

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS DE
GASOLINAS SIN PLOMO CON ETANOL UTILIZANDO UN MODELO
DE PROGRAMACIÓN LINEAL**

**REALIZADO POR:
DANIEL JOSÉ REYES HABIB**

**TRABAJO DE GRADO PRESENTADO ANTE LA UNIVERSIDAD DE
ORIENTE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL TÍTULO DE**

INGENIERO QUÍMICO

BARCELONA, ENERO DE 2007

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS DE
GASOLINAS SIN PLOMO CON ETANOL UTILIZANDO UN MODELO
DE PROGRAMACIÓN LINEAL**

ASESORES

Ing. Quím. Shirley Marfisi (Dra.)
Asesor Académico

Ing. Quím. Magalys La Greca
Asesor Industrial

**TRABAJO DE GRADO PRESENTADO ANTE LA UNIVERSIDAD DE
ORIENTE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

BARCELONA, ENERO DE 2007

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS DE
GASOLINAS SIN PLOMO CON ETANOL UTILIZANDO UN MODELO
DE PROGRAMACIÓN LINEAL**

JURADO

**EL JURADO HACE CONSTAR QUE ASIGNO A ESTA TESIS LA
CALIFICACIÓN DE:**

Ing. Quím. Shirley Marfisi (Dra.)

Asesor Académico

Ing. Quím. Petra Martínez (M.Sc)

Jurado Principal

Ing. Quím. Alexis Cova

Jurado Principal

BARCELONA, ENERO DE 2007

RESOLUCION

DE ACUERDO AL ARTICULO 44 DEL REGLAMENTO DE TRABAJO DE GRADO: “LOS TRABAJOS DE GRADO SON DE LA EXCLUSIVA PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE Y SÓLO PODRÁN SER UTILIZADOS A OTROS FINES CON EL CONSENTIMIENTO DEL CONSEJO DE NÚCLEO RESPECTIVO, QUIEN LO PARTICIPARÁ AL CONSEJO UNIVERSITARIO”.

DEDICATORIA

A Dios y a la Virgen del Valle por darme fuerzas en la realización de esta meta.

A mis padres por darme su apoyo, cariño y comprensión en todo momento, recuerden que este logro también es de ustedes.

A mis hermanas María Elena y Daniela.

A mis abuelos Antonio y Florentino aunque no están físicamente sé que están presentes en cada paso que doy.

A mi novia Amavelys Salazar por ser una luz en mi vida, comprenderme, ayudarme y sobre todo quererme mucho, gracias mi amor por confiar en mí y hacer posible la realización de este sueño.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la fuerza y salud para realizar este sueño.

A la Virgen Del Valle por oír todas mis suplicas en los momentos en que mas necesitaba.

Al Dr. José Gregorio Hernandez por estar a mi lado en cada paso que doy.

A todo el personal del Departamento de Programación y Económica, Ingenieros: Magalys La Greca, Francis Molina, Zinlict Alemán, Riccia Ramos, Herbert Villar por ser participes de este logro pues sin su colaboración no hubiese sido posible, gracias una y mil veces.

A mi asesor Industrial Ing. Magalys La Greca por brindarme la oportunidad de realizar la pasantía de grado en la Refinería Puerto La Cruz, Departamento de Programación y Economía, brindarme su asesoría técnica, experiencia y sobre todo su valor humano, gracias siempre le estaré agradecido.

A todo el personal que labora en el Laboratorio especialmente al Sr. Fredy González, William Aular, Héctor Reyes, Douglis Blanco, Joana Pérez, Garabet Manoukian, y por último pero no menos importante al señor Asdrúbal Rivas “CHINO” por su gran colaboración a la hora de realizar los análisis.

A Diana González por todos los favores recibidos.

Al personal de la Gerencia del Etanol en especial al Sr. Hassan Suleiman.

A todo el personal de Ingeniería de Procesos.

A todos los operadores de planta y del Bunker los cuales me brindaron su apoyo.

Al personal de MCyP en especial, a Valeska Noriega y Romina Pérez.

A mi asesor académico Dra. Shirley Marfisi por su gran ayuda y dedicación en la elaboración de este trabajo.

Al Sr. Antonio Bello por estar siempre pendiente de mi carrera y creer en mi, gracias Antonio el cariño es el mismo.

A la familia Salazar-Guerra por brindarme su afecto y cariño, gracias por permitirme ser uno más de su familia.

A mis primos Jorge y Carmen Elena por hacer sentir esa inocencia de niño que a todo adulto le hace falta, espero y este logro les sirva de ejemplo a seguir.

A las familias Jiménez Avila, Indriago Arreaza., Rodríguez Bello y Ríos Piña.

A mis amigos y compañeros de estudios especialmente: Jesús, Armando, Carloberth, Carlin Alberto, Pedro, Amavelys, Daniela, Sabrina Luz María, Karelys, Wilfredo, Barreto, Maricelys, Alexis, Omar.

Al cuerpo de profesores que integran la Universidad de Oriente, Núcleo Anzoátegui por formarme académicamente.

A todo aquel que me brindo su apoyo en la realización de este trabajo.

RESUMEN

En el presente trabajo se hicieron evaluaciones del comportamiento de mezclas de gasolinas con etanol utilizando un modelo de programación lineal. Para cumplir este objetivo se procedió a evaluar el comportamiento de cada uno de los componentes de las gasolinas con el etanol a fin de verificar su influencia en las propiedades de las mezclas como Octanaje, Presión de Vapor, Destilación y Cromatografía, a su vez se utilizó el simulador estadístico Star Graphics para predecir, su efecto sobre las propiedades de gasolinas, obteniéndose modelos matemáticos. Posteriormente se realizó el cálculo de los coeficientes de interacción binaria necesarios para realizar las simulaciones con el modelo de programación lineal PIMS, obteniéndose los porcentajes volumétricos de los componentes para formular las mezclas de gasolinas (91 y 95 octanos). La simulación arrojó resultados satisfactorios pues presenta desviaciones respecto a los valores de laboratorio alrededor de 0,13 y 0,60% para las gasolinas de 91 y 95 Octanos respectivamente.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESOLUCION	v
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	vi
RESUMEN.....	ix
ÍNDICE DE CONTENIDO	xi
ÍNDICE DE FIGURA.....	xiv
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
CAPITULO I.....	13
EL PROBLEMA	13
1.1 Breve Reseña Histórica de la Empresa	13
1.1.1 Ubicación	14
1.1.2 Descripción General de la Refinería	14
1.2 Planteamiento del Problema.....	18
1.3 Objetivos	20
1.3.1. Objetivo General.....	20
1.3.2 Objetivos Específicos.....	20
CAPITULO II	21
MARCO TEORICO.....	21
2.1 Antecedentes	21
2.2 Procesos de Refinación del Petróleo.....	22
2.3 Especificaciones de las Gasolinas.....	24
2.4 Etanol como Aditivo de la Gasolina	28
2.4.1 Producción de Etanol	30
2.5 Teoría de Mezclas	32
2.6 Modelo PIMS de Programación Lineal	35
2.6.1 Esquema de Funcionamiento	36
2.6.2 Tablas del PIMS.....	36

CAPITULO III.....	45
DESARROLLO DEL TRABAJO	45
3.1 Revisión Bibliográfica	45
3.2 Caracterización Fisicoquímica de los Componentes que Intervienen en la Formulación de las Gasolinas sin Plomo.....	45
3.3 Sinergia entre los Componentes de las Gasolinas.....	49
3.4 Influencia de Propiedades en las Especificaciones de las Gasolinas: Modelos de Regresión.....	49
3.5 Modelos Predictivos de Mezclas de Gasolinas Mediante Programación Lineal ...	50
3.5.1 Preparación de Mezclas Binarias y Medición de Octanaje.....	50
3.5.2 Determinación de los Coeficientes de Interacción Binaria.....	50
3.5.3 Modificaciones Realizadas en el PIMS	50
3.5.4 Simulación de Mezclas de Gasolinas con el PIMS.....	54
3.5.5 Validación de las Simulaciones	54
3.6 Equipos.....	54
3.7 Materiales.....	54
3.8 Sustancias.....	55
3.9 Herramientas	55
CAPITULO IV.....	56
ANALISIS DE LOS RESULTADOS.....	56
4.1 Caracterización Fisicoquímica de los componentes que intervienen en la formulación de las gasolinas sin plomo.....	56
4.2 Sinergia entre los componentes base con el etanol para la formulación de la gasolina.....	56
4.3 Influencia de Propiedades en las especificaciones de las gasolinas: Modelos de Regresión.....	62
4.4 Modelos productivos de mezclas de gasolinas mediante Programación lineal.....	67
4.5 Conclusiones	72
4.6 Recomendaciones.....	73
BIBLIOGRAFIA	74

ANEXO.....76

ÍNDICE DE FIGURA

Figura 1.1 Ubicación de la Refinería Puerto La Cruz.	14
Figura 1.2 Alimentación de la Refinería Puerto La Cruz.	15
Figura 1.3 Diagrama del Proceso de la Planta de Desintegración Catalítica.	16
Figura 1.4 Diagrama del Proceso de Alquilación	17
.....	17
Figura 4.1 Efecto del Etanol sobre el IAD de los Componentes de la Gasolina.	57
Figura 4.2 Efecto del Etanol sobre la Presión de Vapor de los Componentes Base de la Gasolina.	58
Figura 4.3 Efecto del Etanol sobre la Destilación ASTM del Alquilato.....	58
Figura 4.4 Efecto del Etanol sobre la Destilación ASTM de la Gasolina FCC Local.	59
Figura 4.5 Efecto del Etanol sobre la Destilación ASTM de la Gasolina FCC Foránea.	59
Figura 4.6 Efecto del Etanol sobre la curva de Destilación de la Nafta Liviana.	60
Figura 4.7 Efecto del Etanol sobre la curva de Destilación de la Gasolina Natural.	60
Figura 4.8 Efecto del Etanol sobre la curva de Destilación del Reformado.	61
Figura 4.9 Efecto del Etanol sobre el % de Oxígeno de los componentes de la Gasolina.	62
.....	62
Figura. 4.10 Línea de Regresión para describir el efecto del etanol sobre el IAD del Alquilato.	65
Figura. 4.11 Línea de Regresión para describir el efecto del Etanol sobre el RVP del Alquilato.	66
Figura. 4.12 Línea de Regresión Múltiple para predecir el efecto del Etanol sobre el RVP del Alquilato.	67

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Condiciones de Operación para la Determinación del Octanaje.....	25
Tabla 2.2 Componentes Utilizados en la Preparación de las Gasolinas.	25
Tabla 2.3 Especificación de Calidad para la Gasolina Regular. [9].....	26
Tabla 2.4 Especificación de Calidad para la Gasolina Óptima. [9]	27
Tabla 2.5 Comparación de las Propiedades Físicas del Etanol con Otros Combustibles Comerciales. [11]	28
Tabla 2.6 Tipo de Mezcla para Predecir Propiedades de la Gasolina y sus Componentes.	34
Tabla 2.7 Clasificación de las Tablas del PIMS. [12].....	37
TABLA 2.8 Modelo de la Tabla BUY del PIMS.	38
Tabla 2.9 Modelo de la Tabla BLENDS del PIMS.....	40
Tabla 2.10 Modelo de la Tabla BLNMIX del PIMS.	40
Tabla 2.11 Modelo de la Tabla BLNNAPH del PIMS.	42
Tabla 2.12 Modelo de la Tabla INTERACT del PIMS.	43
Tabla. 3.1 Presión de Vapor Reid de los Componentes de las Gasolinas.....	46
Tabla 3.2 Temperatura (°C) de Destilación de los Componentes de las Gasolinas.	46
Tabla 3.3 Índice de Bloqueo de Vapor de los Componentes de las Gasolinas.	47
Tabla 3.4 Octanaje MON, RON e IAD de los Componentes de las Gasolinas.	48
Tabla 3.5 Composición Química de los Componentes de las Gasolinas.	48
Tabla 3.6 Coeficientes Binarios Utilizados en la Tabla INTERACT del PIMS.....	51
Tabla 3.7 Especificaciones de los Componentes de las Gasolinas.	52
Tabla 3.8 Valores Máximos y Mínimos de las Especificaciones de los Productos.	52
Tabla 3.9 Componentes Involucrados en las Mezclas de Gasolinas.....	53
Tabla 3.10 Demanda de Mercado de las Gasolinas y sus Componentes.	53
Tabla 4.1 Modelo de Regresión para predecir el efecto del Etanol sobre el IAD.....	62
Tabla 4.2 Modelo de Regresión para predecir el efecto del Etanol sobre el RVP.....	63
Tabla 4.3 Modelo de Regresión Múltiple para predecir el efecto del Etanol sobre el IAD.	64

Tabla 4.4 Octanaje calculado mediante el PIMS para mezclas óptimas de gasolina de 91 Octanos con 9 % de Etanol.....	68
Tabla 4.5 Octanaje calculado mediante el PIMS para mezclas óptimas de gasolina de 91 Octanos sin Etanol.....	68
Tabla 4.6 Octanaje calculado mediante el PIMS para mezclas óptimas en gasolina de 95 Octanos con 9 % de Etanol.....	69
Tabla 4.7 Octanaje medido en el Laboratorio para mezclas óptimas de gasolina de 91 Octanos con 9 % de Etanol.....	69
Tabla 4.8 Octanaje medido en el Laboratorio para mezclas óptimas de gasolina de 91 Octanos sin Etanol.....	70
Tabla 4.9 Octanaje medido en el Laboratorio para mezclas óptimas de gasolina de 95 Octanos con 9 % de Etanol.....	70
Tabla 4.10 Desviaciones Porcentuales en mezclas de gasolina 91 Octanos con 9 % de Etanol.....	71
Tabla 4.11 Desviaciones Porcentuales en mezclas de gasolina 91 Octanos sin Etanol...71	71
Tabla 4.12 Desviaciones Porcentuales en mezclas de gasolina 95 Octanos con 9 % de Etanol.....	71

CAPITULO I

EL PROBLEMA

1.1 Breve Reseña Histórica de la Empresa

La Refinería Puerto La Cruz fue fundada en el año 1950 por la empresa Venezuela Gulf Refining Co. (Vengref). Está ubicada en la costa Nor-Oriental del país, al este de la ciudad de Puerto La Cruz, en el estado Anzoátegui. [1]

En ese mismo año, la Sinclair Venezuelan Oil trasladó desde Houston (Texas) hasta el área del Chaure, a la orilla de la bahía Bergantín, una Refinería diseñada para procesar 33 MBD de crudo. Durante los años 1955 a 1962 se instalaron nuevas unidades orientadas a aumentar la capacidad de procesamiento de crudos pesados y el volumen de gasolina de alto octanaje. En 1957 entra en operación la Unidad de Destilación Atmosférica (DA-2) con capacidad de 65 MBD y la Unidad de Desintegración Catalítica, con capacidad de 9 MBD. La Unidad de Alquilarción (capacidad 2,4 MBD) comenzó a operar en 1962 y con ello se modificó el patrón de refinación a un 40% de productos blancos (Jet, gasolinas, naftas) y 60% de combustible residual. [1]

En 1960 se amplió la capacidad de la unidad DA-2 a 90 MBD y en 1964 se expandió también la capacidad de la Unidad de Desintegración Catalítica a 11 MBD, además se instaló la Unidad de Tratamiento de Amina en la Planta de Alquilarción. En 2004 entra en funcionamiento VALCOR (Valorización de Corrientes) con la puesta en marcha de la Unidad Redestiladora, la Unidad de Hidrotratamiento de Nafta con una capacidad de 35 MBD, la Unidad de Reformación Catalítica 35 MBD y la Unidad de Hidrotratamiento de Diesel, que procesa 38 MBD. En el 2005 la Refinería Puerto La Cruz en su búsqueda de una gasolina ecológica sustituye el MTBE (Metil ter butil éter) debido a su efecto contaminante por el etanol como componente oxigenado para mejorar el octanaje de las mezclas de gasolinas y reducir las emisiones de gases tóxicos productos de la combustión.[1]

1.1.1 Ubicación

La Refinería Puerto La Cruz está ubicada en la costa Nor-oriental del país al este de la ciudad de Puerto La Cruz en el estado Anzoátegui; tiene facilidades de acceso desde el Mar Caribe y está conectada por oleoductos con los campos de producción de Oriente.

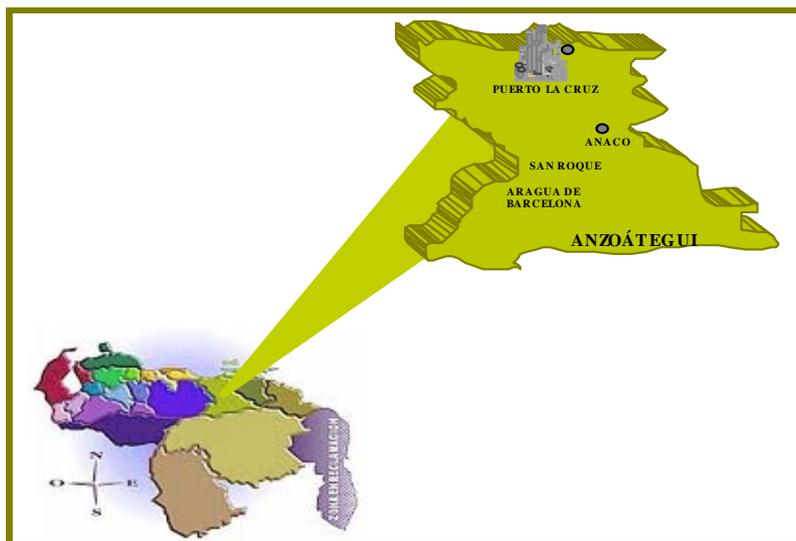


Figura 1.1 Ubicación de la Refinería Puerto La Cruz.

1.1.2 Descripción General de la Refinería

La Refinería Puerto La Cruz cuenta con una capacidad nominal para procesar 200 MBD de crudo en sus tres unidades de destilación, de los cuales 45% (90 MBD) corresponden a crudo pesado. En la figura 1.2 se muestra la alimentación y los productos de la Refinería. [1]

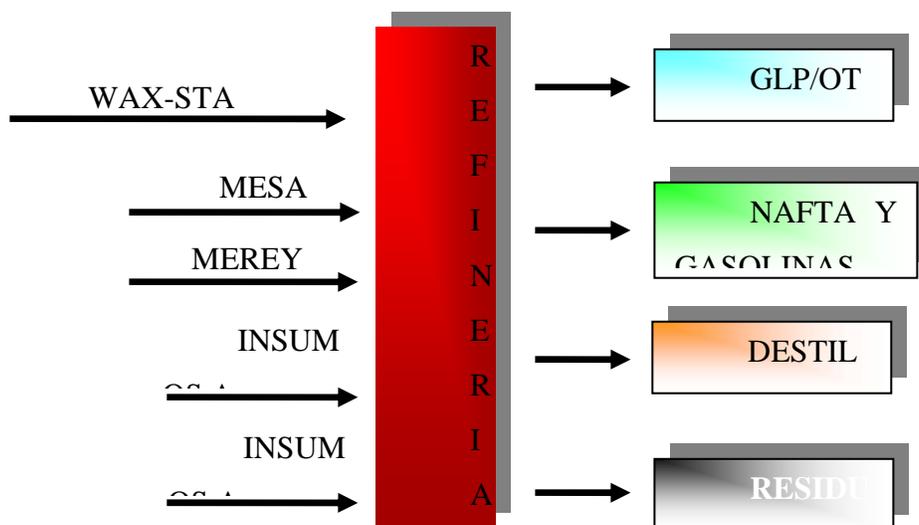


Figura 1.2 Alimentación de la Refinería Puerto La Cruz.

Los insumos de procesos son: Isobutano, Gasóleo de Vacío y Residuo Desparafinado (SRQ) Los insumos a mezcla son: Gas Natural, Gasolina Natural, Naftas, Alquilate, Gasolinas de Motor y Destilados.

