

**APROVECHAMIENTO DE HIDROCARBUROS LIVIANOS OBTENIDOS EN EL
TRANSPORTE DE GAS NATURAL**

JUAN SEBASTIAN RAMIREZ TORRES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2015

**APROVECHAMIENTO DE HIDROCARBUROS LIVIANOS OBTENIDOS EL
TRANSPORTE DE GAS NATURAL**

JUAN SEBASTIAN RAMIREZ TORRES

**Trabajo de grado modalidad práctica empresarial
para optar al título de INGENIERO QUÍMICO**

**Director:
LUIS MARIANO IDARRAGA BERNAL
Master EN Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2015

DEDICATORIA

A mis padres que con su esfuerzo y dedicación han sido el ejemplo a seguir para lograr mis metas.

AGRADECIMIENTOS

A COINOGAS S.A.E.S.P por abrirme las puertas de su empresa para realizar mi práctica.

Al ingeniero Gerardo Cuadros por su apoyo incondicional y creer en este proyecto.

Al profesor Luis Mariano Idarraga por sus asesorías y consejos.

A la profesora Marta Barajas por su apoyo y paciencia.

CONTENIDO

	Pág.
1. MARCO TEORICO	13
1.1 COINOGAS S.A.E.S.P	13
1.1.2 Visión	14
1.1.3 Líneas de producción.....	14
1.2 PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACION DEL PROBLEMA.....	15
1.3 CONCEPTOS CIENTIFICOS E INGENIERILES	15
1.3.1 Identificación del condensado.....	15
1.3.2 Gasolina.....	17
1.3.3 Research octane number (RON)	17
1.3.4 Parafinas.....	17
1.3.5 Iso-Parafinas.....	18
1.3.6 Procesos de tratamiento de la gasolina	19
1.3.8 Zeolita ZSM-5	22
1.3.9 Norma ASTM-D6729	25
2. ALCANCE	27
3. METODOLOGIA	28
3.1 PREPARACIÓN	28
3.2 VISITA A LA PLANTA.....	29
3.3 PRUEBAS	29
3.4 DESARROLLO DEL EXPERIMENTO	29
4. ANALISIS DE RESULTADOS.....	32
5. CONCLUSIONES	36
6. RECOMENDACIONES.....	37
BIBLIOGRAFIA.....	38
ANEXOS.....	41

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Aumento de producción de gasolina natural en USA.....	16
Tabla 2. Clasificación de gasolina natural según el gobierno de estados unidos ..	16
Tabla 3. Diámetro molecular de algunos hidrocarburos.....	21
Tabla 4. Composición y propiedades de las zeolitas industriales	21
Tabla 5. Listado de muestras y condiciones	32

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Molécula de n-pentano	18
Figura 2. molecula de Iso-pentano.....	18
Figura 3. Estructura de la zeolita mostrando enlaces silicio-silicio y silicio-aluminio:	20
Figura 4. UOP Proceso Penex.....	22
Figura 5. Isoterma de adsorción	23
Figura 6. Isótera de adsorción	24
Figura 7. Estructura interna de la zeolita ZSM-5.....	24
Figura 8. Localización de sitios catiónicos	25
Figura 9. Esquema de la metodología usada en la práctica	28
Figura 10. Montaje del experimento.....	30
Figura 11. Toma de muestras	30
Figura 12. Cromatógrafo de Gases Agilent 5975C	31
Figura 13. Materiales utilizados en el experimento.....	31
Figura 14. Grafica de resultados a 25°C.....	32
Figura 15. Grafica de resultados a 50°C.....	33
Figura 16. Grafica de resultados a 75°C.....	33
Figura 17. Grafica de resultados finales	34
Figura 18. Gráfica del primer análisis entregado por COINOGAS S.A.E.S.P	34

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Análisis entregado por COINOGASS.A.E.S.P.....	42
Anexo B. Curva de destilación RVP.....	44
Anexo C. Pruebas preliminares	45

RESUMEN

TITULO: APROVECHAMIENTO DE HIDROCARBUROS LIVIANOS OBTENIDOS EN EL TRANSPORTE DE GAS NATURAL*

AUTOR: JUAN SEBASTIAN RAMIREZ TORRES**

PALABRAS CLAVE: Hidrocarburos, gas natural, refinamiento, octanaje, zeolita.

CONTENIDO:

El objeto del proyecto es encontrar un valor agregado a los hidrocarburos livianos en el rango de C5 a C12 obtenidos en el transporte de gas natural extraído del campo Floreña I mediante el proceso de tamizado molecular y adsorción a través de zeolita zsm-5.

Los hidrocarburos livianos se condensan debido a las caídas de presión durante el transporte de gas natural en consecuencia del efecto joule – Thomson, son extraídos y almacenados en tanques fuera de las líneas de transporte del gas natural. La operación de transporte es ejecutada por COINOGAS S.A.E.S.P.

COINOGAS es una empresa especializada en el sector de Hidrocarburos, cuyo principal centro de operaciones se encuentra en Yopal, Casanare, desarrolla actividades de operación y mantenimiento de infraestructura, administración, transporte y tratamiento de gas natural a través de gasoductos.

