg

**Tabla 4.15:** Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 2 para la fracción del petróleo hipotética.

#### 4.3. Caso de estudio: Riazi (1997)

Riazi (1997) formuló un modelo para la predicción de parámetros para fracciones del petróleo  $C_{7+}$  a partir de parámetros experimentales de bulto. Exhibe una serie de datos experimentales de fracciones del petróleo pesadas y de gases condensados para compararlas con su modelo. Los datos extraídos de este artículo corresponden a los de una curva de destilación TBP para una fracción de petróleo crudo pesada de la cual no fue posible conocer su procedencia



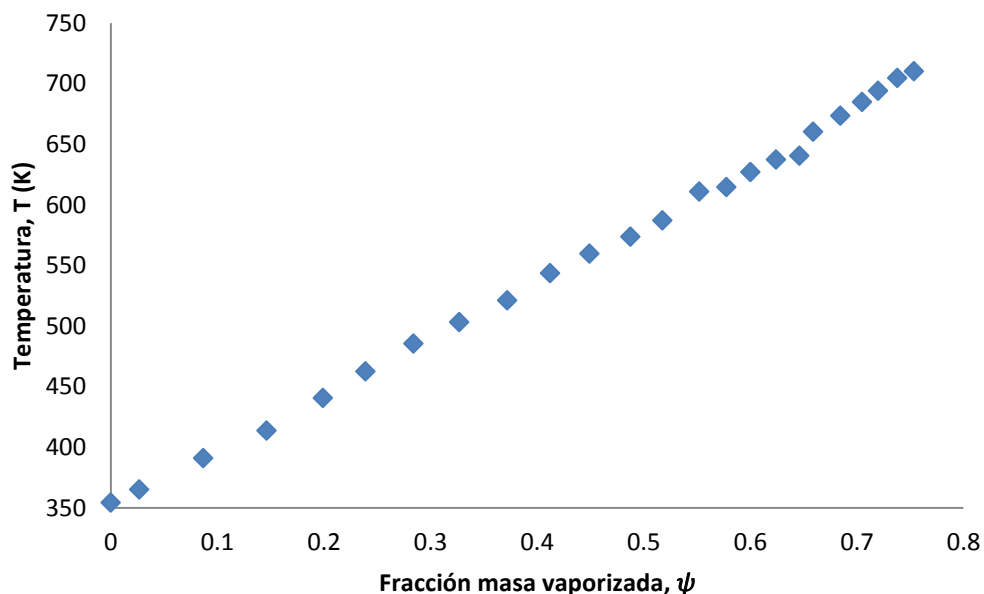
**Figura 4.3:** Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 2 para la fracción del petróleo hipotética.

debido a la confidencialidad de los mismos. Los datos experimentales se muestran en la Tabla 4.16, mientras que su representación gráfica es observada en la Figura 4.4. Para revelar el comportamiento numérico del modelo propuesto, las mezclas que inician la caracterización se presentan en la Tabla 4.17.

$\psi$	$T (K)$
0	354.55
0.0265	365.15
0.0865	391.15
0.146	413.85
0.199	440.65
0.239	462.65
0.284	485.65
0.327	503.15
0.372	521.15
0.412	543.65
0.449	559.65
0.4875	573.65

$\psi$	$T (K)$
0.5175	587.15
0.552	610.95
0.5775	614.65
0.6	627.15
0.624	637.45
0.646	640.55
0.659	660.15
0.6845	673.55
0.705	684.85
0.7199	694.15
0.738	704.65
0.7535	710.15

**Tabla 4.16:** Datos experimentales de destilación TBP de Riazi (1997).



**Figura 4.4:** Curva de destilación TBP experimental de Riazí (1997).

<b>Mezcla 1</b>	<b>Mezcla 2</b>	<b>Mezcla 3</b>	<b>Mezcla 4</b>
$C_4H_{10}$	$C_4H_{10}$	$C_4H_{10}$	$C_4H_{10}$
$C_{14}H_{30}$	$C_{10}H_{22}$	$C_8H_{18}$	$C_7H_{16}$
$C_{24}H_{50}$	$C_{16}H_{34}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{10}H_{22}$
$C_{34}H_{70}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{16}H_{34}$	$C_{13}H_{28}$
	$C_{28}H_{58}$	$C_{20}H_{42}$	$C_{16}H_{34}$
	$C_{34}H_{70}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{19}H_{40}$
		$C_{28}H_{58}$	$C_{22}H_{46}$
		$C_{32}H_{66}$	$C_{25}H_{52}$
			$C_{28}H_{58}$
			$C_{31}H_{64}$

**Tabla 4.17:** Mezclas propuestas para la caracterización de la fracción del petróleo de Riazí (1997).

- Resultados Estrategia 1**

La Tabla 4.18 presenta las mezclas que predicen de la manera más aproximada los datos experimentales. Las Tablas 4.19-4.22 exhiben las predicciones que se obtuvieron con éstas mezclas para generar curvas de destilación TBP. La Tabla 4.23 muestra la efectividad de estos resultados a través del valor de la función objetivo y la contribución de sus masas de carbono e hidrógeno calculadas, así como los tiempos de cómputo consumidos. La evidencia numérica de esta tabla se aprecia gráficamente en la Figura 4.5.

Mezcla	Componentes	$n_i^F$ (mol)
1	$C_4H_{10}$	0.00011516
	$C_{14}H_{30}$	0.00088033
	$C_{24}H_{50}$	0.00006808
	$C_{34}H_{70}$	0.00021743
2	$C_4H_{10}$	0.00004391
	$C_{10}H_{22}$	0.00024765
	$C_{16}H_{34}$	0.00008096
	$C_{22}H_{46}$	0.00006852
	$C_{28}H_{58}$	—
	$C_{34}H_{70}$	0.00007595
3	$C_4H_{10}$	0.00001991
	$C_8H_{18}$	0.00011274
	$C_{12}H_{26}$	0.00002978
	$C_{16}H_{34}$	0.00004468

Mezcla	Componentes	$n_i^F$ (mol)
3	$C_{20}H_{42}$	0.00003951
	$C_{24}H_{50}$	—
	$C_{28}H_{58}$	—
	$C_{32}H_{66}$	0.00004877
4	$C_4H_{10}$	0.00254548
	$C_7H_{16}$	0.01566639
	$C_{10}H_{22}$	0.00416989
	$C_{13}H_{28}$	0.00903439
	$C_{16}H_{34}$	0.00130161
	$C_{19}H_{40}$	0.00904847
	$C_{22}H_{46}$	—
	$C_{25}H_{52}$	—
	$C_{28}H_{58}$	—
	$C_{31}H_{64}$	0.00884777

**Tabla 4.18:** Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 1 para el caso de Riazi (1997).

$\psi$	$T$ (K)
0	354.5489
0.00349055	365.15
0.00968839	391.15
0.01438397	413.85
0.02215434	440.65
0.03471106	462.65
0.06688993	485.65
0.13840896	503.15
0.32747516	521.15
0.47163381	543.65
0.51413954	559.65
0.53862049	573.65

$\psi$	$T$ (K)
0.55734427	587.15
0.58618898	610.95
0.59056879	614.65
0.6055788	627.15
0.61839437	637.45
0.62235795	640.55
0.64886321	660.15
0.66876674	673.55
0.68700601	684.85
0.70324326	694.15
0.72318377	704.65
0.73442033	710.15

**Tabla 4.19:** Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Riazi (1997).

$\psi$	$T$ (K)
0	354.5498
0.00604623	365.15
0.02466002	391.15
0.06137342	413.85
0.16983533	440.65
0.25028549	462.65
0.30695952	485.65
0.34447902	503.15
0.38173651	521.15
0.42598508	543.65
0.45598404	559.65
0.48224652	573.65

$\psi$	$T$ (K)
0.50847526	587.15
0.55769428	610.95
0.56556773	614.65
0.59210794	627.15
0.61354774	637.45
0.6198848	640.55
0.6587829	660.15
0.68485994	673.55
0.70729178	684.85
0.72653593	694.15
0.74960962	704.65
0.76244111	710.15

**Tabla 4.20:** Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Riazi (1997).



$\psi$	$T (K)$
0	354.55
0.01294375	365.15
0.073995	391.15
0.14639284	413.85
0.20646749	440.65
0.24630488	462.65
0.28724611	485.65
0.32112085	503.15
0.35979503	521.15
0.4128317	543.65
0.45240731	559.65
0.48725525	573.65

$\psi$	$T (K)$
0.51983016	587.15
0.57117223	610.95
0.57831367	614.65
0.60100731	627.15
0.61849286	637.45
0.62363056	640.55
0.65608299	660.15
0.67964703	673.55
0.70146237	684.85
0.72132518	694.15
0.74642353	704.65
0.76092433	710.15

**Tabla 4.21:** Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Riazi (1997).

$\psi$	$T (K)$
0	354.55
0.02040484	365.15
0.09073166	391.15
0.14249406	413.85
0.19558497	440.65
0.24077445	462.65
0.28964478	485.65
0.3260198	503.15
0.36327341	521.15
0.41313848	543.65
0.45213897	559.65
0.48740848	573.65

$\psi$	$T (K)$
0.52009656	587.15
0.56978942	610.95
0.5765743	614.65
0.59818008	627.15
0.61506916	637.45
0.62009998	640.55
0.65281261	660.15
0.6776245	673.55
0.70129444	684.85
0.72332909	694.15
0.75170958	704.65
0.76833863	710.15

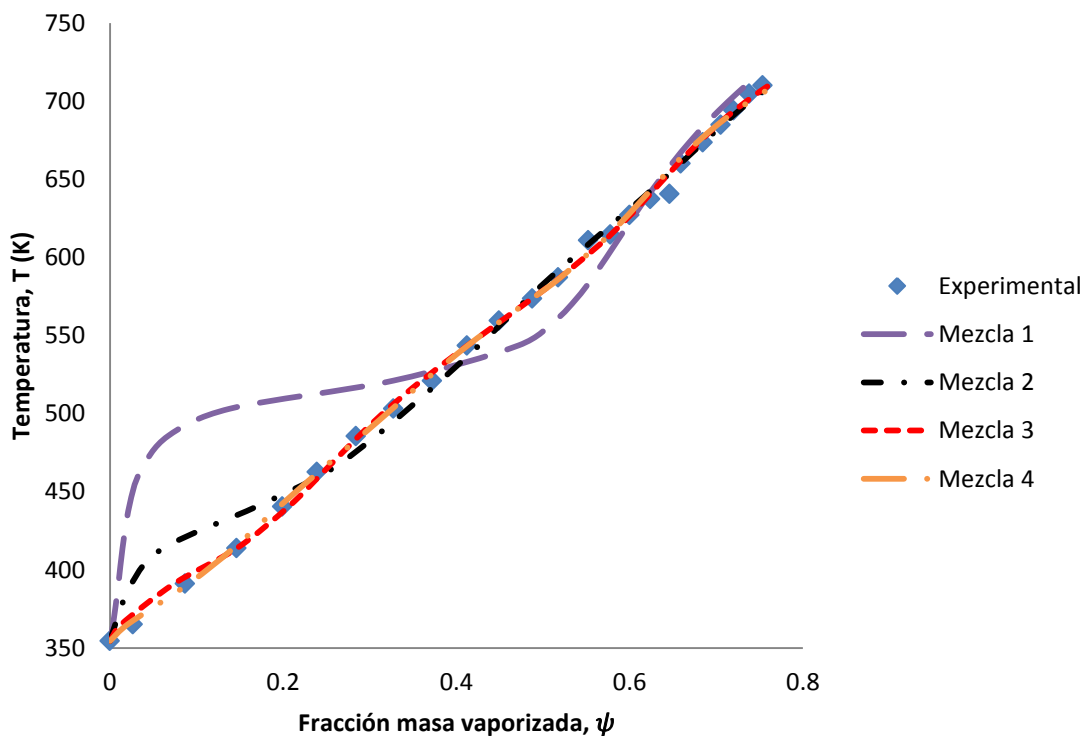
**Tabla 4.22:** Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Riazi (1997).

Mezcla	Función Objetivo	$m_C (gr)$	$m_H (gr)$	Tiempo de cómputo (seg)
1	0.19694405	0.26174143	0.04618557	16.825
2	0.01495557	0.09644575	0.01710826	70.405
3	0.00173394	0.0528566	0.0094002	148.025
4	0.00179943	8.95223898	1.59326779	457.494

**Tabla 4.23:** Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 1 para el caso de Riazi (1997).

- Resultados Estrategia 2**

La variación de los componentes se realiza entre los límites  $r_{CH_2}^{lo} = 2$  y  $r_{CH_2}^{up} = 32$ . La Tabla 4.24 presenta las mezclas que predicen de la manera más aproximada los datos experimentales. Las Tablas 4.25-4.28 exhiben las predicciones que se obtuvieron con éstas mezclas para generar curvas de destilación TBP. En la Tabla 4.29 se muestra la efectividad de estos resultados a través del valor de la función objetivo y la contribución de sus masas de



**Figura 4.5:** Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 1 para el caso de Riazi (1997).

carbono e hidrógeno calculadas, así como los tiempos de cómputo consumidos. La evidencia numérica de esta tabla se aprecia gráficamente en la Figura 4.6.

Mezcla	Componentes	$n_i^F$ (mol)
1	$C_6H_{14}$	1.52287138
	$C_{14}H_{30}$	1.79175216
	$C_{22}H_{46}$	0.42865027
	$C_{31}H_{64}$	0.74033212
2	$C_5H_{12}$	0.29031411
	$C_9H_{20}$	0.72689339
	$C_{15}H_{32}$	0.33212761
	$C_{17}H_{36}$	0.09304525
	$C_{21}H_{44}$	0.27281187
	$C_{34}H_{70}$	0.30505766
3	$C_5H_{12}$	1.32994676
	$C_8H_{18}$	2.97914803
	$C_{11}H_{24}$	0.75903034
	$C_{14}H_{30}$	1.44111196

Mezcla	Componentes	$n_i^F$ (mol)
3	$C_{16}H_{34}$	0.51871565
	$C_{17}H_{36}$	0.41948996
	$C_{21}H_{44}$	1.44679414
	$C_{34}H_{70}$	1.57290451
4	$C_5H_{12}$	0.92547802
	$C_8H_{18}$	2.02662547
	$C_{11}H_{24}$	0.66752549
	$C_{13}H_{28}$	0.07863351
	$C_{15}H_{32}$	1.33275809
	$C_{19}H_{40}$	0.20018728
	$C_{21}H_{44}$	0.93244981
	$C_{25}H_{52}$	—
$C_{28}H_{58}$	—	
$C_{34}H_{70}$	1.09357305	

**Tabla 4.24:** Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 2 para el caso de Riazi (1997).

$\psi$	$T (K)$
0	354.5493
0.04326931	365.15
0.09216716	391.15
0.11609356	413.85
0.14558239	440.65
0.18334242	462.65
0.24973103	485.65
0.31860866	503.15
0.38528477	521.15
0.4440708	543.65
0.4744566	559.65
0.49778708	573.65

$\psi$	$T (K)$
0.51956319	587.15
0.5593117	610.95
0.56575582	614.65
0.58806591	627.15
0.60706181	637.45
0.61289337	640.55
0.65137439	660.15
0.68009157	673.55
0.70673726	684.85
0.73096043	694.15
0.7615349	704.65
0.77920502	710.15

**Tabla 4.25:** Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Riazi (1997).

$\psi$	$T (K)$
0	354.55
0.01952167	365.15
0.07476269	391.15
0.13999487	413.85
0.20382099	440.65
0.2445626	462.65
0.28795195	485.65
0.32471463	503.15
0.36492668	521.15
0.41566566	543.65
0.45173708	559.65
0.48380386	573.65

$\psi$	$T (K)$
0.51514237	587.15
0.56870171	610.95
0.57651722	614.65
0.60157873	627.15
0.62077421	637.45
0.62634111	640.55
0.66027934	660.15
0.68343614	673.55
0.7038686	684.85
0.72178254	694.15
0.74366713	704.65
0.75599602	710.15

**Tabla 4.26:** Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Riazi (1997).

$\psi$	$T (K)$
0	354.55
0.02427493	365.15
0.08961932	391.15
0.14400883	413.85
0.19724412	440.65
0.2396168	462.65
0.28754505	485.65
0.32623226	503.15
0.36629784	521.15
0.41555707	543.65
0.45074087	559.65
0.4875	573.65

$\psi$	$T (K)$
0.51362749	587.15
0.56758288	610.95
0.57549302	614.65
0.60088133	627.15
0.62032769	637.45
0.6259644	640.55
0.66028027	660.15
0.68364371	673.55
0.70423005	684.85
0.72226268	694.15
0.7442778	704.65
0.75667516	710.15

**Tabla 4.27:** Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Riazi (1997).

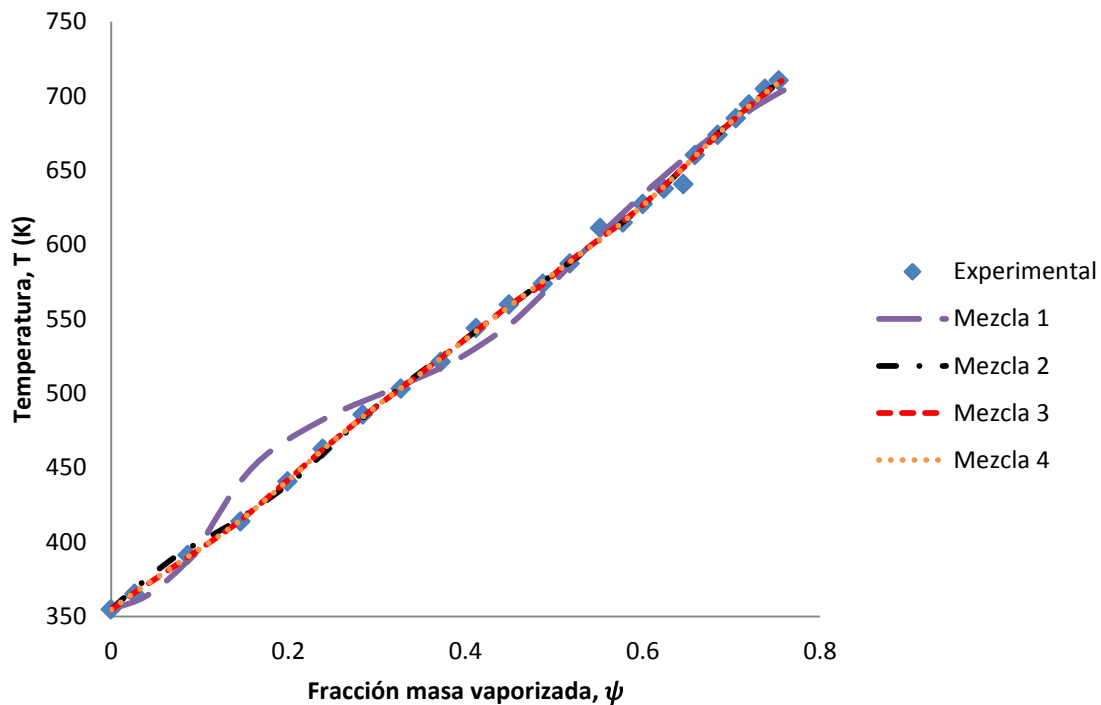
$\psi$	$T$ (K)
0	354.55
0.02408119	365.15
0.08907205	391.15
0.14414246	413.85
0.19797696	440.65
0.23969348	462.65
0.28691901	485.65
0.32596848	503.15
0.36671722	521.15
0.41629384	543.65
0.45154925	559.65
0.48332494	573.65

$\psi$	$T$ (K)
0.51470332	587.15
0.56856027	610.95
0.57641095	614.65
0.60155054	627.15
0.6207736	637.45
0.62634475	640.55
0.66029438	660.15
0.68346271	673.55
0.70391537	684.85
0.72185516	694.15
0.74378023	704.65
0.75613547	710.15

**Tabla 4.28:** Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Rizzi (1997).

Mezcla	Función Objetivo	$m_C$ (gr)	$m_H$ (gr)	Tiempo de cómputo
1	0.01350169	799.2283	142.1719	56 min, 18.943 seg
2	0.00111295	367.8996	65.3571078	269 min, 59.092 seg
3	0.00081904	1899.6020	337.5346	11 hr, 17 min, 55.802 seg
4	0.0008278	1317.159	234.041	26 hr, 45 min, 18.626 seg

**Tabla 4.29:** Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 2 para el caso de Rizzi (1997).



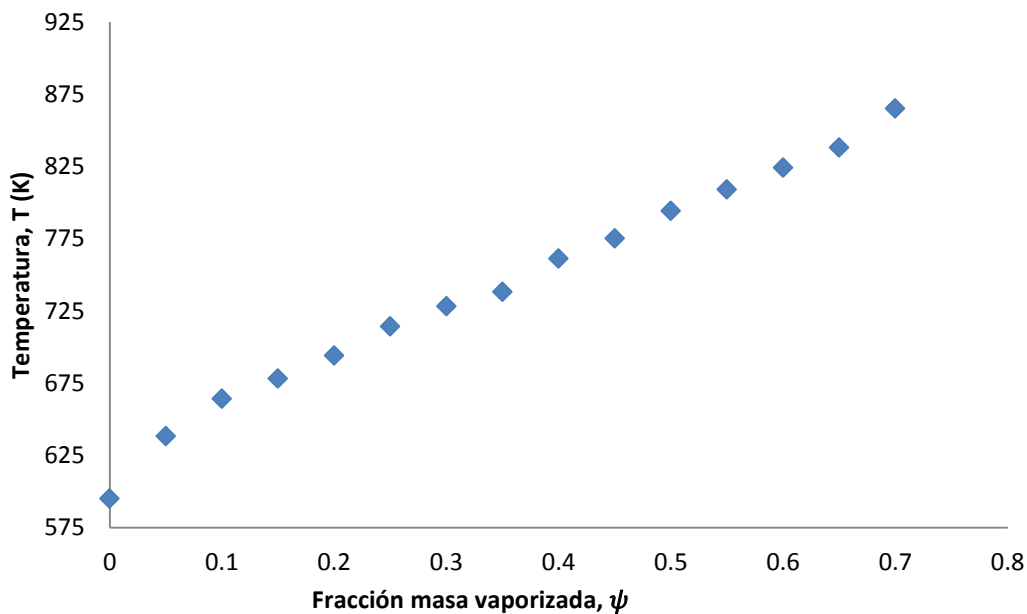
**Figura 4.6:** Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 2 para el caso de Rizzi (1997).