A. Unidades de Procesos

a) Unidad de Destilación Atmosférica DA-1

La Unidad de Destilación Atmosférica DA-1 fue diseñada para procesar 45 MBD de crudo, con una gravedad promedio de 30 °API. Posteriormente, fue objeto de ciertas mejoras a fin de elevar su capacidad de procesamiento a 84 MBD. Algunos de los productos de esta unidad son: Gasolina, Nafta, Diesel Gasóleo, Jet A-1 y Residual. [1]

b) Unidad de Destilación Atmosférica DA-2

La Unidad de Destilación DA-2 está diseñada para procesar una carga de 90 MBD de crudo Merey con un rango de 15,5 a 16,5 °API. En esta planta se procesa también crudo Mesa (30 °API) y una mezcla de Mesa-Merey, denominada Leona de 22 a 24 °API, obteniéndose como productos Gasolina, Diesel y Residual. [1]

c) Unidad de Destilación Atmosférica DA-3

La unidad DA-3 está ubicada en la Refinería El Chaure y fue diseñada para procesar 40 MBD de crudo mediano y pesado (22 y 30 °API). Actualmente, se procesan 38 MBD de una mezcla de crudo Anaco Wax (42°API) y Santa Bárbara (40°API) en una proporción porcentual de 25/75. Esta unidad produce Gasolina Diesel y Residual. [1]

d) Unidad Redestiladora 03

La unidad 03, está conformada por las separadoras de Naftas 051 y 052, con una capacidad de diseño para procesar 21 y 25 MBD, respectivamente. Su función es fraccionar la mezcla de gasolinas proveniente de las Unidades Destiladoras DA-1, DA-2 y DA-3. [1]

e) Unidad de Desintegración Catalítica

La Unidad de Desintegración Catalítica procesa actualmente una mezcla formada por Gasóleo Atmosférico, proveniente de la Unidad de Destilación DA-1y Residual de crudo Anaco Wax y/o Santa Bárbara, proveniente de la Unidad de Destilación Atmosférica DA-3. Los productos principales de la reacción de craqueo catalítico son: Gas seco, Olefinas, Gasolina, Aceite catalítico liviano, Aceite catalítico pesado y Aceite decantado. El proceso está dividido en tres etapas, las cuales se muestran en la Figura 1.3. [1]

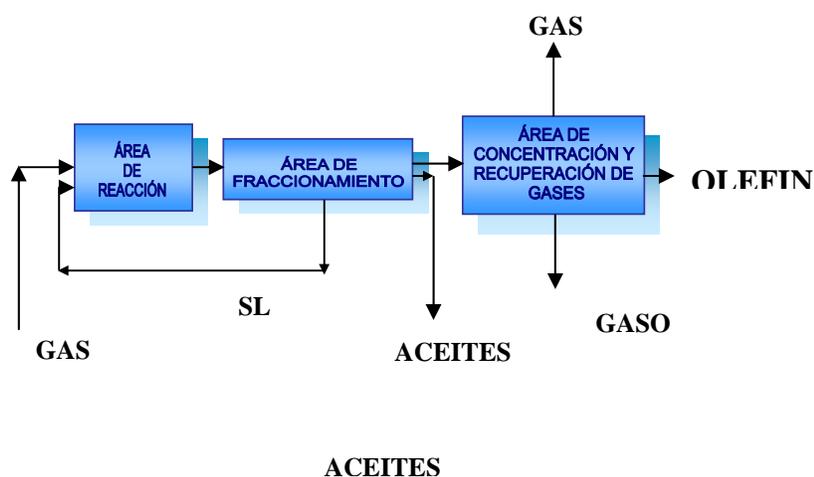


Figura 1.3 Diagrama del Proceso de la Planta de Desintegración Catalítica.

f) Unidad de Alquilación

El proceso de Alquilación consiste en la combinación de las olefinas (compuestos de hidrocarburos con doble enlace provenientes de la Unidad de Desintegración Catalítica) con isobutano, en presencia de un catalizador (ácido fluorhídrico), para producir compuestos parafínicos altamente ramificados en el rango de 7 a 8 átomos de carbono. [1] Esta unidad consiste de cuatro etapas, que se muestran en la figura 1.4.

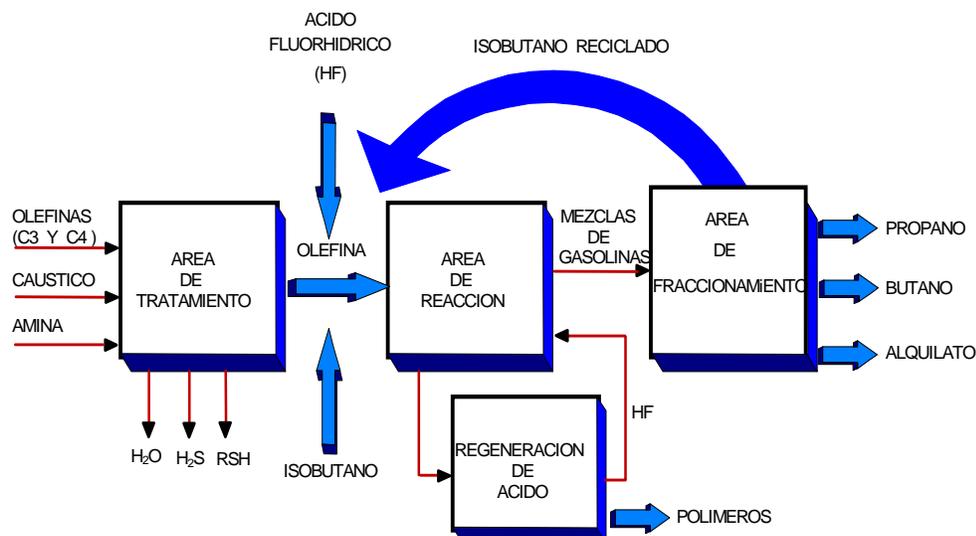


Figura 1.4 Diagrama del Proceso de Alquilación

g) Unidad de Reformación Catalítica

Esta unidad está diseñada para procesar 35 MBD de Nafta pesada hidrotratada. Su función obtener un producto reformado de alto octanaje, para utilizarlo como componente en la mezcla de gasolina. [1]

B. Formulación de la Gasolina

El sistema de mezclado de los componentes para elaborar la gasolina tiene una capacidad de diseño de 6000 BPH y está integrado de la siguiente manera:

- Una bomba principal para cada uno de los componentes básicos con su correspondiente bomba de respaldo.
- Un lazo de control principal para cada componente básico.

- Un analizador en línea de propiedades de componentes.
- Un cabezal de mezcla de 20" de diámetro y presión constante al cual están conectados los lazos de control de todos los componentes básicos.
- Un mezclador estático M-2803
- Un medidor de flujo tipo turbina aguas abajo del mezclador estático.

Los componentes utilizados en la preparación de las gasolinas provienen de las diferentes unidades de procesos y/o insumos foráneos, los cuales son: Reformado, alquilato, nafta liviana, nafta catalítica, gasolina natural y etanol (Importado de Brasil).

Una vez determinados los porcentajes volumétricos de cada componente en la preparación de las gasolinas se procede a enviarlos al mezclador. La filosofía básica del sistema de mezclado es la mezcla tanque a tanque, es decir, los componentes básicos son bombeados desde sus respectivos tanques de almacenamiento al mezclador, y desde allí los productos mezclados son enviados a sus respectivos tanques de almacenamiento para su posterior distribución.

Algunos tanques de componentes básicos puede estar recibiendo producto de una unidad de proceso y a su vez estar entregando dicho producto al mezclador, esto es lo que se conoce como tanques en líneas.

1.2 Planteamiento del Problema

La Refinería Puerto La Cruz es uno de los centros de procesamiento de crudo más importantes de PDVSA e integra un circuito de manufactura del petróleo extraído de los campos de los estados Anzoátegui y Monagas. Geográficamente, abarca tres áreas operacionales: Puerto La Cruz, El Chaure y San Roque. Se producen 2 tipos de gasolinas 91 y 95 octanos, elaboradas con componentes básicos o intermedios provenientes de las diferentes unidades de proceso, los cuales se mezclan en diversas proporciones a fin de cumplir especificaciones del mercado interno según la norma COVENIN 764:2005. Uno de los componentes utilizados para alcanzar las especificaciones de la gasolina de 91 octanos era el Tetraetilo de Plomo (TEP), el cual fue desincorporado del mercado debido a su alto poder

contaminante y sustituido por el etanol (mejorador de octanaje proveniente de alcoholes de origen vegetal).

El etanol es un oxigenante que contribuye a reducir las emisiones de monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles tóxicos producidos por la combustión de la gasolina. El uso del etanol como nuevo componente de la gasolina venezolana ha reactivado el sector agrícola dedicado a la siembra y cultivo de maíz, caña de azúcar y sorgo, consideradas especies de mayor rentabilidad para la producción de etanol a gran escala.

El acuerdo de cooperación firmado entre Brasil y Venezuela permitirá en el área energética, el intercambio de experiencias para cubrir la demanda de etanol y posteriormente desarrollar áreas de cultivo para satisfacer la demanda de combustibles ecológicos. Países como Alemania han incorporado hasta un 8% de etanol (Biocombustibles).

Las mezclas de compuestos de hidrocarburos que conforman las bases de las gasolinas (alquilatos, reformados, nafta catalítica, nafta liviana y gasolina natural) con aditivos como alcoholes, forman soluciones que se desvían del comportamiento ideal.

Luego de la incorporación del etanol en las mezclas de gasolinas surge la problemática en la predicción de mezclas de gasolinas con el modelo de programación lineal PIMS, pues la predicción de una de las especificaciones de las gasolinas más importante como lo es el número de octanos con el modelo PIMS, no correspondían a las reportadas por el laboratorio debido a que la predicción de las mezclas se realizaba de manera lineal, siendo la tendencia de ésta propiedad hacia la no linealidad, es por ello que se emplea los coeficientes de interacción (Bonos) que permiten que ésta propiedad pueda sumarse de manera lineal

Para el cálculo de los bonos es necesario formular diferentes mezclas que cumplan las especificaciones de calidad de la gasolina sin plomo y realizar los análisis respectivos de laboratorio: Octanaje RON (Research Octane Number), Octanaje MON (Motor Octane Number), RVP (Presión de Vapor Reid), Destilación y Cromatografía. La media aritmética de los dos tipos de octanaje determina el IAD (Índice Antidetonante), el cual es una variable que informa sobre la calidad de la gasolina.

Una vez realizadas las mezclas en el laboratorio es necesario el cálculo de los coeficientes de interacción binaria utilizando ecuaciones no lineales incorporadas en el modelo de programación lineal PIMS (Process Industry Modeling System). Luego, se ajusta el modelo de acuerdo a los estándares de calidad de las gasolinas, demanda de consumo y calidades de los

productos que intervienen en la formulación de las mezclas, para así optimizar los porcentajes volumétricos de los componentes y cumplir con las especificaciones en la formulación final de las gasolinas. Lograr con éxito esta operación se traduce en ahorro económico para la empresa y beneficios al medio ambiente al eliminar el plomo en las gasolinas.

1.3 Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Evaluar el comportamiento de mezclas de gasolinas sin plomo con etanol utilizando un modelo de programación lineal.

1.3.2 Objetivos Específicos

1. Realizar la caracterización fisicoquímica de los componentes que intervienen en la preparación de las gasolinas sin plomo.
2. Estudiar la sinergia entre los componentes base (nafta, alquilato, gasolina natural, reformado) con el etanol para la formulación de las gasolinas.
3. Estimar las propiedades que afectan las especificaciones de las gasolinas sin plomo.
4. Construir modelos predictivos de las mezclas de gasolinas utilizando la programación lineal.
5. Asociar los resultados obtenidos en el modelo con los estándares de calidad de las gasolinas

CAPITULO II

MARCO TEORICO

2.1 Antecedentes

El uso de etanol en los automóviles, con motores especialmente adaptados a este tipo de combustible, se popularizó en la década de 1980, pero en 1989 una escasez de gasolina provocó un éxodo de usuarios. En años recientes, comenzaron a imponerse los automóviles "flexibles", con una tecnología que les permitía usar etanol, gasolina o una mezcla de ambos.

Brasil ha desarrollado un ambicioso programa desde la década de 1970 para la producción de etanol como combustible, a partir de la caña de azúcar, y el cual se expende en todas las gasolineras del país. [2]

Torres y Molina [2] desarrollaron un estudio sobre mezclas de gasolinas sin plomo con etanol, mediante el cual se evaluaron las propiedades físicoquímicas de las mezclas de gasolinas con etanol lo cual permitió determinar con mayor precisión la característica de la mezcla deseada.

Trumper y Cabanillas [3] realizaron una recopilación sobre las ventajas tanto ambientales como económicas del uso de etanol en lugar de la gasolina.

Bolívar [4] desarrolló correlaciones generalizadas con el modelo PIMS (Process Industry Modeling System) para el cálculo del octanaje de las gasolinas con plomo producidas en la Refinería Puerto La Cruz. Este trabajo permitió la optimización de las mezclas de gasolinas mediante la predicción del octanaje de las mezclas de gasolinas con plomo, para ello se calcularon bonos de mezcla que fueron incorporados al modelo PIMS.

Brito [5] realizó un trabajo sobre la factibilidad técnico y económica de procesar crudos foráneos en la Refinería Puerto La Cruz, empleando el Modelo de Programación Lineal PIMS, destacando así la importancia del Modelo PIMS a la hora de realizar evaluaciones debido a la incorporación de nuevos productos en la Refinería.

2.2 Procesos de Refinación del Petróleo

a) Destilación

La destilación es la operación más importante de una refinería e indispensable en la industria petrolera para la separación física de los componentes del petróleo por diferencia en los puntos de ebullición de sus componentes. Suele ser la primera operación en la refinación del petróleo y sus productos son utilizados en otros procesos de refinación, tales como craqueo catalítico, alquilación, elaboración de gasolinas, lubricantes, entre otros.

Las fracciones volátiles y medianas del petróleo se separan mediante una destilación que se efectúa a presión atmosférica, las fracciones menos volátiles o pesadas se separan mediante destilación al vacío y las fracciones muy livianas, que no pueden condensarse a presión y temperatura atmosférica, se separan destilándolas bajo presión. [6]

b) Craqueo

En proceso de conversión, que permite modificar el tamaño y/o la estructura molecular de los hidrocarburos originalmente presentes en el petróleo crudo o en sus derivados. [6]

Existen dos tipos de craqueos: El térmico y catalítico. En el primero, una fracción pesada de petróleo (residual) se calienta en un horno para que las moléculas grandes se rompan en otras más pequeñas y se produce gas, nafta, gasóleo y en residuo pesado craqueado de menor viscosidad.

El craqueo catalítico tiene la misma función que el craqueo térmico, es decir, a la conversión de fracciones pesadas en productos más livianos y valiosos, pero utilizando un catalizador que acelere o inhibe la reacción química. [6]

c) Alquilación

En este proceso, la fracción de isobutano en presencia de un catalizador ácido (Ácido Sulfúrico o Fluorhídrico) se combina con olefinas provenientes de la unidad de craqueo catalítico para producir isoparafinas de mayor punto de ebullición (Alquilatos).

Debido a su naturaleza isoparafínica y elevado octanaje, el alquilato se utiliza como componente base en gasolina de aviación y en la formulación de mezclas de gasolina de motor, tipo **Premium** sin plomo. [6]

d) Reformación

Los procesos de reformación fueron desarrollados para aumentar la demanda de fracciones de alto octanaje en la formulación de las gasolinas. Como el número de octanos está relacionado con la estructura química de los componentes de la gasolina, es posible mejorar los componentes de bajo octanaje, cambiando su estructura molecular en componentes de alto octanaje; por ejemplo, convirtiendo parafinas de cadena lineal en aromáticos.

Mediante la reformación térmica, las parafinas son craqueadas a olefinas, con un alto porcentaje de metano, etano y aromáticos y sólo una parte de los naftenos también son craqueados; por lo cual la relación rendimiento/octanaje es pobre.

La reformación catalítica ha sustituido casi totalmente a la reformación térmica, puesto que su principal reacción es la conversión de naftenos en aromáticos, mediante una reacción de ciclización seguida de una de deshidrogenación. [6]

e) Hidrotratamiento

El término hidrotratamiento identifica a un amplio grupo de procesos que utilizan el hidrógeno como reactante. En la industria de petróleo, consiste en poner en contacto la alimentación de hidrocarburos con hidrógeno en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación apropiadas, bien sea para preparar cargas a otros procesos, mejorar la calidad de productos terminados o convertir fracciones en otras de menor punto de ebullición. [6]

Entre los procesos de hidrotratamiento más utilizados por la industria petrolera están:

- **Hidrotratamiento de Naftas Vírgenes:** El pretratamiento de naftas a reformación es la aplicación más usual de este tipo de proceso y tiene como objetivo reducir significativamente el contenido de contaminantes. Las reacciones se llevan a cabo en fase de vapor, son moderadamente exotérmicas y generan diferenciales de temperaturas en el reactor que varían de 3 a 15 °C, dependiendo esencialmente del contenido de olefinas de la carga. [6]

- **Hidrotratamiento de Naftas de Conversión:** Las naftas provenientes de los procesos de conversión, en particular residuos de vacío (coquificación, hidrocraqueo, viscorreducción) poseen altos contenidos de contaminantes (esencialmente de nitrógeno y azufre), son muy inestables ya que tienen gran cantidad de olefinas y diolefinas. [6]

2.3 Especificaciones de las Gasolinas

La gasolina es un derivado del petróleo, utilizado como combustible en motores de combustión interna de encendido por chispa. Su calidad está definida por ciertas propiedades físicas, ligadas generalmente a su composición química y al uso de ciertos aditivos para mejorar algunas de sus propiedades.

En Venezuela, la gasolina se clasifica en gasolina regular con un índice antidetonante (IAD) de 87 octanos y en gasolina óptima con un IAD de 91 octanos, ambas gasolinas son producidas sin plomo.

De acuerdo a la norma venezolana Covenin N° 764-2002, se define como gasolina sin plomo aquella preparada sin la adición de Tetraetilo de Plomo (TEP) o cuyo contenido de plomo sea inferior a 0,013 g/L. [7]

El número de octanos de un combustible indica su relativa tendencia a producir detonación bajo condiciones específicas. La prueba se realiza en un motor prototipo y se miden dos tipos de octanaje RON y MON.

El octanaje de carretera RON (Research Octane Number) se refiere al porcentaje en volumen de iso-Octano que se requiere en una mezcla de iso-Octano y n-Heptano para dar una detonación incipiente en un motor de automóvil, que opera en las mismas condiciones de carga, velocidad (600 rpm) y grado de encendido de motor que el del combustible ensayado.

El octanaje para motor MON (Motor Octane Number) es similar a la definición de RON. Sin embargo, el motor de prueba opera a 900 rpm y el ensayo se aproxima a las condiciones de velocidad de crucero de un automóvil. [8]

El Índice Antidetonante se determina como la media aritmética de los octanajes MON y RON, es decir:

$$IAD = \frac{RON + MON}{2} \quad (\text{Ec.2.1})$$

En la tabla 2.1 se muestran las condiciones de operación de los diferentes tipos de octanajes.

Tabla 2.1 Condiciones de Operación para la Determinación del Octanaje.

Método Motor (MON)	Método Research (RON)
900 rpm	600 rpm
Avance automático de encendido	Punto de encendido fijo
Tubo múltiple de entrada a temperatura de 148,9 °C (300 °F)	Tubo múltiple de entrada a temperatura normal (ambiente)
Admisión de aire a temperatura normal (ambiente)	Admisión de aire a temperatura de 51,7 °C (125 °F)

La gasolina es una mezcla de varios componentes, como se muestra en la tabla 2.2 y cada uno le aporta características especiales en cuanto al poder antidetonante.

Tabla 2.2 Componentes Utilizados en la Preparación de las Gasolinas.

Componente	Características
Naftas Vírgenes	Son producto de la destilación de petróleos crudo Bajo octanaje en claro Componente principal de la gasolina sin plomo
Naftas Reformadas	Se obtienen de procesos de reformación de moléculas de naftas Alto octanaje RON Principal componente de la gasolina óptima sin plomo
Alquilato	Principal derivado del proceso de alquilación Alto octanaje Componente de gasolina de alto octanaje sin plomo

Éteres Alcoholes	y	Se usan para cumplir especificaciones de oxígeno aumentar el octanaje de las gasolinas
---------------------	---	---

Una vez preparada las gasolinas es necesario que ésta cumpla con ciertas especificaciones de mercado para garantizar su óptimo desempeño en los motores y cumplir con regulaciones ambientales. En las tablas 2.3 y 2.4 se muestran las especificaciones de la gasolina regular y óptima (91 y 95 octanos).

Tabla 2.3 Especificación de Calidad para la Gasolina Regular. [9]

PROPIEDAD	MÍN IMO	MÁXIMO	MÉTODO
Gravedad, °API		--	COVENIN-1143
Color		ROSADO / ROJO	VISUAL
Marcador		POSITIVO	
Azufre, %p/p		0,15	COVENIN-1826
Corrosión (3h a 50 °C)		1	COVENIN-872
Goma, mg/100ml		5	COVENIN-874
Estabilidad a la oxidación, mín.	240		COVENIN-873
MON	82		ASTM D-2700
IAD	87		CÁLCULO
Contenido de plomo, g /L		0,013	COVENIN-764- 2002
RVP, psig		9,5	ASTM D-5191
Destilación, (% vol.)/Temperatura (°C)			COVENIN-850
Punto inicial de ebullición/T(°C)	30		COVENIN-850
10% de destilado/T(°C)		70	COVENIN-850
50% de destilado/T(°C)	77	121	COVENIN-850
90% de destilado/T(°C)		195	COVENIN-850
Punto final de ebullición/T(°C)		225	COVENIN-850
Residuo,% v/v		2	COVENIN-850
% evaporado a 158 °F		--	COVENIN-850

Indice de bloqueo		14,5	CÁLCULO
Benceno,% v/v		1,2	ASTM D-3606
Aromáticos,% v/v		35	ASTM D-1319
Olefinas+Aromáticos,% v/v		45	ASTM D-1319
*Oxígeno,% p/p		3,7	ASTM D-5599

*En el caso de gasolina preparada con éteres el contenido máximo de oxígeno es 2,7%p/p

Tabla 2.4 Especificación de Calidad para la Gasolina Óptima. [9]

PROPIEDAD	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉTODO
Gravedad, °API		REPORTAR	COVENIN-1143
Color		AMARILLO PÁLIDO	VISUAL
Marcador		NEGATIVO	
Azufre, %p/p		0,06	COVENIN-1826
Corrosión(3h a 50 °C)		1	COVENIN-872
Goma, mg/100ml		5	COVENIN-874
Estabilidad a la oxidación, mín.		240	COVENIN-873
MON	87		ASTM D-2700
IAD	91		CÁLCULO
Contenido de plomo, g /L		0,013	COVENIN-764- 2002
RVP, psig		9,5	ASTM D-5191
Destilación, (% vol)/Temperatura (°C)			COVENIN-850
Punto inicial de ebullición/T(°C)	30		COVENIN-850
10% de destilado/T(°C)		70	COVENIN-850
50% de destilado/T(°C)	77	121	COVENIN-850
90% de destilado/T(°C)		195	COVENIN-850
Punto final de ebullición/T(°C)		225	COVENIN-850

Residuo,% v/v		2	COVENIN-850
% evaporado a 158 °F	REPORTAR		COVENIN-850
Benceno, % v/v		1,2	ASTM D-1319
Aromáticos,% v/v		35	ASTM D-1319
Olefinas+Aromáticos,% v/v		45	ASTM D-1319
*Oxígeno, %p/p		3,7	ASTM D-5599

*En el caso de gasolina preparada con éteres el contenido máximo de oxígeno es 2,7%p/p

2.4 Etanol como Aditivo de la Gasolina

Los alcoholes son compuestos cuyas moléculas se componen de carbono, hidrógeno y oxígeno que resulta de la fermentación de la glucosa en cosechas de maíz, caña de azúcar, remolacha, cebada, yucas, entre otros rubros agrícolas. El etanol o alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) es el más común de los alcoholes y se caracteriza por ser un compuesto líquido, incoloro, volátil, inflamable y soluble en agua. [10]

El etanol se ha utilizado mayormente como base en la producción de bebidas alcohólicas, tales como cervezas, vinos, licores y con diversas aplicaciones en la industria química y farmacéutica. En la industria petrolera puede utilizarse solo como combustible o mezclarse con derivados del petróleo. [10]

Para combinarlo con la gasolina, la pureza del etanol debe oscilar entre 99,5 y 99,9%, para evitar la separación de ambos líquidos (gasolina-alcohol), lo cual originaría problemas de fallas mecánicas de vehículos por gasificación de la bomba de gasolina. En la tabla 2.5 se muestra un cuadro comparativo entre las propiedades del etanol y otros combustibles como gasolina, diesel y metanol.