Para este proyecto se desea observar la adsorción de hidrocarburos lineales en zeolita zsm-5 para obtener una mezcla de gasolina de mayor octanaje y ser usada en motores comunes de combustión interna, también se observa una presunta ciclación de parafinas las cuales posiblemente se transformen en naftenos y aromáticos, para esta experiencia se varió la temperatura y el tiempo de residencia de las muestras para determinar la mejor estrategia de adsorción. El análisis de las muestras se utilizó el cromatógrafo de gases tipo Agilent 5975C y el método ASTM-D8679, los resultados muestran una disminución de la concentración de parafinas para cortos tiempos de residencia y bajas temperaturas.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ms. Luis Mariano Idarraga Bernal

ABSTRACT

TITLE: USE OF LIGHT HYDROCARBONS OBTAINED IN NATURAL GAS TRANSPORTATION*

AUTHOR: JUAN SEBASTIAN RAMIREZ TORRES**

KEYWORDS: Hydrocarbons, natural gas, refining, octane range, zeolite.

DESCRIPTION:

The objective of this project is to find an added value for light hydrocarbons in C5 to C12 range, obtained in natural gas transportation gained from field Floreña I using molecular sieves and adsorption on zeolite zsm-5.

Light hydrocarbons are condensed because of pressure drop during natural gas transportation in consequence of Joule-Thomson effect and are taken away and stored out of the natural gas transport system. This transport operation is executed by COINOGAS S.A.E.S.P.

COINOGAS is a company specialized in the hydrocarbons sector, and its main operation center is in Yopal, Casanare. COINOGAS develops operation and infrastructure maintenance, administration, transportation and natural gas treatment by pipelines.

In this project it is to be observed the straight hydrocarbons adsorption on zeolite zsm-5 to get a better octane range gasoline mixture and use it in engines, it is also seen a possible cyclization or transformation of paraffin into aromatics and naphthenics, for this experience temperature and residence time were varied to determine the best adsorption strategy. To analyze the samples a chromatograph Agilent 5975C and ASTM-D6729 method was used. The results show lower paraffin concentrations for shorter residence times and lower temperatures.

* Degree project

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering school. Director: Ms. Luis Mariano Idarraga Bernal

1. MARCO TEORICO

1.1 COINOGAS S.A.E.S.P

COINOGAS S.A. ESP. Como empresa de ingeniería especializada en el sector de hidrocarburos desarrolla actividades de administración, operación y mantenimiento de infraestructura, montaje y mantenimiento de válvulas e instrumentación, inspección de sistemas de protección catódica, obras de geotecnia y rocería, transporte de gas por ductos y tratamiento de gas natural, medición de las especificaciones de calidad y cantidad de gas natural de acuerdo con el reglamento único de transporte de gas natural – Rut (presión, temperatura, caudal másico y plástico, poder calorífico, dióxido de carbono, nitrógeno, sulfuro de hidrógeno y azufre total mediante técnicas de plásticografía de gas, determinación de humedad presente en el gas mediante higrometría, determinación del punto de rocío y contenido de oxígeno mediante analizadores en línea.

1.1.1 Misión. COINOGAS S.A E.S.P es una empresa de ingeniería especializada en el sector de hidrocarburos que tiene como misión prestar servicios en el sector de hidrocarburos en actividades de administración, operación y mantenimiento de infraestructura, montaje y mantenimiento de válvulas e instrumentación, sistemas de protección catódica, obras de geotecnia y rocería, aseguramiento metrológico de los sistemas de medición de transferencia de custodia, transporte de gas por ductos y tratamiento de gas natural; ofreciendo recursos óptimos, desarrollando actividades con servicios de alta calidad y eficiencia que integran personal competente y calificado, metodologías innovadoras y tecnología de punta disponible para la prestación de nuestro servicio, basados en una cultura de Calidad, Responsabilidad Socio ambiental respetando y protegiendo la integridad de nuestros colaboradores y demás grupos de interés, para lograr un desarrollo sostenible de nuestra organización.

1.1.2 Visión. Buscamos aumentar para el año 2020 nuestra participación en el mercado nacional y alcanzar un alto posicionamiento en el negocio de administración, operación y mantenimiento de infraestructura de hidrocarburos, transporte, tratamiento y limpieza de gas natural, asegurando el crecimiento, la permanencia y la consolidación de COINOGAS S.A.S. ESP como una empresa líder y eficiente en el sector, aplicando estándares óptimos de calidad, seguridad y salud en el trabajo, medio ambiente y responsabilidad social, apoyados en personal calificado, garantizando la eficiencia, confiabilidad y excelencia en la prestación de nuestros servicios a través de proyectos de investigación, innovación y desarrollo orientados a optimizar los sistemas de transporte de Gas Natural. (S.A.E.S.P, 2010)

1.1.3 Líneas de producción. COINOGAS S.A.E.S.P realiza el transporte de gas natural proveniente del pozo Floreña I, descubierto en la década de los 90' por British Petroleum, el cual se encuentra ubicado a 30 Km al norte de Yopal en el departamento de Casanare. (Energía, 2003) El gas que sale del pozo Floreña I es tratado previamente por la empresa EQUION S.A la cual realiza el proceso de endulzamiento (retirar sulfuros), deshidratación (retira la humedad que se pueda presentar en el gas) y entregado a COINOGAS.S.A.E.S.P para su transporte y distribución doméstica en la ciudad de Yopal.

El gas natural llega al *city-gate* en la ciudad de Yopal proveniente de Floreña a más o menos 25°C y una presión de 1200 psi, pasa dos filtros iguales y paralelos encargados de eliminar el material particulado que esté presente en la corriente de gas, luego por la acción de una válvula de expansión la presión del gas pasa de 1200 a 350 psi y en consecuencia y por el efecto Joule-Thomson la temperatura del gas desciende hasta -41°C (lectura del sensor de temperatura), con la caída de presión y de temperatura se forma el condensado de gas natural que pasa por separador de fase para remover el líquido de la corriente gaseosa, el gas sigue

siendo transportado y el líquido pasa a un tanque de almacenamiento de 2600 galones.