#### 4.4. Caso de estudio: Nedelchev *et al.* (2011)

Nedelchev *et al.* (2011) colectaron muestras de fracciones del petróleo de diferentes partes del mundo con la finalidad de caracterizarlas a partir de datos generados por destilación TBP y ASTM D 86. Además, prueban la reproducibilidad de sus datos TBP a través de la aplicación del método de Riazi (1997). Los datos experimentales extraídos de este artículo corresponden a una fracción del petróleo de los Urales. Este tipo de crudo es utilizado como marco de referencia para costear los precios de exportación de mezclas rusas. Es una mezcla de petróleo crudo ligero y pesado cuyo origen data de regiones occidentales de Siberia, siendo muy utilizado en el oriente y centro de Europa, además de regiones en el Mediterráneo (Sharafutdinov *et al.*, 2012). Los datos experimentales extraídos de este artículo se aprecian en la Tabla 4.30, y su representación gráfica se observa en la Figura 4.7. Para revelar el comportamiento numérico del modelo propuesto a través de las estrategias planteadas, las mezclas que inicializan la caracterización se presentan en la Tabla 4.31.

$\psi$	$T$ (K)	$\psi$	$T$ (K)
0	595.15	0.4	761.15
0.05	638.15	0.45	775.15
0.1	664.15	0.5	794.15
0.15	678.15	0.55	809.15
0.2	694.15	0.6	824.15
0.25	714.15	0.65	838.15
0.3	728.15	0.7	865.15
0.35	738.15		

**Tabla 4.30:** Datos experimentales de destilación TBP de Nedelchev *et al.* (2011).



**Figura 4.7:** Curva de destilación TBP experimental de Nedelchev *et al.* (2011).

<b>Mezcla 1</b>	<b>Mezcla 2</b>	<b>Mezcla 3</b>	<b>Mezcla 4</b>
$C_7H_{16}$	$C_7H_{16}$	$C_7H_{16}$	$C_7H_{16}$
$C_{17}H_{36}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{11}H_{24}$	$C_{11}H_{24}$
$C_{27}H_{56}$	$C_{17}H_{36}$	$C_{15}H_{32}$	$C_{14}H_{30}$
$C_{34}H_{70}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{19}H_{40}$	$C_{17}H_{36}$
	$C_{27}H_{56}$	$C_{23}H_{48}$	$C_{20}H_{42}$
	$C_{35}H_{72}$	$C_{27}H_{56}$	$C_{23}H_{48}$
		$C_{31}H_{64}$	$C_{26}H_{54}$
		$C_{35}H_{72}$	$C_{29}H_{60}$
			$C_{32}H_{66}$
			$C_{35}H_{72}$

**Tabla 4.31:** Mezclas propuestas para la caracterización de la fracción del petróleo de Nedelchev *et al.* (2011).

- Resultados Estrategia 1**

La Tabla 4.32 presenta las mezclas que predicen de la manera más aproximada los datos experimentales. Las Tablas 4.33-4.36 exhiben las predicciones que se obtuvieron con éstas mezclas para generar curvas de destilación TBP. La Tabla 4.37 muestra la efectividad de estos resultados a través del valor de la función objetivo y la contribución de sus masas de carbono e hidrógeno calculadas, así como los tiempos de cómputo consumidos. La evidencia numérica de esta tabla se aprecia gráficamente en la Figura 4.8.

<b>Mezcla</b>	<b>Componentes</b>	<b><math>n_i^F</math> (mol)</b>	<b>Mezcla</b>	<b>Componentes</b>	<b><math>n_i^F</math> (mol)</b>
1	$C_7H_{16}$	0.00002934	3	$C_{23}H_{48}$	0.00004939
	$C_{17}H_{36}$	0.00095458		$C_{27}H_{56}$	—
	$C_{27}H_{56}$	0.00027688		$C_{31}H_{64}$	—
	$C_{34}H_{70}$	0.00101237		$C_{35}H_{72}$	0.000006
2	$C_7H_{16}$	0.00000298	4	$C_7H_{16}$	—
	$C_{12}H_{26}$	—		$C_{11}H_{24}$	0.00000958
	$C_{17}H_{36}$	0.00004631		$C_{14}H_{30}$	0.00000162
	$C_{22}H_{46}$	0.00004348		$C_{17}H_{36}$	—
	$C_{27}H_{56}$	—		$C_{20}H_{42}$	0.00006662
	$C_{35}H_{72}$	0.0000738		$C_{23}H_{48}$	—
3	$C_7H_{16}$	—		$C_{26}H_{54}$	—
	$C_{11}H_{24}$	0.00000879		$C_{29}H_{60}$	—
	$C_{15}H_{32}$	0.00000988		$C_{32}H_{66}$	—
	$C_{19}H_{40}$	0.00001863		$C_{35}H_{72}$	0.00006441

**Tabla 4.32:** Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 1 para el caso de Nedelchev *et al.* (2011).

$\psi$	$T (K)$
0	595.15
0.09019477	638.15
0.1689206	664.15
0.20000075	678.15
0.23044157	694.15
0.26541488	714.15
0.29002985	728.15
0.30845093	738.15

$\psi$	$T (K)$
0.35578508	761.15
0.38955963	775.15
0.44392021	794.15
0.49596034	809.15
0.55869908	824.15
0.62999266	838.15
0.81989941	865.15

**Tabla 4.33:** Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Nedelchev *et al.* (2011).

$\psi$	$T (K)$
0	595.15
0.03616506	638.15
0.10892642	664.15
0.15430416	678.15
0.20494033	694.15
0.26466694	714.15
0.30374909	728.15
0.33046112	738.15

$\psi$	$T (K)$
0.38987684	761.15
0.42632975	775.15
0.47893666	794.15
0.52523288	809.15
0.57808181	824.15
0.63571112	838.15
0.78132131	865.15

**Tabla 4.34:** Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Nedelchev *et al.* (2011).

$\psi$	$T (K)$
0	595.1494
0.03853038	638.15
0.07554587	664.15
0.10293947	678.15
0.14238469	694.15
0.2041592	714.15
0.25350765	728.15
0.29007627	738.15

$\psi$	$T (K)$
0.37346617	761.15
0.4228857	775.15
0.49031717	794.15
0.54648284	809.15
0.60814024	824.15
0.67348442	838.15
0.83410938	865.15

**Tabla 4.35:** Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Nedelchev *et al.* (2011).

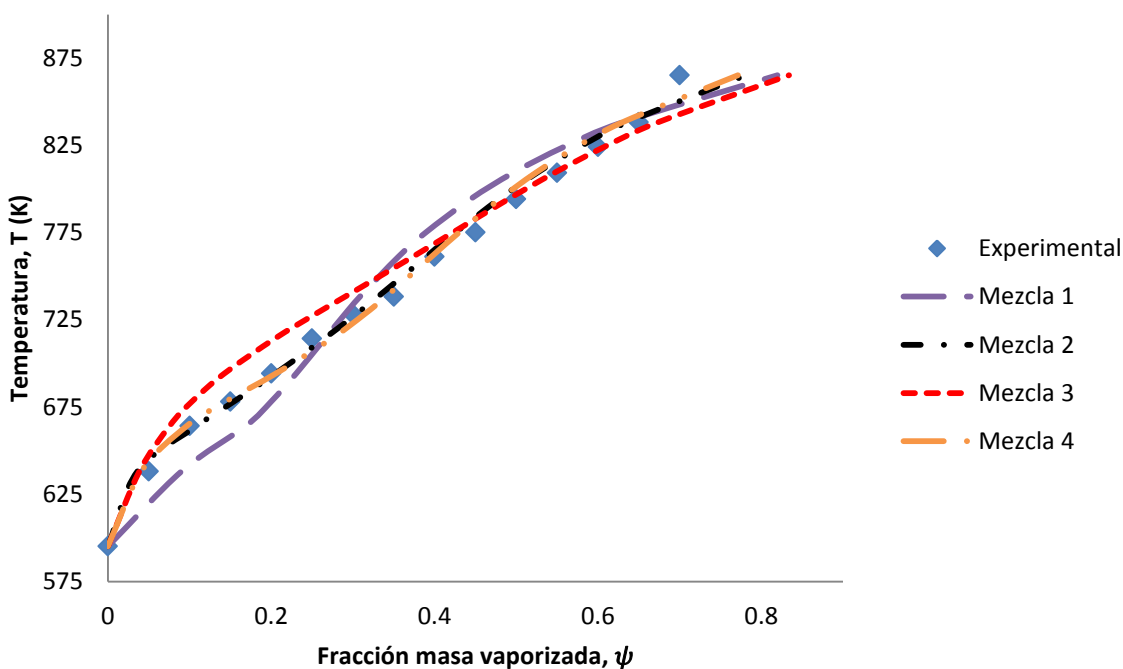
$\psi$	$T (K)$
0	595.15
0.04094482	638.15
0.09661383	664.15
0.14429222	678.15
0.20541923	694.15
0.27379614	714.15
0.31410071	728.15
0.34019912	738.15

$\psi$	$T (K)$
0.39622656	761.15
0.43024621	775.15
0.47966196	794.15
0.52361264	809.15
0.57424654	824.15
0.62987223	838.15
0.77152728	865.15

**Tabla 4.36:** Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Nedelchev *et al.* (2011).

<i>Mezcla</i>	<i>Función Objetivo</i>	$m_C$ (gr)	$m_H$ (gr)	<i>Tiempo de cómputo (seg)</i>
1	0.04001093	0.69995401	0.12120534	21.619
2	0.00994253	0.05217324	0.00902868	60.822
3	0.03426642	0.04601837	0.00796311	124.487
4	0.00871545	0.04473177	0.00774087	353.858

**Tabla 4.37:** Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 1 para el caso de Nedelchev *et al.* (2011).



**Figura 4.8:** Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 1 para el caso de Nedelchev *et al.* (2011).

- Resultados Estrategia 2**

La variación de los componentes se realiza entre los límites  $r_{CH_2}^{lo} = 5$  y  $r_{CH_2}^{up} = 33$  ya que a valores superiores existen problemas de convergencia debido a la estimación de factores acéntricos negativos. La Tabla 4.38 presenta las mezclas que predicen de la manera más aproximada los datos experimentales. Las Tablas 4.39-4.42 exhiben las predicciones que se obtuvieron con éstas mezclas para generar curvas de destilación TBP. La Tabla 4.43 muestra la efectividad de estos resultados a través del valor de la función objetivo y la contribución de sus masas de carbono e hidrógeno calculadas, así como los tiempos de cómputo consumidos. La evidencia numérica de esta tabla se aprecia gráficamente en la Figura 4.9.



Mezcla	Componentes	$n_i^F$ (mol)
1	$C_7H_{16}$	0.03107981
	$C_{19}H_{40}$	0.64541006
	$C_{23}H_{48}$	0.07943627
	$C_{35}H_{72}$	0.62475743
2	$C_{11}H_{24}$	0.76677272
	$C_{12}H_{26}$	1.26226818
	$C_{20}H_{42}$	9.37383385
	$C_{21}H_{44}$	1.55475853
	$C_{32}H_{66}$	–
	$C_{35}H_{72}$	10.59286527
3	$C_{11}H_{24}$	0.36557204
	$C_{12}H_{26}$	0.60181051
	$C_{20}H_{42}$	4.46914384
	$C_{21}H_{44}$	0.74126144

Mezcla	Componentes	$n_i^F$ (mol)
3	$C_{23}H_{48}$	–
	$C_{27}H_{56}$	–
	$C_{34}H_{70}$	–
	$C_{35}H_{72}$	5.0503415
4	$C_8H_{18}$	–
	$C_{11}H_{24}$	1.78361413
	$C_{12}H_{26}$	1.92771453
	$C_{17}H_{36}$	–
	$C_{20}H_{42}$	17.7923691
	$C_{21}H_{44}$	2.97558085
	$C_{25}H_{52}$	–
	$C_{26}H_{54}$	–
	$C_{29}H_{60}$	–
	$C_{35}H_{72}$	19.99652277

**Tabla 4.38:** Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 2 para el caso de Nedelchev *et al.* (2011).

$\psi$	$T$ (K)
0	595.15
0.01874107	638.15
0.07972606	664.15
0.14467001	678.15
0.2135544	694.15
0.28000424	714.15
0.31802515	728.15
0.34280746	738.15

$\psi$	$T$ (K)
0.3968434	761.15
0.43014133	775.15
0.47889666	794.15
0.52245883	809.15
0.57274497	824.15
0.62803861	838.15
0.76890438	865.15

**Tabla 4.39:** Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Nedelchev *et al.* (2011).

$\psi$	$T$ (K)
0	595.15
0.04439889	638.15
0.09898785	664.15
0.14430928	678.15
0.20331646	694.15
0.27140506	714.15
0.31219607	728.15
0.33870352	738.15

$\psi$	$T$ (K)
0.39559049	761.15
0.4300446	775.15
0.47996221	794.15
0.5242613	809.15
0.57522194	824.15
0.63114868	838.15
0.77343034	865.15

**Tabla 4.40:** Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Nedelchev *et al.* (2011).

$\psi$	$T (K)$
0	595.15
0.0443989	638.15
0.09898786	664.15
0.14430929	678.15
0.20331645	694.15
0.27140505	714.15
0.31219607	728.15
0.33870351	738.15

$\psi$	$T (K)$
0.39559049	761.15
0.4300446	775.15
0.47996221	794.15
0.5242613	809.15
0.57522194	824.15
0.63114868	838.15
0.77343034	865.15

**Tabla 4.41:** Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Nedelchev *et al.* (2011).

$\psi$	$T (K)$
0	595.15
0.04276568	638.15
0.0964221	664.15
0.15	678.15
0.20135943	694.15
0.27032173	714.15
0.31153372	728.15
0.33825689	738.15

$\psi$	$T (K)$
0.39546773	761.15
0.43004628	775.15
0.48008247	794.15
0.52444845	809.15
0.57546011	824.15
0.63142393	838.15
0.7737559	865.15

**Tabla 4.42:** Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Nedelchev *et al.* (2011).

Mezcla	Función Objetivo	$m_C (gr)$	$m_H (gr)$	Tiempo de cómputo
1	0.01045833	434.0867	75.1091552	39 min, 50.58 seg
2	0.00865331	7373.503	1276.018	277 min, 36.469 seg
3	0.00865331	3515.452	608.3649	9 hr, 36 min, 51.751 seg
4	0.0008278	13931.58	2410.882	27 hr, 56 min, 14.84 seg

**Tabla 4.43:** Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 2 para el caso de Nedelchev *et al.* (2011).

#### 4.5. Caso de estudio: Argirov *et al.* (2012)

Argirov *et al.* (2012) recopilaron datos experimentales de muestras de petróleo de diversas partes del mundo para generar un modelo basado en la termodinámica continua. El modelo predice curvas de destilación TBP utilizando como parámetro base la viscosidad cinemática experimental. Entre sus resultados, notaron que las predicciones decaen para muestras de petróleo crudo pesadas cuyas temperaturas de destilación eran mayores a 340 °C, por lo que aseveran que su modelo actúa con mayor exactitud para muestras de petróleo ligeras. Las muestras fueron facilitadas por Lukoil Neftochim Bourgas, refinería ubicada en Bulgaria. Los datos extraídos son para una muestra de petróleo crudo de 48 °API, presentándolos en la Tabla 4.44, mientras que su representación gráfica se tiene en la Figura 4.10. Para revelar el comportamiento numérico del modelo propuesto a través de las estrategias planteadas, las mezclas que inicializan la caracterización se presentan en la Tabla 4.45.

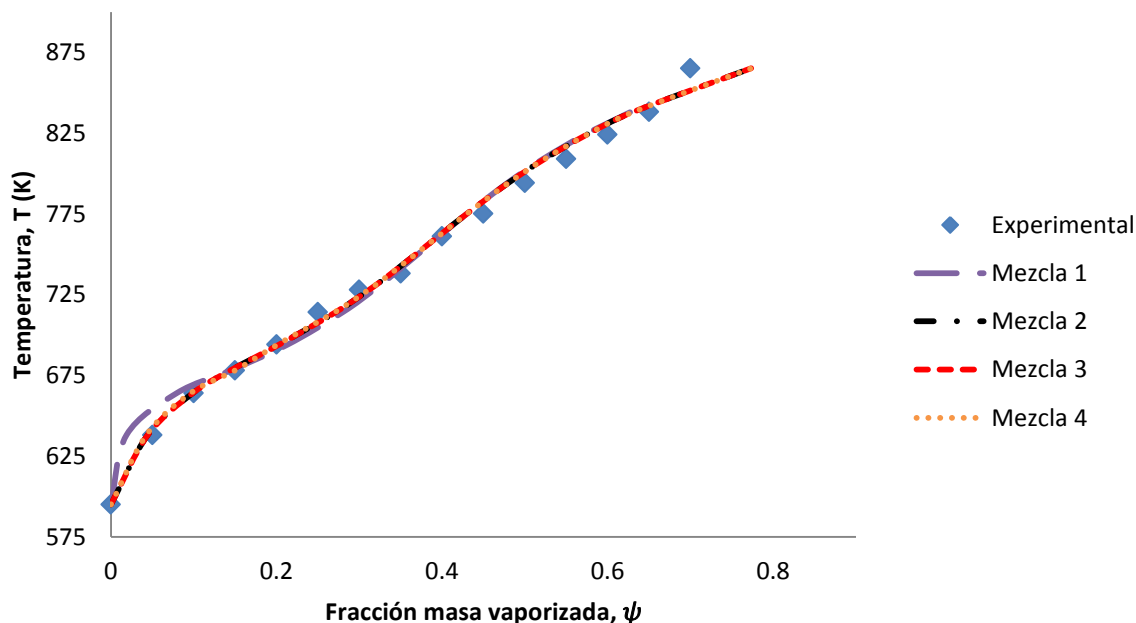


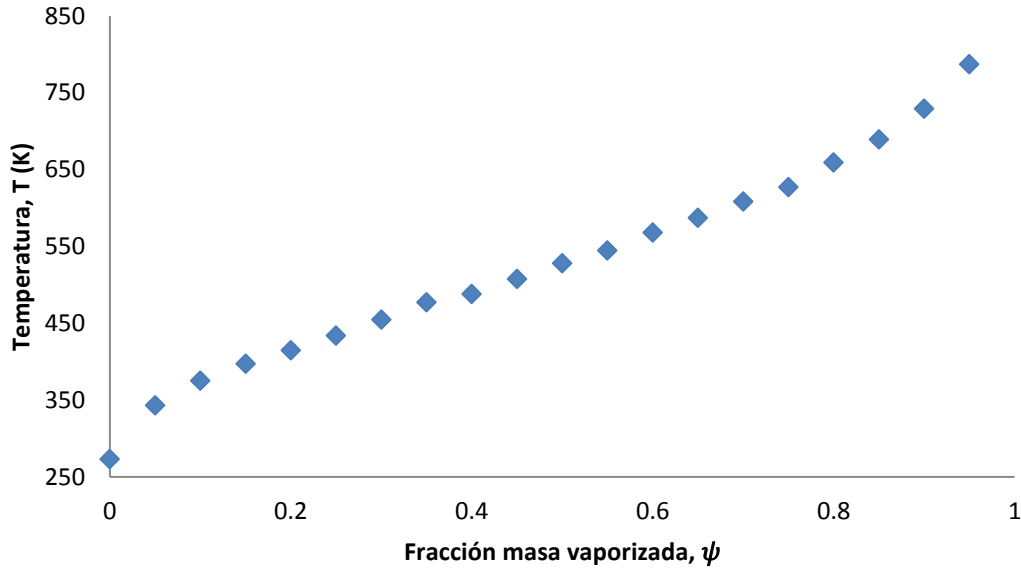
Figura 4.9: Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 2 para el caso de Nedelchev *et al.* (2011).

$\psi$	$T$ (K)	$\psi$	$T$ (K)
0	273.15	0.5	528.15
0.05	343.15	0.55	544.65
0.1	375.15	0.6	568.15
0.15	397.15	0.65	587.15
0.2	414.65	0.7	608.65
0.25	434.15	0.75	627.15
0.3	454.65	0.8	659.15
0.35	477.15	0.85	689.15
0.4	488.15	0.9	729.15
0.45	507.65	0.95	787.15

Tabla 4.44: Datos experimentales de destilación TBP de Argirov *et al.* (2012).

Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3	Mezcla 4
$C_2H_6$	$C_2H_6$	$C_2H_6$	$C_2H_6$
$C_{13}H_{28}$	$C_{10}H_{22}$	$C_{10}H_{22}$	$C_5H_{12}$
$C_{24}H_{50}$	$C_{16}H_{34}$	$C_{14}H_{30}$	$C_9H_{20}$
$C_{34}H_{70}$	$C_{21}H_{44}$	$C_{18}H_{38}$	$C_{13}H_{28}$
	$C_{27}H_{56}$	$C_{21}H_{44}$	$C_{17}H_{36}$
	$C_{34}H_{70}$	$C_{27}H_{56}$	$C_{21}H_{44}$
		$C_{30}H_{62}$	$C_{24}H_{50}$
		$C_{34}H_{70}$	$C_{27}H_{56}$
			$C_{30}H_{62}$
			$C_{34}H_{70}$

Tabla 4.45: Mezclas propuestas para la caracterización de la fracción del petróleo de Argirov *et al.* (2012).



**Figura 4.10:** Curva de destilación TBP experimental de Argirov *et al.* (2012).

- **Resultados Estrategia 1**

La Tabla 4.46 presenta las mezclas que predicen de la manera más aproximada los datos experimentales. Las Tablas 4.47-4.50 exhiben las predicciones que se obtuvieron con éstas mezclas para generar curvas de destilación TBP. La Tabla 4.51 muestra la efectividad de estos resultados a través del valor de la función objetivo y la contribución de sus masas de carbono e hidrógeno calculadas, así como los tiempos de cómputo consumidos. La evidencia numérica de esta tabla se aprecia gráficamente en la Figura 4.11.