Tabla 2.5 Comparación de las Propiedades Físicas del Etanol con Otros Combustibles Comerciales. [11]

PROPIEDADES	GASOLINA SIN PLOMO	DIESEL	METANOL	ETANOL
Composición	Mezcla de hidrocarburos	Mezcla de hidrocarburos	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

	Principalmente C4-C10	Principalmente C12-C20		
Rango de ebullición (°C)	26,6 a 215,5	160 a 382,2	65	78,13
Densidad (Kg/m ³) (Kg/l)	688,7 a 784,8 0,695 a 0,778	784,8 a 880,9 0,778 a 0,87	788,0 10,79	788,0 10,79
Contenido de energía (MJ/Kg) (MJ/l)	43,49-44,42 31,22-33,72	43,96 34,28-35,68	20,0 15,76	26,74 21,09
Temperatura de auto ignición (°C)	232,2 a 482,2	204,4 a 260	470	423,8
Punto de inflamabilidad (°C)	-47,77	51,66 (min)	11,11	21,11
Rango de No. de octano (R+M)/2	87 a 93	N/A	99	100
Limites de inflamabilidad (% Vol. en aire)	Bajo=1,4 Alto=7,6	Bajo=0,7 Alto=5,0	Bajo=6,7 Alto=36,0	Bajo=4,3 Alto=19,0
Contenido de azufre (% peso)	0,020 a 0,045	0,20 a 0,25	Ninguno	Ninguno
Velocidad de la flama (m/s)	0,3962	0,3962	0,3962	0,3962

Algunas de las ventajas que representa el uso de etanol como combustible es que se puede producir a partir de fuentes y residuos renovables como pasto, bagazo de caña de azúcar entre otros, a diferencia del metanol que es producido mediante un proceso químico. Otra de las ventajas del uso del etanol es la reducción de emisiones atmosféricas, pues sea demostrado que al agregar un 10 por ciento de etanol al combustible reduce hasta en un 30 por ciento las emisiones de monóxido de carbono, así mismo como una disminución en la formación de ozono. [3]

2.4.1 Producción de Etanol

El proceso de producción del etanol se inicia en el área de campo con la preparación de los terrenos, trazado y construcción de vías de riego, drenaje y elaboración de surcos; labores previas a la siembra de la caña. Una vez concluida esta etapa, continúa la selección de la semilla y se procede a la siembra y riego de la germinación; actividades que se complementan con la aplicación de abonos, control de plagas y de malezas. [10]

Una vez que se tiene la maduración de la caña entre los 12 y 14 meses, se procede a su cosecha, involucrando la labor agrícola del corte manual de la caña. La caña se conduce a la fábrica por medio de modernos y eficientes equipos de transporte, para dar comienzo al proceso de elaboración de alcohol.

La planta de producción de etanol anhidro se divide en cinco secciones:

a) Sección de Molienda

La caña preparada por las picadoras llega a los molinos y mediante presión se extrae el jugo que se recolecta en tanques. En el recorrido de la caña por el molino, se le agrega agua para insaturar los jugos y maximizar la extracción de la sacarosa que contiene el material fibroso que pasa a través de todas las unidades que componen dicho molino.

El bagazo que sale de la última unidad de molienda se conduce a las calderas como combustible y producir el vapor que se emplea en las operaciones de preparación, fermentación y destilación de los jugos. El bagazo en exceso puede usarse en las fábricas de papel o en la producción de tableros aglomerados.

b) Sección de Clarificación y Preparación del Jugo

En esta unidad se recibe y almacena el jugo de caña, que posteriormente se precalienta para facilitar su paso por el regulador de densidad y evitar al mismo tiempo la formación de microorganismos. Se añade ayudante de floculante para favorecer la formación de flóculos y así retirar por precipitación, los sólidos suspendidos que de algunas sustancias, como sales de calcio y material protéico, que son nocivos en la fermentación y aumentan los problemas de incrustaciones en la destilación del jugo de la caña.

El jugo pasa por un filtro para retener las partículas más gruesas, antes mencionadas y luego pasa al recipiente de acidificación donde se le adiciona ácido sulfúrico para mantener el

pH entre 4,0 y 5,0. Este jugo clarificado se esteriliza calentándolo a 110 °C por un tiempo de 10 minutos; se enfría hasta 33 °C, que es la temperatura apropiada para pasar a la sección de fermentación.

c) Sección de Fermentación y Desorción de CO₂

En esta unidad se efectúa, por acción biológica de la levadura, la transformación de los azúcares fermentables contenidos en el jugo en alcohol etílico y gas carbónico. Generalmente se usa el proceso de fermentación continua con recirculación de la levadura, el cual presenta las siguientes ventajas:

- Limpieza de cada fermentador al finalizar cada ciclo, lo cual permite facilidad de operación, eliminación del agua de lavado, y por tanto una planta de tratamiento de menor capacidad para tratar los residuos.
- Facilita el control del proceso, y en consecuencia, mejor calidad y características más uniformes del mosto fermentado.
- Flexibilidad de operación en lo que concierne a cambios en concentración de levadura, grado alcohólico del vino y tiempo de fermentación, etc.

d) Sección de Destilación y Deshidratación de Etanol

El vino obtenido con 8% de etanol en peso es bombeado hacia las destiladoras a través de una serie de intercambiadores para llevarlo hasta 93 °C. Esta mezcla entra a la sección de despojo de la columna de vino, la cual permite que el dióxido de carbono escape. En ésta columna el etanol es removido de las sustancias que no fermentaron y del agua. El etanol y vapor de agua dejan la parte superior de la columna con un 75% en peso y entran a la rectificadora. Los líquidos y sólidos residuales conocidos como vinaza, salen por el fondo de la columna y se bombean al sistema de tratamiento. En la rectificadora, el alcohol es llevado a su punto azeotrópico (96% v/v) y abandona la torre por la parte superior, como vapor saturado, para entrar a la sección de deshidratación. Desde la base de la columna rectificadora se extrae la vinaza restante, no recuperada en la columna anterior, y se envía a la planta de tratamiento.

La deshidratación se realiza por un proceso de adsorción sobre un tamiz molecular. Los vapores de regeneración condensados son recalentados y retornados a la columna de rectificación.

e) Sección de Tratamiento de las Vinazas

Uno de los métodos usados para el tratamiento de las vinazas provenientes de una planta de alcohol a partir de jugo de caña, consiste en su procesamiento en un biorreactor anaeróbico y la disposición de los lodos como abono biológico para su uso en la plantación de la caña de azúcar.

2.5 Teoría de Mezclas

En las refinerías se producen componentes básicos o intermedios que por sí solos no son comerciales, pero al mezclarlos se obtiene una gama de productos comerciales de características específicas e interés comercial, como por ejemplo la gasolina.

La función de mezclado de los productos es distribuir los componentes básicos disponibles de modo que se satisfaga la demanda de productos terminados con sus especificaciones de calidad, al menor costo posible y se produzcan así productos finales que maximicen el beneficio real.[8]

No todas las especificaciones de un producto se pueden ajustar simultáneamente a través del mezclado, ya que algunas se convierten en especificaciones críticas. Por ejemplo, en las gasolinas se tienen el Octanaje, Volatilidad, Destilación y Contenido de Azufre. En los destilados están el punto de Fluidez, el contenido de Azufre, la Destilación y el Número de Cetano como propiedades críticas, mientras que en el combustible residual se debe controlar la Viscosidad, el contenido de Azufre y la gravedad °API. [8]

Uno de los problemas más complejos del refinador es la determinación de los componentes de mezcla y sus proporciones en el producto final.

Debido a que las operaciones de mezcla ofrecen un gran número de opciones, generalmente se modelan mediante Modelos de Programación Lineal (PL), como ayuda en la toma de decisiones. Las operaciones de mezclas pueden ser modeladas por dos métodos.[8]

➤ Método 1: Es el más simple, consiste en desarrollar un número de mezclas que cumplan las especificaciones de los productos y el modelo de programación lineal selecciona alguna estas combinaciones. Este método presenta la desventaja que debe suministrarse un elevado número de mezclas para mantener la flexibilidad en el rango de calidad requerida en el producto.[8]

➤ Método 2: Se incorporan al modelo las características de los crudos a procesar, la calidad de los componentes básicos y las especificaciones de los productos. El modelo selecciona la composición óptima dentro de las especificaciones, logrando de esta forma cumplir con el rango de calidad exigido. Este método es más flexible que el anterior, debido a que permite realizar diferentes combinaciones de productos, evaluar nuevos productos, analizar cambios en las alimentaciones de las unidades de proceso y en las propiedades de los compuestos puros, pero requiere de mayor esfuerzo para mantener la actualización de los datos requeridos.[8]

Dependiendo del tipo de propiedad que se estudie, se pueden realizar dos tipos de mezclas:

a) Mezclas Lineales

Ciertas propiedades de la mezcla final son aditivas (soluciones ideales) y pueden determinarse de forma ponderada a partir de las características de los componentes originales. Algunas propiedades pueden ponderarse linealmente en peso, mol o en volumen y deben cumplir una de las siguientes ecuaciones:

$$M = \sum w_i M_i \quad (\text{Ec. 2.2})$$

$$M = \sum v_i M_i \quad (\text{Ec. 2.3})$$

$$M = \sum x_i M_i \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Donde:

M= Propiedad de la mezcla total

M_i= Propiedad del componente i

w_i= Fracción en peso del componente i

v_i = Fracción en volumen del componente i

x_i = Fracción molar del componente i

Entre las propiedades de las gasolinas que pueden ser mezcladas de manera lineal se tienen: El contenido de azufre, contenido de aromaticos, contenido de mercaptanos, entre otras.

b) Mezclas No Lineales

Numerosas propiedades se caracterizan porque al tratar de estimarlas usando mezclas lineales, se generan diferencias significativas entre la propiedad estimada y la real. Tal es el caso de soluciones reales con componentes de estructura química diferentes.

Uno de los métodos más utilizados para estimar estas propiedades es emplear en lugar del valor de la propiedad real, propiedades auxiliares denominadas índices de mezclado o coeficientes de interacción. [8] La correlación de Du Pount se usa para la interacción de mezclas no lineales en el cálculo de octanaje descrita por la siguiente ecuación:

$$P = \sum P_i X_i + \sum A_{ij} X_i X_j \quad (\text{Ec.2.5})$$

Donde:

P: Octanaje MON de la mezcla.

P_i : Valor del octanaje del componente puro.

X_i : Fracción volumétrica del componente i en la mezcla.

X_j : Fracción volumétrica del componente j en la mezcla.

A_{ij} : Coeficiente de interacción del componente i y j.

En la tabla 2.6 se reporta el tipo de mezcla para las propiedades de la gasolina.

Tabla 2.6 Tipo de Mezcla para Predecir Propiedades de la Gasolina y sus Componentes.

PROPIEDAD	TIPO DE MEZCLA
Densidad	Lineal en volumen
Gravedad Especifica	Lineal en volumen
Gravedad °API	Convertir a gravedad específica, o

	densidad, mezcla linealmente en volumen
Viscosidad	Calcular el índice de mezclado, y luego mezclar linealmente
Octanaje	Se ponderan los octanos de los componentes, corrigiendo por índices de mezclado
Presión de Vapor Reid	Mezcla lineal en fracciones molares. Sin embargo, es una buena aproximación la mezcla lineal en volumen

2.6 Modelo PIMS de Programación Lineal

La industria petrolera nacional utiliza como programa de optimización el PIMS (Process Industry Modeling System), el cual es un sistema basado en la programación lineal y diseñado para representar los procesos e implicaciones económicas de una Refinería. [8]

El PIMS contiene una extensa base de datos sobre crudos venezolanos y extranjeros, así como de procesos de refinación, calidades típicas, componentes y especificaciones de productos. De esta manera, permite modelar una Refinería o grupo de refinerías de cualquier parte del mundo, evaluando el valor de un crudo o determinando el efecto de un nuevo proceso sobre el balance de productos en una Refinería existente.

Entre las aplicaciones del PIMS están:

- Evaluación de cambios en la alimentación a las unidades de procesos.
- Dimensionamiento de plantas.
- Optimización de mezclas de productos.
- Elaboración de nuevos productos.
- Optimización del margen de refinación.

2.6.1 Esquema de Funcionamiento

El PIMS comprende una serie de módulos que son selectivamente empleados por el usuario, descritos a continuación:

Manejador de Modelos: Es utilizado para representar un resumen de los modelos presentados en el programa, así como construir nuevos modelos y copiar las tablas de un modelo a otro. A través de este módulo, se accede a los reportes generados por el PIMS y generar su impresión.

Manejador de Datos: Es empleado para crear, modificar y eliminar las tablas de datos en un modelo. Es capaz de recuperar las hojas de trabajo creadas por el reporte de solución, donde están contenidos los sumarios generados por el modelo.

Validación de Reportes: Su función es revisar la integridad de la data del modelo y fundamentar los valores reportados en los sumarios. La revisión incluye la sintaxis empleada en las tablas, la consistencia en la nomenclatura, las limitaciones mínimas y máximas, la disponibilidad de crudos e insumos de proceso y la revisión de los balances.

Generador de Matriz: Esta es la piedra angular del sistema PIMS. La data se introduce al sistema y automáticamente se construye un modelo en programación lineal, que representa el proceso económico, tecnológico y el balance de masa del proceso.

2.6.2 Tablas del PIMS

La data introducida en el PIMS se encuentra en forma de tablas, agrupadas en renglones de acuerdo a la función que cumplen, según los siguientes renglones[12] Insumos/Productos, Destilación de Crudos, Unidades de Procesos/Mezclas, Mezcla de Componentes, Misceláneos y Técnicas de Recursión. En la tabla 2.7 se presenta los nombres de las tablas del PIMS para los seis renglones.

Tabla 2.7 Clasificación de las Tablas del PIMS. [12]

Renglón 1	Renglón 2	Renglón 3	Renglón 4	Renglón 5	Renglón 6
Insumos/productos	Destilación de Crudos	Procesos/Mezclas	Mezcla de Componentes	Misceláneos	Técnicas de Recursión
BUY	ASSAY	SUBMODS	BLNDS	SETUP	RECU
SELL	CRDDI	SAPG	BLNM	UNITS	RSE
UTILBUY	STL	SALK	IX	BOUN	PGUE
ALTTAGS	CRDCU	S051	BLNN	DS	SS
	TS	SAVP	APH	SCALE	PDIST
	CRDPO	SFVS	BLNR	REPOR	ADDL
	OLS	SJET	EST	T	EVS
	SWING	CAPS	BLNS	S	ADDT
			PEC	IVE	
			WSPE	PBONU	
			CS	GROUP	
			BLNP	INDEX	
			ROP		

A continuación se describe la función de algunas de las tablas del PIMS para cada renglón:

1 Renglón Insumos/Productos

Renglón 1: Este renglón es utilizado por el modelo para indicar cuales componentes y servicios pueden ser comprados o vendidos, el precio de venta, costos de componentes, cualquier limitación en las cantidades a comprar o vender y a su vez, indicar si los componentes son comprados o vendidos en base gravimétrica o volumétrica. [12]

- **Tabla BUY:** Se le indica al modelo todos los crudos e insumos a comprar mediante filas cuyos códigos (tag) de tres números representa a cada crudo e insumo de mezcla o proceso.

Las columnas, identificadas como MIN, MAX, FIX establecen la cantidad de insumo, en unidades de volumen o masa, indicando un rango entre un valor mínimo y máximo o bien un valor fijo que se coloca en la columna FLX. En la columna COST se indica el precio del crudo o insumo a comprar y en la columna TEXT el nombre que identifica a cada fila.

TABLA 2.8 Modelo de la Tabla BUY del PIMS.

TABLE		BUY		PRECIOS PRONÓSTICOS JULIO 2006		
	TEXT	IN	AX	IX	OST	ROUP
* MODO DESALACIÓN EN DA-2						
*						
			M		C	G
	TEXT	IN	AX	IX	OST	ROUP
*						
* CRUDOS						
LIVIANOS						
			50		7	
AWX	ANACO WAX	,0	00,000		1,25	1
			50		7	
SBB	SANTA BARBARA	,0	00,000		1,50	1
			50		6	
MES	MESA T54	,0	00,000		5,00	1
* CRUDOS						
MEDIANOS						
			50		5	
*LEO	LEONA 24 T-51	,0	00,000		7,78	2
*						
* CRUDOS						
PESADOS						
			50		5	
MEY	MEREY	,0	00,000		5,58	3

*					
* INSUMOS A PROCESOS					
			50	1	
FGS	GAS NATURAL	,0	00,000	,59	4
			50	5	
I4J	ISOBUTANO JOSE	,0	00,000	1,99	4

- **Tabla SELL:** Tiene el mismo formato que la tabla BUY, con la diferencia que los tags identificados en SELL representan a los productos finales destinados al mercado interno y de exportación, según la cantidad mínima, máxima o fija a producir por el modelo.

Es importante destacar que cuando se coloca un cero en la columna MIN y un 5000 en la columna MAX, para un determinado renglón, se le da libertad al modelo de comprar o producir la cantidad necesaria para optimizar económicamente el proceso; entonces se dice que dicho renglón está “abierto”.

b) Renglón Mezclas de Componentes

Renglón 4: Para las mezclas de componentes PIMS ofrece dos métodos. En el primero se establece la formulación de los productos y en el segundo determina la formulación óptima para satisfacer las especificaciones. [12]

- **Tabla BLENDS:** En esta tabla se establece si la formulación de los productos finales son dadas por el usuario o son las especificadas por el PIMS, para esto los nombres de las filas son los tres caracteres que define el usuario para identificar cada uno de los productos a ser formulados. La columna TEXT describe cada una de las filas (ver Tabla 2.9). Una entrada igual a uno (1) de una fila en la columna SPEC establece que el producto es formulado por PIMS basándose en especificaciones y cuando dicha entrada intercepta a la columna FORM indica que el producto es creado a partir de una formulación dada por el usuario.

Tabla 2.9 Modelo de la Tabla BLENDS del PIMS.

* TABLE	BLENDS	LISTA DE PRODUCTOS OBTENIDOS POR MEZCLA		
		SPEC	FORM	
	TEXT			
LPV	LPG	1		
*	GASOLINAS Y NAFTAS			
PMV	GSP 91 RON M.L. S/ETANOL	1		
PME	GSP 91 RON M.L. C/ETANOL	1		
UPV	GSP 95 RON M.L.	1		
UPC	GSP 95 RON M.L. C/CAO			1
UPL	GSP 95 RON C/ETANOL	1		
URB	GSP 87 IAD/ 82 MON	1		

➤ **Tabla BLNMIX:** Esta tabla indica los compuestos que pueden formar parte de los productos que serán formulados por especificación, así como aquellos cuya formulación es dada por el usuario. Las filas identifican los compuestos a ser mezclados y las columnas los de los productos finales que se encuentran en BLENDS. En la tabla 2.10. se muestra un ejemplo de la tabla BLNMIX.

Las intersecciones de las filas con las columnas deberán ser iguales a uno (1) para aquellos productos a ser formulados por el PIMS. Para los productos creados por el usuario la entrada será la fracción volumétrica o en peso de cada uno de los componentes que van a formar parte del producto; las unidades dependen si el producto será vendido en peso o volumen.

Tabla 2.10 Modelo de la Tabla BLNMIX del PIMS.

* TEXT	I I ! I I					
	PV	MV	PME	ME	PV	PC
*						
N						
C3			1			
N						
C4			1			
C			1			

4+				
	*			
	* NAFTAS DESTILACIÓN			
	M			
S8	NAFTA LIVIANA DA8	1	1	
	M			
N8	NAFTA PESADA DA8			
	*			
NT8	MS8+MN8 DA8			
	C			1
6C	NAFTA TOPE 051/052		1 ,00	
	R			
RG	NAFTA FONDO 051/052			
	F			
D3	GASOLINA FONDO T101			
	L			
S3	NAFTA LIVIANA DA3			
	*			
	* NAFTAS HIDROTRATAMIENTO			
	N			
RX	NAFTA DHT			

➤ **Tabla BLNNAPH:** En la Tabla BLNNAPH se identifican las propiedades de los componentes de la mezcla de la gasolina. Los nombres de las filas corresponden a los códigos que representan al componente a mezclar y los nombres de las columnas son los caracteres que definen la propiedad. También puede incluirse la columna TEXT para identificar cada fila (ver Tabla 2.11).