Del tanque de almacenamiento se tomó una muestra de 2 galones de condensado con el fin de enviarlos a Bucaramanga como material de trabajo para el proyecto de investigación en una nevera de icopor refrigerada con abundante hielo para impedir que la presión de vapor generada con un posible aumento en la temperatura pudiera hacer explosión o auto ignición debido a la volatilidad de la muestra.

La muestra fue recogida en horas de la mañana en el terminal de transportes de Bucaramanga en perfecto estado y transportada al laboratorio de procesos de la escuela de ingeniería química UIS.

1.2 PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACION DEL PROBLEMA

Desde que COINOGAS S.A.E.S.P empezó con el transporte de gas natural, el condensado ha sido vendido como disolvente para diferentes usos. La empresa busca un valor agregado al condensado de gas natural ya que cree que puede tener un mejor aprovechamiento de dicho condensado. Anteriormente la empresa cuenta con algunos análisis al condensado (ASTM-D6729 Anexo A, RVP anexo B), que identifican sus propiedades y posibles usos comerciales e industriales.

1.3 CONCEPTOS CIENTIFICOS E INGENIERILES

1.3.1 Identificación del condensado. El condensado de gas natural es comúnmente conocido como gasolina natural, la gasolina natural fue extraída por primera vez a principios de 1880 al experimentar problemas de transporte en las líneas de gas. Debido al aumento en la explotación de gas y la era de los motores a gasolina algunas empresas empezaron a comprar gas húmedo de líneas

cercanas y así se encamino en un principio la industrial de la gasolina natural la cual fue creciendo de la siguiente manera según el gobierno de los estados unidos. (Tabla 1)

Tabla 1. Aumento de producción de gasolina natural en USA

Año	Número de plantas	Toneladas métricas	Precio en dólar de las plantas	Producción de gasolina de motor en E.U
1911	176	18,565	750,000	No hay datos
1916	596	258,740	14,331,148	5%
1921	1,161	1,184,160	69,626,800	9%
1926	1,063	3,392,000	129,710,080	10%
1931	987	4,578,000	55,677,600	11%
1936	850	4,600,000	65,000,000	10%

Fuente: (Hanlon-Buchanan, Inc.)

Según los análisis de espectroscopia y el análisis PIANO proporcionado por COINOGAS S.A.E.S.P (Anexo A) y comparando con las especificaciones de la asociación americana de gasolina natural, el condensado del pozo Floreña I se asemeja a la gasolina natural tipo Texas. (Tabla 2)

Tabla 2. Clasificación de gasolina natural según el gobierno de estados unidos

Análisis fraccional	a 26 lb de presión de vapor [%Vol]	a 18 lb de presión de vapor [%Vol]
Iso butano	1.23	-----
N-butano	35.26	14.42
Iso pentano	24.15	31.66
N-Pentano	20.37	28.06
Hexano	10.22	13.97
Heptano +	8.77	11.89
	100	100
Características de la destilación		
Gravedad (A.P.I)	91	86.4
Numero de octanos	84	78
evaporado a:		
38°C	55%	33%
60°C	85%	77.5%
100°C	96%	95.8%
Punto final	151°C	154°C

Fuente: (Hanlon-Buchanan, Inc.)

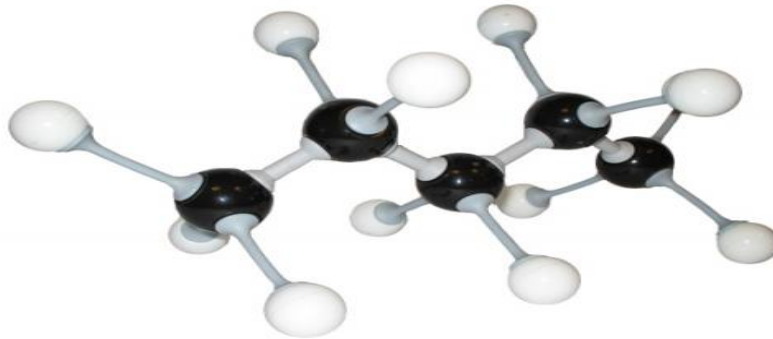
1.3.2 Gasolina. La gasolina es una mezcla de hidrocarburos desde el C4 hasta el C12 y es uno de los productos más valiosos en el refinamiento de crudo en el mundo, año tras año la demanda de gasolina aumenta y cada día se estudian nuevas formas de obtenerla. La calidad de la gasolina se evalúa teniendo en cuenta factores químicos y ambientales que le permiten a este producto una mayor eficiencia a la hora de su combustión, volatilidad y su efecto en el medio ambiente. (Speight, 1998)

1.3.3 Research octane number (RON). El RON es una medida de la capacidad antidetonante de la gasolina, un RON alto indica que la gasolina hará una combustión completa y eficiente, al mismo tiempo se evapora con mayor dificultad evitando pérdidas por transporte y almacenamiento. El RON es una medida comparativa entre la capacidad antidetonante de la mezcla C4-C10 y una mezcla guía conformada por Iso-octano (RON =100) y n-heptano (RON=0). (Chaudhuri, 2011)