<i>Mezcla</i>	<i>Componentes</i>	$n_i^F$ (mol)	<i>Mezcla</i>	<i>Componentes</i>	$n_i^F$ (mol)
1	$C_2H_6$	2.18472695	3	$C_{21}H_{44}$	—
	$C_{13}H_{28}$	18.36715318		$C_{27}H_{56}$	—
	$C_{24}H_{50}$	—		$C_{30}H_{62}$	—
	$C_{34}H_{70}$	4.2362015		$C_{34}H_{70}$	12.9575154
2	$C_2H_6$	6.96363435	4	$C_2H_6$	9.11421627
	$C_{10}H_{22}$	40.3333333		$C_5H_{12}$	3.0112499
	$C_{16}H_{34}$	16.2552156		$C_9H_{20}$	40.3333333
	$C_{21}H_{44}$	—		$C_{13}H_{28}$	18.1197621
	$C_{27}H_{56}$	—		$C_{17}H_{36}$	14.9592106
	$C_{34}H_{70}$	13.013766		$C_{21}H_{44}$	—
3	$C_2H_6$	6.92855175		$C_{24}H_{50}$	—
	$C_{10}H_{22}$	40.3333333		$C_{27}H_{56}$	—
	$C_{14}H_{30}$	7.76448612		$C_{30}H_{62}$	—
	$C_{18}H_{38}$	8.3921225		$C_{34}H_{70}$	17.4771346

**Tabla 4.46:** Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 1 para el caso de Argirov *et al.* (2012).

$\psi$	$T (K)$
0	273.148
0.0075795	343.15
0.00916312	375.15
0.01079345	397.15
0.01304443	414.65
0.01762057	434.15
0.02734553	454.65
0.05314313	477.15
0.08151844	488.15
0.24241603	507.65

$\psi$	$T (K)$
0.50106448	528.15
0.56094757	544.65
0.59900797	568.15
0.61736332	587.15
0.63397713	608.65
0.64781251	627.15
0.67576965	659.15
0.71206667	689.15
0.78748387	729.15
0.99999918	787.15

**Tabla 4.47:** Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Argirov *et al.* (2012).

$\psi$	$T (K)$
0	273.1499
0.01226213	343.15
0.02457667	375.15
0.0487923	397.15
0.09945787	414.65
0.20908186	434.15
0.30223721	454.65
0.37686485	477.15
0.41180236	488.15
0.47108478	507.65

$\psi$	$T (K)$
0.51947445	528.15
0.54588178	544.65
0.57107256	568.15
0.58609135	587.15
0.60128953	608.65
0.61490194	627.15
0.64395047	659.15
0.68295786	689.15
0.76537933	729.15
0.9999997	787.15

**Tabla 4.48:** Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Argirov *et al.* (2012).

$\psi$	$T (K)$
0	273.149
0.01225591	343.15
0.02471948	375.15
0.04956476	397.15
0.10291805	414.65
0.22145856	434.15
0.31969341	454.65
0.38842285	477.15
0.41528767	488.15
0.45770911	507.65

$\psi$	$T (K)$
0.49744531	528.15
0.52500665	544.65
0.55601732	568.15
0.57536555	587.15
0.59410457	608.65
0.60980541	627.15
0.64111366	659.15
0.68133181	689.15
0.76467705	729.15
0.9999997	787.15

**Tabla 4.49:** Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Argirov *et al.* (2012).

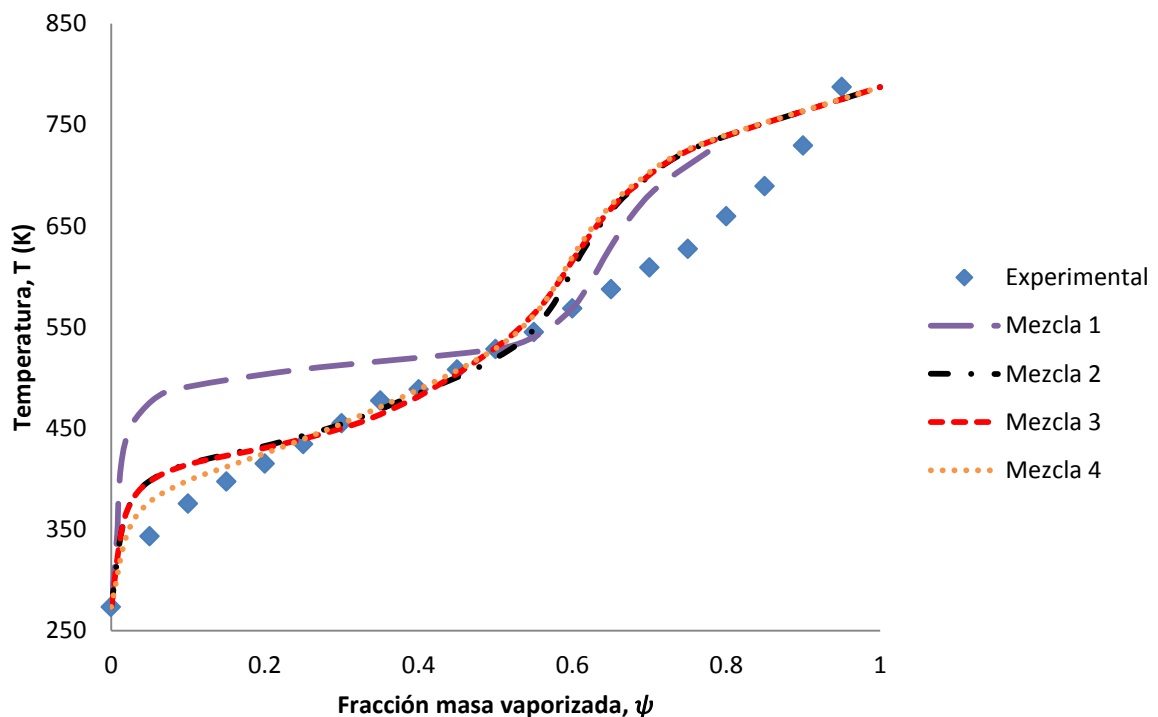
$\psi$	$T$ (K)
0	273.1501
0.01967405	343.15
0.04698324	375.15
0.09678962	397.15
0.16082906	414.65
0.23256029	434.15
0.30012472	454.65
0.36797851	477.15
0.39919214	488.15
0.45148901	507.65

$\psi$	$T$ (K)
0.49862173	528.15
0.52765632	544.65
0.55698679	568.15
0.57444433	587.15
0.59153381	608.65
0.60629729	627.15
0.63679895	659.15
0.67695978	689.15
0.76113231	729.15
0.99999978	787.15

**Tabla 4.50:** Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 1 para el caso de Argirov *et al.* (2012).

Mezcla	Función Objetivo	$m_C$ (gr)	$m_H$ (gr)	Tiempo de cómputo (seg)
1	0.49097886	4866.485	860.6571	20.204
2	0.13663924	13437.75	2392.756	24.385
3	0.14308627	13410.08	2387.766	82.211
4	0.1275636	17764.45	3166.771	438.324

**Tabla 4.51:** Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 1 para el caso de Argirov *et al.* (2012).



**Figura 4.11:** Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 1 para el caso de Argirov *et al.* (2012).

- **Resultados Estrategia 2**

La variación de los componentes se realiza entre los límites  $r_{CH_2}^{lo} = 0$  y  $r_{CH_2}^{up} = 33$  ya que a valores superiores se estiman factores acéntricos negativos. La Tabla 4.52 presenta las mezclas que predicen de la manera más aproximada los datos experimentales. Las Tablas 4.53-4.56 exhiben las predicciones que se obtuvieron con éstas mezclas para generar curvas de destilación TBP. La Tabla 4.57 muestra la efectividad de estos resultados a través del valor de la función objetivo y la contribución de sus masas de carbono e hidrógeno calculadas, así como los tiempos de cómputo consumidos. La evidencia numérica de esta tabla se aprecia gráficamente en la Figura 4.12.

Mezcla	Componentes	$n_i^F$ (mol)	Mezcla	Componentes	$n_i^F$ (mol)
1	$C_3H_8$	11.04249295	3	$C_{10}H_{22}$	–
	$C_{12}H_{26}$	27.5		$C_{15}H_{32}$	25.96511508
	$C_{17}H_{36}$	4.94331552		$C_{30}H_{62}$	–
	$C_{34}H_{70}$	8.89668014		$C_{33}H_{68}$	18.50707414
2	$C_3H_8$	20.37698541	4	$C_2H_6$	16.9407015
	$C_9H_{20}$	6.651472		$C_7H_{16}$	–
	$C_{10}H_{22}$	27.5		$C_8H_{18}$	45.06147447
	$C_{15}H_{32}$	18.94272992		$C_9H_{20}$	33.77794114
	$C_{16}H_{34}$	7.02609318		$C_{14}H_{30}$	–
	$C_{34}H_{70}$	16.44370515		$C_{15}H_{32}$	60
3	$C_2H_6$	8.74738024		$C_{17}H_{36}$	–
	$C_3H_8$	–		$C_{23}H_{48}$	–
	$C_8H_{18}$	3.59243407		$C_{28}H_{58}$	–
	$C_9H_{20}$	40.3333333		$C_{34}H_{70}$	31.87193807

**Tabla 4.52:** Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 2 para el caso de Argirov *et al.* (2012).

$\psi$	$T$ (K)	$\psi$	$T$ (K)
0	273.1497	0.52070245	528.15
0.03734487	343.15	0.54285451	544.65
0.04819724	375.15	0.56533571	568.15
0.06313993	397.15	0.57947872	587.15
0.08587236	414.65	0.59427606	608.65
0.13649538	434.15	0.60780712	627.15
0.24630368	454.65	0.63708353	659.15
0.38137899	477.15	0.67668986	689.15
0.42553109	488.15	0.76064123	729.15
0.4812491	507.65	0.99999956	787.15

**Tabla 4.53:** Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Argirov *et al.* (2012).

$\psi$	$T (K)$
0	273.1505
0.04591869	343.15
0.07371793	375.15
0.1126477	397.15
0.15908078	414.65
0.21762834	434.15
0.27975913	454.65
0.35630833	477.15
0.39731368	488.15
0.46333988	507.65

$\psi$	$T (K)$
0.51035752	528.15
0.53431907	544.65
0.55709681	568.15
0.57106035	587.15
0.58570216	608.65
0.59922333	627.15
0.62880437	659.15
0.66912622	689.15
0.75491124	729.15
0.99999975	787.15

**Tabla 4.54:** Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Argirov *et al.* (2012).

$\psi$	$T (K)$
0	273.1502
0.01630883	343.15
0.04103105	375.15
0.09345164	397.15
0.16192619	414.65
0.22725461	434.15
0.28480127	454.65
0.35366795	477.15
0.39053454	488.15
0.45008386	507.65

$\psi$	$T (K)$
0.49323721	528.15
0.51562696	544.65
0.53709574	568.15
0.55028286	587.15
0.56414074	608.65
0.57703612	627.15
0.60575754	659.15
0.64594092	689.15
0.73421667	729.15
0.99999977	787.15

**Tabla 4.55:** Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Argirov *et al.* (2012).

$\psi$	$T (K)$
0	273.1501
0.02055864	343.15
0.05770901	375.15
0.11995411	397.15
0.17314224	414.65
0.22231755	434.15
0.27475139	454.65
0.35053614	477.15
0.39570869	488.15
0.47017232	507.65

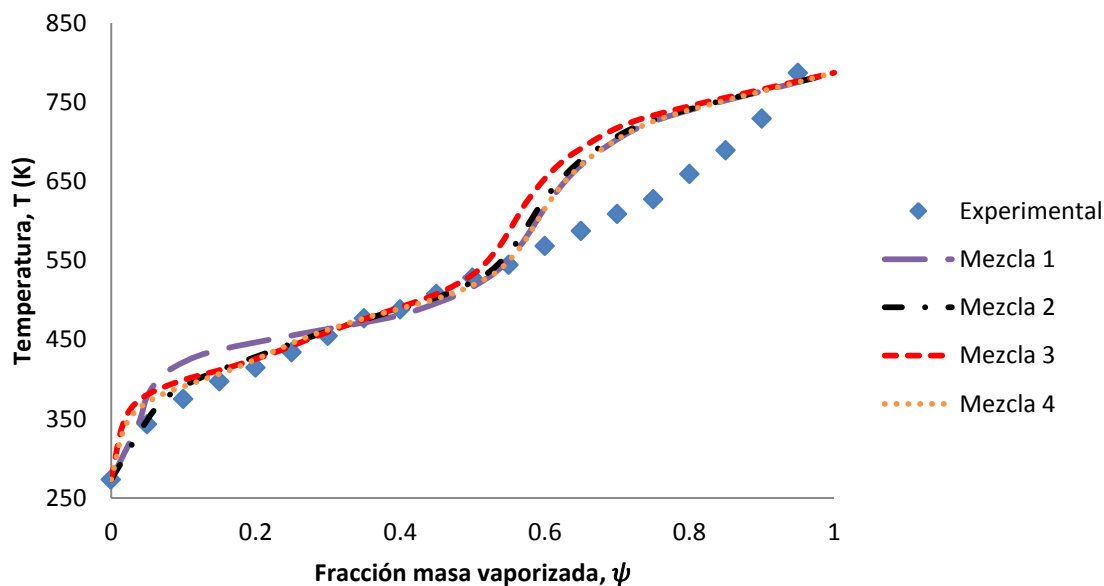
$\psi$	$T (K)$
0.52036271	528.15
0.5446378	544.65
0.56714633	568.15
0.58080863	587.15
0.59511065	608.65
0.608323	627.15
0.63724545	659.15
0.6766743	689.15
0.76053558	729.15
0.99999988	787.15

**Tabla 4.56:** Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 2 para el caso de Argirov *et al.* (2012).

<b>Mezcla</b>	<b>Función Objetivo</b>	<b><math>m_C</math> (gr)</b>	<b><math>m_H</math> (gr)</b>	<b>Tiempo de cómputo</b>
1	0.15834305	8995.812	1604.067	110 min, 51.199 seg
2	0.13525671	16219.66	2897.159	394 min, 54.107 seg
3	0.18296747	16913.33	3013.179	16 hr, 42 min, 44.5 seg
4	0.12197437	32184.25	5739.345	29 hr, 29 min, 19.598 seg

**Tabla 4.57:** Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 2 para el caso de Argirov *et al.* (2012).





**Figura 4.12:** Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 2 para el caso de Argirov *et al.* (2012).

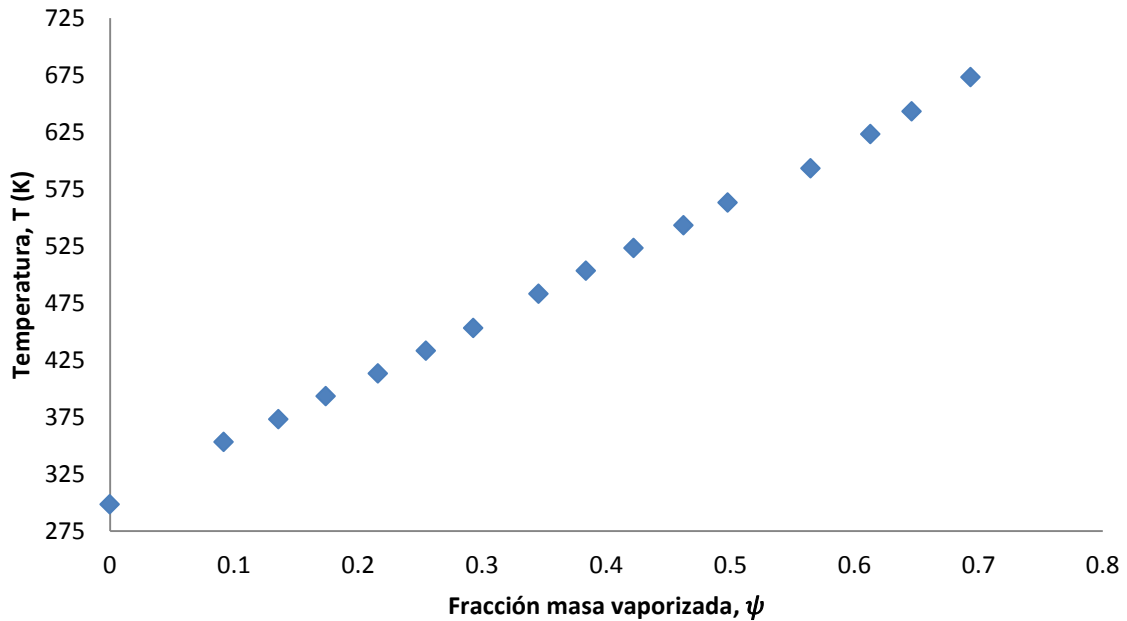
#### 4.6. Caso de estudio: fracción del petróleo Brent

El petróleo tipo Brent es un crudo dulce ya que contiene aproximadamente 0.37% de azufre que promueve una fácil destilación, siendo típicamente refinado en el noroeste de Europa. Tiene gran importancia comercial ya que sirve como marco de referencia para los precios de compra-venta a nivel mundial, principalmente para la parte norte del Atlántico. Su procedencia es del Mar del Norte, siendo una mezcla de varios tipos de petróleo (Forties, Oseberg y Ekofisk). Los datos fueron obtenidos del banco de información de la empresa italiana ENI (*Ente Nazionale Idrocarburi*) a través de su página web para una muestra de petróleo Brent pesada originaria de Escocia del año 2011 con un contenido de azufre de 0.34% y 38.8 °API. Los datos experimentales de destilación TBP para su fracción se muestran en la Tabla 4.58, mientras que su representación gráfica en la Figura 4.13. Para revelar el comportamiento numérico del modelo propuesto a través de las estrategias planteadas, las mezclas que inicializan la caracterización se presentan en la Tabla 4.59.

$\psi$	$T (K)$
0	298.45
0.0916	353.15
0.1357	373.15
0.1739	393.15
0.216	413.15
0.2548	433.15
0.293	453.15
0.3455	483.15

$\psi$	$T (K)$
0.3836	503.15
0.422	523.15
0.4623	543.15
0.4978	563.15
0.5648	593.15
0.613	623.15
0.6461	643.15
0.6937	673.15

**Tabla 4.58:** Datos experimentales de destilación TBP para la fracción del petróleo Brent.



**Figura 4.13:** Curva de destilación TBP experimental de la fracción del petróleo Brent.

<b>Mezcla 1</b>	<b>Mezcla 2</b>	<b>Mezcla 3</b>	<b>Mezcla 4</b>
$C_2H_6$	$C_2H_6$	$C_2H_6$	$C_2H_6$
$C_{14}H_{30}$	$C_{10}H_{22}$	$C_{10}H_{22}$	$C_5H_{12}$
$C_{24}H_{50}$	$C_{16}H_{34}$	$C_{14}H_{30}$	$C_9H_{20}$
$C_{34}H_{70}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{18}H_{38}$	$C_{13}H_{28}$
	$C_{28}H_{58}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{17}H_{36}$
	$C_{34}H_{70}$	$C_{26}H_{54}$	$C_{21}H_{44}$
		$C_{30}H_{62}$	$C_{24}H_{50}$
		$C_{34}H_{70}$	$C_{27}H_{56}$
			$C_{30}H_{62}$
			$C_{34}H_{70}$

**Tabla 4.59:** Mezclas propuestas para la caracterización de la fracción del petróleo Brent.

- Resultados Estrategia 1**

La Tabla 4.60 presenta las mezclas que predicen de la manera más aproximada los datos experimentales. Las Tablas 4.61-4.64 exhiben las predicciones que se obtuvieron con éstas mezclas para generar curvas de destilación TBP. La Tabla 4.65 muestra la efectividad de estos resultados a través del valor de la función objetivo y la contribución de sus masas de carbono e hidrógeno calculadas, así como los tiempos de cómputo consumidos. La evidencia numérica de esta tabla se aprecia gráficamente en la Figura 4.14.