Los valores de las propiedades pueden ser suministrados en peso o en volumen, dependiendo de cómo mezclen linealmente. Es importante destacar que para las propiedades no lineales se suministra el índice de mezcla correspondiente, en lugar del valor real de la propiedad y aquellas propiedades suministradas en peso deben ser remitidas a la tabla WSPECS.

La gravedad específica °API debe ser reportada para cada uno de los componentes, ya que el PIMS considera que todas las propiedades mezclan linealmente en volumen, por lo tanto

para aquellas que lo hagan en peso el simulador necesitará estas propiedades para efectuar las conversiones necesarias de peso a volumen.

Tabla 2.11 Modelo de la Tabla BLNNAPH del PIMS.

	TEXT	PG	API	UL	ON	M
	* GLP/IC4					
4+	(BUTANO DEL GLP	0	1			8
	DA1/DA2/DA3/REFORMADOR	,584	10,8		9,6	
5+	(C5+ DEL GLP	0	9			7
	DA1/DA2/DA3/REFORMADOR	,631	2,7		7,3	
]	0				
D6		,360				
	(0		0		8
L1	GLP SDA6	,584		,001	9,6	
	(0				
LR		,530				
	I	0				
GS		,836				
	*					
	* UNIDAD REFORMACIÓN					
	I			0		
E2	REFORMADO			,00		
	*	0	3	0		9
RE2	REFORMADO	,835	8,0	,00	2,7	
	*	0	6	0		7
NRX	NAFTA DHT	,730	2,3	,01	0,1	

- **Tabla INTERACT:** En esta tabla se especifican los coeficientes de interacción de las propiedades a ser mezcladas de manera no lineal. En la columna ROWNAMES se especifica la propiedad seguida del componente que interviene en la mezcla, en la columna TEXT se especifica el tags (código) del componente y en las columnas siguientes cada uno de los coeficientes de interacción calculados.

Tabla 2.12 Modelo de la Tabla INTERACT del PIMS.

E	*TABL	INTE	FOR					
	RACT	MAT 2						
	ROWN		I					
	AMES	TEXT	FCG	CK	RE2	ETB	VGJ	ALP
	*							
	MONC6			C				
C		DPN	0,39	,49	0,36	52	-0,06	0,15
	*							
	MONFC			-				
G		FCCP		0,4	-0,19	-1,44	0,1	-0,2
	*							
	MONFC							
K		FCCF			-1,35	6,12	0,31	-0,82
	*							
	MONRE							
2		REFORMADO				5,68	-0,15	0,29
	*							
	MONET	ETANO						
B	L						50,4	1,52
	*							
	MONV							
GJ		GAN						0,1
	*							
	*MONA	ALQUI						
LP		LATO						

Renglón 3: Permite la factibilidad de construir las diferentes unidades de procesos que conforman una determinada industria. De igual forma, permite simular las mezclas de productos intermedios que puedan tener lugar en un determinado tanque de almacenamiento; normalmente, se incluyen balances de materiales, capacidades y consumo de servicios. [12]

Renglón 2: Este renglón solamente se aplica a las Refinerías de Petróleo. Estas tablas son utilizadas por el PIMS para simular automáticamente los rendimientos de las Unidades de Destilación Atmosférica y de Vacío, a partir de la Tabla ASSAY donde se encuentran las características y rendimientos de cada crudo. [12]

Reglón 5. Las tablas agrupadas en este renglón surgen como consecuencia de cierta información suministrada en los renglones anteriores. Dicha información podría ser unidades en las que se expresan las corrientes, opciones específicas de los modelos. [12]

Reglón 6. Las tablas de este renglón controlan los procesos de recursión considerados por PIMS para solucionar modelos que involucren problemas no lineales, tales como: Recursión distributiva de propiedades y recursión distributiva de la susceptibilidad del octanaje por incorporación de un aditivo. [12]

CAPITULO III

DESARROLLO DEL TRABAJO

3.1 Revisión Bibliográfica

La fase inicial del desarrollo del proyecto consistió en la búsqueda de información referente a las gasolinas sin plomo preparadas en la Refinería Puerto La Cruz, haciendo énfasis en el proceso de mezclado, productos involucrados en la formulación de las mezclas, así como especificaciones de calidad de de las gasolinas comerciales. A su vez, se recopiló información referente a mezclas de gasolinas con etanol para conocer las limitaciones al momento de la formulación de las mezclas.

3.2 Caracterización Físicoquímica de los Componentes que Intervienen en la Formulación de las Gasolinas sin Plomo

Con la finalidad de conocer las propiedades físicoquímicas de los componentes involucrados en la formulación de las mezclas de gasolinas sin plomo de 91 y 95 octanos se realizaron las siguientes pruebas en el laboratorio:

➤ Presión de Vapor Reid (RVP)

La determinación de esta propiedad se hizo en un equipo automático basado en la norma ASTM D 323-94 [9]. En la tabla 3.1 se muestran los valores de la presión de vapor Reid (en psig) de los componentes analizados.

Tabla. 3.1 Presión de Vapor Reid de los Componentes de las Gasolinas.

COMPONENTES	RVP(ps ig)
Gasolina Natural	11,3
Nafta Liviana	10,9
Reformado	4,7
Alquilato	8,6
Nafta Catalítica Propia	7,8
Nafta Catalítica Foránea	8,8
Etanol	2,3

➤ Destilación

Para este análisis se usó la norma ASTM D-86 para ello se midieron 100 ml de la muestra en un cilindro receptor y se transfirieron al balón de destilación, luego se colocó un termómetro en el cuello del balón y se inició el calentamiento de la muestra, se midió la temperatura inicial de ebullición y final así como la temperatura a diferentes porcentajes de destilados, como se reporta en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Temperatura (°C) de Destilación de los Componentes de las Gasolinas.

COMPONENTE	P IE	10 %v	50% v	90% v	PFE
Alquilato	8 8,9	16 4	212,5	280,6	385,1
Nafta Catalítica Local	3 7,6	56, 7	103,4	179,4	217,2
Nafta Catalítica Foránea	9 5,7	13 1,9	216,3	315,3	370,9
Nafta Liviana	3	50,	63,5	80,5	105,2

	7	3			
Gasolina Natural	9 1,4	11 9,5	146,6	193,4	258,2
Reformado	4 7,9	10 1,7	135,9	168,1	207,3

PIE: Punto inicial de ebullición (°C), PIF: Punto final de ebullición (°C)

➤ Índice de Bloqueo de Vapor

Para el cálculo del Índice de Bloqueo de Vapor (IBV) fue necesario medir durante la destilación ASTM el porcentaje evaporado a 70 °C y con el RVP de las muestras analizadas se determinó el IBV con la ecuación 3.1 como se muestra en el Anexo A.

$$IBV = RVP + 0,13(Evaporado\ 70^{\circ}\ C) \quad (Ec.3.1)$$

Tabla 3.3 Índice de Bloqueo de Vapor de los Componentes de las Gasolinas.

COMPONENTE	IBV
Gasolina Natural	19,4
Nafta Liviana	19,8
Reformado	5,0
Alquilato	9,5
Nafta Catalítica Propia	11,2
Nafta Catalítica Foránea	11,9

➤ Medición de Octanaje MON y RON

Para pruebas de octanajes MON y RON se usó un motor de un sólo cilindro estandarizado, con ciclos de cuatro tiempo, y cociente de compresión variable. El patrón de referencia (calibración del equipo) se realizó con una mezcla de n-Heptano-isooctano y luego se introdujo la muestra a analizar. La intensidad de la detonación de la muestra se comparó con la del combustible de referencia, se verificó si son similares. En caso contrario se utiliza otro porcentaje de la mezcla patrón (Isooctano- n-Heptano) para la calibración del equipo.

El Índice Antidetonante (IAD) se determinó con el promedio aritmético de los octanajes MON y RON. En la tabla 3.4 se reportan los valores medidos y calculados. En el Anexo A se indica una muestra del cálculo del IAD por medio de la ecuación 2.1.

Tabla 3.4 Octanaje MON, RON e IAD de los Componentes de las Gasolinas.

COMPONENTES	MON	RON	IAD
Gasolina Natural	70	72,6	71,3
Nafta Liviana	68,4	69,8	69,1
Reformado	89,1	100,2	94,6
Alquilato	91,7	93,1	92,4
Nafta Catalítica Propia	79,5	91,8	85,6
Nafta Catalítica Foránea	80,2	92	86,1
Etanol	101	130	115,5

MON: Motor Octane Number, RON: Ron Octane Number

Análisis Cromatográfico

Esta prueba se realizó siguiendo la norma ASTM D-5134-98 [9] con un cromatógrafo de gas modelo HP 6890 series, el cual se utiliza para conocer la composición de cada uno de los componentes involucrados en la formulación de las gasolinas (Alquilato, Gasolina Natural, Nafta Liviana, Nafta Catalítica, Reformado). En la tabla 3.5 se reportan la composición de las muestras analizadas en función del contenido de parafinas naftenos, aromáticos y olefinas.

Tabla 3.5 Composición Química de los Componentes de las Gasolinas.

COMPONENTE	%PARAF INA	%NAFTE NOS	%AROMÁTI COS	%OLEFI NAS
Alquilato	99,92	0	0	0
Nafta Catalítica Local	22,73	8,68	23,05	38,75
Nafta Catalítica Foránea	25,55	8,07	27,33	38,85

Nafta Liviana	76,31	17,91	5,78	0
Gasolina Natural	68,94	22,68	8,22	0
Reformado	22,50	0,60	76,80	0,70

3.3 Sinergia entre los Componentes de las Gasolinas

Con el propósito de evaluar la interacción de los diferentes componentes de la gasolina sin plomo (Alquilato, Gasolina Natural, Nafta Liviana, Nafta Catalítica y Reformado) con el etanol, se realizaron mezclas de cada componente con el etanol, variando su porcentaje (6 a 10% v/v), y midiendo las propiedades de: Destilación, RVP, Cromatografía y Octanaje. En el Anexo B se reportan los valores de estas propiedades con etanol.

3.4 Influencia de Propiedades en las Especificaciones de las Gasolinas: Modelos de Regresión

Para cuantificar el efecto de las propiedades sobre las especificaciones de las gasolinas con etanol, se utilizó el programa estadístico Star Graphics el cual permite obtener modelos de ajuste y variabilidad de cada componente en la propiedad final de la mezcla.

Las propiedades usadas como variables dependientes fueron Presión de Vapor (RVP) Índice Antidetonante (IAD), porcentaje de aromáticos olefinas, parafinas y naftenos de los componentes de las gasolinas, en función de la variable independiente % Etanol.

La metodología utilizada consistió en verificar primero cuales variables eran independientes para luego determinar los modelos de regresión. Una vez identificadas las variables, se procedió a la construcción de los modelos y se verificó cuales correlaciones se ajustaban mediante los parámetros estadísticos tales como: Coeficiente de correlación y error estándar tomando como criterio de selección del mejor ajuste de valores de un coeficiente de correlación entre los límites -1 y $+1$ es decir, $-1 \leq r \leq 1$ y un error estandar cercano al 0 (cero).

Para este análisis se empleará los datos del Anexo B con %Etanol desde 6 hasta 10%v/v, en el Anexo A se reporta una muestra de cálculo y en el Anexo C se suministran algunos reportes del programa Star Grhapics.

3.5 Modelos Predictivos de Mezclas de Gasolinas Mediante Programación Lineal

El cálculo del octanaje de las gasolinas es un proceso laborioso, pues esta propiedad no puede ser mezclada de manera lineal, surgiendo la necesidad del hacer uso de correlaciones las cuales permiten de alguna manera linealizar el cálculo del octanaje de mezclas de gasolinas con etanol, en tal sentido se emplearon los coeficiente de interacción binarias necesarios para el ajuste de las mezcla no lineales.

Para la obtención de los coeficientes de interacción en mezclas de gasolinas, se realizaron los siguientes pasos:

3.5.1 Preparación de Mezclas Binarias y Medición de Octanaje

Estas mezclas fueron preparadas combinando dos componentes a diferentes porcentajes volumétricos y midiendo el octanaje de la mezcla (Anexo D), por ejemplo, la mezcla binaria formada por 90% de reformado y 10% de nafta liviana tiene un octanaje MON de 86, como se muestra en la tabla D.1 del Anexo D.

3.5.2 Determinación de los Coeficientes de Interacción Binaria

Para el cálculo de los coeficientes se empleó la ecuación (Ec.2.5) para mezclas no lineales. La propiedad evaluada fue el octanaje MON, porque este tipo de octanaje es una especificación de las gasolinas, no así el octanaje RON.

En el Anexo A se muestra el procedimiento de cálculo de los coeficientes binarios y en el Anexo E se reportan los valores estimados.

3.5.3 Modificaciones Realizadas en el PIMS

Para el cálculo del octanaje en las diferentes mezclas de gasolinas sin plomo se empleó el Modelo PIMS, que corresponde a la guía operacional elaborada por el Departamento de Programación y Economía la cual corresponde a un lineamiento operacional durante todo un

mes. A fin de obtener una simulación real de las mezclas se realizaron las siguientes modificaciones en el modelo:

a) Tabla INTERACT

Una vez calculados los coeficientes de interacción binaria y promediados de forma aritmética, éstos se introdujeron en el modelo de programación lineal PIMS en la tabla INTERACT encargada de realizar las correcciones para la predicción del octanaje MON de las mezclas, como se muestra en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Coeficientes Binarios Utilizados en la Tabla INTERACT del PIMS.

E	*TABL	INTE	FOR					
	RACT	MAT 2						
	ROWN		I					
	AMES	TEXT	FCG	CK	RE2	ETB	VGJ	ALP
	*							
C	MONC6			C				
		DPN	0,39	,49	0,36	52	-0,06	0,15
	*							
G	MONFC			-				
		FCCP		0,4	-0,19	-1,44	0,1	-0,2
	*							
K	MONFC							
		FCCF			-1,35	6,12	0,31	-0,82
	*							
2	MONRE							
		REFORMADO				5,68	-0,15	0,29
	*							
B	MONET	ETANO						
		L					50,4	1,52
	*							
GJ	MONV							
		GAN						0,1
	*							
LP	*MONA	ALQUI						
		LATO						

b) Tabla BLNNAPH

Se actualizó la tabla BLNNAPH que corresponde a las especificaciones de los componentes de las gasolinas (tabla 3.7), usando los valores reportados por el laboratorio de acuerdo al seguimiento operacional de la calidad de los productos en las diferentes unidades de procesos.

Tabla 3.7 Especificaciones de los Componentes de las Gasolinas.

TEX		MON	RON	IAD
TO				
C6C	NAFTA LIVIANA	68,50	69,80	69,15
FCG	NAFTA CATALÍTICA PROPIA	80,10	92,50	86,30
FCK	NAFTA CATALÍTICA FORÁNEA	80	90	85
RE2	REFORMADO	92,70	102	97,35
	ALQUIL			
ALP	ATO	90,70	92,20	91,45
	GASOLINA			
VGJ	NATURAL	71,80	73,90	72,85
ETB	ETANOL	101	150	125

c) Tabla BLNSPEC

Se colocaron los límites, tanto máximos como mínimos, de las especificaciones a ser calculadas, tabla 3.8.

Tabla 3.8 Valores Máximos y Mínimos de las Especificaciones de los Productos.

TEXT	P		U	
	MV	ME	PV	PL
	8	8	8	8
NMON	2,5	2,5	7,5	8
	8	8	9	9
NDON	7,2	7,2	1,2	1,4
NRON	1	1	1	1
XETB (% Vol.)	9	9	9	9

NMON: Mínimo octanaje MON, XETB: Máximo etanol en mezclas

d) Tabla BLNMIX

Se especificaron los componentes involucrados en las mezclas y para que el modelo pueda reconocerlos se identificaron con el número uno, como se muestra en la tabla 3.9.

Tabla 3.9 Componentes Involucrados en las Mezclas de Gasolinas.

TEXT	I			U
	MV	ME	PV	
C6C NAFTA TOPE 051/052	1	1		1
*NAFTAS DE CONVERSIÓN				
FCG NAFTA CATALÍTICA				
PROPIA	1	1	1	1
ALP ALQUILATO PLC	1		1	1
*NAFTA REFORMACION				
RE2 REFORMADO	1	1	1	1
VGJ GASOLINA NATURAL				
JOSE	1	1		1
FCK NAFTA CATALÍTICA				
FORÁNEA	1	1	1	1
ETB ETANOL IMPORTADO		1		1

e) Tabla CASE

Se actualizó la demanda de mercado de las gasolinas así como los precios de venta de insumos y productos, tabla 3.10.

Tabla 3.10 Demanda de Mercado de las Gasolinas y sus Componentes.

TABLE		BUY	
	TEXT	MIN	MAX
FCK	NAFTA CATALÍTICA ISLA	0,0	5000,0000
	COMPONENTES DE ALTO		
CAO	OCTANAJE	0,0	5000,0000
VGJ	GASOLINA NATURAL JOSE	1,8	2,0000
ETB	ETANOL IMPORTADO	0,0	5,0000
TABLE		SELL	
	TEXT	MIN	MAX
UPV	GSP 91 IAD/ 87 MON M.L.	0,0000	0,0000

PMV	GSP 87 IAD/ 82 MON M.L.	18,0300	18,0300
	GSP 87 IAD/ 82 MON M.L.		
PME	ETANOL	6,9200	6,9200
UPL	GSP 95 M.L. C/ETANOL	8,5	8,5000

3.5.4 Simulación de Mezclas de Gasolinas con el PIMS

Una vez realizadas las actualizaciones de las tablas del modelo PIMS e incorporados los coeficientes de interacción, se procedió a simular cuatro corridas para la optimización de las mezclas de gasolinas sin plomo reportadas en el Anexo F.

3.5.5 Validación de las Simulaciones

Para verificar la predicción correcta de las especificaciones de calidad de las gasolinas se procedió a realizar las mezclas en el laboratorio y se le practicaron los análisis correspondientes. Una vez obtenidos los resultados de laboratorio, se realizó el cálculo del error absoluto entre el octanaje obtenido experimentalmente y el valor obtenido mediante la simulación como se muestra en el Anexo A.

3.6 Equipos

Destilador atmosférico HDA-627

Medidor de presión de vapor Minivap VPS

Máquinas de medición de octanos Waukesha

Cromatógrafo de gas HP 6890 series

Computador Dell OptiPelx Pentium III

3.7 Materiales

Balón de destilación de 100 ml

Cilindros graduados de 100 ml

Pipetas de 1, 10 y 25 ml

Vasos precipitados de 100 ml

Embudos

Matraces aforados de 100 ml

3.8 Sustancias

Reformado

Nafta catalítica

Gasolina natural

Nafta liviana

Etanol

Alquilato

Isooctano

Heptano

3.9 Herramientas

Los softwares de computación utilizados en la investigación y en la elaboración del trabajo de grado fueron los siguientes:

Simulador PIMS (Process Industry Modeling System), Aspen PIMS 12.35

Star Graphics 5.0

Origen 5.0

Acrobat Reader 5.0

Aplicaciones Adobe

Microsoft Office 2003 (Word, Power Point, Excel)

CAPITULO IV

ANALISIS DE LOS RESULTADOS

4.1 Caracterización Físicoquímica de los componentes que intervienen en la formulación de las gasolinas sin plomo

Mediante la caracterización físicoquímica de los componentes de las gasolinas se pudo conocer propiedades de gran importancia como lo son la Presión de Vapor Reid, Cromatografía, Índice Antidetonante y Destilación ASTM D-86. Los resultados obtenidos en la caracterización fueron representativos de las especificaciones de cada uno de los componentes, pues como es de esperarse cada uno de los componentes tiene una propiedad en particular definida. La verificación de la caracterización físicoquímica se realizó verificando los análisis de laboratorio con los históricos de las especificaciones de cada uno de los componentes de esta manera se determinó que los resultados eran confiables.

4.2 Sinergia entre los componentes base con el etanol para la formulación de la gasolina

En los análisis de laboratorio se determinó que el etanol posee un Índice Antidetonante (IAD) mayor que el de los componentes de las gasolinas (115,5), por lo cual existe una sinergia positiva en la mezcla con etanol como se muestra en la figura 4.1. Este aumento en el IAD depende de la cantidad de etanol adicionado en la mezcla.

Como se puede observar en la figura 4.1 el incremento del IAD para las gasolinas bases con la adición de 6% volumen de etanol, se encuentra entre unas 4 y 5 unidades para los componentes livianos (DPN y Gasolina Natural), y entre 2 y 3 unidades para componentes como Reformado, Alquilato y Nafta Catalítica, notándose su incremento gradual a partir de este porcentaje.

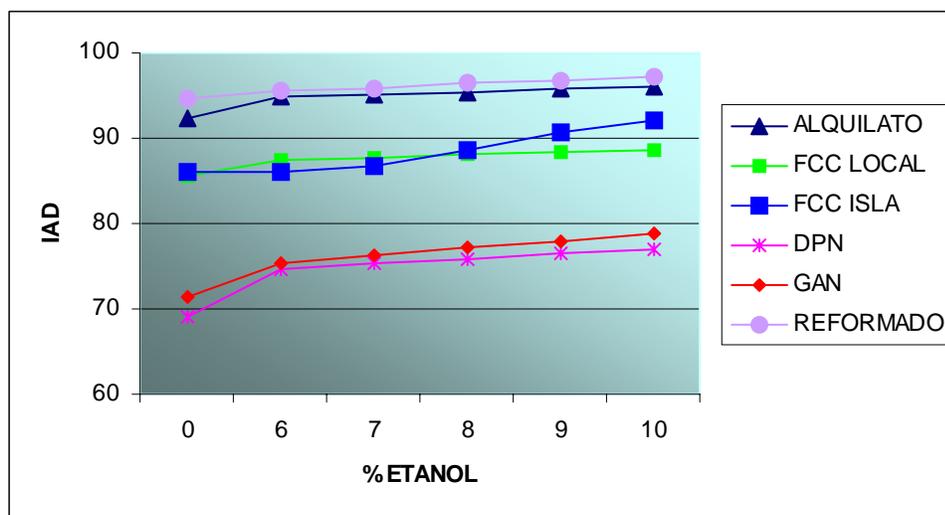


Figura 4.1 Efecto del Etanol sobre el IAD de los Componentes de la Gasolina.