1.3.4 Parafinas. Las parafinas son cadenas lineares de hidrocarburos saturados (enlace simple carbono-carbono). Cada carbono está unido a otros dos carbonos y a dos átomos de hidrogeno, excepto los carbonos exteriores de la cadena que solo están enlazados a un carbono y tres hidrógenos. Los enlaces carbono-hidrogeno son más débiles que los enlaces carbono-carbono lo que los hace más fáciles de romper; Las parafinas tiene un RON bajo debido a su poca capacidad anti-detonante. (Murry, 2011)

En la gasolina natural de COINOGAS.S.A.E.S.P la parafina más representativa es el n-butano (18,5%peso) seguido del n-pentano (14,1%peso)

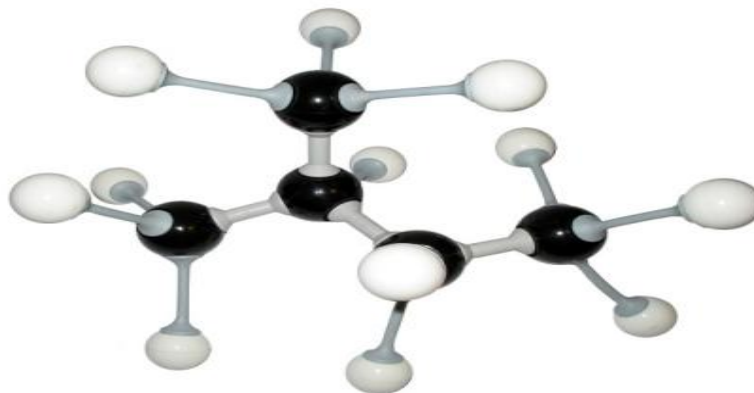
Figura 1. Molécula de n-pentano



Fuente: (NovaSpray™)

1.3.5 Iso-Parafinas. Las iso-parafinas son hidrocarburos saturados ramificados, tiene la misma fórmula química que las parafinas, pero difieren en su estructura (Murry, 2011). Las iso parafinas tienen un RON elevado lo cual las hace bastante valiosas en la mezcla de hidrocarburos para la gasolina debido a su estructura ramificada sus moléculas tienen un mayor volumen que las parafinas normales (Pujado, 2006) .Las Iso-parafinas más representativas en la gasolina natural de COINOGAS S.A.E.S.P es el iso-pentano (20,8%peso) seguido del iso-butano (9,1%peso).

Figura 2. molecula de Iso-pentano



Fuente: (NovaSpray™)

1.3.6 Procesos de tratamiento de la gasolina. La industria petroquímica ha desarrollado procesos con el fin de aumentar el octanaje de las mezclas de hidrocarburos obtenidos en la destilación atmosférica y al vacío de crudo, tales como el hidrotratamiento, cracking térmico, cracking catalítico, isomerización catalítica ,etc. (MEYERS, 2012)

Alquilación: El proceso de alquilación consiste en combinar olefinas (hidrocarburos insaturados) tales como buteno, propileno, pentenos, con iso-butano en presencia de un ácido fuerte que actué como catalizador para producir cadenas ramificadas de alto octanaje para ser agregadas a la mezcla de gasolina. Este proceso de alquilación también satura el benceno convirtiéndolo en ciclo hexano. (MEYERS, 2012)

La alquilación no es un proceso recomendado para este proyecto debido a los siguientes inconvenientes:

- Se requiere separar el iso-butano de la gasolina natural porque es el ideal para reaccionar en el proceso de alquilación (gastos adicionales)
- Es necesaria la compra de olefinas para el proceso (gastos en reactivos)
- Se requiere separar el ácido del producto final (unidad de separación adicional)

Reformado catalítico: Es la clave de las refinerías en el mundo, aumenta el octanaje de las naftas vírgenes y de los destilados livianos para que puedan ser usados como gasolina de motor.

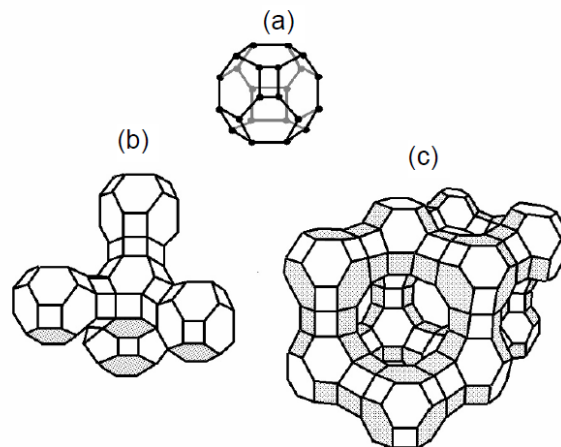
Parafinas de bajo octanaje son convertidas en iso-parafinas de mayor octanaje y aromáticos mediante una serie de procesos de deshidrogenación, deshidrociclacion e isomerización.

Cuando la gasolina es el producto principal, se necesita remover primero las parafinas C5-C6, ya que con solo remover estas parafinas se incrementa el octanaje de la mezcla de manera significativa, en algunos casos, solo con la remoción de las parafinas C5-C6 la mezcla aumenta de 4 a 5 puntos el RON.