Mezcla	Componentes	$n_i^F$ (mol)
1	$C_2H_6$	0.00002016
	$C_{14}H_{30}$	0.00027044
	$C_{24}H_{50}$	
	$C_{34}H_{70}$	0.00006876
2	$C_2H_6$	0.0002684
	$C_{10}H_{22}$	0.00280446
	$C_{16}H_{34}$	0.00019089
	$C_{22}H_{46}$	0.00062435
	$C_{28}H_{58}$	
	$C_{34}H_{70}$	0.00062492
3	$C_2H_6$	0.00001599
	$C_{10}H_{22}$	0.00016668
	$C_{14}H_{30}$	
	$C_{18}H_{38}$	0.00002515

Mezcla	Componentes	$n_i^F$ (mol)
3	$C_{22}H_{46}$	0.00002199
	$C_{26}H_{54}$	
	$C_{30}H_{62}$	
	$C_{34}H_{70}$	0.00004082
4	$C_2H_6$	0.00001719
	$C_5H_{12}$	0.00014785
	$C_9H_{20}$	0.00012219
	$C_{13}H_{28}$	0.00006547
	$C_{17}H_{36}$	0.00005124
	$C_{21}H_{44}$	0.00005083
	$C_{24}H_{50}$	
	$C_{27}H_{56}$	
	$C_{30}H_{62}$	
	$C_{34}H_{70}$	0.00007297

**Tabla 4.60:** Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 1 para la fracción del petróleo Brent.

$\psi$	$T$ (K)
0	298.4491
0.00352352	353.15
0.00430808	373.15
0.0052365	393.15
0.0066843	413.15
0.0093208	433.15
0.01457586	453.15
0.03805235	483.15

$\psi$	$T$ (K)
0.10660006	503.15
0.40154029	523.15
0.51838542	543.15
0.56028809	563.15
0.59277021	593.15
0.61611366	623.15
0.63203362	643.15
0.66119272	673.15

**Tabla 4.61:** Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo Brent.

$\psi$	$T$ (K)
0	298.4497
0.00750889	353.15
0.01329552	373.15
0.02712838	393.15
0.07366135	413.15
0.23212888	433.15
0.33365015	453.15
0.39474925	483.15

$\psi$	$T$ (K)
0.41963158	503.15
0.44097939	523.15
0.46230815	543.15
0.48660181	563.15
0.53371469	593.15
0.59295563	623.15
0.63378096	643.15
0.69304827	673.15

**Tabla 4.62:** Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo Brent.

$\psi$	$T (K)$
0	298.4497
0.00746302	353.15
0.01329751	373.15
0.02730124	393.15
0.07459235	413.15
0.22885245	433.15
0.32529797	453.15
0.38497775	483.15

$\psi$	$T (K)$
0.41214	503.15
0.43905565	523.15
0.4682005	543.15
0.49969281	563.15
0.54965289	593.15
0.59958946	623.15
0.6315959	643.15
0.68034766	673.15

**Tabla 4.63:** Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo Brent.

$\psi$	$T (K)$
0	298.45
0.09344612	353.15
0.13271898	373.15
0.17512922	393.15
0.21634579	413.15
0.25484408	433.15
0.29213487	453.15
0.34673885	483.15

$\psi$	$T (K)$
0.38330133	503.15
0.42131195	523.15
0.46086992	543.15
0.50151482	563.15
0.56160481	593.15
0.61436143	623.15
0.64572903	643.15
0.69394639	673.15

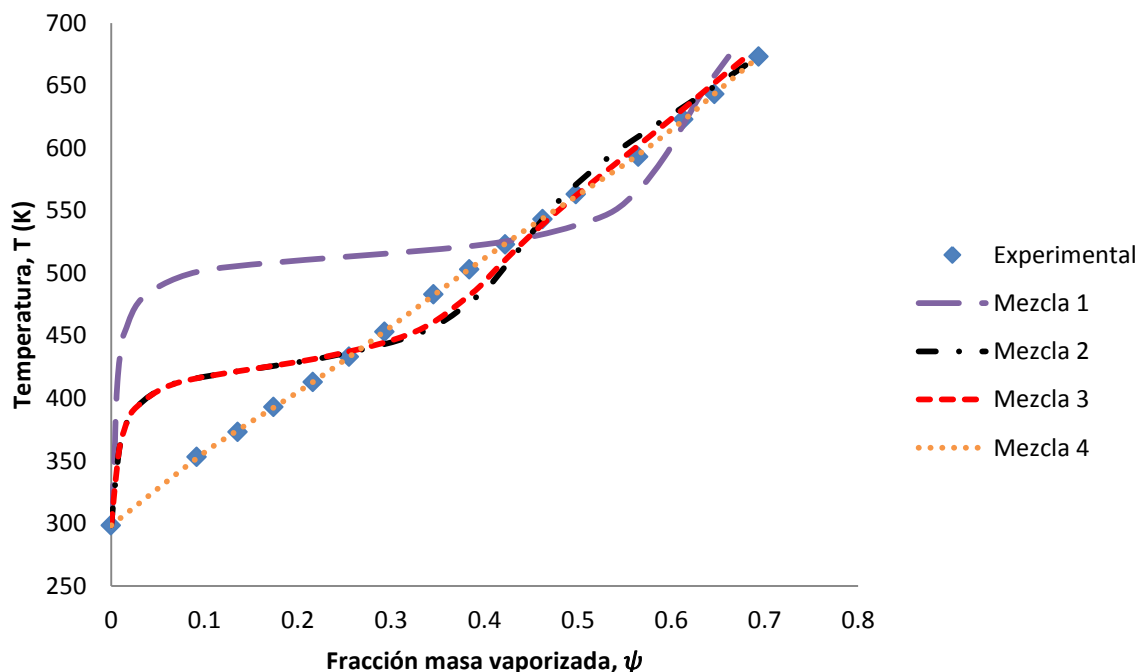
**Tabla 4.64:** Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 1 para la fracción del petróleo Brent.

<b>Mezcla</b>	<b>Función Objetivo</b>	<b><math>m_C</math> (gr)</b>	<b><math>m_H</math> (gr)</b>	<b>Tiempo de cómputo (seg)</b>
1	0.41583117	0.07397044	0.01304712	12.34
2	0.07175253	0.79942218	0.14226305	103.585
3	0.06876551	0.04827964	0.00858788	79.917
4	0.00004488	0.08572765	0.01534342	391.645

**Tabla 4.65:** Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 1 para la fracción del petróleo Brent.

- Resultados Estrategia 2**

La variación de los componentes se realiza entre los límites  $r_{CH_2}^{lo} = 0$  y  $r_{CH_2}^{up} = 33$  ya que a valores superiores se estiman factores acéntricos negativos. La Tabla 4.66 presenta las mezclas que predicen de la manera más aproximada los datos experimentales. Las Tablas 4.67-4.70 exhiben las predicciones que se obtuvieron con éstas mezclas para generar curvas de destilación TBP. La Tabla 4.71 muestra la efectividad de estos resultados a través del valor de la función objetivo y la contribución de sus masas de carbono e hidrógeno calculadas, así como los tiempos de cómputo consumidos. La evidencia numérica de esta tabla se aprecia gráficamente en la Figura 4.15.



**Figura 4.14:** Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 1 para la fracción del petróleo Brent.

Mezcla	Componentes	$n_i^F$ (mol)
1	$C_5H_{12}$	16.80555556
	$C_{16}H_{34}$	8.34593597
	$C_{22}H_{46}$	1.03373607
	$C_{35}H_{72}$	4.37410711
2	$C_2H_6$	0.37114853
	$C_5H_{12}$	2.37999019
	$C_8H_{18}$	2.37764843
	$C_{13}H_{28}$	2.11437587
	$C_{20}H_{42}$	1.56649655
	$C_{34}H_{70}$	1.42921369
3	$C_4H_{10}$	20.86206897
	$C_8H_{18}$	6.39488082
	$C_9H_{20}$	17.89088594
	$C_{14}H_{30}$	11.96524512

Mezcla	Componentes	$n_i^F$ (mol)
3	$C_{18}H_{38}$	4.54214692
	$C_{19}H_{40}$	0.14692896
	$C_{21}H_{44}$	7.91541918
	$C_{35}H_{72}$	11.00923923
4	$C_3H_8$	10.31319232
	$C_6H_{14}$	26.10685854
	$C_8H_{18}$	0.94526398
	$C_9H_{20}$	14.60894228
	$C_{12}H_{26}$	13.95260909
	$C_{16}H_{34}$	8.58970689
	$C_{17}H_{36}$	3.22673599
	$C_{20}H_{42}$	0.50381587
$C_{21}H_{44}$	10.68585543	
$C_{35}H_{72}$	14.10999338	

**Tabla 4.66:** Mezclas obtenidas mediante la Estrategia 2 para la fracción del petróleo Brent.

$\psi$	$T (K)$
0	298.4506
0.18845746	353.15
0.19802249	373.15
0.20544702	393.15
0.21374987	413.15
0.22601765	433.15
0.2462967	453.15
0.30356393	483.15

$\psi$	$T (K)$
0.36417924	503.15
0.42968805	523.15
0.48186416	543.15
0.51983592	563.15
0.56281673	593.15
0.59955054	623.15
0.62424486	643.15
0.66674217	673.15

**Tabla 4.67:** Resultados de caracterización de la mezcla 1 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo Brent.

$\psi$	$T (K)$
0	298.45
0.09143849	353.15
0.1361022	373.15
0.17609232	393.15
0.2125783	413.15
0.25120113	433.15
0.29391825	453.15
0.35439232	483.15

$\psi$	$T (K)$
0.3878112	503.15
0.41974818	523.15
0.45519506	543.15
0.49655127	563.15
0.56199787	593.15
0.61623747	623.15
0.64696958	643.15
0.69393416	673.15

**Tabla 4.68:** Resultados de caracterización de la mezcla 2 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo Brent.

$\psi$	$T (K)$
0	298.45
0.09282625	353.15
0.13192326	373.15
0.17676603	393.15
0.21759005	413.15
0.25392216	433.15
0.2902442	453.15
0.34717732	483.15

$\psi$	$T (K)$
0.38450535	503.15
0.42152646	523.15
0.46004699	543.15
0.50086538	563.15
0.56217828	593.15
0.61503458	623.15
0.64600522	643.15
0.69310896	673.15

**Tabla 4.69:** Resultados de caracterización de la mezcla 3 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo Brent.

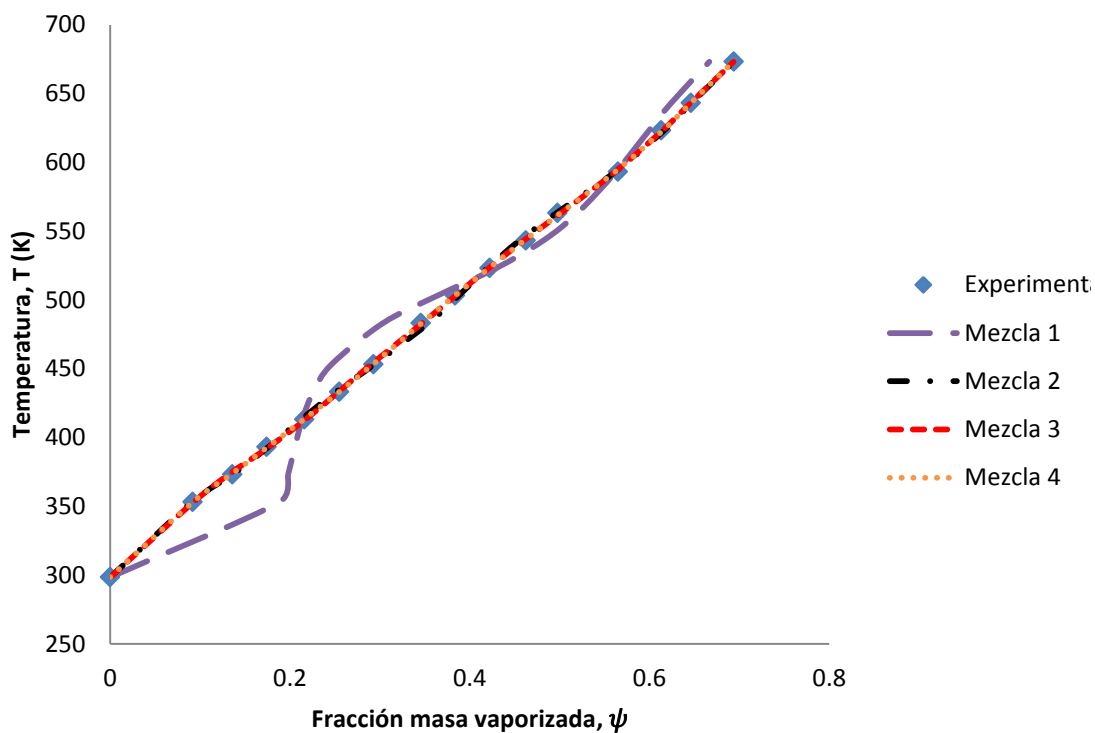
$\psi$	$T (K)$
0	298.45
0.09209775	353.15
0.13438412	373.15
0.17537467	393.15
0.21550591	413.15
0.25477348	433.15
0.29236059	453.15
0.34656642	483.15

$\psi$	$T (K)$
0.38351717	503.15
0.42159075	523.15
0.4606497	543.15
0.50106608	563.15
0.56178029	593.15
0.61487659	623.15
0.64606275	643.15
0.69327556	673.15

**Tabla 4.70:** Resultados de caracterización de la mezcla 4 utilizando la Estrategia 2 para la fracción del petróleo Brent.

<i>Mezcla</i>	<i>Función Objetivo</i>	<i>m<sub>C</sub> (gr)</i>	<i>m<sub>H</sub> (gr)</i>	<i>Tiempo de cómputo</i>
1	0.02172813	4720.784	847.9161	83 min, 10.295 seg
2	0.00020356	1668.882	298.6248	236 min, 25.074 seg
3	0.00006458	13190.83	2359.926	8 hr, 29 min, 20.877 seg
4	0.00003233	16976.08	3035.433	25 hr, 42 min, 49.607 seg

**Tabla 4.71:** Efectividad de los resultados obtenidos mediante la Estrategia 2 para la fracción del petróleo Brent.



**Figura 4.15:** Curvas de destilación TBP calculadas con la Estrategia 2 para la fracción del petróleo Brent.

#### 4.7. Discusión de resultados

Tal como se aprecia en los resultados, los obtenidos mediante la Estrategia 1 presentan en general considerables desviaciones en las predicciones para la mayoría de las mezclas. Para mezclas con  $c \geq 6$  componentes, las caracterizaciones son relativamente buenas, con la limitante de que los componentes propuestos hayan sido los adecuados, de otra forma las predicciones serán deficientes. Por otro lado, las caracterizaciones realizadas con la Estrategia 2 tienden a ser mejores cuando las mezclas poseen  $c \geq 5$  componentes. Esto no es de sorprenderse, ya que la Estrategia 2 realiza una búsqueda exhaustiva para que la caracterización sea la más apropiada, independientemente de los componentes y el número de ellos con los que la búsqueda haya sido inicializada. Otra comparación entre ambas estrategias radica en que los tiempos de cómputo consumidos en la Estrategia 2 son considerablemente más elevados. Sin embargo, la caracterización con la segunda estrategia tiende a ser superior en la mayoría de los casos estudio, aun con mezclas de igual número de componentes.

Otro detalle a analizar es que, en varios casos de estudio, las mezclas resultantes no coinciden con el número de componentes inicializados. Esto es debido a que con un menor número de componentes, los resultados obtenidos se ajustan mejor a los datos experimentales. Esto se evidencia con el caso de la fracción del petróleo hipotética, donde los componentes inicializados fueron declarados que contuvieran más componentes incluyendo a los mismos de la mezcla original. Esto fue realizado con la finalidad de corroborar que el método de caracterización haya sido programado correctamente. Tal como se esperaba, los resultados obtenidos en ambas estrategias retornan a la solución, excepto los obtenidos con la Mezcla 1 ya que el número de componentes es inferior al original. A pesar de que se incorporan otros componentes en las mezclas inicializadas, éstos no presentan contribución de sus masas, causando nula perturbación en las mezclas. Así se demuestra que, independientemente del número de componentes inicializados, el método de caracterización formula las mezclas que realicen la mejor predicción con los componentes y sus masas más apropiados.

Los resultados obtenidos en el caso de Argirov *et al.* revelan que la mayoría de las mezclas presentan un menor número de componentes al inicial propuesto, pero aun así las predicciones no son buenas. Algunas mezclas presentan ligeras predicciones adecuadas en los primeros puntos experimentales de la curva de destilación TBP. Sin embargo, en el resto de la curva las predicciones se desvían considerablemente. Para mezclas de petróleo crudo pesado se ha sugerido que si se desean formular modelos de predicción, datos experimentales de fracciones masa vaporizadas no sean mayores que 0.75 (Pedersen *et al.*, 1984). Además, las evaporaciones no deben ser mayores a 350 °C (Riazi, 2005); los mismos autores lo confirman con su modelo formulado. La razón es debido a que la energía y el tiempo consumidos aumentan considerablemente, mientras que la evaporación es pobre, por lo que los datos experimentales no son del todo confiables y, por ende, el modelo fallará en sus predicciones.



Inclusive, se corre el riesgo de *cracking*, condición que en ocasiones no es deseada debido a que se modifica la estructura molecular de los componentes originales. Para evitarlo es posible aplicar condiciones de vacío (Hosein y Dawe, 2011). Esto último sale de los propósitos de este trabajo de tesis, ya que hay que recordar que los cálculos se están llevando a cabo a presión atmosférica.

Es por ello que, para mejorar la caracterización, se debieran incorporar otro tipo de componentes: isómeros, olefinas, incluso componentes que posean grupos funcionales con elementos diferentes al carbono e hidrógeno. Para ser considerados estos componentes, sus puntos normales de ebullición deben ser cercanos a los datos experimentales de curvas de destilación TBP. Otra alternativa sería incluir componentes con mayores puntos de ebullición a los considerados en las mezclas inicializadas; es decir, contemplar componentes más pesados. Sin embargo, como se comentó anteriormente esto no es posible debido a los métodos de estimación de sus parámetros que se están utilizando. Para componentes más pesados que  $C_{35}H_{72}$  la estimación del factor acéntrico se condiciona, obteniendo valores negativos los cuales carecen de sentido físico. Un método de estimación de parámetros diferente pudiera ser utilizado para éstos propósitos. Además, hay que recordar que para los casos de estudio obtenidos de la literatura, la contribución atómica de sus elementos no está siendo considerada. Posiblemente si contáramos con estos datos, las predicciones pudieran mejorar.

## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos revelan que con la Estrategia 2 las predicciones respecto a los datos experimentales son mejores en comparación a la Estrategia 1. Esto era de esperarse, ya que la Estrategia 2 realiza una búsqueda exhaustiva para conocer cuáles componentes y con qué masas son los más adecuados para la caracterización. Con la Estrategia 1, una relativa caracterización adecuada es realizada aproximadamente con mezclas que contienen 6 componentes, siempre y cuando éstos se hayan declarado apropiadamente. Sin embargo, con la Estrategia 2 las caracterizaciones revelan ser mejores aun con mezclas que contienen 5 componentes. Incluso, con un mayor número las predicciones revelan mejorías sustancialmente.

La desventaja que presenta la Estrategia 2 es el elevado tiempo de cómputo que consume para resolverse. Es aquí donde el usuario que pretenda hacer uso de la metodología propuesta debe tomar la decisión de cuál de las estrategias seleccionar. La Estrategia 1 consume poco tiempo de cómputo, pero se le necesita declarar al algoritmo qué componentes son los apropiados, cosa que en realidad es una incógnita por lo que en ocasiones las predicciones no son adecuadas. La Estrategia 2 evita ésta búsqueda metódica para el usuario. No hay que olvidar que la aplicación práctica para la que está formulada la metodología propuesta es para el diseño de equipos, principalmente separadores flash, columnas de destilación, incluyendo condensadores y rehervidores. Por lo tanto, es fundamental realizar la caracterización de las fracciones de petróleo lo más apegada posible a los datos experimentales. Es por ello que la sugerencia es seleccionar la Estrategia 2.

Para el caso de estudio de la fracción de petróleo hipotética, los resultados revelan que la caracterización siempre retorna a la solución; es decir, a la mezcla original con que se formularon los datos experimentales a pesar de incorporarle otros componentes a las mezclas. Esto evidencia que cuando los componentes a caracterizar son apropiadamente declarados, las predicciones serán bastante buenas. Para el resto de los casos de estudio y pese a que datos de análisis elemental no son incluidos, existen buenas predicciones en particular cuando se utiliza la Estrategia 2.

Cuando se cuenta con datos experimentales de curvas de destilación TBP con valores superiores a 0.75 tal como el caso de Argirov *et al.* (2012), los resultados revelan predicciones deficientes con ambas estrategias. Modelos de predicción de éstas curvas ya habían revelado inadecuadas estimaciones en esa región (Willman, 1985; Habhtalab y Mahmoodi, 2010; Argirov *et al.*, 2012). Para superar estas deficiencias, se sugiere incorporar otro tipo de componentes tales como isómeros, alquenos o aromáticos.

Para trabajos futuros se propone utilizar la misma metodología planteada en este trabajo pero con métodos de estimación de parámetros diferentes con el fin de evitar estimaciones inapropiadas. Tal como se comentó, una alternativa sería extender este trabajo utilizando otro tipo de componentes, desde isómeros, alquenos, y aromáticos. Incluso, se pudiera considerar formular pseudocomponentes, los cuales pudieran tener incorporados grupos funcionales más complejos. Para no perder el correcto diseño molecular, profundizar en la metodología CAMD es una buena opción. Además, como se describió a lo largo de este trabajo, el problema de caracterización corresponde a una formulación de optimización del tipo MINLP. Sería adecuado buscar alternativas de solución en este espacio de búsqueda, bien intentándolo nuevamente con GAMS o mediante lenguajes de programación diferentes como Matlab o mediante subrutinas en Fortran.