A continuación se presenta el efecto del etanol sobre otras propiedades físicas de los componentes de las gasolinas que se usan para cumplir con las especificaciones de calidad de los combustibles.

(a) Presión de Vapor Reid

Al adicionar etanol a diferentes porcentajes en los componentes de las gasolinas se produce un ligero aumento de la presión de vapor, este aumento es alrededor de 1 unidad para concentraciones de 6% en volumen de etanol, notándose que a medida que aumenta el porcentaje de etanol los valores de la presión de vapor tienen un comportamiento muy similar.

En estudios realizados por la American Petroleum Institute en el año 1988 muestran que los valores de RVP para concentraciones de 5%, 10% y 15% en volumen de etanol son muy similares defieren entre si en 0,198 psig aproximadamente lo que refuerza aun más los resultados obtenidos (Fig. 4.2) en este estudio.

El comportamiento no ideal de las mezclas de gasolinas con etanol, está relacionado con los puentes de hidrógeno formado entre las moléculas del etanol los cuales hacen que esta molécula tenga una presión de vapor baja (2,3 psig) en comparación a componentes como el alquilato el cual presenta una presión de vapor Reid que oscila entre 9,1 y 9,5 psig dependiendo de la cantidad de fracciones livianas contenidas en este compuesto.

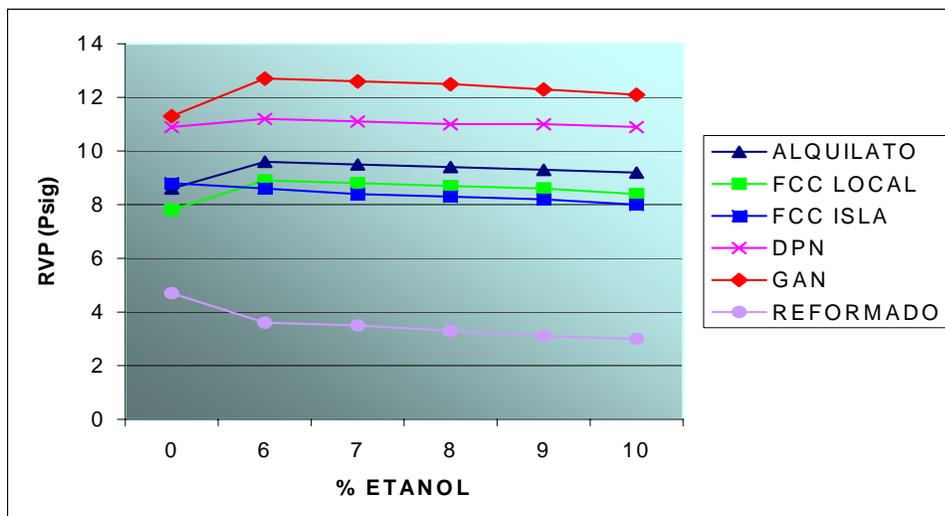


Figura 4.2 Efecto del Etanol sobre la Presión de Vapor de los Componentes Base de la Gasolina.

(b) Destilación ASTM

En la figura 4.3 se muestra el efecto del etanol sobre la destilación del alquilato notándose una disminución tanto del punto inicial y final de ebullición en comparación con la curva de destilación del alquilato, así como las temperaturas de vaporización de las fracciones de los diferentes componentes contenidos en el alquilato. Al ver la figura 4.3 puede notarse que las curvas de destilación a los porcentajes 6,7,8,9,10% permanecen constantes en sus temperaturas de vaporización, lo cual indica que el efecto del etanol luego de la adición del 6% en volumen hasta un 10% no tiene mayor efecto sobre el compuesto.

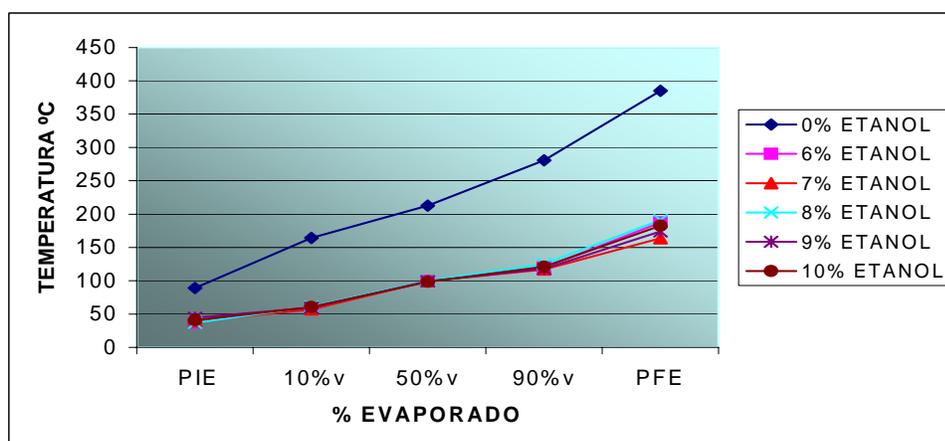


Figura 4.3 Efecto del Etanol sobre la Destilación ASTM del Alquilato.

La figura 4.4 muestra el efecto del etanol sobre la curva de destilación de la gasolina FCC Local notándose una considerable disminución en el punto final el cual está en el valor estipulado en la norma COVENIN 850 que indica un máximo de 225 °C. Las temperaturas para el 90% de evaporado y el punto final de ebullición PFI deben ser bajas para minimizar el golpeteo del motor y la formación de depósitos (gomas) en la cámara de combustión debido a la quema de los compuestos de las gasolinas los cuales contienen olefinas.

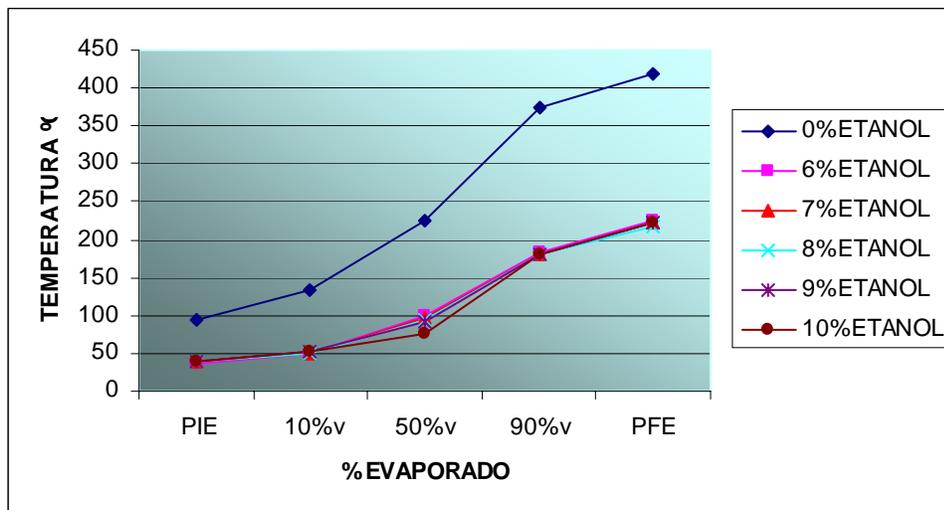


Figura 4.4 Efecto del Etanol sobre la Destilación ASTM de la Gasolina FCC Local.

El efecto del etanol sobre la gasolina FCC foránea es similar al mostrado en la Figura 4.5 pues se trata del mismo componente sólo que es importado de otra Refinería.

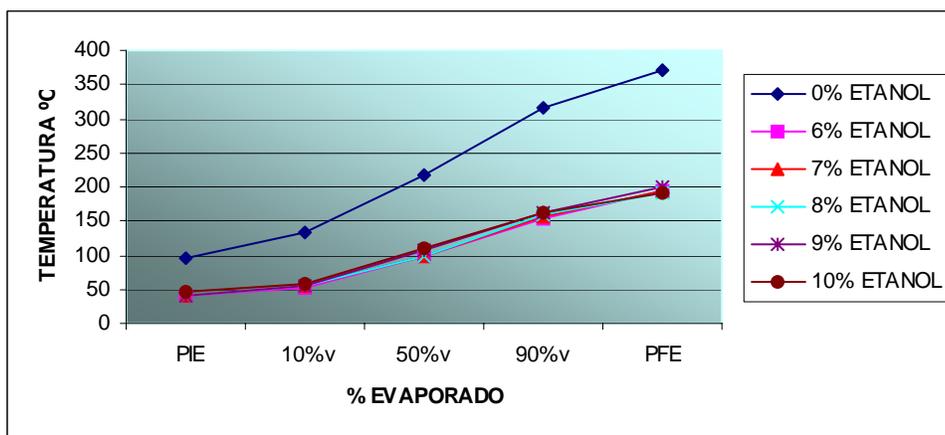


Figura 4.5 Efecto del Etanol sobre la Destilación ASTM de la Gasolina FCC Foránea.

La figura 4.6 muestra el efecto del etanol sobre la nafta liviana, notándose que éste no tiene un efecto considerable sobre la curva de destilación, esto es debido a la formación de azeótropos del etanol con este tipo de compuesto, el cual proviene de un proceso de destilación directa y está constituido en su mayoría por componentes parafínicos y nafténicos.

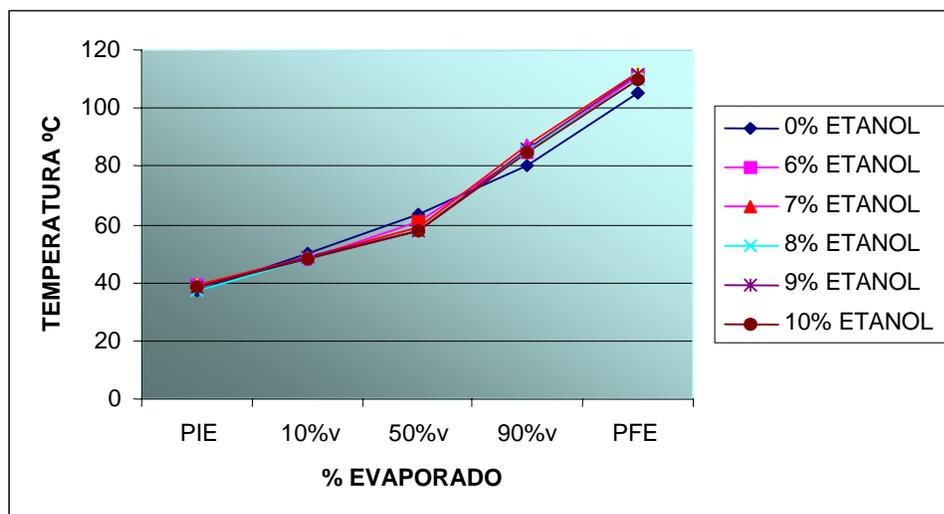


Figura 4.6 Efecto del Etanol sobre la curva de Destilación de la Nafta Liviana.

En la figura 4.7 se muestra el efecto del etanol sobre la curva de destilación de la gasolina natural este efecto es notable en la disminución de los puntos de ebullición y de las fracciones de los componentes contenidos en la gasolina. El efecto más pronunciado se puede observar en el punto final de ebullición para una concentraciones entre 6 y 9% de etanol.

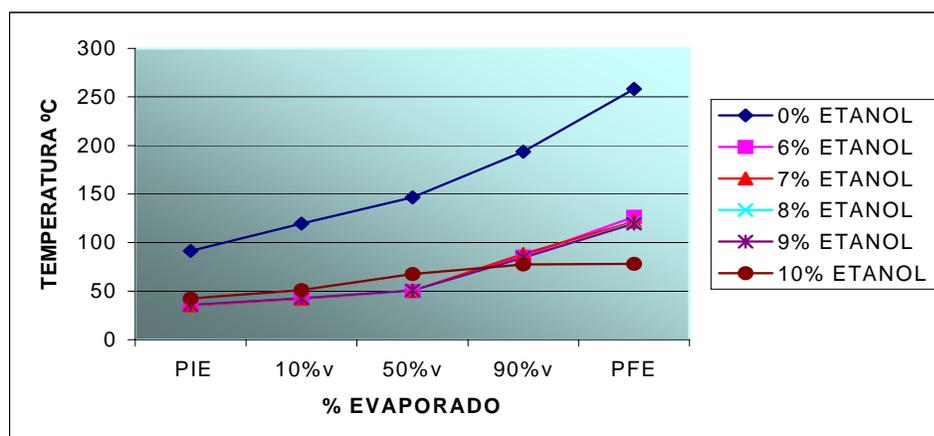


Figura 4.7 Efecto del Etanol sobre la curva de Destilación de la Gasolina Natural.

La figura 4.8 muestra el efecto que se tiene al adicionar etanol, a diferentes porcentajes volumétricos (6, 7, 8, 9,10% Vol.) al reformado observándose que éste no tiene un efecto considerable en la curva de destilación de este compuesto proveniente de un proceso de reformación catalítica, el cual su estructura química esta formada en su mayoría por componentes aromáticos. Este comportamiento es debido a la formación de azeótropos entre el etanol y el reformado.

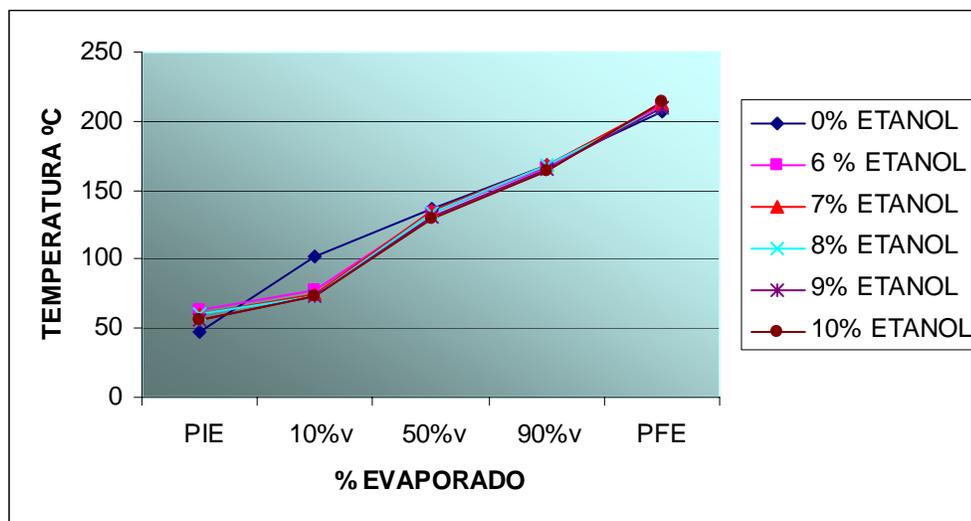


Figura 4.8 Efecto del Etanol sobre la curva de Destilación del Reformado.

(c) Porcentaje de Oxígeno de los Componentes de las Gasolinas

Como se observa en la figura 4.9 la adición de etanol en los componentes de las gasolinas, proporciona un aumento en el porcentaje de oxígeno de estos. Como se puede observar este aumento es considerable para una adición de un 10% en volumen de etanol, lo cual ratifica el uso de este combustible oxigenado como componentes para aumentar el octanaje de los combustibles de motores de combustión interna. La adición de un 10% de etanol no sólo genera una mejor calidad del combustible debido a la presencia de oxígeno en la mezcla, si no que contribuye a las reducciones de contaminantes atmosféricos debido a una mejor combustión

En la figura se observa que el mayor incremento en el porcentaje de oxígeno lo experimenta el reformado, pues éste está constituido en su mayoría por compuestos aromáticos los cuales actúan en el aumento del octanaje de las gasolinas.

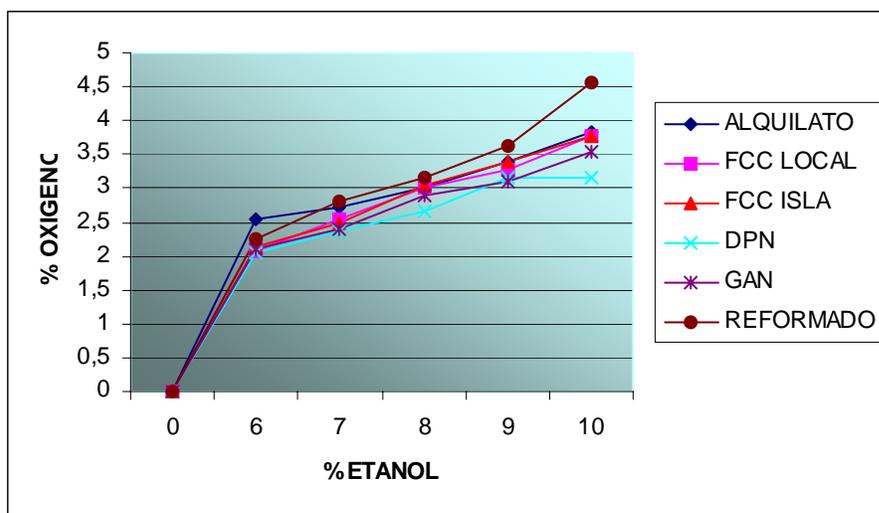


Figura 4.9 Efecto del Etanol sobre el % de Oxígeno de los componentes de la Gasolina.

4.3 Influencia de Propiedades en las especificaciones de las gasolinas: Modelos de Regresión

En las tablas 4.1, 4.2 y 4.3, se muestran los modelos matemáticos, generados por el programa estadístico Star Graphics para predecir el efecto del etanol sobre propiedades como el Índice Antidetonante (IAD), la Presión de Vapor Reid (RVP) y la composición química de los diferentes componentes de las gasolinas.

Tabla 4.1 Modelo de Regresión para predecir el efecto del Etanol sobre el IAD.

Componente	Modelo de Ajuste	R ² (%)	Desviación Estándar
Alquilato	$IAD = 92,45 + 0,37\%etanol$	9,75	0,03
Gasolina FCC	$IAD = 85,69 + 0,3\%etanol$	6,56	0,10
Gasolina FCCF	$IAD = 75,98 + 1,61\%etanol$	7,69	0,45
Nafta Liviana	$IAD = 71,1 + 0,60\%etanol$	9	0,07

		9,58	
Gasolina Natural	$IAD = 70,04 + 0,89\% \text{etanol}$	9 9,61	0,10
Reformado	$IAD = 92,78 + 0,45\% \text{etanol}$	9 7,89	0,00

Tabla 4.2 Modelo de Regresión para predecir el efecto del Etanol sobre el RVP.

Componente	Modelo de Ajuste	R ² (%)	Desviación Estándar
Alquilato	$RVP = 10,2 - 0,1\% \text{etanol}$	100	0,00
Gasolina FCC	$RVP = 9,64 - 0,12\% \text{etanol}$	98,46	0,03
Gasolina FCCF	$RVP = 9,42 - 0,14\% \text{etanol}$	96,28	0,04
Nafta Liviana	$RVP = \exp(2,35 + 0,38\% \text{etanol})$ $RVP = 11,6 - 0,07\% \text{etanol}$	95,89 94,23	0,00 0,03
Gasolina Natural	$RVP = 13,64 - 0,15\% \text{etanol}$	96,98	0,04
Reformado	$RVP = 4,58 - 0,16\% \text{etanol}$	98,46	0,03

Tabla 4.3 Modelo de Regresión Múltiple para predecir el efecto del Etanol sobre el IAD.

Componente	Modelo de Ajuste	R ² (%)	Desviación Estándar
Alquilato	$IAD = 93.7345 + 3.10027 \text{Log} (\% A) - 0.0179 (\% B)$	99,10	0,06
Gasolina FCCF	$IAD = 1112.75 - 17.57\% B - 7.17\% C + 0.625\% D - 12.79$	100	0,00
Gasolina Natural	$IAD = 58.7515 + 0.8845\% D + 4.22638E - 36 \exp(\% B)$	96,21	0,38
Reformado	$IAD = 97.55 + 0.007\% B - 1.435\% D - 1.194E - 7 \exp(\%$	99,55	0,03

Donde:

A= %Oxígeno, B= %Parafinas, C= %Naftenos, D= %Olefinas, E= Aromáticos

La tabla 4.1 muestra los modelos de regresión para predecir el efecto del etanol sobre el IAD de los diferentes compuestos de las gasolinas, obteniéndose modelos lineales de la forma $IAD = a + bx$. El análisis estadístico de los modelos, muestra un error estándar entre 0,1 y 0,03, que indica una relación estadísticamente significativa entre el IAD de los componentes y el etanol. El coeficiente de determinación (R^2) oscila entre 97,92 y 99,75% de variabilidad entre los valores calculados y los experimentales. En el Anexo C se muestran los reportes del Star Graphics.

La figura 4.10 muestra que en la línea de regresión (Línea azul) se incluyen todos los valores experimentales, mientras que las líneas rojas indican los límites inferior y superior respecto al comportamiento de las variables. En el Anexo C se muestran cada una de las gráficas obtenidas para cada uno de los modelos que describen el efecto del etanol sobre el IAD de los componentes de las gasolinas.