Después de remover las parafinas C5-C6 se procede a isomerizar (ramificar las parafinas normales) utilizando catalizadores soportados en zeolitas. (Ocelli, 2011)

1.3.7 Zeolitas. Las zeolitas a veces también son llamadas tamices moleculares, son estructuras formadas por aluminio silicatos, que tras un tratamiento químico tiene sitios ácidos activos, los sitios ácidos absorben átomos de hidrógenos de las parafinas permitiendo que los carbonos se enlacen entre ellos generando ramificaciones, la actividad catalítica de las zeolitas se reduce por la formación de coque sobre los sitios ácidos, motivo por el cual se alimenta una ligera corriente de hidrogeno para regenerar el catalizador. En la industria petroquímica se utilizan las zeolitas como tamiz molecular (para separar las parafinas normales de las iso-parafinas debido a la diferencia de radio molecular). (UOP, A HoneyWell Company, 2010)

Figura 3. Estructura de la zeolita mostrando enlaces silicio-silicio y silicio-aluminio:



(a) caja sodalita única; (b) interconexiones tetraédricas de sodalitas; (c) Estructura extendida presente en la súper caja.
Fuente: (LLOYD, 2011)

Tabla 3. Diámetro molecular de algunos hidrocarburos

Hidrocarburo	Tamaño (nm)
N-Parafinas	0.45
Metil parafinas	0.57
Dimetil parafinas	0.63
Benceno	0.63
Tolueno	0.63
ciclo hexano	0.65
1,2,4-trimetil benceno	0.69

Fuente: (LLOYD, 2011)

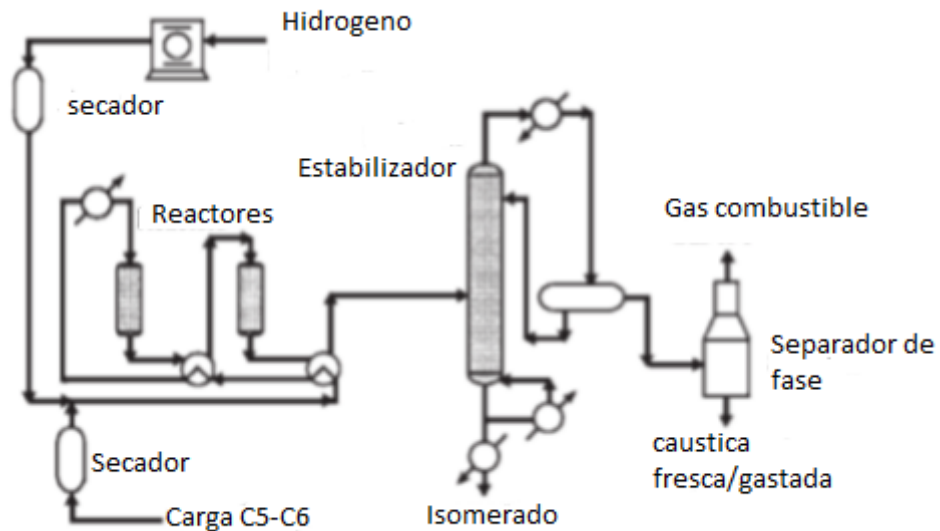
Tabla 4. Composición y propiedades de las zeolitas industriales

Zeolita	Tamaño de poro (nm)
X-zeolita	0.74
Y-Zeolita	0.74
ZSM-5	0.54

Fuente: (LLOYD, 2011)

Algunas zeolitas son impregnadas con platino o paladio para aumentar su tiempo de vida, actividad catalítica y selectividad, estas impregnaciones se hacen con alrededor de 1% peso de metal en cada zeolita, en su mayoría para materias primas con alto contenido de azufre, agua y nitrógeno. Cuando la alimentación no contiene azufre, agua ni nitrógeno se puede utilizar la zeolita ZSM-5 que provee sitios súper ácidos donde se lleva a cabo el cracking de hidrocarburos y se puede regenerar in situ con ligeras corrientes de hidrogeno para prevenir la formación de coque en los poros. (LLOYD, 2011)

Figura 4. UOP Proceso Penex



Fuente: (UOP, A HoneyWell Company, 2010)

Algunos procesos anteriores se desarrollaron y aun se implementan para crudos con alto contenido de agua, sales, azufre, metales y demás impurezas que afectan de manera negativa la calidad de la gasolina. (Jiri Cejka, 2006)

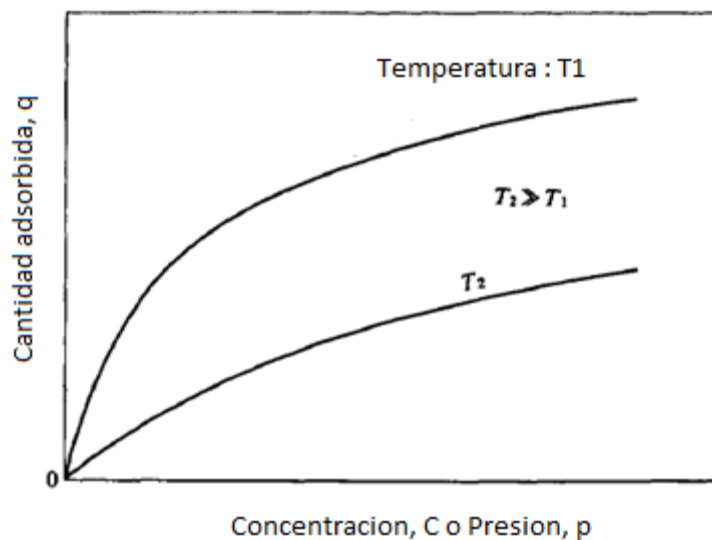
La gasolina natural obtenida por COINOGAS S.A.E.S.P tiene un contenido equilibrado entre parafinas (43 %peso) e iso-parafinas (46 %peso) con bajo contenido de aromáticos y naftenos según el análisis PIANO (norma ASTM 6927, según anexo A).