# ANEXOS

## Anexo 1: Parámetros del método de contribución de grupos de Joback y Reid\*

Property	$tfpk$	$tbk$	$tck$	$pck$	$vck$	$hf_k$	$gfk$	$hvk$	$hmk$	$CpAk$	$CpBk$	$CpCk$	$CpDk$
Units	K	K	K	bar	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{cal mol}^{-1}$	$\text{cal mol}^{-1}$	cal	$\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Group k													
CH <sub>3</sub> (1)	-5.10	23.58	0.0141	-0.0012	65	-76.45	-43.96	567	217	19.500	-8.08E-03	1.53E-04	-9.67E-08
CH <sub>2</sub> (2)	11.27	22.88	0.0189	0.0000	56	-20.64	8.42	532	619	-0.909	9.50E-02	-5.44E-05	1.19E-08
CH (3)	12.64	21.74	0.0164	0.0020	41	29.89	58.36	404	179	-23.000	2.04E-01	-2.65E-04	1.20E-07
C (4)	46.43	18.25	0.0067	0.0043	27	82.23	116.02	152	-349	-66.200	4.27E-01	-6.41E-04	3.01E-07
=CH <sub>2</sub> (1)	-4.32	18.18	0.0113	-0.0028	56	-9.63	3.77	412	-113	-23.600	-3.81E-02	1.72E-04	-1.03E-07
=CH (2)	8.73	24.96	0.0129	-0.0006	46	37.97	48.53	527	643	-8.000	1.05E-01	-9.63E-05	3.56E-08
=C (3)	11.14	24.14	0.0117	0.0011	38	83.99	92.36	511	732	-28.100	2.08E-01	-3.06E-04	1.46E-07
=C=C (2)	17.78	26.15	0.0026	0.0028	36	142.14	136.70	636	1128	27.400	-5.57E-02	1.01E-04	-5.02E-08
=CH (1)	-11.18	9.20	0.0027	-0.0008	46	79.30	77.71	276	555	24.500	-2.71E-02	1.11E-04	-6.78E-08
=C (2)	64.32	27.38	0.0020	0.0016	37	115.51	109.82	789	992	7.870	2.01E-02	-8.33E-06	1.39E-09
CH <sub>2</sub> (ss) (2)	7.75	27.15	0.0100	0.0025	48	-26.80	-3.68	573	117	-6.030	8.54E-02	-8.00E-06	-1.80E-08
CH(ss) (3)	19.88	21.78	0.0122	0.0004	38	8.67	40.99	464	775	8.670	1.62E-01	-1.60E-04	6.24E-08
C(ss) (4)	60.15	21.32	0.0042	0.0061	27	79.72	87.88	154	-328	-90.900	5.57E-01	-9.00E-04	4.69E-07
=CH(ds) (2)	8.13	26.73	0.0082	0.0011	41	2.09	11.30	608	263	-2.140	5.74E-02	-1.64E-06	-1.59E-08
=C(ds) (3)	37.02	31.01	0.0143	0.0008	32	46.43	54.05	731	572	-8.250	1.01E-01	-1.42E-04	6.78E-08
F (1)	-15.78	-0.03	0.0111	-0.0057	27	-251.92	-247.19	-160	334	26.500	-9.13E-02	1.91E-04	-1.03E-07
Cl (1)	13.55	38.13	0.0105	-0.0049	58	-71.55	-64.31	1083	601	33.300	-9.63E-02	1.87E-04	-9.96E-08
I (1)*	41.69	93.84	0.0068	-0.0034	97	21.06	5.74	2275	651	32.100	-6.41E-02	1.26E-04	-6.87E-08
OH (1)	44.45	92.88	0.0741	0.0112	28	-208.04	-189.20	4021	575	25.700	-6.91E-02	1.77E-04	-9.88E-08
ACOH (1)	82.83	76.34	0.0240	0.0184	-25	-221.65	-197.37	2987	1073	-2.810	1.11E-01	-1.16E-04	4.94E-08
O (2)	22.23	22.42	0.0168	0.0015	18	-132.22	-105.00	576	284	25.500	-6.32E-02	1.11E-04	-5.48E-08
O(ss) (2)	23.05	31.22	0.0098	0.0048	13	-138.16	-98.22	1119	1405	12.200	-1.26E-02	6.03E-05	-3.86E-08
C=O (2)	61.20	76.75	0.0380	0.0031	62	-133.22	-120.50	2144	1001	6.450	6.70E-02	-3.57E-05	2.86E-09
C=O (ss) (2)	75.97	94.97	0.0284	0.0028	55	-164.50	-126.27	1588	X	30.400	-8.29E-02	2.36E-04	-1.31E-07
CH=O (1)*	36.90	72.20	0.0379	0.0030	82	-162.03	-143.48	2173	764	30.900	-3.36E-02	1.60E-04	-9.88E-08
COOH (1)	155.50	169.09	0.0791	0.0077	89	-426.72	-387.87	4669	2641	24.100	4.27E-02	8.04E-05	-6.87E-08
COO (2)	53.60	81.10	0.0481	0.0005	82	-337.92	-301.95	2302	1663	24.500	4.02E-02	4.02E-05	-4.52E-08
=O (1)*	2.08	-10.50	0.0143	0.0101	36	-247.61	-250.83	1412	866	6.820	1.96E-02	1.27E-05	-1.78E-08
NH <sub>2</sub> (1)	66.89	73.23	0.0243	0.0109	38	-22.02	14.07	2578	840	26.900	-4.12E-02	1.64E-04	-9.76E-08
NH (2)	52.66	50.17	0.0295	0.0077	35	53.47	89.39	1538	1197	-1.210	7.62E-02	-4.86E-05	1.05E-08
NH (ss) (2)	101.51	52.82	0.0130	0.0114	29	31.65	75.61	1656	1790	11.800	-2.30E-02	1.07E-04	-6.28E-08
N (3)	48.84	11.74	0.0169	0.0074	9	123.34	163.16	453	1124	-31.100	2.27E-01	-3.20E-04	1.46E-07
=N- (2)	X	74.60	0.0255	-0.0099	X	23.61	X	797	X	X	X	X	X
=N- (ds) (2)	68.40	57.55	0.0085	0.0076	34	55.52	79.93	1560	872	8.830	-3.84E-03	4.35E-05	-2.60E-08
=NH (1)*	X	X	X	X	X	93.70	119.66	2908	X	5.690	-4.12E-03	1.28E-04	-8.88E-08
CN (1)*	59.89	125.66	0.0496	-0.0101	91	88.43	89.22	3071	577	36.500	-7.33E-02	1.84E-04	-1.03E-07
NO <sub>2</sub> (1)	127.24	152.54	0.0437	0.0064	91	-66.57	-16.83	4000	2313	25.900	-3.74E-03	1.29E-04	-8.88E-08
SH (1)	20.09	63.56	0.0031	0.0084	63	-17.33	-22.99	1645	564	35.300	-7.58E-02	1.85E-04	-1.03E-07
S (2)	34.40	68.78	0.0119	0.0049	54	41.87	33.12	1629	987	19.600	-5.61E-03	4.02E-05	-2.76E-08
S(ss) (2)	79.93	52.10	0.0019	0.0051	38	39.10	27.76	1430	372	16.700	4.81E-03	2.77E-05	-2.11E-08

\* Obtenido del libro de Poling *et al.* (2001).

## Anexo 2: Estrategia 1 programada en GAMS

§Stitle CÁLCULO DE Tb y ELV UTILIZANDO LA ESTRATEGIA 1 PARA EL CASO DE ESTUDIO DE RIAZI

Sets

g Grupos funcionales (GF) /CH3, CH2/  
j Componentes de la mezcla / C1\*C10/  
p "Puntos de fraccion vaporizada a T dada" /p1\*p23/  
Alias(jj,i,j,k,m);

Scalars

R "Cte. universal de los gases (bar.cm3/mol.K)" /83.1447/  
Ps Presion del sistema (atmosferica) (bar) /1.01325/  
maC Masa atomica del Carbono /12/  
maH Masa atomica del Hidrogeno /1/

Table

n(j,g) Numero de Grupos Funcionales 'g' que conforman la estructura del comp. 'j'

	CH3	CH2
C1	2	2
C2	2	5
C3	2	8
C4	2	11
C5	2	14
C6	2	17
C7	2	20
C8	2	23
C9	2	26
C10	2	29;

\*\*\*\*\*  
\*\* DATOS EXPERIMENTALES  
\*\*\*\*\*

Scalar

mCexp Cantidad de C en la mezcla del petróleo /1020/  
mHexp Cantidad de H en la mezcla de petróleo /190/  
Tbexp Temperatura de burbuja experimental /354.55/  
\*mCexp y mHexp no interfieren en la Función Objetivo, solo para inicializar nF

Parameter

FracVexp(p) Fracción masa vaporizada experimental a la temperatura T(p)  
/p1 0.0265, p2 0.0865, p3 0.146, p4 0.199, p5 0.239,  
p6 0.284, p7 0.327, p8 0.372, p9 0.412, p10 0.449,  
p11 0.4875, p12 0.5175, p13 0.552, p14 0.5775, p15 0.6,  
p16 0.624, p17 0.646, p18 0.659, p19 0.6845, p20 0.705,  
p21 0.7199, p22 0.738, p23 0.7535 /;

Parameter

T(p) Temperatura del flash Isotermico al punto 'p'(K)  
/p1 365.15, p2 391.15, p3 413.85, p4 440.65, p5 462.65,  
p6 485.65, p7 503.15, p8 521.15, p9 543.65, p10 559.65,  
p11 573.65, p12 587.15, p13 610.95, p14 614.65, p15 627.15,  
p16 637.45, p17 640.55, p18 660.15, p19 673.55, p20 684.85,  
p21 694.15, p22 704.65, p23 710.15 /;

\*\*\*\*\*  
\*\* PARAMETROS PARA LA ESTIMACION DE PROPIEDADES CRITICAS  
\*\* POR MEDIO DEL METODO DE CONTRIBUCION DE GRUPOS DE JOBACK-REID  
\*\*\*\*\*

Parameters

Teg(g) Temperatura normal de ebullicion de 'g' (K)  
/ CH3 23.58  
CH2 22.88 /

Tcg(g) Temperatura critica de 'g' (K)  
/CH3 0.0141  
CH2 0.0189 /

Pcg(g) Presion critica de 'g' (bar)  
/CH3 -0.0012  
CH2 0.0 /

Vcg(g) "Volumen critico de 'g' (cm3/mol)"  
/ CH3 65  
CH2 56 /

Atoms(g) Numero de atomos que posee 'g'  
/CH3 4  
CH2 3 /

\*\*\*\*\*  
\*\* PROPIEDADES CRITICAS DE 'j' ESTIMADAS MEDIANTE EL METODO DE JOBACK-REID  
\*\*\*\*\*

Parameter

PM(j) "Peso molecular del componente 'j' (gr/mol)"  
Tej(j) Temperatura normal de ebullicion (K) de 'j'  
Tcj(j) Temperatura critica de 'j'(K)  
Pcj(j) Presion critica de 'j' (bar)  
Vcj(j) "Volumen critico de 'j' (cm3/mol) "  
wj(j) Factor acentrico de 'j';

\*\*\*\*\*

\*\* PARAMETROS PARA INICIALIZACION

\*\*\*\*\*

Parameter

dif Parametro auxiliar  
aux Parametro auxiliar  
nV0(j) Inicializacion de moles de 'j' en fase vapor;

\*\*\*\*\*

\*\* VARIABLES

\*\*\*\*\*

Positive Variable

mC Masa de Carbono en la mezcla (gr)  
mH Masa de Hidrógeno en la mezcla (gr)  
nF(j) Moles iniciales del componente 'j'

\*\* VARIABLES PARA CALCULAR EL PUNTO DE BURBUJA Tb:

Tb Temperatura de burbuja de la mezcla (K)  
yTb(j) Fraccion molar de 'j' en fase vap en el punto de burbuja  
ZLTb Factor de compresibilidad en mezcla en fase liq del ELV al punto de burbuja  
ZVTb Factor de compresibilidad en mezcla en fase vap del ELV al punto de burbuja  
fLTb(j) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase liq del ELV al punto de burbuja  
fVTb(j) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase vap del ELV al punto de burbuja

\*\* VARIABLES PARA CALCULAR EL ELV DADO EL PUNTO 'p':

nLj(j,p) Moles de 'j' en la fase liq del ELV al punto 'p'  
L(p) Moles totales en la fase liq del ELV al punto 'p'  
nVj(j,p) Moles de 'j' en la fase vap del ELV al punto 'p'  
V(p) Moles totales en la fase vap del ELV al punto 'p'  
ZL(p) Factor de compresibilidad en mezcla en fase liq del ELV al punto 'p'  
ZV(p) Factor de compresibilidad en mezcla en fase vap del ELV al punto 'p'  
fL(j,p) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase liq del ELV al punto 'p'  
fV(j,p) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase vap del ELV al punto 'p'  
FracV(p) Fracción Masa vaporizada en el punto 'p'

Variable

Fobj "Funcion objetivo a minimizar: Balance de materia fase vapor(Tb), fase liquida(Tr) y Energia libre de Gibbs" ;

\*\*\*\*\*

\*\* FUNCION OBJETIVO A MINIMIZAR:

\*\*\*\*\*

Equation

eq1 Funcion objetivo: punto de burbuja y equilibrios a P y un conjunto de Ts;  
eq1.. Fobj = e= sum(p, sqr(fracv(p) - fracvexp(p))) + sqr(Tb - Tbexp);

\*\*\*\*\*

\*\* CÁLCULOS PARA EL BALANCE DE MASA

\*\*\*\*\*

Equation

eq2 Cálculo de la masa de Carbono en la mezcla;

eq2..  $mC = e = maC * \sum(j, nF(j) * \sum(g, n(j,g)));$

Equation

eq3 Cálculo de la masa de Hidrógeno en la mezcla;

eq3..  $mH = e = maH * \sum(j, nF(j) * (3 * n(j, "CH3") + 2 * n(j, "CH2")));$

\*\*\*\*\*

\*\* CÁLCULOS PARA EL PUNTO DE BURBUJA

\*\*\*\*\*

Equation

eq4 Balance de materia en fase vap en el punto de burbuja;

eq4..  $\sum(j, yTb(j)) = e = 1;$

Equation

eq5(j) Balance de materia en fase vap en el punto de burbuja;

eq5(j)..  $fLTb(j) = e = fVTb(j);$

Equation

eq6 Solucion de PR-EOS para Z en fase liq de la mezcla al punto de burbuja;

eq6..  $ZLTb * \text{sqr}(ZLTb)$

$$\begin{aligned} & - (1 - \sum(k, (nF(k) / \sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / (R * Tb)) * \text{sqr}(ZLTb) \\ & + (\sum(m, k), (nF(m) / \sum(i, nF(i))) * (nF(k) / \sum(i, nF(i))) * (1 - (1 - ( \\ & 2 * (Vc_j(m) * Vc_j(k)) ** (1/6) / (Vc_j(m) ** (1/3) + Vc_j(k) ** (1/3)) ** 3)) * \text{sqr}((0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 \\ & + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(m)) + 0.01667 * (w_j(m) ** 3)) * (1 - \\ & \text{sqr}(Tb / Tc_j(m)))) * \text{sqr}(R * Tc_j(m)) / Pc_j(m)) * (0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(k)) \\ & + 0.01667 * (w_j(k) ** 3)) * (1 - \text{sqr}(Tb / Tc_j(k)))) * \text{sqr}(R * Tc_j(k)) / Pc_j(k))) * Ps / \text{sqr}(R * Tb) - 3 * \text{sqr}(\sum(k, \\ & (nF(k) / \sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / (R * Tb)) - 2 * \sum(k, (nF(k) / \sum(i, \\ & nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / (R * Tb)) * ZLTb \\ & - (\sum(m, k), (nF(m) / \sum(i, nF(i))) * (nF(k) / \sum(i, nF(i))) * (1 - (1 - ( \\ & 2 * (Vc_j(m) * Vc_j(k)) ** (1/6) / (Vc_j(m) ** (1/3) + Vc_j(k) ** (1/3)) ** 3)) * \text{sqr}((0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 \\ & + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(m)) + 0.01667 * (w_j(m) ** 3)) * (1 - \\ & \text{sqr}(Tb / Tc_j(m)))) * \text{sqr}(R * Tc_j(m)) / Pc_j(m)) * (0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(k)) \\ & + 0.01667 * (w_j(k) ** 3)) * (1 - \text{sqr}(Tb / Tc_j(k)))) * \text{sqr}(R * Tc_j(k)) / Pc_j(k))) * Ps / \text{sqr}(R * Tb) * \sum(k, \\ & (nF(k) / \sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / (R * Tb) - \text{sqr}(\sum(k, (nF(k) / \sum(i, \\ & nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / (R * Tb)) - \sum(k, (nF(k) / \sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) \\ & ) * Ps / (R * Tb) * \sum(k, (nF(k) / \sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / (R * Tb) * \sum(k, (nF(k) / \sum(i, \\ & nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / (R * Tb)) = e = 0; \end{aligned}$$

Equation

eq7 Solucion de PR-EOS para Z en fase vap de la mezcla al punto de burbuja;

eq7..  $ZVTb * \text{sqr}(ZVTb)$

$$- (1 - \sum(k, yTb(k) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / (R * Tb)) * \text{sqr}(ZVTb)$$



$$\begin{aligned}
& +(\sum(m,k), yTb(m)*yTb(k)*(1-(1-(2*(Vcj(m)*Vcj(k))^{1/6}/(Vcj(m)^{1/3}+Vcj(k)^{1/3})))^{**3})*\sqrt{(0.45724*\sqrt{1+(0.3796+1.485*wj(m)-0.1644*\sqrt{wj(m)}+0.01667*(wj(m)^{**3}))*(1-\sqrt{Tb/Tcj(m))})}*\sqrt{R*Tcj(m)/Pcj(m)}*(0.45724*\sqrt{1+(0.3796+1.485*wj(k)-0.1644*\sqrt{wj(k)}+0.01667*(wj(k)^{**3}))*(1-\sqrt{Tb/Tcj(k))})}*\sqrt{R*Tcj(k)/Pcj(k)})*Ps/\sqrt{R*Tb}-3*\sqrt{\sum(k, yTb(k)*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k)}*Ps/(R*Tb))-2*\sum(k, yTb(k)*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k))*Ps/(R*Tb))*ZVTb \\
& -(\sum(m,k), yTb(m)*yTb(k)*(1-(1-(2*(Vcj(m)*Vcj(k))^{1/6}/(Vcj(m)^{1/3}+Vcj(k)^{1/3})))^{**3})*\sqrt{(0.45724*\sqrt{1+(0.3796+1.485*wj(m)-0.1644*\sqrt{wj(m)}+0.01667*(wj(m)^{**3}))*(1-\sqrt{Tb/Tcj(m))})}*\sqrt{R*Tcj(m)/Pcj(m)}*(0.45724*\sqrt{1+(0.3796+1.485*wj(k)-0.1644*\sqrt{wj(k)}+0.01667*(wj(k)^{**3}))*(1-\sqrt{Tb/Tcj(k))})}*\sqrt{R*Tcj(k)/Pcj(k)})*Ps/\sqrt{R*Tb}*\sum(k, yTb(k)*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k))*Ps/(R*Tb)-\sqrt{\sum(k, yTb(k)*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k))*Ps/(R*Tb)}-\sum(k, yTb(k)*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k))*Ps/(R*Tb)*\sum(k, yTb(k)*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k))*Ps/(R*Tb)*\sum(k, yTb(k)*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k))*Ps/(R*Tb))=e=0;
\end{aligned}$$

Equation

eq8(j) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase liq al punto de burbuja;

$$\text{eq8(j).. } f_{LTb(j)} = e = (nF(j)/\sum(i, nF(i))) * Ps * \exp( (0.0778 * R * Tcj(j) / Pcj(j) / \sum(k, (nF(k) / \sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tcj(k) / Pcj(k) )) * (ZLTb - 1) - \log(ZLTb - \sum(k, (nF(k) / \sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tcj(k) / Pcj(k) )) * Ps / (R * Tb) )$$

$$\begin{aligned}
& -(\sum(m,k), (nF(m)/\sum(i, nF(i)))*(nF(k)/\sum(i, nF(i)))*(1-(1-(2*(Vcj(m)*Vcj(k))^{1/6}/(Vcj(m)^{1/3}+Vcj(k)^{1/3})))^{**3})*\sqrt{(0.45724*\sqrt{1+(0.3796+1.485*wj(m)-0.1644*\sqrt{wj(m)}+0.01667*(wj(m)^{**3}))*(1-\sqrt{Tb/Tcj(m))})}*\sqrt{R*Tcj(m)/Pcj(m)}*(0.45724*\sqrt{1+(0.3796+1.485*wj(k)-0.1644*\sqrt{wj(k)}+0.01667*(wj(k)^{**3}))*(1-\sqrt{Tb/Tcj(k))})}*\sqrt{R*Tcj(k)/Pcj(k)})*Ps/\sqrt{R*Tb})/(2*\sqrt{2}*\sum(k, (nF(k)/\sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tcj(k) / Pcj(k) ) * Ps / (R * Tb) ) * (2 * \sum(k, (nF(k) / \sum(i, nF(i))) * (1 - ((1 - (2 * (Vcj(j) * Vcj(k))^{1/6} / (Vcj(j)^{1/3} + Vcj(k)^{1/3})))^{**3}))) * \sqrt{(0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * wj(j) - 0.1644 * \sqrt{wj(j)} + 0.01667 * (wj(j)^{**3})) * (1 - \sqrt{Tb / Tcj(j))})} * \sqrt{R * Tcj(j) / Pcj(j)} * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * wj(k) - 0.1644 * \sqrt{wj(k)} + 0.01667 * (wj(k)^{**3})) * (1 - \sqrt{Tb / Tcj(k))})} * \sqrt{R * Tcj(k) / Pcj(k) / \sum(k, (nF(k) / \sum(i, nF(i)) * (nF(m) / \sum(i, nF(i)) * (nF(k) / \sum(i, nF(i)) * (1 - (1 - (2 * (Vcj(m) * Vcj(k))^{1/6} / (Vcj(m)^{1/3} + Vcj(k)^{1/3})))^{**3})*\sqrt{(0.45724*\sqrt{1+(0.3796+1.485*wj(m)-0.1644*\sqrt{wj(m)}+0.01667*(wj(m)^{**3}))*(1-\sqrt{Tb/Tcj(m))})}*\sqrt{R*Tcj(m)/Pcj(m)}*(0.45724*\sqrt{1+(0.3796+1.485*wj(k)-0.1644*\sqrt{wj(k)}+0.01667*(wj(k)^{**3}))*(1-\sqrt{Tb/Tcj(k))})}*\sqrt{R*Tcj(k)/Pcj(k)}) - 0.0778 * R * Tcj(j) / Pcj(j) / \sum(k, (nF(k) / \sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tcj(k) / Pcj(k) )) * \log( (ZLTb + 2.414 * \sum(k, (nF(k) / \sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tcj(k) / Pcj(k) ) * Ps / (R * Tb) ) / (ZLTb - 0.414 * \sum(k, (nF(k) / \sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tcj(k) / Pcj(k) ) * Ps / (R * Tb) ) ) );
\end{aligned}$$

Equation

eq9(j) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase liq al punto de burbuja;

$$\begin{aligned}
\text{eq9(j).. } f_{VTb(j)} & = e = yTb(j) * Ps * \exp( (0.0778 * R * Tcj(j) / Pcj(j) / \sum(k, yTb(k) * 0.0778 * R * Tcj(k) / Pcj(k) )) * (ZVTb - 1) - \log(ZVTb - \sum(k, yTb(k) * 0.0778 * R * Tcj(k) / Pcj(k) ) * Ps / (R * Tb) ) \\
& -(\sum(m,k), yTb(m)*yTb(k)*(1-(1-(2*(Vcj(m)*Vcj(k))^{1/6}/(Vcj(m)^{1/3}+Vcj(k)^{1/3})))^{**3})*\sqrt{(0.45724*\sqrt{1+(0.3796+1.485*wj(m)-0.1644*\sqrt{wj(m)}+0.01667*(wj(m)^{**3}))*(1-\sqrt{Tb/Tcj(m))})}*\sqrt{R*Tcj(m)/Pcj(m)}*(0.45724*\sqrt{1+(0.3796+1.485*wj(k)-0.1644*\sqrt{wj(k)}+0.01667*(wj(k)^{**3}))*(1-\sqrt{Tb/Tcj(k))})}*\sqrt{R*Tcj(k)/Pcj(k)})*Ps/\sqrt{R*Tb})/(2*\sqrt{2}*\sum(k, yTb(k)*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k))*Ps/(R*Tb))*\sum(k, yTb(k)*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k))*Ps/(R*Tb))
\end{aligned}$$

$$\frac{(1 - ((1 - (2 * (V_{cj}(j) * V_{cj}(k))^{1/6}) / (V_{cj}(j)^{1/3} + V_{cj}(k)^{1/3}))^{1/3})) * \sqrt{(0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(j) - 0.1644 * \sqrt{w_j(j)} + 0.01667 * (w_j(j)^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b/T_{cj}(j)})) * \sqrt{R * T_{cj}(j)} / P_{cj}(j)} * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)} + 0.01667 * (w_j(k)^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b/T_{cj}(k)})) * \sqrt{R * T_{cj}(k)} / P_{cj}(k)})) / \sum(m, k, y_{Tb}(m) * y_{Tb}(k) * (1 - (1 - (2 * (V_{cj}(m) * V_{cj}(k))^{1/6}) / (V_{cj}(m)^{1/3} + V_{cj}(k)^{1/3}))^{1/3})) * \sqrt{(0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \sqrt{w_j(m)} + 0.01667 * (w_j(m)^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b/T_{cj}(m)})) * \sqrt{R * T_{cj}(m)} / P_{cj}(m)} * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)} + 0.01667 * (w_j(k)^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b/T_{cj}(k)})) * \sqrt{R * T_{cj}(k)} / P_{cj}(k)})) - 0.0778 * R * T_{cj}(j) / P_{cj}(j) / \sum(k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * \log((ZVT_b + 2.414 * \sum(k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b)) / (ZVT_b - 0.414 * \sum(k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b))) ) ;$$