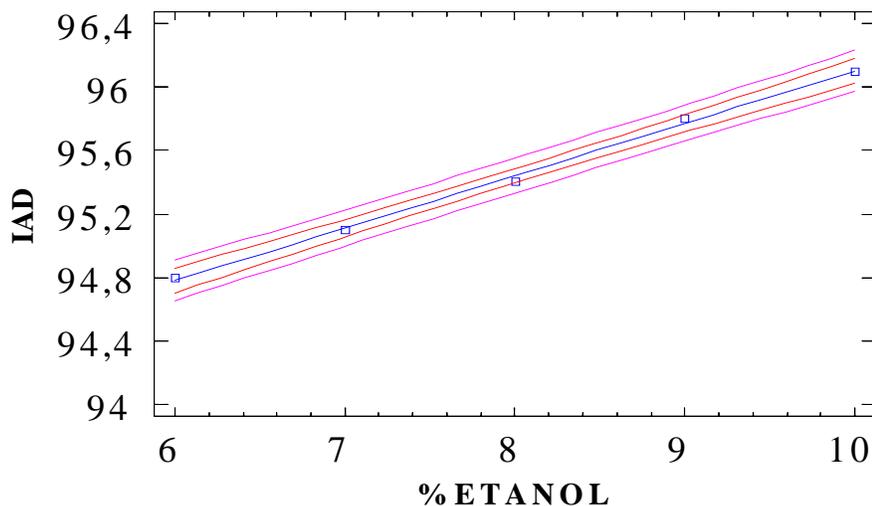


Figura. 4.10 Línea de Regresión para describir el efecto del etanol sobre el IAD del Alquilato.

La tabla 4.2 muestra cada uno de los modelos matemáticos obtenidos en la descripción del efecto del etanol sobre el RVP de los componentes de las gasolinas, notándose una tendencia lineal para casi todos los componentes, exceptuando la nafta liviana, para la cual el modelo que mejor describe este comportamiento es el exponencial, esto debido a que este compuesto proveniente de la destilación del gas natural está constituido en su mayoría por fracciones livianas por consiguiente presenta una alta presión de vapor con tendencia al crecimiento y por ello el ajuste de las variables estadísticas se realiza mediante un modelo exponencial

Para cada uno de estos modelos se obtuvo un coeficiente de correlación (R^2) entre 95,89 y 100% lo cual indica la tendencia lineal de las variables, así mismo se obtuvo una desviación estándar entre 0,00 y 0,04 lo cual valida los modelos generados. En la figura 4.11 se muestra una descripción de este comportamiento del etanol sobre el la presión de vapor Reid (RVP) del alquilato, notándose que la línea de regresión (Línea Azul) se acoplan sobre los valores experimentales obtenidos.

En el Anexo C se muestran cada una de las gráficas obtenidas para la descripción de los modelos de regresión reportados mediante el simulador estadístico Star Graphics en la descripción de este comportamiento de mezclas de gasolinas con etanol.

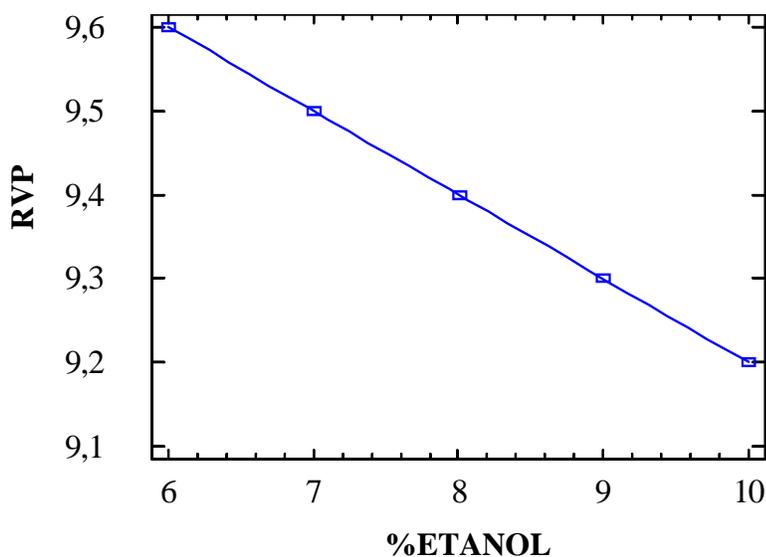


Figura. 4.11 Línea de Regresión para describir el efecto del Etanol sobre el RVP del Alquilato.

Para la descripción de efecto de la composición química de los componentes de las gasolinas con el etanol y a fin de verificar su influencia sobre el IAD, se obtuvieron modelos de regresión múltiple (Tabla 4.3) los cuales describen este comportamiento obteniéndose para ello, coeficientes de correlación (R^2) entre 96,21 y 99,55% lo cual indica la relación existente entre las variables, además para cada uno de estos modelos, se obtuvieron valores de desviación estándar entre 0 y 0,06 lo cual confirma la veracidad de los modelos obtenidos, en la figura 4.12 se muestra una representación del modelo obtenido, indicando para ello el valor precedido versus el valor experimental.

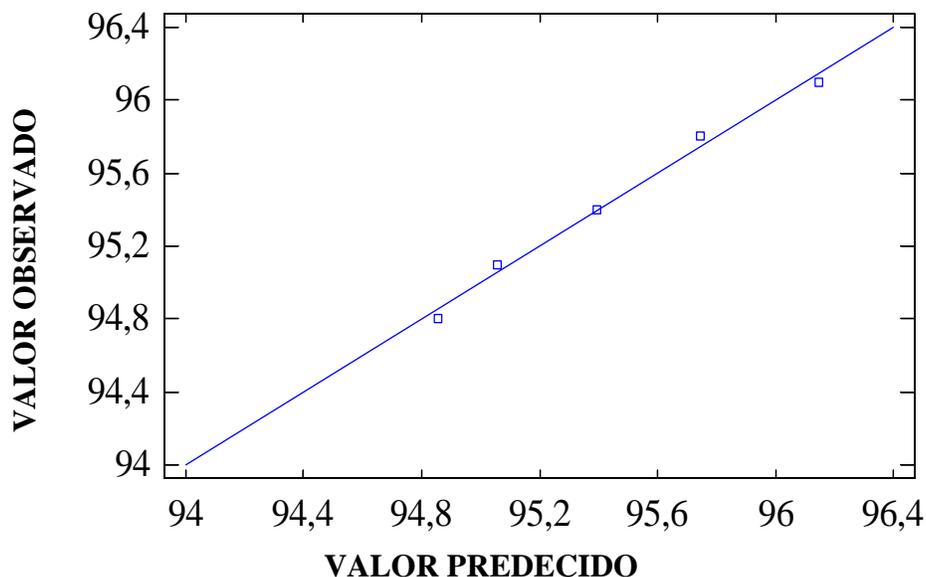


Figura. 4.12 Línea de Regresión Múltiple para predecir el efecto del Etanol sobre el RVP del Alquilato.

4.4 Modelos productivos de mezclas de gasolinas mediante Programación lineal

El número de octano, es una de las especificaciones de calidad más importante, por lo que es necesario predecirlo exactamente cuando son mezclados componentes de gasolinas. Cuando estos componentes son mezclados, el número de octano de la mezcla resultante puede ser completamente diferente del número de octano de dichos componentes. Este valor puede ser mayor igual o menor que el calculado a partir del promedio volumétrico de los números de octano de los componentes de la mezcla, indicando esto un mezclado no lineal. El mezclado sería lineal si el número de octano de la mezcla fuese igual al predicho sumando el número de octano de sus cortes en proporción a su concentración.

El cálculo de los coeficientes de interacción entre mezclas de gasolinas permitió realizar las simulaciones de las mezclas no lineales con el modelo PIMS con el propósito de determinar los valores de octanaje de las mezclas óptimas.

Luego de realizar las simulaciones en el modelo estos serán comparados con los resultados reportados por el laboratorio para así determinar las desviaciones que permitan determinar la exactitud de los coeficientes. La determinación de los errores se realizó en

función de la diferencia existente entre los resultados reportados por el laboratorio y los simulados por el PIMS.

En las tablas 4.4 a 4.6 se muestran los resultados obtenidos al realizar simulaciones en el modelo una vez incorporados los coeficientes de interacción binaria al PIMS.

Tabla 4.4 Octanaje calculado mediante el PIMS para mezclas óptimas de gasolina de 91 Octanos con 9 % de Etanol.

MEZCLAS	MON	RON	IAD
1	82,4	92,4	87,4
2	82,5	91,4	87,2
3	82,5	91,9	87,2
4	82,5	91,9	87,2

Tabla 4.5 Octanaje calculado mediante el PIMS para mezclas óptimas de gasolina de 91 Octanos sin Etanol.

MEZCLAS	MON	RON	IAD
1	82,4	92	87,2
2	83,1	91,3	87,2
3	82,9	91,5	87,2
4	83,1	91	87,2

Tabla 4.6 Octanaje calculado mediante el PIMS para mezclas óptimas en gasolina de 95 Octanos con 9 % de Etanol.

MEZCLAS	MON	RON	IAD
1	87,4	97,8	92,6
2	88,3	100,1	94,2
3	87,5	94,9	91,2
4	88,6	100,2	94,4

Los resultados de las tablas 4.4, 4.5, 4.6 representan los octanajes obtenidos luego de realizar las corridas en el modelo PIMS, el cual considera mediante la programación lineal, que estas mezclas son las más óptimas. El modelo ofrece un reporte de los porcentajes volumétricos de las mezclas a ser formuladas (Anexo F), estas mezclas se realizaron en el laboratorio para verificar la correcta predicción de los coeficientes de interacción. En las tablas 4.7 a 4.9 se reportan los resultados de laboratorio para mezclas de gasolinas con y sin etanol tanto de 91 octanos como de 95 octanos.

Tabla 4.7 Octanaje medido en el Laboratorio para mezclas óptimas de gasolina de 91 Octanos con 9 % de Etanol.

MEZCLAS	MON	RON	IAD
1	82,6	91,8	87,2
2	82,4	92,2	87,3
3	82,8	91,6	87,2
4	82,3	91,7	87

Tabla 4.8 Octanaje medido en el Laboratorio para mezclas óptimas de gasolina de 91 Octanos sin Etanol.

MEZCL AS	MON	RON	IAD
1	82,9	91,9	87,3
2	83,4	91	87,2
3	82,8	92	87,4
4	83,3	91,1	87,2

Tabla 4.9 Octanaje medido en el Laboratorio para mezclas óptimas de gasolina de 95 Octanos con 9 % de Etanol.

MEZCL AS	MON	RON	IAD
1	87,2	96,4	91,8
2	87,7	98,5	93,1
3	87,4	94,8	91,1
4	88,4	100	94,2

Luego de realizados los análisis respectivos de laboratorio a las mezclas de gasolinas fue necesario realizar el cálculo de los errores de octanaje en las mezclas de gasolinas en las tablas 4.10 a 4.11 se muestran los porcentajes de desviación existentes entre los resultados reportados por el laboratorio y los obtenidos al realizar las simulaciones del PIMS y en el Anexo A se muestra un ejemplo de calculo del porcentaje de desviación.

Tabla 4.10 Desviaciones Porcentuales en mezclas de gasolina 91 Octanos con 9 % de Etanol.

MEZCLA S	Desv. (%) MON	Desv. (%) RON	Desv. (%) IAD
1	0,24	0,65	0,22
2	0,12	0,32	0,11
3	0,36	0,32	0
4	0,24	0,21	0,22
Promedio	0,24	0,37	0,13

Tabla 4.11 Desviaciones Porcentuales en mezclas de gasolina 91 Octanos sin Etanol.

MEZCLA AS	Desv. (%) MON	Desv. (%) RON	Desv. (%) IAD
1	0,60	0,10	0,11
2	0,35	0,32	0
3	0,12	0,54	0,22
4	0,24	0,10	0
Promedio	0,32	0,26	0,08

Tabla 4.12 Desviaciones Porcentuales en mezclas de gasolina 95 Octanos con 9 % de Etanol.

MEZCLA AS	Desv. (%) MON	Desv. (%) RON	Desv. (%) (%) IAD
1	0,22	1,45	0,87
2	0,68	1,62	1,18
3	0,11	0,10	0,10
4	0,22	0,20	0,21
Promedio	0,30	0,84	0,59

La predicción de octanajes, fue valida con mediciones de laboratorio, los coeficiente de interacción empleados para predecir el número de octano de mezclas de gasolinas resultaron satisfactorios puesto que los porcentajes de desviación entre los valores reportados por el PIMS con respecto a los medidos por el laboratorio pues estos revelaron un porcentaje de desviación promedio para el IAD de 0,13 y 0,60% para gasolina de 91 y 95 octanos respectivamente.

Con estos resultados quedo comprobado que el empleo de los coeficientes de interacción para predecir propiedades de gasolinas con el modelo PIMS, es confortable por consiguiente, estos pueden ser usados de ahora en adelante para determinar propiedades que no puedan ser mezcladas de manera lineal, contribuyendo de esta forma mejorar el tiempo de respuesta y la confiabilidad de los resultados del modelo de Programación Lineal.

El poder predicativo de los coeficientes disminuye por causas como cambios en la alimentación de las unidades de procesos, variación en las características de los compuestos puros empleados, así como la incorporación de un nuevo componente en las mezclas a formular.

4.5 Conclusiones

1. Mediante el estudio de la sinergia entre los componentes de la gasolina se verificó la influencia del etanol sobre propiedades como octanaje, presión de vapor, destilación y composición química (Olefinas, % de oxígeno).
2. El etanol produjo un aumento del IAD de 4 a 5 unidades en las mezclas con los componentes como Nafta Liviana y Gasolina Natural y de 1 a 2 unidades para las mezclas con Reformado, Alquilato y Nafta Catalítica.
3. La adición de etanol en un 9% Vol. a los componentes de las gasolinas genera un aumento en la cantidad de oxígeno alrededor de 3 y 3,5% Vol. necesario para la combustión cumpliendo así con la norma COVENIN-764-2002, el cual establece un máximo de 3,7% para el contenido de oxígeno.

4. Mediante el empleo del Star Graphics se obtuvieron modelos los cuales describen el efecto del Etanol en propiedades como Presión de Vapor (RVP) e Índice Antidetonante (IAD).
5. Se obtuvo una buena predicción del Octanaje de las gasolinas mediante simulación con programación lineal, utilizando los coeficientes de interacción para mezclas no lineales. El porcentaje de desviación respecto a los valores experimentales, para el Índice Antidetonante, resultó entre 0,13 y 0,60% tanto para la gasolina de 91 y 95 Octanos respectivamente.

4.6 Recomendaciones

- Actualizar los coeficientes de interacción cada vez que ocurran cambios en la alimentación, para lo cual se recomienda contar con una base de datos de octanaje de mezclas para el cálculo de los coeficientes de interacción de mezcla no lineales y su predicción con el PIMS.
- Realizar seguimiento en planta de la producción de las mezclas de gasolinas sin plomo con etanol, a fin de verificar sus especificaciones de calidad.
- Actualizar constantemente la tabla BLNSPEC de manera tal que las especificaciones de los componentes sean las más reales.

BIBLIOGRAFIA

- [1] PDVSA, **“Libro de Refinería”**, Refinería Puerto La Cruz (2006).
- [2] Torres J., Molina D., **“Estudio de la Mezcla de Gasolina con 10% Etanol Anhidro”**, Ecopetrol, Colombia, Noviembre (2002).
- [3] Trumper S., Cabanillas E., **“Alconafta ¿Un combustible Alternativo? En <http://www.alconafta.com/>**, Internet (2006).
- [4] Bolívar M., **“Actualización del Procedimiento de Predicción de Octanaje de Gasolinas Comerciales a partir de Correlaciones Generalizadas para El Modelo PIMS”**, Trabajo de grado, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Barcelona, Venezuela (2000).
- [5] Brito M., **“Estudio Sobre la Factibilidad Técnico Económica de Procesar Crudos Foráneos en la Refinería Puerto La Cruz”** Trabajo De Grado, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Barcelona, Venezuela (1998).
- [6] CEPET, **“Procesos de Refinación”**, Caracas, Venezuela (1992).
- [7] PDVSA, **“Luz Verde a la Gasolina Sin Plomo”** En: <http://www.pdvsa.com/>, Internet (2006).
- [8] PDVSA, **“Economía de Refinación”**, Tomo II, Refinería Puerto La Cruz (1998).
- [9] COVENIN 764 **“Gasolinas para Motores de Combustión Interna”**, (2005).
- [10] **“Bioetanol por Fermentación del Jugo de Caña de Azúcar y melazas como aditivo oxigenante de la Gasolina”** En: <http://www.corpodib.com/estudios1.htm>, Internet (2006).

[11] Ficha Técnica “**Vehículos con etanol**” En: <http://www.conae.gob.mx.com/>, Internet (2006).

[12] Aspen Technology “**PIMS BÁSICO**”, Caracas, Venezuela (1999).

ANEXO

ANEXO A
ANEXO A

MUESTRA DE CÁLCULO



➤ **Cálculo del Índice de Bloqueo de Vapor (IBV)**

Durante la destilación de cada componente se midió el porcentaje de evaporado a 70 °C y se determinó el IBV usando la ecuación 3.1.

Por ejemplo, para la Gasolina Natural se obtuvo un RVP de 11,3 y 62,3 % v/v de destilado a 70 °C, por lo tanto su IBV es de:

$$IBV = 11,3 + 0,13(62,3) = 19,4$$

➤ **Cálculo del Índice Antidetonante (IAD)**

Usando la ecuación 2.1 y los valores medidos de los octanajes MON y RON se determinó el IAD. Por ejemplo:

$$IAD = \frac{(70 + 72,6)}{2} = 71,3$$

Modelos de Regresión

Para la selección de los Modelos de Regresión se tomó en cuenta parámetros como análisis de varianza coeficiente de correlación R^2 .

Por ejemplo, el modelo para predecir el efecto del etanol sobre el RVP de la Gasolina Natural proporciona dos modelos uno exponencial y otro lineal los cuales se muestran a continuación

$$RVP = \exp(2,35 + 0,38\% \text{etanol})$$

$$RVP = 11,6 - 0,07\% \text{etanol}$$

El primero de ellos presenta un R^2 de 95,89% y un error estándar de 0 mientras que el segundo modelo presenta un R^2 de 94,23 y un error estándar de 0,03 tomando así como modelo el que presenta menor error estándar.

Determinación de los Coeficientes de Interacción



Una vez realizadas las mezclas binarias en el laboratorio y obtenido el valor del octanaje MON de cada una de ellas, se determinaron los coeficientes de interacción binaria usando la ecuación 2.5 para mezclas no lineales.

Por ejemplo, para la mezcla Alquilato-Nafta Liviana el octanaje MON fue 88,8 y el octanaje de cada componente fue 90,3 para el Alquilato y 68,4 para el DPN (anexo D). Introduciendo estos valores en la ecuación 2.5 se calcula la incógnita A_{ij} así despejando se obtuvo:

$$A_{ij} = 0.08$$

Determinación de los Coeficientes de Interacción Promedios

Una vez determinados los coeficientes de interacción se estimaron valores promedios para luego ser incorporados en la tabla Interact del PIMS, con la finalidad de realizar las corridas para la optimización de las mezclas de gasolinas. Estos coeficientes fueron promediados de forma aritmética como se muestra a continuación:

Por ejemplo, para la mezcla anterior los valores puntuales se reportan en la tabla 1A.

Tabla 1A Coeficientes Puntuales.

Mezcla	Coeficientes Puntuales
Alquilato-Nafta Liviana	0,08
	0,12
	0,11
	0,31

Luego se calculó el coeficiente promedio como se muestra a continuación:

$$A_i = \frac{(0,08 + 0,12 + 0,11 + 0,31)}{4} = 0,15$$



Cálculo de Errores y Desviaciones

Para la determinación de los errores y desviaciones presentadas entre los valores obtenidos a partir de las simulaciones en el PIMS y los reportados por el laboratorio se emplean las ecuaciones A.1 y A.2 para el cálculo de los errores y porcentajes de desviaciones respectivamente.

$$\Delta Octanos = | OctanosLab - OctanosPIMS |$$

(Ec.A.1)

$$\% DESVIACIÓN = \frac{\Delta OCTANOS}{OCTANOSLab} * 100$$

(Ec.A.2)

Para la corrida N° 1 que corresponde a la gasolina de 91 octanos con etanol se obtuvo un valor mediante el PIMS de 82,4 octanos mientras que por medio de análisis de laboratorio el resultado fue de 82,6 octanos.

$$\Delta Octanos = | 82,6 - 82,4 | = 0,2(OCTANOS)$$

$$\% DESVIACIÓN = \frac{0,2}{82,6} * 100 = 0,24\%$$

ANEXO B
ANEXO B

PROPIEDADES MEDIDAS DE LAS MEZCLAS
COMPONENTE BASE+ETANOL



TABLA B1 Octanaje de las mezclas Alquilate y Etanol.

%ETA NOL	%ALQUIL ATO	M ON	RON	IAD
0	100	91, 7	93,1	92,4
6	94	92, 5	97,1	94,8
7	93	92, 6	97,6	95,1
8	92	92, 3	98,5	95,4
9	91	92, 6	99,9	95,8
10	90	92, 8	99,4	96,1

TABLA B2 Octanaje de las mezclas Gasolina FCCL y Etanol.

%ETA NOL	%FCCL	MO N	RON	IAD
0	100	79,5	91,8	85,7
6	94	80,1	95	87,55
7	93	80,2	95,1	87,65
8	92	81,7	94,6	88,15
9	91	81,9	95	88,45
10	90	82	95,3	88,65

TABLA B3 Octanaje de las mezclas Gasolina FCCF y Etanol.

%ETA NOL	%FCC F	MON	RON	IAD
---------------------	-------------------	------------	------------	------------



0	100	80,2	92	86,1
6	94	80,3	91,9	86,1
7	93	80,8	92,7	86,8
8	92	82,1	94,9	88,5
9	91	84,7	96,7	90,7
10	90	86,2	98,1	92,2

TABLA B4 Octanaje de las mezclas Nafta Liviana y Etanol.

%ETA NOL	%DPN	MON	RON	IAD
0	100	68,4	69,8	69,1
6	94	74,2	75,2	74,7
7	93	74,8	75,8	75,3
8	92	75,4	76,3	75,85
9	91	76,2	77	76,6
10	90	76,7	77,4	77,05

TABLA B5 Octanaje de las mezclas Gasolina Natural y Etanol.