1.3.8 Zeolita ZSM-5. Se decide utilizar la zeolita ZSM-5 como tamiz molecular para separar las parafinas de las iso-parafinas por medio de adsorción molecular. La adsorción es el proceso mediante el cual se retiene un líquido o un gas en la superficie de un sólido, la adsorción depende de campos de fuerza en la superficie del sólido, lo que reduce la energía potencial de una molécula adsorbida por debajo de la fase fluida en el ambiente, dependiendo de la clase de fuerza que se ejerce en la superficie se puede hablar de quimisorción o fisisorción, la fisisorción

se presenta por fuerzas de atracción y repulsión inherentes a la materia (fuerzas de van der Waals) , las fuerzas presentes en la quimisorción son más fuertes y complejas, comprenden la formación de enlaces entre el adsorbente y el adsorbato lo que hace la quimisorción más selectiva. (H.G.Karge, 2008)

Cuando el adsorbente entra en contacto con un fluido circundante a determinada composición y después de algún tiempo se llega al equilibrio, en este estado la cantidad de fluido adsorbido se determina como se muestra en la figura 5, la relación entre la cantidad adsorbida q , y la y la concentración en la fase fluida C a una temperatura T , es llamada la isoterma de adsorción a temperatura T . (Suzuki, 1990)

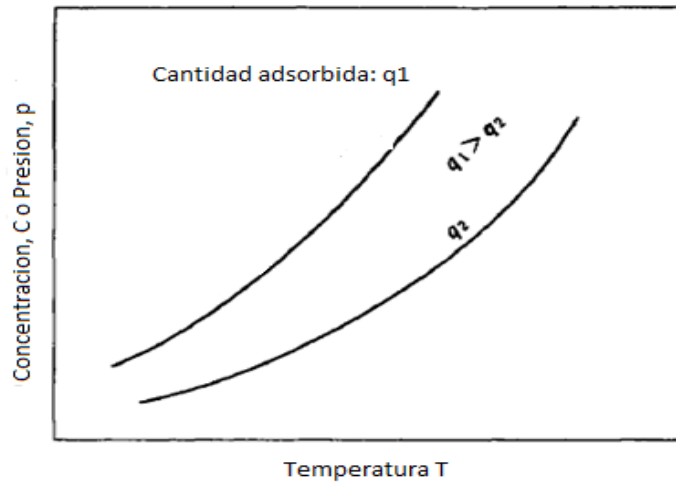
Figura 5. Isotherma de adsorción



Fuente: (Suzuki, 1990)

La relación entre la concentración y la temperatura con un rendimiento determinado de adsorción es llamada isótera (Figura 6)

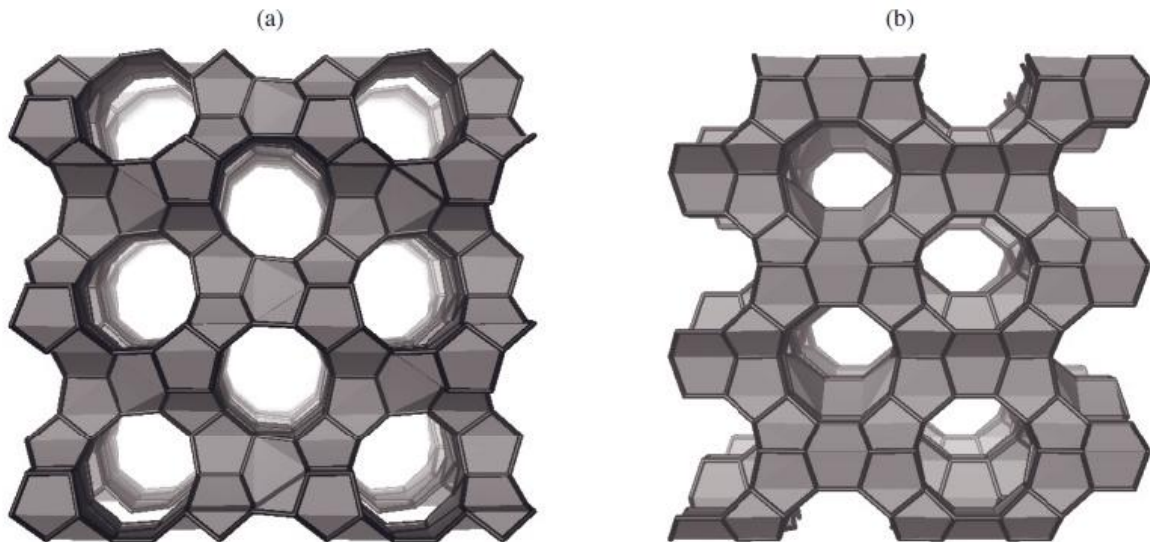
Figura 6. Isótera de adsorción



Fuente: (Suzuki, 1990)

La zeolita ZSM-5 se puede construirse por cinco anillos y contiene cavidades interconectadas por sistemas de canales rectos de diez anillos y un sistema en zigzag de diez anillos. (Figura 7)

Figura 7. Estructura interna de la zeolita ZSM-5.