\*\*\*\*\*  
 \*\* CÁLCULOS PARA EL ELV EN EL PUNTO 'p'  
 \*\*\*\*\*

Equation

eq10(j,p) Balance de materia por componente 'j' en el ELV del punto 'p';  
 eq10(j,p)..  $nL_j(j,p) + nV_j(j,p) = e = nF(j)$ ;

Equation

eq11(p) Moles totales en fase liq del ELV en el punto 'p';  
 eq11(p)..  $\sum(j, nL_j(j,p)) = e = L(p)$ ;

Equation

eq12(p) Moles totales en fase vap del ELV en el punto 'p';  
 eq12(p)..  $\sum(j, nV_j(j,p)) = e = V(p)$ ;

Equation

eq13(p) Solucion de PR-EOS para Z en fase liq del ELV para la mezcla en el punto 'p';  
 eq13(p)..  $ZL(p) * \sqrt{ZL(p)}$   

$$-(1 - \sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p))) * \sqrt{ZL(p)}$$

$$+ (\sum(m, k, (nL_j(m,p) / L(p)) * (nL_j(k,p) / L(p)) * (1 - (1 - (2 * (V_{cj}(m) * V_{cj}(k))^{1/6}) / (V_{cj}(m)^{1/3} + V_{cj}(k)^{1/3}))^{1/3})) * \sqrt{(0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \sqrt{w_j(m)} + 0.01667 * (w_j(m)^{1/3})) * (1 - \sqrt{T(p) / T_{cj}(m)})) * \sqrt{R * T_{cj}(m)} / P_{cj}(m)} * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)} + 0.01667 * (w_j(k)^{1/3})) * (1 - \sqrt{T(p) / T_{cj}(k)})) * \sqrt{R * T_{cj}(k)} / P_{cj}(k)})) * P_s / \sqrt{R * T(p)} - 3 * \sqrt{\sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p))} - 2 * \sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p))) * ZL(p)$$

$$-(\sum(m, k, (nL_j(m,p) / L(p)) * (nL_j(k,p) / L(p)) * (1 - (1 - (2 * (V_{cj}(m) * V_{cj}(k))^{1/6}) / (V_{cj}(m)^{1/3} + V_{cj}(k)^{1/3}))^{1/3})) * \sqrt{(0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \sqrt{w_j(m)} + 0.01667 * (w_j(m)^{1/3})) * (1 - \sqrt{T(p) / T_{cj}(m)})) * \sqrt{R * T_{cj}(m)} / P_{cj}(m)} * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)} + 0.01667 * (w_j(k)^{1/3})) * (1 - \sqrt{T(p) / T_{cj}(k)})) * \sqrt{R * T_{cj}(k)} / P_{cj}(k)})) * P_s / \sqrt{R * T(p)} * \sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p)) - \sqrt{\sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p))} - \sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p)) * \sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p)) * \sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p)) = e = 0;$$

Equation

eq14(p) Solucion de PR-EOS en fase vap del ELV para la mezcla en el punto 'p';  
 eq14(p)..  $ZV(p) * \sqrt{ZV(p)}$

$$\begin{aligned}
& - (1 - \sum_k (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * P_s / (R * T(p)) * \text{sqr}(ZV(p)) \\
& + (\sum_k (m,k), (nV_j(m,p)/V(p)) * (nV_j(k,p)/V(p)) * (1 - (1 - (2 * (V_{c_j}(m) * V_{c_j}(k))^{1/6}) / (V_{c_j}(m)^{1/3} + V_{c_j}(k)^{1/3}))^{**3}) * \text{sqr}((0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 \\
& + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(m)) + 0.01667 * (w_j(m)^{**3})) * (1 - \text{sqr}(T(p)/T_{c_j}(m)))) * \text{sqr}(R * T_{c_j}(m)) / P_{c_j}(m)) * (0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - \\
& 0.1644 * \text{sqr}(w_j(k)) + 0.01667 * (w_j(k)^{**3})) * (1 - \text{sqr}(T(p)/T_{c_j}(k)))) * \text{sqr}(R * T_{c_j}(k)) / P_{c_j}(k))) * P_s / \text{sqr}(R * T(p)) - 3 * \text{sqr}(\sum_k (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * P_s / (R * T(p)) - 2 * \sum_k (k, \\
& (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * P_s / (R * T(p)) * ZV(p) \\
& - (\sum_k (m,k), (nV_j(m,p)/V(p)) * (nV_j(k,p)/V(p)) * (1 - (1 - (2 * (V_{c_j}(m) * V_{c_j}(k))^{1/6}) / (V_{c_j}(m)^{1/3} + V_{c_j}(k)^{1/3}))^{**3}) * \text{sqr}((0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 \\
& + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(m)) + 0.01667 * (w_j(m)^{**3})) * (1 - \text{sqr}(T(p)/T_{c_j}(m)))) * \text{sqr}(R * T_{c_j}(m)) / P_{c_j}(m)) * (0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - \\
& 0.1644 * \text{sqr}(w_j(k)) + 0.01667 * (w_j(k)^{**3})) * (1 - \text{sqr}(T(p)/T_{c_j}(k)))) * \text{sqr}(R * T_{c_j}(k)) / P_{c_j}(k))) * P_s / \text{sqr}(R * T(p)) * \sum_k (k, (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * P_s / (R * T(p)) - \text{sqr}(\sum_k (k, \\
& (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * P_s / (R * T(p)) - \sum_k (k, \\
& (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * P_s / (R * T(p)) * \sum_k (k, \\
& (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * P_s / (R * T(p)) * \sum_k (k, \\
& (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * P_s / (R * T(p)) = e = 0;
\end{aligned}$$

Equation

eq15(j,p) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase liq del ELV en el punto 'p';

eq15(j,p)..  $fL(j,p) = e = (nL_j(j,p)/L(p)) * P_s * \exp( (0.0778 * R * T_{c_j}(j) / P_{c_j}(j) / \sum_k (k,$

$(nL_j(k,p)/L(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * (ZL(p) - 1) - \log(ZL(p) - \sum_k (k,$

$(nL_j(k,p)/L(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * P_s / (R * T(p)) )$

$- (\sum_k (m,k), (nL_j(m,p)/L(p)) * (nL_j(k,p)/L(p)) * (1 - (1 - (2 * (V_{c_j}(m) * V_{c_j}(k))^{1/6}) / (V_{c_j}(m)^{1/3} + V_{c_j}(k)^{1/3}))^{**3}) * \text{sqr}((0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(m)) + 0.01667 * (w_j(m)^{**3})) * (1 - \text{sqr}(T(p)/T_{c_j}(m)))) * \text{sqr}(R * T_{c_j}(m)) / P_{c_j}(m)) * (0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(k)) + 0.01667 * (w_j(k)^{**3})) * (1 - \text{sqr}(T(p)/T_{c_j}(k)))) * \text{sqr}(R * T_{c_j}(k)) / P_{c_j}(k))) * P_s / \text{sqr}(R * T(p)) / (2 * \text{sqr}(2) * \sum_k (k, (nL_j(k,p)/L(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * P_s / (R * T(p))) * (2 * \sum_k (k, (nL_j(k,p)/L(p)) *$

$(1 - (1 - (2 * (V_{c_j}(j) * V_{c_j}(k))^{1/6}) / (V_{c_j}(j)^{1/3} + V_{c_j}(k)^{1/3}))^{**3}) * \text{sqr}((0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(j) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(j)) + 0.01667 * (w_j(j)^{**3})) * (1 - \text{sqr}(T(p)/T_{c_j}(j)))) * \text{sqr}(R * T_{c_j}(j)) / P_{c_j}(j)) * (0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(k)) + 0.01667 * (w_j(k)^{**3})) * (1 - \text{sqr}(T(p)/T_{c_j}(k)))) * \text{sqr}(R * T_{c_j}(k)) / P_{c_j}(k))) /$

$\sum_k (m,k), (nL_j(m,p)/L(p)) * (nL_j(k,p)/L(p)) * (1 - (1 - (2 * (V_{c_j}(m) * V_{c_j}(k))^{1/6}) / (V_{c_j}(m)^{1/3} + V_{c_j}(k)^{1/3}))^{**3}) * \text{sqr}((0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(m)) + 0.01667 * (w_j(m)^{**3})) * (1 - \text{sqr}(T(p)/T_{c_j}(m)))) * \text{sqr}(R * T_{c_j}(m)) / P_{c_j}(m)) * (0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(k)) + 0.01667 * (w_j(k)^{**3})) * (1 - \text{sqr}(T(p)/T_{c_j}(k)))) * \text{sqr}(R * T_{c_j}(k)) / P_{c_j}(k))) * -0.0778 * R * T_{c_j}(j) / P_{c_j}(j) / \sum_k (k, (nL_j(k,p)/L(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * \log( (ZL(p) + 2.414 * \sum_k (k, (nL_j(k,p)/L(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * P_s / (R * T(p))) / (ZL(p) - 0.414 * \sum_k (k, (nL_j(k,p)/L(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * P_s / (R * T(p)) ) )$ );

Equation

eq16(j,p) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase vap del ELV en el punto 'p';

eq16(j,p)..  $fV(j,p) = e = (nV_j(j,p)/V(p)) * P_s * \exp( (0.0778 * R * T_{c_j}(j) / P_{c_j}(j) / \sum_k (k,$

$(nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * (ZV(p) - 1) - \log(ZV(p) - \sum_k (k,$

$(nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) ) * P_s / (R * T(p)) )$

$$\begin{aligned}
& -(\sum(m,k), (nVj(m,p)/V(p))*(nVj(k,p)/V(p))*(1-(1- \\
& 2*(Vcj(m)*Vcj(k))^{1/6}/(Vcj(m)^{1/3}+Vcj(k)^{1/3}))^{**3})*\sqrt{(0.45724*\sqrt{1+(0.3796 \\
& +1.485*wj(m)-0.1644*\sqrt{wj(m)}+0.01667*(wj(m)**3))*(1- \\
& \sqrt{T(p)/Tj(m))})*\sqrt{R*Tj(m)}/Pcj(m))*(0.45724*\sqrt{1+(0.3796+1.485*wj(k)- \\
& 0.1644*\sqrt{wj(k)}+0.01667*(wj(k)**3))*(1-\sqrt{T(p)/Tj(k)})})*\sqrt{R*Tj(k)}/Pcj(k)) \\
& )*Ps/\sqrt{R*T(p)})/(2*\sqrt{2}*\sum(k, (nVj(k,p)/V(p))*0.0778*R*Tj(k)/Pcj(k) \\
& )*Ps/(R*T(p))))*(2*\sum(k, (nVj(k,p)/V(p))* \\
& (1-((1-(2*(Vcj(j)*Vcj(k))^{1/6}/(Vcj(j)^{1/3}+Vcj(k)^{1/3}))^{**3})*\sqrt{(0.45724*\sqrt{1+(0.3796 \\
& +1.485*wj(j)-0.1644*\sqrt{wj(j)}+0.01667*(wj(j)**3))*(1- \\
& \sqrt{T(p)/Tj(j))})*\sqrt{R*Tj(j)}/Pcj(j))*(0.45724*\sqrt{1+(0.3796+1.485*wj(k)-0.1644*\sqrt{wj(k)} \\
& +0.01667*(wj(k)**3))*(1-\sqrt{T(p)/Tj(k)})})*\sqrt{R*Tj(k)}/Pcj(k))))/ \\
& \sum(m,k), (nVj(m,p)/V(p))*(nVj(k,p)/V(p))*(1-(1- \\
& 2*(Vcj(m)*Vcj(k))^{1/6}/(Vcj(m)^{1/3}+Vcj(k)^{1/3}))^{**3})*\sqrt{(0.45724*\sqrt{1+(0.3796 \\
& +1.485*wj(m)-0.1644*\sqrt{wj(m)}+0.01667*(wj(m)**3))*(1- \\
& \sqrt{T(p)/Tj(m))})*\sqrt{R*Tj(m)}/Pcj(m))*(0.45724*\sqrt{1+(0.3796+1.485*wj(k)- \\
& 0.1644*\sqrt{wj(k)}+0.01667*(wj(k)**3))*(1-\sqrt{T(p)/Tj(k)})})*\sqrt{R*Tj(k)}/Pcj(k)))- \\
& 0.0778*R*Tj(j)/Pcj(j)/\sum(k, (nVj(k,p)/V(p))*0.0778*R*Tj(k)/Pcj(k)))*\log((ZV(p)+2.414*\sum(k, \\
& (nVj(k,p)/V(p))*0.0778*R*Tj(k)/Pcj(k))*Ps/(R*T(p)))/(ZV(p)-0.414*\sum(k, \\
& (nVj(k,p)/V(p))*0.0778*R*Tj(k)/Pcj(k))*Ps/(R*T(p)))));
\end{aligned}$$

Equation

eq17(j,p) Igualdad de fugacidades de 'j' en los puntos 'p' del ELV;

eq17(j,p).. fV(j,p)=e=fL(j,p);

Equation

eq18(p) Cálculo de la fracción MASA vaporizada;

eq18(p).. FracV(p)=e=sum(j, nVj(j,p)\*PM(j))/sum(j, nF(j)\*PM(j));

Modelo1 "Calculo del punto de burbuja y del ELV a P, T y nF(j)"

/all/;

option decimals = 8;

option nlp = conopt;

option reslim = 1e6;

option iterlim = 1e6;

Modelo1.optfile = 1;

\$onecho > conopt.opt

Rtnwtr = 1e-9

Rtmaxv = 1e200

lspret = f

lstcrs = t

lsscal = t

\*rtmins = 1e-15

rtmaxs = 1e15

lslack = t

\*lsmxbs = f

```

Immxf = 1
lslp = f
*lsanrm = t
Rtnwmi = 1e-8
*Dohess = f
rtredg = 9e-10
$offecho

```

```

*** Cálculo del peso molecular y propiedades críticas

```

```

PM(j) = maC*sum(g, n(j,g)) + maH*(3*n(j,"CH3")+2*n(j,"CH2"));
Tej(j)= 198 +sum(g, n(j,g)*Teg(g));
Tcj(j)= Tej(j)/(0.584 +0.965*sum(g, n(j,g)*Tcg(g)) -sqr(sum(g, n(j,g)*Tcg(g))) );
Pcj(j)= 1/sqr(0.113 +0.0032*sum(g, n(j,g)*Atoms(g)) -sum(g, n(j,g)*Pcg(g)) );
Vcj(j)= 17.5+sum(g, n(j,g)*Vcg(g));
wj(j)= -(log(Pcj(j)/1.01325)
      +((-5.97616*(1 - Tej(j)/Tcj(j)) +1.29874*((1 - Tej(j)/Tcj(j))**1.5) -0.60394*((1 -
Tej(j)/Tcj(j))**2.5) -1.06841*((1 - Tej(j)/Tcj(j))**5))/(Tej(j)/Tcj(j))) )
      /((-5.03365*(1 - Tej(j)/Tcj(j)) +1.11505*((1 - Tej(j)/Tcj(j))**1.5) -5.41217*((1 -
Tej(j)/Tcj(j))**2.5) -7.46628*((1 - Tej(j)/Tcj(j))**5))/(Tej(j)/Tcj(j))) ;

```

```

*** Inicializacion de los moles iniciales

```

```

nF.up(j)= (mCexp + mHexp)/smin(k, PM(k));
nF.l(j)= nF.up(j);

```

```

*** Inicializacion de las demas variables

```

```

dif = 0;
aux = 0;
nV0(j) = 0;
loop(j,
  dif = 0.5*sum(k, nF.l(k)) -aux;
  if(aux lt (0.5*sum(k, nF.l(k))),
    if(dif gt nF.l(j),
      nV0(j) = nF.l(j);
    else
      nV0(j) = dif;
    );
  aux = aux + nF.l(j);
);
nVj.l(j,p) = nV0(j);      nVj.up(j,p) = nF.l(j);
nLj.l(j,p) = nF.l(j)-nV0(j);  nLj.up(j,p) = nF.l(j);
V.lo(p) = 1e-5;   V.l(p) = sum(j, nVj.l(j,p));   V.up(p) = sum(j, nF.l(j));
L.lo(p) = 1e-5;   L.l(p) = sum(j, nLj.l(j,p));   L.up(p) = sum(j, nF.l(j));
yTb.lo(j) = 0;   yTb.l(j) = nV0(j)/sum(k,nV0(k)); yTb.up(j) = 1;
Tb.l = Tbexp;
ZLTb.up = smax(j, Pcj(j)*Vcj(j)/(R*Tcj(j)));
ZLTb.l = 1.15*sum( k, (nF.l(k)/sum(i, nF.l(i)))*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k) )*Ps/(R*Tb.l);

```

```

ZVTb.lo = ZLTb.up;    ZVTb.l = 0.95;    ZVTb.up = 3;
fLTb.lo(j) = 1e-20;  fLTb.l(j) = 1;    fLTb.up(j) = 10;
fVTb.lo(j) = 1e-20;  fVTb.l(j) = 1;    fVTb.up(j) = 10;
ZL.up(p) = smax(j, Pcj(j)*Vcj(j)/(R*Tcj(j)));
ZL.l(p) = 1.15*sum( k, (nLj.l(k,p)/L.l(p))*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k) )*Ps/(R*T(p));
ZV.lo(p) = ZL.up(p);  ZV.l(p) = 0.95;    ZV.up(p) = 3;
fL.lo(j,p) = 1e-20;  fL.l(j,p) = 1;    fL.up(j,p) = 10;
fV.lo(j,p) = 1e-20;  fV.l(j,p) = 1;    fV.up(j,p) = 10;

```

Solve Modelo1 using NLP minimizing Fobj;

```

if(Modelo1.modelstat > 2.5,
  ZLTb.l = 1.2*sum( k, (nF.l(k)/sum(i, nF.l(i)))*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k) )*Ps/(R*Tb.l);
  ZL.l(p) = 1.2*sum( k, (nLj.l(k,p)/L.l(p))*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k) )*Ps/(R*T(p));
  Solve Modelo1 using NLP minimizing Fobj;
);

```

```

Display
n, nF.l, mC.l, mH.l,
Tb.l, fLTb.l, fVTb.l,
T, FracV.l,
fL.l, fV.l,
FObj.l ;

```

### Anexo 3: Estrategia 2 programada en GAMS

§Stitle CÁLCULO DE Tb y ELV UTILIZANDO LA ESTRATEGIA 2 PARA EL CASO DE ESTUDIO DE RIAZI

Sets

g Grupos funcionales (GF) /CH3, CH2/  
j Componentes de la mezcla / C1\*C10/  
p "Puntos de fraccion vaporizada a T dada" /p1\*p23/  
iter Numero de iteraciones /it2\*it32/  
Alias(jj,i,j,k,m);

Scalars

R "Cte. universal de los gases (bar.cm3/mol.K)" /83.1447/  
Ps Presion del sistema (atmosferica) (bar) /1.01325/  
maC Masa atomica del Carbono /12/  
maH Masa atomica del Hidrogeno /1/

Table

n(j,g) Numero de Grupos Funcionales 'g' que conforman la estructura del comp. 'j'

	CH3	CH2
C1	2	2
C2	2	5
C3	2	8
C4	2	11
C5	2	14
C6	2	17
C7	2	21
C8	2	23
C9	2	26
C10	2	29;

\*\*\*\*\*

\*\*

DATOS EXPERIMENTALES

\*\*\*\*\*

Scalar

mCexp Cantidad de C en la mezcla del petróleo /1020/  
mHexp Cantidad de H en la mezcla de petróleo /190/  
Tbexp Temperatura de burbuja experimental /354.55/  
\*mCexp y mHexp no interfieren en la Función Objetivo, solo para inicializar nF

Parameter

FracVexp(p) Fracción masa vaporizada experimental a la temperatura T(p)  
/p1 0.0265, p2 0.0865, p3 0.146, p4 0.199, p5 0.239,  
p6 0.284, p7 0.327, p8 0.372, p9 0.412, p10 0.449,  
p11 0.4875, p12 0.5175, p13 0.552, p14 0.5775, p15 0.6,  
p16 0.624, p17 0.646, p18 0.659, p19 0.6845, p20 0.705,  
p21 0.7199, p22 0.738, p23 0.7535 /;

Parameter

T(p) Temperatura del flash Isotermico al punto 'p'(K)

/p1 365.15, p2 391.15, p3 413.85, p4 440.65, p5 462.65,  
p6 485.65, p7 503.15, p8 521.15, p9 543.65, p10 559.65,  
p11 573.65, p12 587.15, p13 610.95, p14 614.65, p15 627.15,  
p16 637.45, p17 640.55, p18 660.15, p19 673.55, p20 684.85,  
p21 694.15, p22 704.65, p23 710.15 /;

\*\*\*\*\*  
\*\* PARAMETROS PARA LA ESTIMACION DE PROPIEDADES CRITICAS  
\*\* POR MEDIO DEL METODO DE CONTRIBUCION DE GRUPOS DE JOBACK-REID  
\*\*\*\*\*

Parameters

Teg(g) Temperatura normal de ebullicion de 'g' (K)

/ CH3 23.58  
CH2 22.88 /

Tcg(g) Temperatura critica de 'g' (K)

/CH3 0.0141  
CH2 0.0189 /

Pcg(g) Presion critica de 'g' (bar)

/CH3 -0.0012  
CH2 0.0 /

Vcg(g) "Volumen critico de 'g' (cm3/mol)"

/ CH3 65  
CH2 56 /

Atoms(g) Numero de atomos que posee 'g'