%ETA NOL	%GAN	MON	RON	IAD
0	100	70	72,6	71,3
6	94	74,7	75,9	75,3
7	93	75,9	76,6	76,3
8	92	77,3	77,3	77,3
9	91	77,8	78,2	78



10	90	78,9	78,9	78,9
----	----	------	------	------

TABLA B6 Octanaje de las mezclas del Reformado y Etanol.

%ETA NOL	%REFORM ADO	MON	RON	IAD
0	100	89,1	100,2	94,7
6	94	89,4	101,6	95,5
7	93	89,8	101,7	95,8
8	92	91	101,9	96,5
9	91	91,2	102,5	96,9
10	90	92	102,1, 4	97,2

TABLA B7 Destilación del Alquilato en función del porcentaje de Etanol.

% de Etanol	PIE	10 %v	50 %v	90 %v	PF E
0	88,9	164	212, 5	280, 6	385, 1
6	37	59,7	99,7	119, 8	187, 3
7	39	57,1	99,3	116, 8	163, 8
8	36,8	61,2	99,9	125	191
9	44,2	59,7	99,1	117, 9	174, 1
10	40,6	60,3	98,5	121	182, 4

PIE = Punto inicial de ebullición (°C), PFE= Punto final de ebullición (°C)



TABLA B8 Destilación de la Gasolina FCCL en función del porcentaje de Etanol.

% de Etanol	PIE	10%v	50 %v	90 %v	PFE
0	37,6	56,7	103,4	179,4	217,2
6	37,6	50,9	99	183,5	223,7
7	39,3	50,9	96,7	181,7	223,3
8	38,2	50,8	93,3	180,9	218,3
9	38,6	52,3	92,1	179,6	223
10	38,1	53	76,8	180,1	222,6

PIE = Punto inicial de ebullición (°C), PFE= Punto final de ebullición (°C)

TABLA B9 Destilación de la Gasolina FCCF en función del porcentaje de Etanol.

% de Etanol	PIE	10 %v	50 %v	90 %v	PF E
0	95,7	131,9	216,3	315,3	370,9
6	39,4	52,2	98,8	154	192,8
7	40,7	54	99,6	156,4	193,8
8	40,4	54,3	98,5	158	192,2



9	41,1	56,5	106, 3	160, 9	198, 9
10	46,5	58,9	110, 2	161	190, 6

PIE = Punto inicial de ebullición (°C), PFE= Punto final de ebullición (°C)

TABLA B10 Destilación de la Nafta Liviana en función del porcentaje de Etanol.

% de Etanol	PIE	10 %v	50 %v	90 %v	PFE
0	37	50,3	63, 5	80,5	105, 2
6	39,4	48,4	61	84,8	111, 3
7	38,9	48,5	58, 8	87	112, 4
8	37	48,4	57, 6	85,5	109, 9
9	38,3	48,6	57, 6	86,3	111, 6
10	38,3	48,3	57, 5	84,4	109, 5

PIE = Punto inicial de ebullición (°C), PFE= Punto final de ebullición (°C)

TABLA B11 Destilación de la Gasolina Natural en función del porcentaje de Etanol.

% de Etanol	PIE	10% v	50 %v	90 %v	PF E
0	91,4	119, 5	146 ,6	193, 4	258, 2



6	35,7	42,7	49, 9	85,6	126, 4
7	35,4	42,5	50, 1	88,2	121, 6
8	36	43,1	50	84,4	120, 3
9	35,9	42,9	50, 4	84,4	119, 5
10	42,5	51,2	67, 6	77,4	78

PIE = Punto inicial de ebullición (°C), PFE= Punto final de ebullición (°C)

TABLA B12 Destilación del Reformado en función del porcentaje de Etanol.

% de Etanol	PIE	10%v	50 %v	90 %v	PF E
0	47,9	101, ,7	135, ,9	168, 1	207, 3
6	62,8	77	134, ,3	167, 2	211, 2
7	60,2	75, 1	134, ,6	168, 5	212
8	61	73	133	168, 7	209, 9
9	56,2	73, 4	131, ,1	165	209, 1
10	56,4	72, 8	128, ,9	164	213, 4

PIE = Punto inicial de ebullición (°C), PFE= Punto final de ebullición (°C)

TABLA B13 Composición por cromatografía de gas de las mezclas Alquilate y Etanol.



% de Etanol	%PARAF INA	%NAFTE NOS	%AROMÁTI COS	%OLEFI NAS
0	99,92	0	0	0
6	99,9	0	0	0
7	99,8	0	0	0
8	99,8	0	0	0
9	99,9	0	0	0
10	99,8	0	0	0

TABLA B14 Composición por cromatografía de gas de las mezclas Gasolina FCCCL y Etanol.

% de Etanol	%PARAF INA	%NAFTE NOS	%AROMÁTI COS	%OLEFI NAS
0	22,73	8,68	23,05	38,75
6	28,46	8	31,05	28,06
7	28,3	7,5	30	28,9
8	29,6	7,6	29	32
9	24	7,3	31	33
10	24,5	7,4	32	31,6

TABLA B15 Composición por cromatografía de gas de las mezclas Gasolina FCCF y Etanol.

% de Etanol	%PARAF INA	%NAFTE NOS	%AROMÁTI COS	%OLEFI NAS
0	25,553	8,071	27,331	38,85
6	34,36	10,59	21,16	28,12
7	37	10	27,9	25,1



8	31,6	12,4	25,1	30,9
9	36,7	10,2	28	25,1
10	33,6	6,4	28,6	31,4

TABLA B16 Composición por cromatografía de gas de las mezclas Nafta Liviana y Etanol.

% de Etanol	%PARAFINA	%NAFTE NOS	%AROMÁTICOS	%OLEFINAS
0	76,31	17,91	5,78	0
6	73	21	6	0
7	73	21	6	0
8	73	21	6	0
9	72,8	21,1	6,1	0
10	73,2	20,8	6	0

TABLA B17 Composición por cromatografía de gas de las mezclas Gasolina Natural y Etanol.

% de Etanol	%PARAFINA	%NAFTE NOS	%AROMÁTICOS	%OLEFINAS
0	68,94	22,68	8,22	0
6	75,7	18,7	5,6	0
7	83,2	13,5	3,3	0
8	83,4	13,3	3,3	0
9	83,4	13,3	3,3	0
10	83,6	13,2	3,2	0



TABLA B18 Composición por cromatografía de gas de las mezclas Reformado y Etanol.

% de Etanol	%PARAFINA	%NAFTENOS	%AROMÁTICOS	%OLEFINAS
0	22,5	0,6	76,8	0,7
6	16,11	0,69	76,1	0,6
7	13,27	1,212	76,92	0,62
8	12,69	0,82	76,86	0,52
9	6,4	0,51	82,38	0,36
10	8,58	0,26	77,85	0,25

TABLA B19 Presión de Vapor de los componentes bases en función del porcentaje de Etanol.

% de Etanol	RV P (psi g)	R VP (p sig)	RV P (psi g)	R VP (ps ig)	RV P (ps ig)	RVP (psig)
0	8,6	7,8	8,8	10,9	11,3	4,7
6	9,6	8,9	8,6	11,2	12,7	3,6
7	9,5	8,8	8,4	11,1	12,6	3,5
8	9,4	8,7	8,3	11	12,5	3,3
9	9,3	8,6	8,2	11	12,3	3,1



10	9,2	8, 4	8	10 ,9	12, 1	3
----	-----	---------	---	----------	----------	---

TABLA B20 Evaporado a 70 °C de los Componentes bases en función del porcentaje de Etanol.

% de Etanol	Evap a 70°C					
0	7,5	26,2	24	68,8	62,3	2,6
6	25,1	37	35	62,6	75,9	5,1
7	29	39,1	35,6	61,6	75,5	4
8	26,7	42,4	39,4	65,5	79	4,9
9	31,6	43	33,8	67,4	80,9	6,4
10	32,3	42,6	30,6	63,3	56,4	6,1

TABLA B21 IBV de los Componentes bases en función del porcentaje de Etanol.

% de Etanol	IB V	IB V	IB V	IBV	IB V	IB V
0	9,57	11, 2	11, 9	19,8	19, 4	5,0
6	12,9	13,	13,	19,3	22,	4,3



Anexo B

		7	2		6	
7	13,3	13, 9	13	19,1	22, 4	4,0
8	12,9	14, 2	13, 4	19,5	22, 8	3,9
9	13,5	14, 2	12, 6	19,8	22, 8	3,9
10	10,9	13, 9	12, 0	19,1	19, 4	3,8

ANEXO C
ANEXO C

REPORTE DEL START GRAPHICS

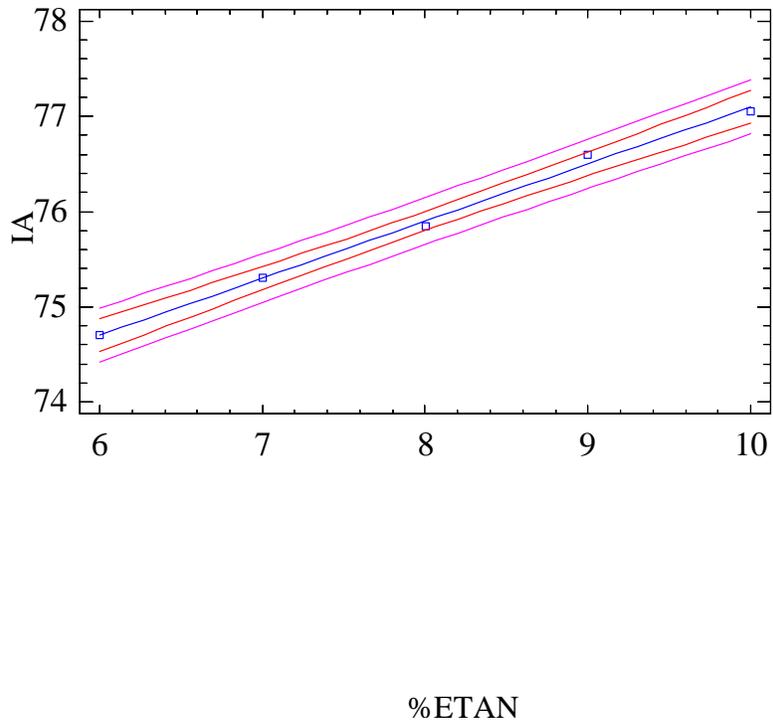
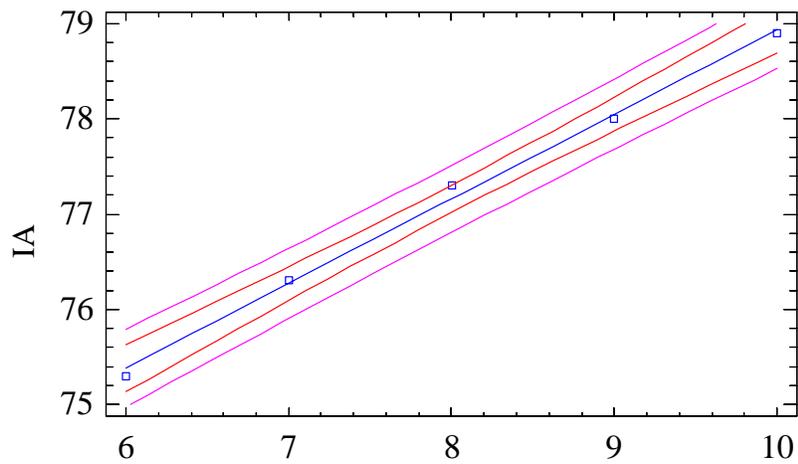
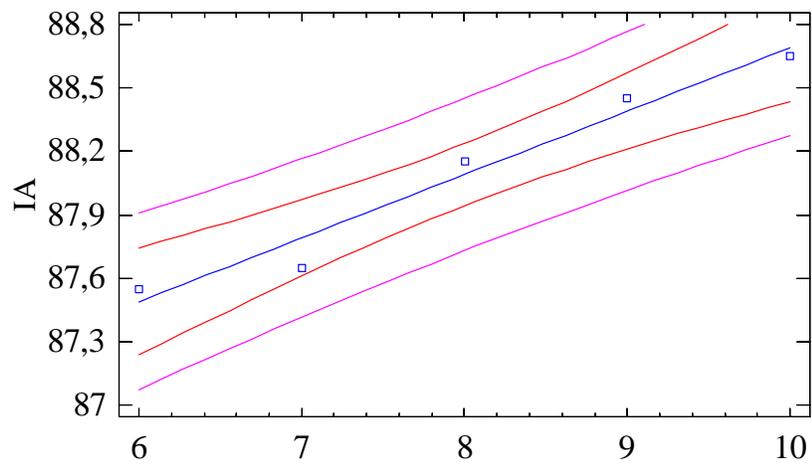


Figura. C1 Línea de Regresión para describir el efecto del etanol sobre el IAD de la Nafta Liviana.



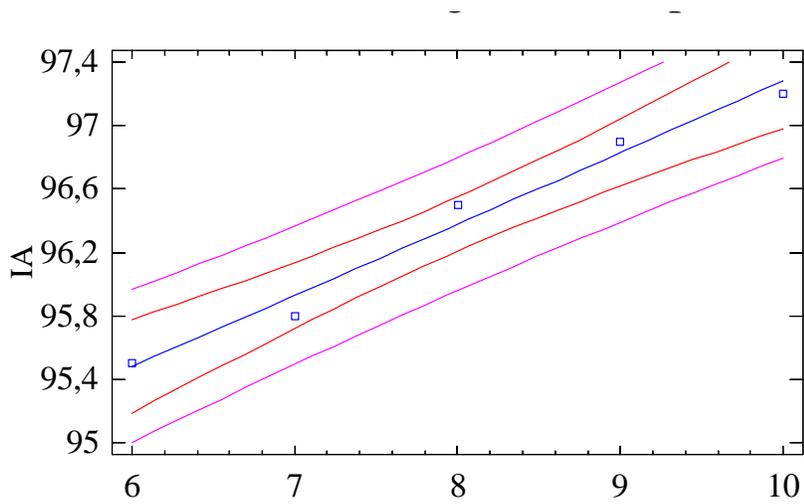
%ETAN

Figura. C2 Línea de Regresión para describir el efecto del etanol sobre el IAD de la Gasolina Natural.



%ETAN

Figura. C3 Línea de Regresión para describir el efecto del etanol sobre el IAD de la Gasolina FCC Local.



%ETAN

Figura. C4 Línea de Regresión para describir el efecto del etanol sobre el IAD del Reformado.

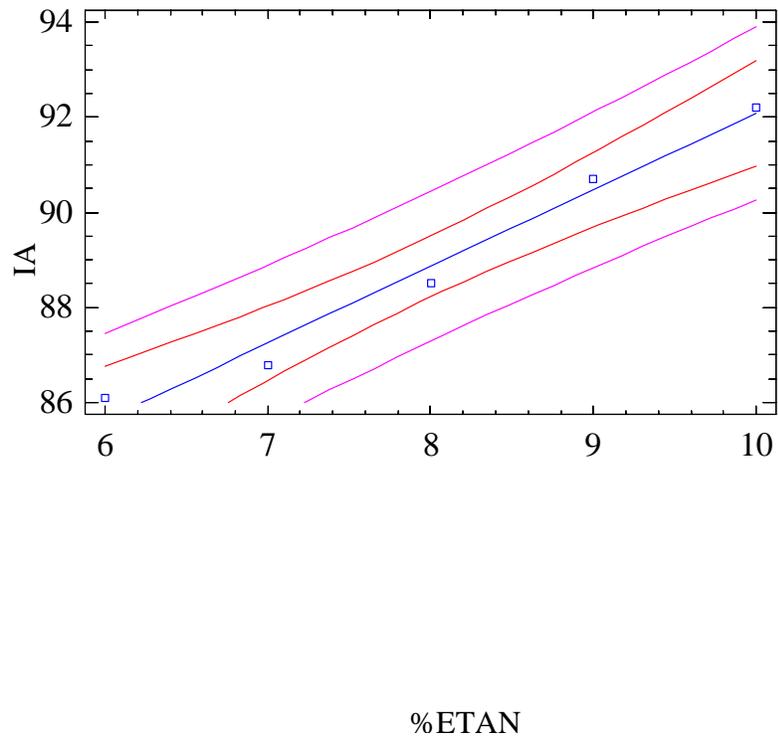
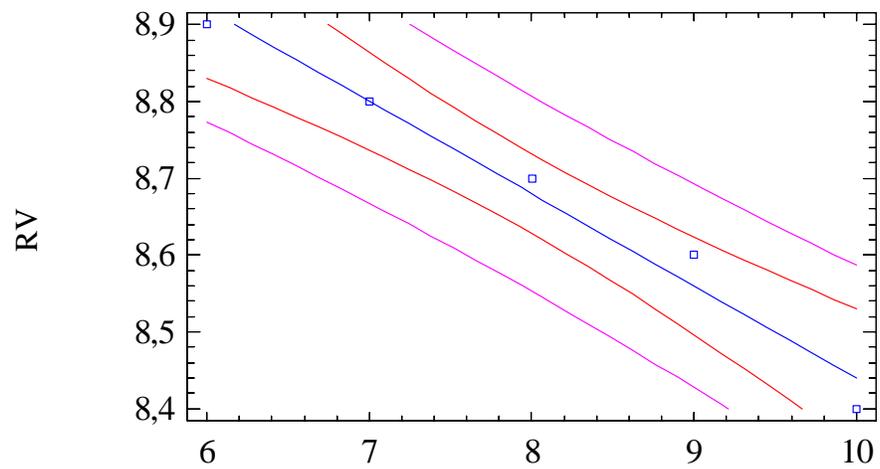
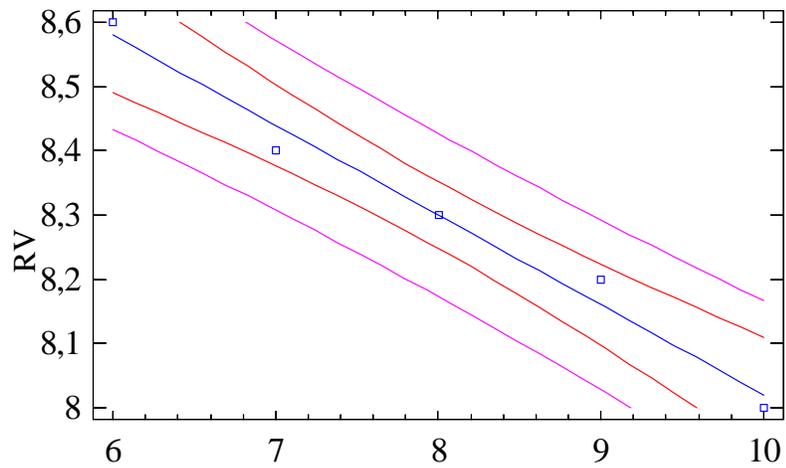


Figura. C5 Línea de Regresión para describir el efecto del etanol sobre el IAD de la Gasolina FCC Isla.



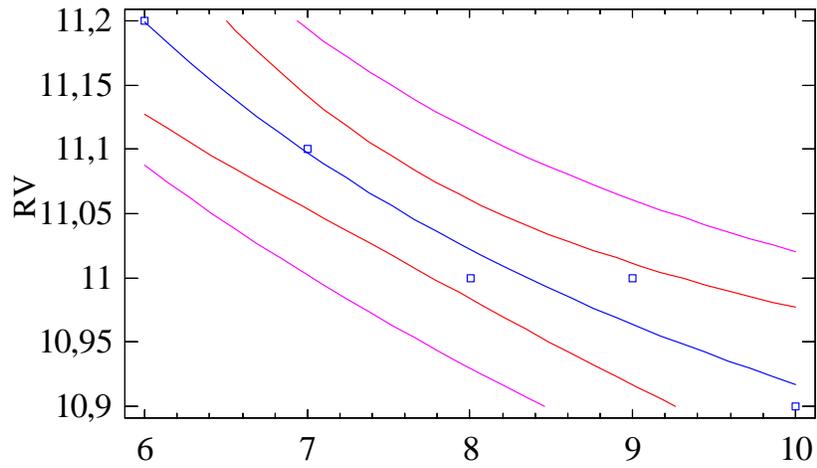
%ETAN

Figura. C6 Línea de Regresión para describir el efecto del Etanol sobre el RVP de la Gasolina FCC Local.



%ETAN

Figura. C7 Línea de Regresión para describir el efecto del Etanol sobre el RVP de la Gasolina FCC Isla.



%ETAN

Figura. C8 Línea de Regresión para describir el efecto del Etanol sobre el RVP de la Nafta Liviana.