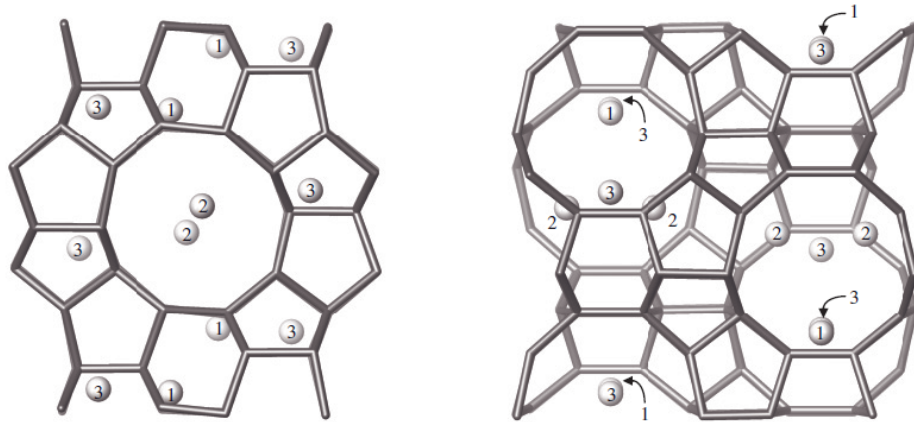


a) Canales Rectos (b) Canales en zigzag

Fuente: (UOP, A HoneyWell Company, 2010).

Los principales sitios catiónicos son los numero '1' cerca a la intersección de dos canales de diez anillos, el sitio '2' se encuentra en el sistema recto de diez anillos y el sitio '3' en el sistema en zigzag de diez anillos.(Figura 8)

Figura 8. Localización de sitios catiónicos



Fuente: (UOP, A HoneyWell Company, 2010)

A pesar de que la zeolita ZSM-5 es altamente silíceo el número de cationes es pequeño. Cualquier cambio en el número de cationes en la estructura puede afectar la adsorción, la capacidad para adsorber alcanos aumenta al disminuir la densidad de cationes en las estructuras, y la separación de parafinas lineales y ramificadas aumenta si se aumenta la cantidad de cationes no estructurados. (UOP, A HoneyWell Company, 2010)

1.3.9 Norma ASTM-D6729. Desde su fundación en 1898, ASTM International es una de las organizaciones internacionales de desarrollo de normas más grandes del mundo. Alrededor de 12 575 normas de consenso voluntario de ASTM, Su trabajo, que se aplica a casi todas las áreas, desde el acero hasta la sustentabilidad. Estas normas pretenden estandarizar los procesos de manera que sean comparables con otros similares en las mismas condiciones, el código de normas ASTM varía de acuerdo al área específica en que se desarrollan.

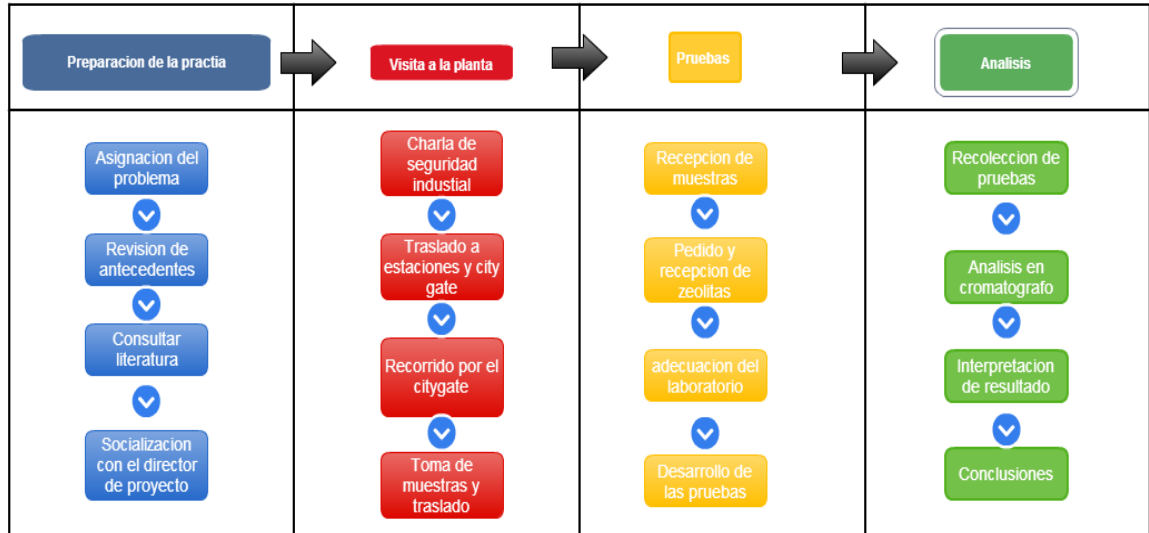
En esta práctica se usó como norma de análisis la norma ASTM-D6729, este método comprende la determinación individual de componentes hidrocarburos en la mezcla de gasolina para motores de combustión por chispa y sus mezclas oxigenadas (MTBE, ETBE, etanol y demás) con un rango de ebullición de hasta 225°C. (ASTM INTERNATIONAL, 2014)

2. ALCANCE

El objetivo principal de esta práctica es encontrar un camino para aumentar el octanaje de la gasolina natural obtenida en el transporte de gas natural realizado por la empresa COINOGAS S.A.E.S.P, para el cual se decidió utilizar zeolitas ZSM-5 para que cumplan la función principal de tamiz molecular y una función secundaria de isomerización de hidrocarburos lineales, de las cuales se va a obtener una disminución en la concentración de parafinas en la mezcla de gasolina al final del proceso.

3. METODOLOGIA

Figura 9. Esquema de la metodología usada en la práctica



La práctica se desarrolló en cuatro etapas: preparación, visita a la planta, pruebas, análisis. (Figura 9)

3.1 PREPARACIÓN

La primera fase, la fase de preparación consistió en la asignación del problema explicado en páginas anteriores, así mismo la empresa hace entrega de algunos estudios anteriores y consultorías que había realizado en base a la gasolina natural (Anexos A y B). Con el problema asignado se procedió a la consulta bibliográfica para enfocar el desarrollo de la práctica buscando la solución más adecuada y la más satisfactoria para la empresa. Teniendo un indicio de cómo se podría desarrollar la solución del problema, se comparte y socializa con el director de la práctica quien orienta el desarrollo de esta.