/CH3 4  
CH2 3 /

\*\*\*\*\*  
\*\* PROPIEDADES CRITICAS DE 'j' ESTIMADAS MEDIANTE EL METODO DE JOBACK-REID  
\*\*\*\*\*

Parameter

PM(j) "Peso molecular del componente 'j' (gr/mol)"

Tej(j) Temperatura normal de ebullicion (K) de 'j'

Tcj(j) Temperatura critica de 'j'(K)

Pcj(j) Presion critica de 'j' (bar)

Vcj(j) "Volumen critico de 'j' (cm3/mol) "

wj(j) Factor acentrico de 'j';

\*\*\*\*\*  
\*\* PARAMETROS PARA INICIALIZACION  
\*\*\*\*\*



Parameter

nlo(j,g) Limite inferior de los grupos funcionales 'g' para el comp. 'j'  
nup(j,g) Limite superior de los grupos funcionales 'g' para el comp. 'j'  
ijk Parametro auxiliar para el 'valor inicial' del grupo 'g' para el comp. 'j'  
error1(iter) Error para la 1era iteracion del loop  
dif Parametro auxiliar  
aux Parametro auxiliar  
nV0(j) Inicializacion de moles de 'j' en fase vapor;

nlo(j,"CH2") = 2;  
nup(j,"CH2") = 32;

\*\*\*\*\*

\*\* VARIABLES

\*\*\*\*\*

Positive Variable

mC Masa de Carbono en la mezcla (gr)  
mH Masa de Hidrógeno en la mezcla (gr)  
nF(j) Moles iniciales del componente 'j'

\*\* VARIABLES PARA CALCULAR EL PUNTO DE BURBUJA Tb:

Tb Temperatura de burbuja de la mezcla (K)  
yTb(j) Fraccion molar de 'j' en fase vap en el punto de burbuja  
ZLTb Factor de compresibilidad en mezcla en fase liq del ELV al punto de burbuja  
ZVTb Factor de compresibilidad en mezcla en fase vap del ELV al punto de burbuja  
fLTb(j) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase liq del ELV al punto de burbuja  
fVTb(j) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase vap del ELV al punto de burbuja

\*\* VARIABLES PARA CALCULAR EL ELV DADO EL PUNTO 'p':

nLj(j,p) Moles de 'j' en la fase liq del ELV al punto 'p'  
L(p) Moles totales en la fase liq del ELV al punto 'p'  
nVj(j,p) Moles de 'j' en la fase vap del ELV al punto 'p'  
V(p) Moles totales en la fase vap del ELV al punto 'p'  
ZL(p) Factor de compresibilidad en mezcla en fase liq del ELV al punto 'p'  
ZV(p) Factor de compresibilidad en mezcla en fase vap del ELV al punto 'p'  
fL(j,p) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase liq del ELV al punto 'p'  
fV(j,p) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase vap del ELV al punto 'p'  
FracV(p) Fracción Masa vaporizada en el punto 'p'

Variable

Fobj "Funcion objetivo a minimizar: Balance de materia fase vapor(Tb), fase liquida(Tr) y Energia libre de Gibbs" ;

\*\*\*\*\*

\*\* FUNCION OBJETIVO A MINIMIZAR:

\*\*\*\*\*

Equation

eq1 Funcion objetivo: punto de burbuja y equilibrios a P y un conjunto de Ts;

eq1.. Fobj =e= sum(p, sqrt(fracv(p) - fracvexp(p))) + sqrt(Tb - Tbexp);

\*\*\*\*\*

\*\* CÁLCULOS PARA EL BALANCE DE MASA

\*\*\*\*\*

Equation

eq2 Cálculo de la masa de Carbono en la mezcla;

eq2.. mC =e= maC\*sum(j, nF(j)\*sum(g, n(j,g)));

Equation

eq3 Cálculo de la masa de Hidrógeno en la mezcla;

eq3.. mH =e= maH\*sum(j, nF(j)\*(3\*n(j,"CH3")+2\*n(j,"CH2")));

\*\*\*\*\*

\*\* CÁLCULOS PARA EL PUNTO DE BURBUJA

\*\*\*\*\*

Equation

eq4 Balance de materia en fase vap en el punto de burbuja;

eq4.. sum(j,yTb(j)) =e= 1;

Equation

eq5(j) Balance de materia en fase vap en el punto de burbuja;

eq5(j).. fLTb(j) =e= fVTb(j);

Equation

eq6 Solucion de PR-EOS para Z en fase liq de la mezcla al punto de burbuja;

eq6.. ZLTb\*sqr(ZLTb)

$$\begin{aligned}
 & -(1 - \sum(k, (nF(k)/\sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / (R * Tb)) * \text{sqr}(ZLTb) \\
 & + (\sum(m, k), (nF(m)/\sum(i, nF(i))) * (nF(k)/\sum(i, nF(i))) * (1 - (1 - (2 * (Vc_j(m) * Vc_j(k))^{1/6} / (Vc_j(m)^{1/3} + Vc_j(k)^{1/3}))^{**3}) * \text{sqr}((0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 \\
 & + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(m)) + 0.01667 * (w_j(m)^{**3})) * (1 - \text{sqr}(Tb / Tc_j(m)))) * \text{sqr}(R * Tc_j(m) / Pc_j(m)) * (0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(k)) \\
 & + 0.01667 * (w_j(k)^{**3})) * (1 - \text{sqr}(Tb / Tc_j(k)))) * \text{sqr}(R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / \text{sqr}(R * Tb) - 3 * \text{sqr}(\sum(k, \\
 & (nF(k)/\sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / (R * Tb)) - 2 * \sum(k, (nF(k)/\sum(i, \\
 & nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / (R * Tb)) * ZLTb \\
 & - (\sum(m, k), (nF(m)/\sum(i, nF(i))) * (nF(k)/\sum(i, nF(i))) * (1 - (1 - (2 * (Vc_j(m) * Vc_j(k))^{1/6} / (Vc_j(m)^{1/3} + Vc_j(k)^{1/3}))^{**3}) * \text{sqr}((0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 \\
 & + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(m)) + 0.01667 * (w_j(m)^{**3})) * (1 - \text{sqr}(Tb / Tc_j(m)))) * \text{sqr}(R * Tc_j(m) / Pc_j(m)) * (0.45724 * \text{sqr}(1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \text{sqr}(w_j(k)) \\
 & + 0.01667 * (w_j(k)^{**3})) * (1 - \text{sqr}(Tb / Tc_j(k)))) * \text{sqr}(R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / \text{sqr}(R * Tb) * \sum(k, \\
 & (nF(k)/\sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / (R * Tb) - \text{sqr}(\sum(k, (nF(k)/\sum(i, \\
 & nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / (R * Tb)) - \sum(k, (nF(k)/\sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) \\
 & ) * Ps / (R * Tb) * \sum(k, (nF(k)/\sum(i, nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / (R * Tb) * \sum(k, (nF(k)/\sum(i, \\
 & nF(i))) * 0.0778 * R * Tc_j(k) / Pc_j(k)) * Ps / (R * Tb)) =e= 0;
 \end{aligned}$$

Equation

eq7 Solucion de PR-EOS para Z en fase vap de la mezcla al punto de burbuja;

eq7.. ZVTb\*sqr(ZVTb)

$$\begin{aligned}
& -(1 - \sum_k (k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b)) * \sqrt{ZV_{Tb}} \\
& + (\sum_{(m,k)} (m,k, y_{Tb}(m) * y_{Tb}(k) * (1 - (1 - (2 * (V_{cj}(m) * V_{cj}(k))^{1/6}) / (V_{cj}(m)^{1/3} + V_{cj}(k)^{1/3}))^{1/3})) * \sqrt{((0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \sqrt{w_j(m)}) + 0.01667 * (w_j(m))^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(m)}))} * \sqrt{R * T_{cj}(m) / P_{cj}(m)} * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)}) + 0.01667 * (w_j(k))^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(k)})} * \sqrt{R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)})) * P_s / \sqrt{R * T_b} - 3 * \sqrt{\sum_k (k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b)} - 2 * \sum_k (k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b)) * ZV_{Tb} \\
& - (\sum_{(m,k)} (m,k, y_{Tb}(m) * y_{Tb}(k) * (1 - (1 - (2 * (V_{cj}(m) * V_{cj}(k))^{1/6}) / (V_{cj}(m)^{1/3} + V_{cj}(k)^{1/3}))^{1/3})) * \sqrt{((0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \sqrt{w_j(m)}) + 0.01667 * (w_j(m))^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(m)}))} * \sqrt{R * T_{cj}(m) / P_{cj}(m)} * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)}) + 0.01667 * (w_j(k))^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(k)})} * \sqrt{R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)})) * P_s / \sqrt{R * T_b} * \sum_k (k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b) - \sqrt{\sum_k (k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b)} - \sum_k (k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b) * \sum_k (k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b)) = e = 0;
\end{aligned}$$

Equation

eq8(j) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase liq al punto de burbuja;

eq8(j)..  $f_{LTb}(j) = e = (nF(j) / \sum_i (i, nF(i))) * P_s * \exp( (0.0778 * R * T_{cj}(j) / P_{cj}(j) / \sum_k (k, (nF(k) / \sum_i (i, nF(i))) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * (Z_{LTb} - 1) - \log(Z_{LTb} - \sum_k (k, (nF(k) / \sum_i (i, nF(i))) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b))$

$$\begin{aligned}
& - (\sum_{(m,k)} (m,k, (nF(m) / \sum_i (i, nF(i))) * (nF(k) / \sum_i (i, nF(i))) * (1 - (1 - (2 * (V_{cj}(m) * V_{cj}(k))^{1/6}) / (V_{cj}(m)^{1/3} + V_{cj}(k)^{1/3}))^{1/3})) * \sqrt{((0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \sqrt{w_j(m)}) + 0.01667 * (w_j(m))^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(m)}))} * \sqrt{R * T_{cj}(m) / P_{cj}(m)} * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)}) + 0.01667 * (w_j(k))^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(k)})} * \sqrt{R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)})) * P_s / \sqrt{R * T_b} / (2 * \sqrt{2} * \sum_k (k, (nF(k) / \sum_i (i, nF(i))) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b)) * (2 * \sum_k (k, (nF(k) / \sum_i (i, nF(i))) * (1 - (1 - (2 * (V_{cj}(j) * V_{cj}(k))^{1/6}) / (V_{cj}(j)^{1/3} + V_{cj}(k)^{1/3}))^{1/3})) * \sqrt{((0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(j) - 0.1644 * \sqrt{w_j(j)}) + 0.01667 * (w_j(j))^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(j)}))} * \sqrt{R * T_{cj}(j) / P_{cj}(j)} * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)}) + 0.01667 * (w_j(k))^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(k)})} * \sqrt{R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)})) / \sum_{(m,k)} (m,k, (nF(m) / \sum_i (i, nF(i))) * (nF(k) / \sum_i (i, nF(i))) * (1 - (1 - (2 * (V_{cj}(m) * V_{cj}(k))^{1/6}) / (V_{cj}(m)^{1/3} + V_{cj}(k)^{1/3}))^{1/3})) * \sqrt{((0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \sqrt{w_j(m)}) + 0.01667 * (w_j(m))^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(m)}))} * \sqrt{R * T_{cj}(m) / P_{cj}(m)} * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)}) + 0.01667 * (w_j(k))^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(k)})} * \sqrt{R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)})) - 0.0778 * R * T_{cj}(j) / P_{cj}(j) / \sum_k (k, (nF(k) / \sum_i (i, nF(i))) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * \log( (Z_{LTb} + 2.414 * \sum_k (k, (nF(k) / \sum_i (i, nF(i))) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b)) / (Z_{LTb} - 0.414 * \sum_k (k, (nF(k) / \sum_i (i, nF(i))) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b)) ) );
\end{aligned}$$

Equation

eq9(j) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase liq al punto de burbuja;

eq9(j)..  $f_{VTb}(j) = e = y_{Tb}(j) * P_s * \exp( (0.0778 * R * T_{cj}(j) / P_{cj}(j) / \sum_k (k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * (Z_{VTb} - 1) - \log(Z_{VTb} - \sum_k (k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b))$

$$\begin{aligned}
& - (\sum_{(m,k)} (m,k, y_{Tb}(m) * y_{Tb}(k) * (1 - (1 - (2 * (V_{cj}(m) * V_{cj}(k))^{1/6}) / (V_{cj}(m)^{1/3} + V_{cj}(k)^{1/3}))^{1/3})) * \sqrt{((0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \sqrt{w_j(m)}) + 0.01667 * (w_j(m))^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(m)}))} * \sqrt{R * T_{cj}(m) / P_{cj}(m)} * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)}) + 0.01667 * (w_j(k))^{1/3})) * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(k)})} * \sqrt{R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)})) * P_s / \sqrt{R * T_b} / (2 * \sqrt{2} * \sum_k (k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b)) * (2 * \sum_k (k, y_{Tb}(k) *
\end{aligned}$$

$$\frac{(1 - ((1 - (2 * (V_{cj}(j) * V_{cj}(k))^{1/6}) / (V_{cj}(j)^{1/3} + V_{cj}(k)^{1/3}))^{1/3})) * \sqrt{(0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(j) - 0.1644 * \sqrt{w_j(j)} + 0.01667 * (w_j(j))^{1/3})} * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(j)})) * \sqrt{R * T_{cj}(j)} / P_{cj}(j)} * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)} + 0.01667 * (w_j(k))^{1/3})} * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(k)})) * \sqrt{R * T_{cj}(k)} / P_{cj}(k)})) / \sum(m, k, y_{Tb}(m) * y_{Tb}(k) * (1 - (1 - (2 * (V_{cj}(m) * V_{cj}(k))^{1/6}) / (V_{cj}(m)^{1/3} + V_{cj}(k)^{1/3}))^{1/3})) * \sqrt{(0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \sqrt{w_j(m)} + 0.01667 * (w_j(m))^{1/3})} * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(m)})) * \sqrt{R * T_{cj}(m)} / P_{cj}(m)} * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)} + 0.01667 * (w_j(k))^{1/3})} * (1 - \sqrt{T_b / T_{cj}(k)})) * \sqrt{R * T_{cj}(k)} / P_{cj}(k)})) - 0.0778 * R * T_{cj}(j) / P_{cj}(j) / \sum(k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * \log((ZVT_b + 2.414 * \sum(k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b)) / (ZVT_b - 0.414 * \sum(k, y_{Tb}(k) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T_b))) ) ;$$

\*\*\*\*\*  
 \*\* CÁLCULOS PARA EL ELV EN EL PUNTO 'p'  
 \*\*\*\*\*

Equation

eq10(j,p) Balance de materia por componente 'j' en el ELV del punto 'p';  
 eq10(j,p)..  $nL_j(j,p) + nV_j(j,p) = e = nF(j)$ ;

Equation

eq11(p) Moles totales en fase liq del ELV en el punto 'p';  
 eq11(p)..  $\sum(j, nL_j(j,p)) = e = L(p)$ ;

Equation

eq12(p) Moles totales en fase vap del ELV en el punto 'p';  
 eq12(p)..  $\sum(j, nV_j(j,p)) = e = V(p)$ ;

Equation

eq13(p) Solucion de PR-EOS para Z en fase liq del ELV para la mezcla en el punto 'p';  
 eq13(p)..  $ZL(p) * \sqrt{ZL(p)}$   

$$-(1 - \sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p))) * \sqrt{ZL(p)}$$

$$+ (\sum(m, k, (nL_j(m,p) / L(p)) * (nL_j(k,p) / L(p)) * (1 - (1 - (2 * (V_{cj}(m) * V_{cj}(k))^{1/6}) / (V_{cj}(m)^{1/3} + V_{cj}(k)^{1/3}))^{1/3})) * \sqrt{(0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \sqrt{w_j(m)} + 0.01667 * (w_j(m))^{1/3})} * (1 - \sqrt{T(p) / T_{cj}(m)})) * \sqrt{R * T_{cj}(m)} / P_{cj}(m)} * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)} + 0.01667 * (w_j(k))^{1/3})} * (1 - \sqrt{T(p) / T_{cj}(k)})) * \sqrt{R * T_{cj}(k)} / P_{cj}(k)})) * P_s / \sqrt{R * T(p)} - 3 * \sqrt{\sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p))} - 2 * \sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p))) * ZL(p)$$

$$-(\sum(m, k, (nL_j(m,p) / L(p)) * (nL_j(k,p) / L(p)) * (1 - (1 - (2 * (V_{cj}(m) * V_{cj}(k))^{1/6}) / (V_{cj}(m)^{1/3} + V_{cj}(k)^{1/3}))^{1/3})) * \sqrt{(0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \sqrt{w_j(m)} + 0.01667 * (w_j(m))^{1/3})} * (1 - \sqrt{T(p) / T_{cj}(m)})) * \sqrt{R * T_{cj}(m)} / P_{cj}(m)} * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)} + 0.01667 * (w_j(k))^{1/3})} * (1 - \sqrt{T(p) / T_{cj}(k)})) * \sqrt{R * T_{cj}(k)} / P_{cj}(k)})) * P_s / \sqrt{R * T(p)} * \sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p)) - \sqrt{\sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p))} - \sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p)) * \sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p)) * \sum(k, (nL_j(k,p) / L(p)) * 0.0778 * R * T_{cj}(k) / P_{cj}(k)) * P_s / (R * T(p))} = e = 0;$$

Equation

eq14(p) Solucion de PR-EOS en fase vap del ELV para la mezcla en el punto 'p';  
 eq14(p)..  $ZV(p) * \sqrt{ZV(p)}$

$$\begin{aligned}
& - (1 - \sum_k (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * P_s / (R * T(p)) * \sqrt{ZV(p)} \\
& + (\sum_k (m,k), (nV_j(m,p)/V(p)) * (nV_j(k,p)/V(p)) * (1 - (1 - (2 * (V_{c_j}(m) * V_{c_j}(k))^{1/6}) / (V_{c_j}(m)^{1/3} + V_{c_j}(k)^{1/3}))^{**3})) * \sqrt{(0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \sqrt{w_j(m)} + 0.01667 * (w_j(m)^{**3})) * (1 - \sqrt{T(p)/T_{c_j}(m))})} * \sqrt{R * T_{c_j}(m)} / P_{c_j}(m)) * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)} + 0.01667 * (w_j(k)^{**3})) * (1 - \sqrt{T(p)/T_{c_j}(k))})} * \sqrt{R * T_{c_j}(k)} / P_{c_j}(k))) * P_s / \sqrt{R * T(p)} - 3 * \sqrt{\sum_k (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * P_s / (R * T(p))} - 2 * \sum_k (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) * P_s / (R * T(p)) * ZV(p) \\
& - (\sum_k (m,k), (nV_j(m,p)/V(p)) * (nV_j(k,p)/V(p)) * (1 - (1 - (2 * (V_{c_j}(m) * V_{c_j}(k))^{1/6}) / (V_{c_j}(m)^{1/3} + V_{c_j}(k)^{1/3}))^{**3})) * \sqrt{(0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \sqrt{w_j(m)} + 0.01667 * (w_j(m)^{**3})) * (1 - \sqrt{T(p)/T_{c_j}(m))})} * \sqrt{R * T_{c_j}(m)} / P_{c_j}(m)) * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)} + 0.01667 * (w_j(k)^{**3})) * (1 - \sqrt{T(p)/T_{c_j}(k))})} * \sqrt{R * T_{c_j}(k)} / P_{c_j}(k))) * P_s / \sqrt{R * T(p)} * \sum_k (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) * P_s / (R * T(p)) - \sqrt{\sum_k (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * P_s / (R * T(p))} - \sum_k (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) * P_s / (R * T(p)) * \sum_k (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) * P_s / (R * T(p)) * \sum_k (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k) * P_s / (R * T(p)) = e = 0;
\end{aligned}$$

Equation

eq15(j,p) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase liq del ELV en el punto 'p';

eq15(j,p)..  $fL(j,p) = e = (nL_j(j,p)/L(p)) * P_s * \exp(0.0778 * R * T_{c_j}(j) / P_{c_j}(j) / \sum_k (nL_j(k,p)/L(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * (ZL(p) - 1) - \log(ZL(p) - \sum_k (nL_j(k,p)/L(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * P_s / (R * T(p))$

$(nL_j(k,p)/L(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * P_s / (R * T(p))$

$(nL_j(k,p)/L(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * P_s / (R * T(p))$

$(nL_j(m,p)/L(p)) * (nL_j(k,p)/L(p)) * (1 - (1 - (2 * (V_{c_j}(m) * V_{c_j}(k))^{1/6}) / (V_{c_j}(m)^{1/3} + V_{c_j}(k)^{1/3}))^{**3})) * \sqrt{(0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \sqrt{w_j(m)} + 0.01667 * (w_j(m)^{**3})) * (1 - \sqrt{T(p)/T_{c_j}(m))})} * \sqrt{R * T_{c_j}(m)} / P_{c_j}(m)) * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)} + 0.01667 * (w_j(k)^{**3})) * (1 - \sqrt{T(p)/T_{c_j}(k))})} * \sqrt{R * T_{c_j}(k)} / P_{c_j}(k))) * P_s / \sqrt{R * T(p)} / (2 * \sqrt{2} * \sum_k (nL_j(k,p)/L(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * P_s / (R * T(p)) * (2 * \sum_k (nL_j(k,p)/L(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * P_s / (R * T(p))$

$(1 - (1 - (2 * (V_{c_j}(j) * V_{c_j}(k))^{1/6}) / (V_{c_j}(j)^{1/3} + V_{c_j}(k)^{1/3}))^{**3})) * \sqrt{(0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(j) - 0.1644 * \sqrt{w_j(j)} + 0.01667 * (w_j(j)^{**3})) * (1 - \sqrt{T(p)/T_{c_j}(j))})} * \sqrt{R * T_{c_j}(j)} / P_{c_j}(j)) * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)} + 0.01667 * (w_j(k)^{**3})) * (1 - \sqrt{T(p)/T_{c_j}(k))})} * \sqrt{R * T_{c_j}(k)} / P_{c_j}(k))) /$