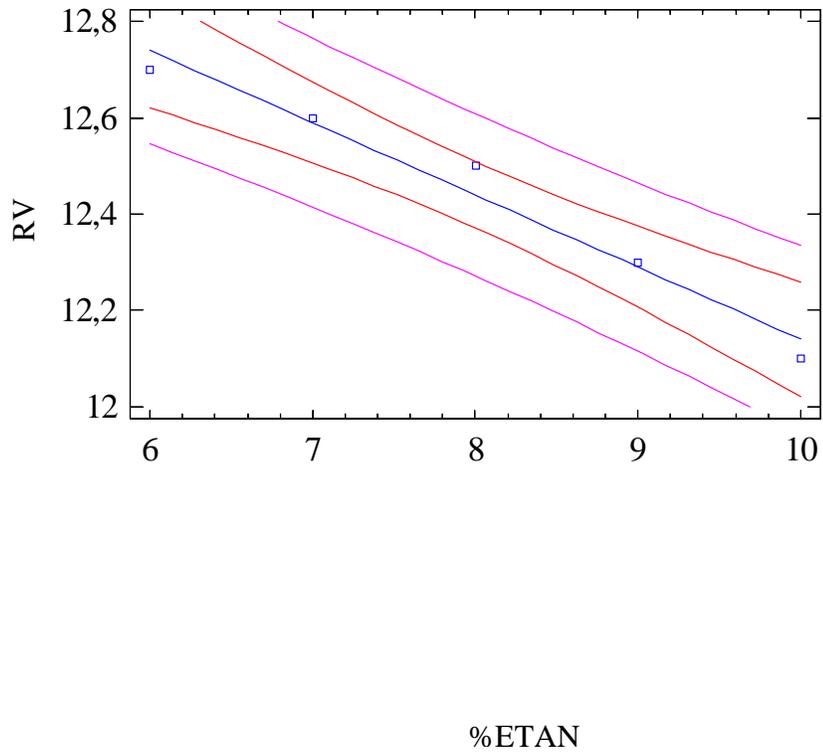
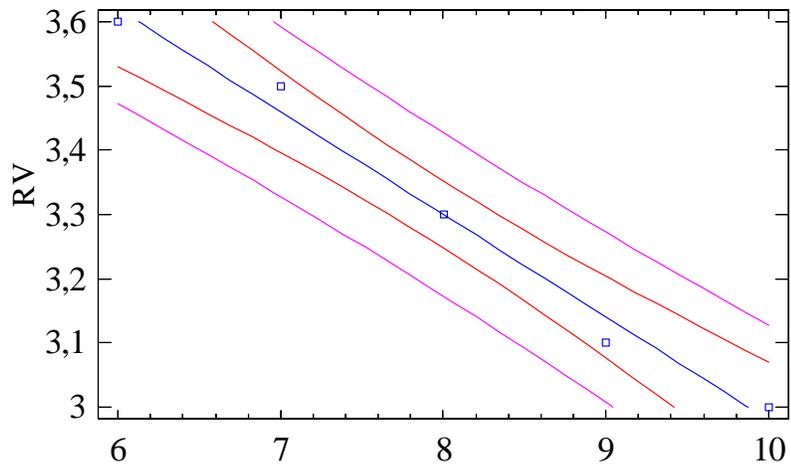


Figura. C9 Línea de Regresión para describir el efecto del Etanol sobre el RVP de la Gasolina Natural.



%ETAN

Figura. C10 Línea de Regresión para describir el efecto del Etanol sobre el RVP del Reformado.

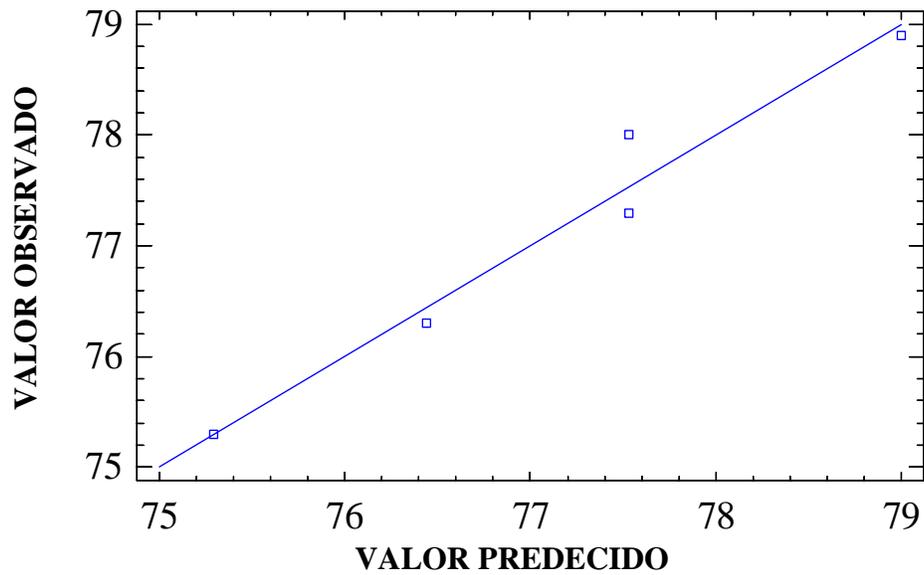


Figura. C11 Línea de Regresión Múltiple para predecir el efecto del Etanol sobre el IAD de la Gasolina Natural.

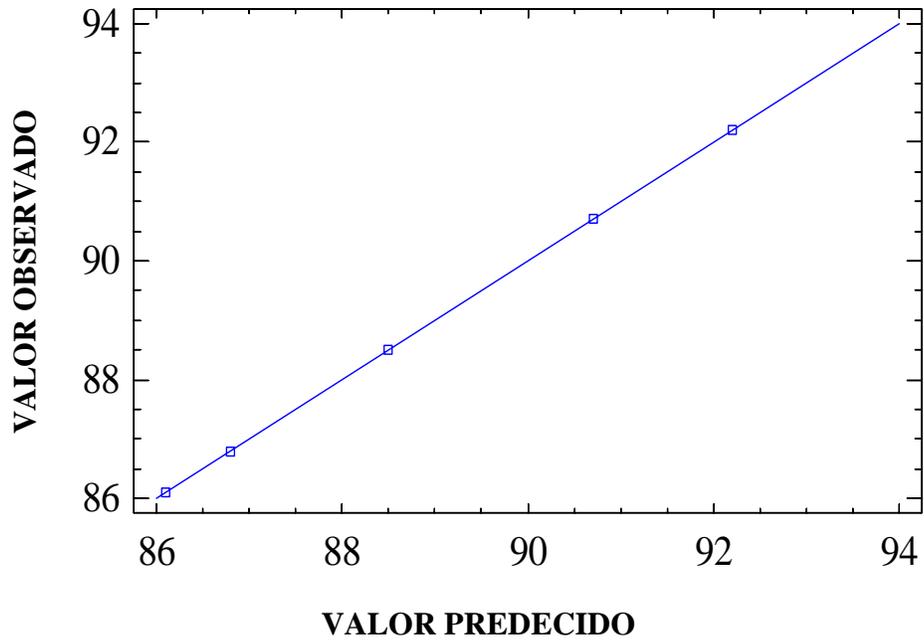


Figura. C12 Línea de Regresión Múltiple para predecir el efecto del Etanol sobre el IAD de la Gasolina FCC Isla.

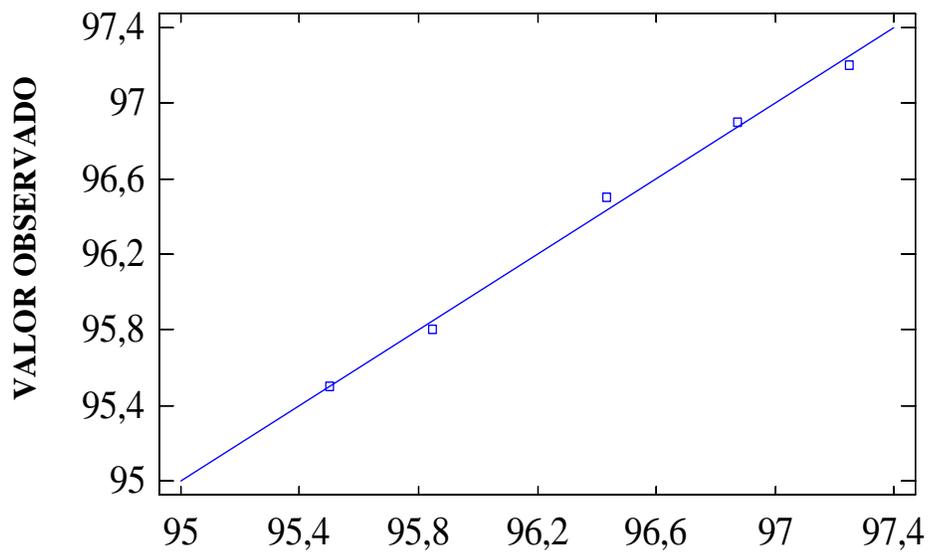


Figura. C13 Línea de Regresión Múltiple para predecir el efecto del Etanol sobre el IAD del Reformado

ANEXO D
ANEXO D

OCTANAJE MON DE MEZCLAS BINARIAS

Tabla D1 Octanaje MON de los Componentes de la Gasolina con la Nafta Liviana.

COMPONENTES	NAFTA LIVIANA (DPN)	
	10%VOL.	20%VOL.
Reformado	86,0	83,9
Alquilato	88,8	86,4
Gasolina Natural	71,7	70,9
Nafta Catalítica Foránea	75,1	76,0
Nafta Catalítica Local	81,4	80,4

Tabla D2 Octanaje MON de los Componentes de la Gasolina con el Reformado.

COMPONENTES	REFORMADO		
	20%VOL.	30%VOL.	40%VOL.
Nafta Liviana (DPN)	75,3	76,2	77,9
Alquilato	90,3	90,5	90,7
Gasolina Natural	75,8	76,1	78,5
Nafta Catalítica Foránea	77,9	78,5	80,0
Nafta Catalítica Local	82,7	83,5	84,2

Tabla D3 Octanaje MON de los Componentes de la Gasolina con el Alquilato.

COMPONENTES	ALQUILATO	
	20%VOL.	30%VOL.
Nafta Liviana (DPN)	73,2	75,7
Reformado	88,5	89,2
Gasolina Natural	73,5	72,8

Nafta Catalítica Foránea	77,6	79,4
Nafta Catalítica Local	82,4	83,5

Tabla D4 Octanaje MON de los Componentes de la Gasolina con la Gasolina Natural.

COMPONENTES	GASOLINA NATURAL	
	10% VOL.	20% VOL.
Nafta Liviana (DPN)	68,3	68,8
Reformado	86,5	85,8
Alquilato	89,7	87,9
Nafta Catalítica Foránea	79,5	78,0
Nafta Catalítica Local	79,7	79,1

Tabla D5 Octanaje MON de los Componentes de la Gasolina con la Nafta Catalítica.

COMPONENTES	FCC FORÁNEA	
	20%VOL.	30%VOL.
Nafta Liviana (DPN)	75,1	76,1
Alquilato	89,2	85,6
Gasolina Natural	72,9	78,2
Reformado	85,4	84,4
Nafta Catalítica Local	79,5	79,8

Tabla D6 Octanaje MON de los Componentes de la Gasolina con la Nafta Catalítica.

COMPONENTES	FCC LOCAL	
	10%VOL.	20%VOL.
Nafta Liviana (DPN)	71,8	74,9
Alquilato	89,7	88,1
Gasolina Natural	74,0	76,7
Nafta Catalítica Foránea	79,2	79,5
Reformado	88,1	87,1

Tabla D7 Octanaje MON de los Componentes de la Gasolina con el Etanol.

S COMPONENTE	ETANOL				
	6% VOL.	7%VOL.	8%VOL.	9%VOL.	10%VOL.
Nafta Liviana (DPN)	74,2	74,8	75,4	76,7	7
				6,2	
Alquilato	92,5	92,6	92,3	92,8	9
				2,6	
Gasolina Natural	74,7	75,9	77,3	78,9	7
				7,8	
Nafta Catalítica Foránea	80,3	80,8	82,1	86,3	8
				4,7	
Nafta Catalítica Local	80,1	80,2	81,7	82,1	8
				1,9	
Reformado	89,4	89,8	91	92	9
				1,2	

ANEXO E
ANEXO E

COEFICIENTES BINARIOS



Tabla E1 Coeficientes Binarios entre componentes de la Gasolina y la Nafta Liviana.

COMPONENTES	NAFTA LIVIANA (DPN)	
	10%VOL.	20%VOL.
Reformado	-0,12	-0,31
Alquilato	0,07	0,08
Gasolina Natural	-0,01	-0,16
Nafta Catalítica Foránea	0,08	0,25
Nafta Catalítica Local	-0,45	-0,51

Tabla E2 Coeficientes Binarios entre componentes de la Gasolina y el Reformado.

COMPONENTES	REFORMADO		
	20%VOL.	30%VOL.	40%VOL.
Nafta Liviana (DPN)	0,51	0,41	0,45
Alquilato	0,96	0,24	0,59
Gasolina Natural	0,07	-0,47	-0,27
Nafta Catalítica Foránea	-1,02	-1,87	-2,51
Nafta Catalítica Local	-0,16	-0,24	-0,39

Tabla E3 Coeficientes Binarios entre componentes de la Gasolina y el Alquilato.

COMPONENTES	ALQUILATO	
	20%VOL.	30%VOL.
Nafta Liviana (DPN)	-0,07	0,04
Reformado	-0,21	-0,11
Gasolina Natural	-0,56	0,15
Nafta Catalítica Foránea	-1,16	-1,64
Nafta Catalítica Local	-0,30	-0,39



Tabla E4 Coeficientes Binarios entre componentes de la Gasolina y la Gasolina Natural.

COMPONENTES	GASOLINA NATURAL	
	10% VOL.	20% VOL.
Nafta Liviana (DPN)	-0,14	-0,27
Reformado	-0,10	0,02
Alquilato	0,26	0,55
Nafta Catalítica Foránea	0,01	-0,15
Nafta Catalítica Local	-0,14	-0,21

Tabla E5 Coeficientes Binarios entre componentes de la Gasolina y la Nafta Catalítica.

COMPONENTES	FCC FORÁNEA	
	20% VOL.	30% VOL.
Nafta Liviana (DPN)	0,90	1,51
Alquilato	0,23	-0,72
Gasolina Natural	-0,20	1,57
Reformado	-0,48	-0,87
Nafta Catalítica Local	-0,52	-0,68

Tabla E6 Coeficientes Binarios entre componentes de la Gasolina y la Nafta Catalítica.



COMPONENTES	FCC LOCAL	
	10%VOL.	20%VOL.
Nafta Liviana (DPN)	0,14	0,77
Alquilato	0,03	-0,13
Gasolina Natural	0,10	-0,66
Nafta Catalítica Foránea	-0,13	-0,26
Reformado	-0,03	-0,14

Tabla E7 Coeficientes Binarios entre componentes de la Gasolina y el Etanol.

S	COMPONENTE	ETANOL				
		6% VOL.	7%VOL.	8%VOL.	9%VOL.	10%VOL.
	Nafta Liviana (DPN)	60,2 2	54,7 1	50, 508	49,20	45,36
	Alquilato	3,79 1	3,30 8	- 1,656	0,637	1,53
	Gasolina Natural	44,4 9	49,5 5	55, 43	50,65	52,2
	Nafta Catalítica Foránea	- 19,458	12,6 08	1,6 56	25,651	35,37
	Nafta Catalítica Local	- 10,81	- 10,695	5,5 2	4,701	4,05
	Reformado	- 6,486	- 1,767	10, 902	10,404	15,39



ANEXO G
ANEXO G

GLOSARIO



Alquilación: Consiste en la combinación de las olefinas (compuestos de hidrocarburos con doble enlace) provenientes de la unidad de craqueo catalítico con isobutano en presencia de un catalizador (ácido fluorhídrico) para producir compuestos parafínicos altamente ramificados en el rango de 7 a 8 átomos de carbono. La mezcla de estos compuestos posee un alto octanaje RON y MON y se denomina Alquilato.

Anticongelantes: Son utilizados para evitar que la máquina se ahogue o atasque debido a la acumulación de hielo en la sección aceleradora del acumulador. En general son los alcoholes o glicoles, que actúan como depresores del punto de congelación.

Corrosividad: Mide la acción destructiva que ciertos compuestos químicos activos en los combustibles ejercen sobre los metales de los sistemas combustibles de los motores.

Colorantes: Son compuestos orgánicos sólidos (polvo) o líquidos, solubles en hidrocarburos. Se utilizan con fines comerciales y de seguridad.

Compuestos Oxigenados: Para mejorar la calidad octanal de la gasolina sin plomo se pueden añadir también compuestos oxigenados, tales como alcoholes (metanol y etanol) y éteres (MTBE y ETBE). En el proceso de combustión, estas sustancias pueden producir formaldehído, el cual es irritante y cancerígeno.

Craqueo Catalítico: El craqueo catalítico está orientado, a la conversión de fracciones pesadas en productos más livianos y más valiosos utilizando un catalizador, que es una sustancia cuya presencia puede acelerar o inhibir una reacción química sin experimentar cambios químicos en ella misma durante el proceso.

Desactivadores de Metales: Se añaden para desactivar pequeñas trazas de cobre y de otros metales, que son catalizadores poderosos de los procesos de oxidación. Entre esos compuestos químicos están la diamina y compuestos aminofenólicos.



Destilación Atmosférica: El proceso de destilación atmosférica consiste en el fraccionamiento del crudo a presiones atmosféricas, este fraccionamiento ocurre en una columna o torre de fraccionamiento.

Destilación ASTM D-86: La destilación del petróleo es el método más usado para la separación del petróleo crudo en fracciones útiles. El proceso consiste en la vaporización y condensación de fracciones que tienen diferentes puntos de ebullición.

Destilado Medio: Uno de los destilados obtenidos entre el keroseno y las fracciones del aceite lubricante en los procesos de refinación. Estos incluyen el fuel-oil ligeros y el combustible diesel.

Detergentes: Se añaden para reconocer o minimizar la acumulación de depósitos en la sección aceleradora del carburador, es decir para mantener limpios los carburadores.

Estabilidad: Se mide como la tendencia de un combustible a formar residuos gomosos durante su almacenamiento prolongado.

Especificación: Son los rangos o valores máximos y mínimos que deben tener algunas propiedades de los productos, para cumplir con los requerimientos del cliente y normativas vigentes.

Etanol: Líquido incoloro e inflamable compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno que resulta de la fermentación de azúcar o almidón convertido en azúcar, extraídos ambos de la biomasa con un punto de ebullición de 78 °C. Se mezcla con agua en cualquier proporción y da una mezcla con un contenido de aproximadamente el 96% de Etanol.

Gasóleo: Combustible intermedio entre el diesel y el búnker C., se utiliza como fuente de energía en quemadores y hornos.



Gasolina óptima: Es aquella en el cual su índice antidetonante (IAD) es de 91 octanos mínimo.

Gasolina regular: Es aquella en el cual su índice antidetonante (IAD) es de 87 octanos mínimo.

Gasolina sin plomo: De acuerdo a la norma venezolana Covenin N° 764-2002 para gasolina, se define como gasolina sin plomo, aquella preparada sin la adición de Tetraetilo de Plomo (TEP) o cuyo contenido de plomo fuese inferior a 0,013 gramos por litro.

Gravedad API: Escala de medidas adoptadas por la American Petroleum Institute varía desde 0 hasta 100.

Gravedad específica o densidad relativa: Es la relación existente entre la masa de un volumen dado de líquido a 15 °C (60°F) y la masa de un volumen igual de agua pura. Para medir la gravedad del petróleo y sus productos derivados, generalmente se utiliza la gravedad API (American Petroleum Institute) esta se mide utilizando un aparato conocido con el nombre de hidrómetro (ASTM-D1298/COVENIN1143-80).

Hidrocraqueo: Proceso catalítico en presencia de hidrogeno, mediante el cual las moléculas complejas de hidrocarburos se convierten en moléculas sencillas.

Hidrotratamiento: Proceso catalítico mediante el cual se extrae impurezas como oxígeno, azufre, nitrógeno o metales, presentes en las fracciones de petróleo.

Índice antidetonante (IAD): Es el resultado del promedio entre el número de octanos research (RON) y el octanaje Motor (MON).



Indice de Bloqueo de Vapor (IBV): Es una medida de la tendencia de una gasolina a formar excesivos vapores en una línea de combustible, causando desplazamientos del combustible líquido en sentido contrario al flujo.

Inhibidores de Oxidación: Son compuestos químicos que minimizan la formación de gomas (productos finales de reacciones de oxidación y polimerización), y mejoran sus características de manipulación y almacenamiento.

Isomerización: En el proceso de isomerización ocurre la reordenación de los átomos dentro de una determinada molécula. Se aplican especialmente a la conversión de las parafinas normales en isoparafinas.

Jet-A-1: Mezcla de hidrocarburos en donde predomina componentes parafínicos y nafténicos, combustible utilizado para aviones de turbina.

Marcadores: Son también compuestos orgánicos solubles en hidrocarburos. Se agregan con el fin de marcar un tipo determinado de gasolina, a fin de detectar su presencia en una gasolina de mayor octanaje o precio.

Nafta: Mezcla de hidrocarburos refinados, obtenido del crudo en la parte superior de la torre de destilación atmosférica.

Nafta Catalítica: Destilado del petróleo que se emplea en la producción de gasolina y ciertos productos petroquímicos, de consistencia muy viscosa y densa como para ser manejada por motores de vehículos. Esta se obtiene en el proceso de craqueo catalítico.

Nafta Liviana/Pesada: Fracciones livianas del petróleo compuesto por hidrocarburos de cadenas carbonadas de C4 a C10.



Número de Octano: Es la propiedad que mide la resistencia del combustible a la detonación (pistoneo) prematura, cuando se le utiliza en motores de alto índice de compresión. Mientras más alto es el número de octanos, menor será la tendencia al pistoneo.

Porcentaje Evaporado a 70 °C: Es la cantidad de condensado, en cm^3 acumulado cuando la temperatura de los vapores alcanza 70 °C.

Presión de Vapor Reid (RVP): Es la presión que alcanza la fase gaseosa de un hidrocarburo en un recipiente cerrado cuando el volumen del gas es cuatro veces mayor al volumen del líquido a una temperatura de 100°F. El RVP indica la tendencia inicial que tiene la gasolina para evaporarse.

Reformado: Compuesto utilizado en la preparación de las gasolinas, resulta del proceso de la unidad de Reformación catalítica, su objetivo principal es aumentar el número de octano de la nafta pesada (102 RON).

Volatilidad: Es la tendencia que tiene un combustible a evaporarse a condiciones ambientales. Normalmente se mide en términos de temperatura de ebullición y de presión de vapor a 38 °C. La volatilidad guarda estrecha relación con la facilidad de encendido.