$\sum_k (m,k), (nL_j(m,p)/L(p)) * (nL_j(k,p)/L(p)) * (1 - (1 - (2 * (V_{c_j}(m) * V_{c_j}(k))^{1/6}) / (V_{c_j}(m)^{1/3} + V_{c_j}(k)^{1/3}))^{**3})) * \sqrt{(0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(m) - 0.1644 * \sqrt{w_j(m)} + 0.01667 * (w_j(m)^{**3})) * (1 - \sqrt{T(p)/T_{c_j}(m))})} * \sqrt{R * T_{c_j}(m)} / P_{c_j}(m)) * (0.45724 * \sqrt{1 + (0.3796 + 1.485 * w_j(k) - 0.1644 * \sqrt{w_j(k)} + 0.01667 * (w_j(k)^{**3})) * (1 - \sqrt{T(p)/T_{c_j}(k))})} * \sqrt{R * T_{c_j}(k)} / P_{c_j}(k))) * (-0.0778 * R * T_{c_j}(j) / P_{c_j}(j) / \sum_k (nL_j(k,p)/L(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * \log((ZL(p) + 2.414 * \sum_k (nL_j(k,p)/L(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * P_s / (R * T(p))) / (ZL(p) - 0.414 * \sum_k (nL_j(k,p)/L(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * P_s / (R * T(p))$

Equation

eq16(j,p) Fugacidad en mezcla de 'j' en fase vap del ELV en el punto 'p';

eq16(j,p)..  $fV(j,p) = e = (nV_j(j,p)/V(p)) * P_s * \exp(0.0778 * R * T_{c_j}(j) / P_{c_j}(j) / \sum_k (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * (ZV(p) - 1) - \log(ZV(p) - \sum_k (nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * P_s / (R * T(p))$

$(nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * P_s / (R * T(p))$

$(nV_j(k,p)/V(p)) * 0.0778 * R * T_{c_j}(k) / P_{c_j}(k)) * P_s / (R * T(p))$

$$\begin{aligned}
& -(\sum(m,k), (nVj(m,p)/V(p))*(nVj(k,p)/V(p))*(1-(1- \\
& 2*(Vcj(m)*Vcj(k))^{1/6}/(Vcj(m)^{1/3}+Vcj(k)^{1/3}))^{**3}))*\text{sqrt}((0.45724*\text{sqrt}(1+(0.3796 \\
& +1.485*wj(m)-0.1644*\text{sqrt}(wj(m))+0.01667*(wj(m)**3)))*(1- \\
& \text{sqrt}(T(p)/Tcj(m))))*\text{sqrt}(R*Tcj(m))/Pcj(m))*(0.45724*\text{sqrt}(1+(0.3796+1.485*wj(k)- \\
& 0.1644*\text{sqrt}(wj(k))+0.01667*(wj(k)**3))*(1-\text{sqrt}(T(p)/Tcj(k))))*\text{sqrt}(R*Tcj(k))/Pcj(k))) \\
& )*Ps/\text{sqrt}(R*T(p))/(2*\text{sqrt}(2)*\sum(k, (nVj(k,p)/V(p))*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k) \\
& )*Ps/(R*T(p))))*(2*\sum(k, (nVj(k,p)/V(p))* \\
& (1-((1-(2*(Vcj(j)*Vcj(k))^{1/6}/(Vcj(j)^{1/3}+Vcj(k)^{1/3}))^{**3}))*\text{sqrt}((0.45724*\text{sqrt}(1 \\
& +(0.3796+1.485*wj(j)-0.1644*\text{sqrt}(wj(j))+0.01667*(wj(j)**3)))*(1- \\
& \text{sqrt}(T(p)/Tcj(j))))*\text{sqrt}(R*Tcj(j))/Pcj(j))*(0.45724*\text{sqrt}(1+(0.3796+1.485*wj(k)-0.1644*\text{sqrt}(wj(k) \\
& +0.01667*(wj(k)**3))*(1-\text{sqrt}(T(p)/Tcj(k))))*\text{sqrt}(R*Tcj(k))/Pcj(k))))/ \\
& \sum(m,k), (nVj(m,p)/V(p))*(nVj(k,p)/V(p))*(1-(1- \\
& 2*(Vcj(m)*Vcj(k))^{1/6}/(Vcj(m)^{1/3}+Vcj(k)^{1/3}))^{**3}))*\text{sqrt}((0.45724*\text{sqrt}(1+(0.3796 \\
& +1.485*wj(m)-0.1644*\text{sqrt}(wj(m))+0.01667*(wj(m)**3)))*(1- \\
& \text{sqrt}(T(p)/Tcj(m))))*\text{sqrt}(R*Tcj(m))/Pcj(m))*(0.45724*\text{sqrt}(1+(0.3796+1.485*wj(k)- \\
& 0.1644*\text{sqrt}(wj(k))+0.01667*(wj(k)**3))*(1-\text{sqrt}(T(p)/Tcj(k))))*\text{sqrt}(R*Tcj(k))/Pcj(k))) - \\
& 0.0778*R*Tcj(j)/Pcj(j)/\sum(k, (nVj(k,p)/V(p))*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k)))*\log((ZV(p)+2.414*\sum(k, \\
& (nVj(k,p)/V(p))*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k))*Ps/(R*T(p)))/(ZV(p)-0.414*\sum(k, \\
& (nVj(k,p)/V(p))*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k))*Ps/(R*T(p)))));
\end{aligned}$$

Equation

eq17(j,p) Igualdad de fugacidades de 'j' en los puntos 'p' del ELV;

eq17(j,p).. fV(j,p)=e=fL(j,p);

Equation

eq18(p) Cálculo de la fracción MASA vaporizada;

eq18(p).. FracV(p)=e=\sum(j, nVj(j,p)\*PM(j))/\sum(j, nF(j)\*PM(j));

Modelo1 "Calculo del punto de burbuja y del ELV a P, T y nF(j)"

/all/;

option decimals = 8;

option nlp = conopt;

option reslim = 1e6;

option iterlim = 1e6;

Modelo1.optfile = 1;

Şonecho > conopt.opt

Rtnwtr = 1e-9

Rtmaxv = 1e200

Ispret = f

lstcrs = t

lsscal = t

\*rtmins = 1e-15

rtmaxs = 1e15

```

lslack = t
*lsmxbs = f
lmmxsf = 1
lsselpl = f
*lsanrm = t
Rtnwmi = 1e-8
*Dohess = f
rtredg = 9e-10
$offecho

```

```

loop(jj,
  loop(iter,
    ijk = ord(iter) -1;
    n(jj,"CH2") = nlo(jj,"CH2") + ijk;
    *** Cálculo del peso molecular y propiedades criticas
    PM(j) = maC*sum(g, n(j,g)) + maH*(3*n(j,"CH3")+2*n(j,"CH2"));
    Tej(j)= 198 +sum(g, n(j,g)*Teg(g));
    Tcj(j)= Tej(j)/(0.584 +0.965*sum(g, n(j,g)*Tcg(g)) -sqr(sum(g, n(j,g)*Tcg(g))));
    Pcj(j)= 1/sqr(0.113 +0.0032*sum(g, n(j,g)*Atoms(g)) -sum(g, n(j,g)*Pcg(g)));
    Vcj(j)= 17.5+sum(g, n(j,g)*Vcg(g));
    wj(j)= -(log(Pcj(j))/1.01325)
      +((-5.97616*(1 - Tej(j)/Tcj(j)) +1.29874*((1 - Tej(j)/Tcj(j))**1.5) -0.60394*((1 -
    Tej(j)/Tcj(j))**2.5) -1.06841*((1 - Tej(j)/Tcj(j))**5))/(Tej(j)/Tcj(j)) )
      /((-5.03365*(1 - Tej(j)/Tcj(j)) +1.11505*((1 - Tej(j)/Tcj(j))**1.5) -5.41217*((1 -
    Tej(j)/Tcj(j))**2.5) -7.46628*((1 - Tej(j)/Tcj(j))**5))/(Tej(j)/Tcj(j)) ;
    *** Inicializacion de los moles iniciales
    nF.up(j)= (mCexp + mHexp)/smin(k, PM(k));
    nF.l(j)= nF.up(j);
    *** Inicializacion de las demas variables
    dif = 0;
    aux = 0;
    nV0(j) = 0;
    loop(j,
      dif = 0.5*sum(k, nF.l(k)) -aux;
      if(aux lt (0.5*sum(k, nF.l(k))),
        if(dif gt nF.l(j),
          nV0(j) = nF.l(j);
        else
          nV0(j) = dif;
        );
      aux = aux + nF.l(j);
    );
  );
  nVj.l(j,p) = nV0(j);      nVj.up(j,p) = nF.l(j);
  nLj.l(j,p) = nF.l(j)-nV0(j);  nLj.up(j,p) = nF.l(j);
  V.lo(p) = 1e-5;      V.l(p) = sum(j, nVj.l(j,p));      V.up(p) = sum(j, nF.l(j));
  L.lo(p) = 1e-5;      L.l(p) = sum(j, nLj.l(j,p));      L.up(p) = sum(j, nF.l(j));

```

```

yTb.lo(j) = 0;   yTb.l(j) = nV0(j)/sum(k,nV0(k)); yTb.up(j) = 1;
Tb.l = Tbexp;
ZLTb.up = smax(j, Pcj(j)*Vcj(j)/(R*Tcj(j)));
ZLTb.l = 1.1*sum( k, (nF.l(k)/sum(i, nF.l(i)))*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k) )*Ps/(R*Tb.l);
ZVTb.lo = ZLTb.up;   ZVTb.l = 0.95;   ZVTb.up = 3;
fLTb.lo(j) = 1e-20;   fLTb.l(j) = 1;   fLTb.up(j) = 10;
fVTb.lo(j) = 1e-20;   fVTb.l(j) = 1;   fVTb.up(j) = 10;
ZL.up(p) = smax(j, Pcj(j)*Vcj(j)/(R*Tcj(j)));
ZL.l(p) = 1.1*sum( k, (nL.l(k,p)/L.l(p))*0.0778*R*Tcj(k)/Pcj(k) )*Ps/(R*T(p));
ZV.lo(p) = ZL.up(p);   ZV.l(p) = 0.95;   ZV.up(p) = 3;
fL.lo(j,p) = 1e-20;   fL.l(j,p) = 1;   fL.up(j,p) = 10;
fV.lo(j,p) = 1e-20;   fV.l(j,p) = 1;   fV.up(j,p) = 10;

Solve Modelo1 using NLP minimizing Fobj;
if(Modelo1.modelstat > 2.5,
    error1(iter) = 1;
else
    error1(iter) = FObj.l;
);
Display
n, nF.l, mC.l, mH.l, Tb.l, fLTb.l, fVTb.l, T, FracV.l, fL.l, fV.l, error1, FObj.l;
);
error2 = smin(iter, error1(iter));

loop(iter,
    if(error1(iter) eq error2,
        ijk = ord(iter) -1;
        n(jj,"CH2") = nlo(jj,"CH2") + ijk;
    );
);
n(jj,"CH2") = n(jj,"CH2");
);

Display
n, nF.l, mC.l, mH.l,
Tb.l, fLTb.l, fVTb.l,
T, FracV.l,
fL.l, fV.l,
error2
;

```



## REFERENCIAS

- Ahmad, M. I., N. Zhang y M. Jobson (2011). "Molecular Components Based Representation of Petroleum Fractions." Chemical Engineering Research and Design, **89**: 410-420.
- Ambrose, D. y J. Walton (1989). "Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols." Pure & Appl. Chem., **61**(8): 1395-1404.
- Argirov, G., S. Ivanov y G. Cholakov (2012). "Estimation of crude oil TBP from crude viscosity." Fuel, **97**: 358-365.
- Behrenbruch, P. y T. Dedigama (2007). "Classification and characterisation of crude oil based on distillation properties." Journal of Petroleum Science and Engineering, **57**: 166-180.
- Benedict, M., G. B. Webb y L. L. Rubin (1942). "An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and their Mixtures. II. Mixtures of Methane, Ethane, Propane and n-Butane." J. Chem. Phys., **10**: 747.
- Carreón, B., V. Uribe, E. Ramírez y M. Ramírez (2012). "Thermodynamic Characterization of Undefined Petroleum Fractions using Group Contribution Methods." Industrial & Engineering Chemistry Research, **51**(43): 14188-14198.
- Constantinou, L. y R. Gani (1994). "New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds." AIChE, **40**, No.10(1697).
- Constantinou, L., R. Gani y J. P. O'Connell (1995). "Estimation of the acentric factor & the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method." Fluid Phase Equilibria, **103**(11).
- Chueh, P. L. y J. M. Prausnitz (1967). "Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures, Calculation of Partial Mole Volume in Non-Polar Liquids Mixtures." American Institute of Chemical Engineers Journal, **13**(6): 1099.
- Duvedi, A. y L. E. K. Achenie (1996). "Designing environmentally safe refrigerants using mathematical programming." Chemical Engineering Science, **51**(15): 3727-3739.
- Duvedi, A. y L. E. K. Achenie (1997). "On the design of environmentally benign refrigerant mixtures: a mathematical programming approach." Computers and Chemical Engineering, **21**(8): 915-923.
- Eckert, E. (2001). "Do we need pseudocomponents?" Chemické Listy, **95**: 368-373.
- Eckert, E. y T. Vanek (2005a). "Extended Utilization of the Characterization of Petroleum Mixtures Based on Real Components." Chemical Papers, **63**: 399-405.

- Eckert, E. y T. Vanek (2005b). "New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in the modelling of separation processes." Computers and Chemical Engineering, **30**: 343–356.
- Eckert, E., T. Vanek, Z. Belohlav y P. Zámotny (2012). "Effective characterization of petroleum C7+ fractions." Fuel, **102**: 545-553.
- Elbro, H. S., A. Fredenslund y P. Rasmussen (1991). "Group contribution method for the prediction of liquid densities as a function of temperature for solvents, oligomers, and polymers." Ind. Eng. Chem. Res., **30**(2576).
- Falla, F. S., C. Larini, G. A. C. Le Roux, F. H. Quina, L. F. L. Moro y C. A. O. Nascimento (2006). "Characterization of crude petroleum by NIR." Journal of Petroleum Science and Engineering, **51**: 127-137.
- Fazlali, A., H. Modarress y G. Ali-Monsoori (2001). "Phase behavior prediction of complex petroleum fluids." Fluid Phase Equilibria, **179**: 297–317.
- Firoozabadi, A. (1999). "Thermodynamics of Hydrocarbons Reservoirs." McGraw-Hill Companies, **1st. edition**.
- Goosens, A. G. (1997). "Prediction of the Hydrogen Content of Petroleum Fractions." Industrial and Engineering Chemistry Research, **36**: 2500-2504.
- Habhtalab, A. y P. Mahmoodi (2010). "Vapor–liquid equilibria of asymmetrical systems using UNIFAC-NRF Group contribution activity coefficient model." Fluid Phase Equilibria, **289**: 61.
- Harper, P. M. y R. Gani (2000). "A multi-step and multi-level approach for computer aided molecular design." computers and Chemical Engineering, **24**: 677-683.
- Harper, P. M., R. Gani, P. Kolar y T. Ishikawa (1999). "Computer-aided molecular design with combined molecular modeling and group contribution." Fluid Phase Equilibria, **158-160**: 337-347.
- Hosein, R. y R. A. Dawe (2011). "TBP and chromatographic data for gas condensates characterisation." Journal of Petroleum Science and Engineering, **75**: 283-288.
- Ihmels, E. C. y J. Gmehling (2003). "Extension and revision of the group contribution method GCVOL for the prediction of pure compound liquid densities." Ind. Eng. Chem., **42**(408).
- Joback, K. G. y R. C. Reid (1987). "Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions." Chem. Eng. Commun., **57**: 233-243.
- Kesler, M. G. y B. I. Lee (1976). "Improve Prediction of Enthalpy of Fractions." Hydrocarbon Processing, **55**: 153-158.
- Leibovici, C., Stenby, E.H., Knudsen, K. (1996). "A Consistent Procedure for Pseudo-Component Delumping." Fluid Phase Equilibria, **117**: 225.

- Lopes, M. S., M. Savioli-Lopes, R. Maciel-Filho, M. R. Wolf-Maciel y L. C. Medina (2012). "Extension of the TBP curve of petroleum using the correlation DESTMOL." Procedia Engineering, **42**: 726 – 732.
- Lydersen, A. L. (1955). "Estimation of Critical Properties of Organic Compounds." Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. rept. 3, Madison, WI.
- Manafi, H., G. Ali Mansoori y S. Ghotbi (1999). "Phase behavior prediction of petroleum fluids with minimum characterization data." Journal of Petroleum Science and Engineering, **22**: 67-93.
- Marrero, J. y R. Gani (2001). "Group-contribution based estimation of pure component properties." Fluid Phase Equilibria, **183-184**(183).
- Mathias, P. M., T. Naheiri y E. M. Oh (1989). "A Density Correction for the Peng-Robinson Equation of State." Fluid Phase Behavior, **47**: 77.
- Michelsen, M. L. (1982). "The isothermal flash problem. Part I. Stability." Fluid Phase Equilibria, **9**(1): 1.
- Naji, H. S. (2006). "A polynomial fit to the continuous distribution function for C7+ characterization." Emirates Journal for Engineering Research, **11**(2): 73-79.
- Nedelchev, A., D. Stratiev, A. Ivanov y G. Stoilov (2011). "Boiling point distribution of crude oils based on TBP and ASTM D-86 distillation data." Petroleum & Coal, **53**(4): 275-290.
- Nikitin, E. D., P. A. Pavlov y A. P. Popov (1997). "Vapour-liquid critical temperatures and pressures of normal alkanes with from 19 to 36 carbon atoms, naphthalene and m-terphenyl determined by the pulse-heating technique." Fluid Phase Equilibria, **141**(155).
- Odele, O. y S. Macchietto (1993). "Computer aided molecular design: a novel method for optimal solvent selection." Fluid Phase Equilibria, **82**: 47-54.
- Pasquini, C. y A. F. Bueno (2007). "Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity." Fuel, **86**: 1927-1934.
- Pedersen, K. S., P. Thomassen y A. Fredenslund (1984). "Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 2. Flash and PVT Calculations with the SRK Equation of State." Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **23**(3): 566-573.
- Peng, D. Y. y D. B. Robinson (1976). "A new two-constant equation of state." Ind. Eng. Chem. Fundam., **15**(1): 59-64.
- Poling, B. E., J. M. Prausnitz y J. P. O'Connell (2001). "Properties of Gases and Liquids." McGraw-Hill International, **5th Edition**.
- Rangaiah, G. P. y A. Bonilla (2013). "Multi-Objective Optimization in Chemical Engineering." A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, **1st. Edition**.

- Redlich, O. y J. N. S. Kwong (1949). "On the Thermodynamics of Solutions." Chemical Review, **44**: 233-244.
- Riazi, M. R. (1997). "A Continuous Model for C7+ Fraction Characterization of Petroleum Fluids." Ind. Eng. Chem. Res., **36**(10): 4299-4307.
- Riazi, M. R. (2004). "The Impact of Characterization Methods on Properties of Reservoir Fluids and Crude Oils: Options and Restrictions." J. Pet. Sci. Eng., **42**: 195.
- Riazi, M. R. (2005). "Characterization and Properties of Petroleum Fractions." American Society for Testing and Materials(Manual Series: MNL50).
- Riazi, M. R., T. A. Al-Sahhaf y M. A. Al-Shammari (1988). "A Generalized Method for Estimation Critical Constants." Fluid Phase Equilibria, **147**: 1-6.
- Riazi, M. R. y T. E. Daubert (1980). "Simplify Property Predictions." Hydrocarbon Processing, **59**(3): 115-116.
- Riazi, M. R. y T. E. Daubert (1986). "Prediction of Molecular Type analysis of Petroleum Fractions and Coal Liquids." Industrial and Engineering Chemistry, Process, Design and Development, **25**(4): 1009-1015.
- Riazi, M. R. y T. E. Daubert (1987a). "Characterization Parameters for Petroleum Fractions." Industrial and Engineering Chemistry Research, **26**: 755-759.
- Riazi, M. R. y T. E. Daubert (1987b). "Improved Characterization of Wide Boiling Range Undefined Petroleum Fractions." Industrial and Engineering Chemistry Research, **26**: 629-632.
- Riazi, M. R., N. Nasimi y Y. Roomi (1999). "Estimating Sulfur Content of Petroleum Products and Crude Oils." Industrial and Engineering Chemistry, **38**(11): 4507-4512.
- Robinson, D. B., D. Y. Peng y S. Y. K. Chung (1985). "Development of the Peng-Robinson Equation and its Application to Phase Equilibrium in a System Containing Methanol." Fluid Phase Equilibria, **24**: 25.
- Schmidt, G. y H. Wenzel (1980). "A Modified Van der Waals Type Equation of State." Chem. Eng. Sci., **35**: 1503.
- Sharafutdinov, I., D. Stratiev, I. Shishkova, R. Dinkov, A. Batchvarov, P. Petkov y N. Rudnev (2012). "Cold flow properties and oxidation stability of blends of near zero sulfur diesel from Ural crude oil and FAME from different origin." Fuel, **96**: 556-567.
- Skoog, D. A. y D. M. West (2002). "Introducción a la Química Analítica." Editorial Reverté, **2a Edición**.
- Smith, J. M., H. C. Van Ness y M. M. Abbott (2007). "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química." McGraw-Hill Interamericana, **7a Edición**.

- Soave, G. (1972). "Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state." Chem. Eng. Sci., **27**(1197).
- Twu, C. H. (1984). "An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids." Fluid Phase Equilibria, **16**: 137-150.
- Vakili-Nezhaad, G. R., H. Modarress y G. A. Mansoori (2001). "Continuous thermodynamics of petroleum fluids fractions." Chemical Engineering and Processing, **40**: 431–435.
- Van der Waals, J. D. (1873). "Over de Continuïteit van den Gas." Thesis. University of Leiden.
- Verstraete, J. J., P. Schnongs, H. Dulot y D. Hudebine (2010). "Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions." Chemical Engineering Science, **65**(304-312).
- Whitson, C. H. (1983). "Characterization of Hydrocarbon C6+ plus Fraction." Soc. Pet. Eng. J., **23**: 6831.
- Wilson, G. M. y L. V. Jasperson (1996). "Critical Constants Tc, Pc, Estimation Based on Zero, First and Second Order Methods." AIChE Spring Meeting, New Orleans, LA.
- Willman, B. (1985). "Continuous Thermodynamics of Fluids Mixtures." A thesis presented to The Faculty of the Division of Graduate Studies, Georgia Institute of Technology.