3.2 VISITA A LA PLANTA

La visita a la planta en la ciudad de Yopal se lleva a cabo con una charla de seguridad industrial previa en las oficinas de COINOGAS S.A.E.S.P donde también se recibe el equipo de protección adecuado y el debido acompañamiento por el supervisor HSEQ de la empresa y los respectivos encargados en cada estación que se visitó. En el citygate el encargado explica el proceso, el funcionamiento de cada equipo (scrubbers, intercambiadores de calor, cromatógrafo, sistemas de control, etc).

La muestra de 2 galones es tomada de uno de los tanques de almacenamiento y se almacena en un recipiente para transporte de hidrocarburos. El recipiente a su vez es introducido en una nevera de poli estireno expandido con hielo para evitar que la muestra volátil haga auto ignición o explosión durante el transporte terrestre desde Yopal hacia Bucaramanga.

3.3 PRUEBAS

Antes de recibir las muestras, se hizo el pedido de las zeolitas ZSM-5, las cuales se importaron desde china y son producidas por la empresa PingXiang Naike Chemical Industry Equipment Packing Co., Ltd.

Con las zeolitas y las muestras se prepara el ensayo, se pide el permiso para utilizar las instalaciones, se consulta a los técnicos del laboratorio y con su colaboración se llevan a cabo las pruebas respectivas:

3.4 DESARROLLO DEL EXPERIMENTO

Para el experimento se plantea usar un equipo de destilación cargado con 30 g de zeolita en el balón de tres bocas de las cuales una se usa para agregar la gasolina

natural y posteriormente se tapa, en otra se encuentra un termómetro y en la tercera está el brazo de refrigeración por donde sale el destilado.(figura 10).

Figura 10. Montaje del experimento



El experimento consiste en tomar muestras a temperatura constante cada 1, 5 y 10 minutos; después se varía la temperatura de 25, 50 y 75 °C , se tomaron dos muestras de cada experimento, es decir una réplica para cada muestra, además de otra muestra con su respectiva réplica de la gasolina natural sin tratar.(Figura 11)

Figura 11. Toma de muestras



Cada muestra fue analizada en un cromatógrafo de gases tipo Agilent 5975C (figura 12) asignado a la escuela de ingeniería química. Con las cromatografías se puede tener un indicio de a qué tiempo de residencia se obtienen mejores resultados. Finalmente se repite el experimento con el mejor tiempo de residencia variando la temperatura y realizando el mismo proceso para el cual se utilizaron los siguientes materiales.

Figura 12. Cromatógrafo de Gases Agilent 5975C



Figura 13. Materiales utilizados en el experimento.



4. ANALISIS DE RESULTADOS

Obtenidos los análisis de cromatografía preliminar (Anexo C) para la determinación de los componentes en cada muestra de gasolina tratada y con sus respectivas replicas se organizan de esta manera:

Tabla 5. Listado de muestras y condiciones

Muestra	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
1 y 2	-	-
3 y 4	50	1
5 y 6	50	5
7 y 8	50	10
9 y 10	75	1
11 y 12	75	5
13 y 14	75	10
15 y 16	25	1
17 y 18	25	5
19 y 20	25	10

El primer factor a determinar va a ser el tiempo de residencia ideal a la cual se adsorbe mayor cantidad de parafinas en la zeolita ZSM-5, se obtuvieron los siguientes resultados para cada intervalo de temperatura:

Figura 14. Grafica de resultados a 25°C

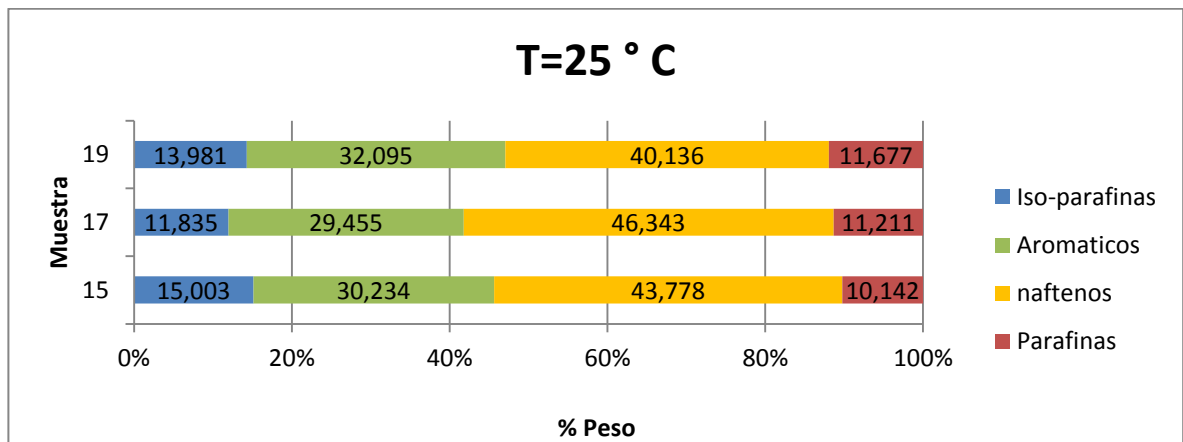


Figura 15. Grafica de resultados a 50°C

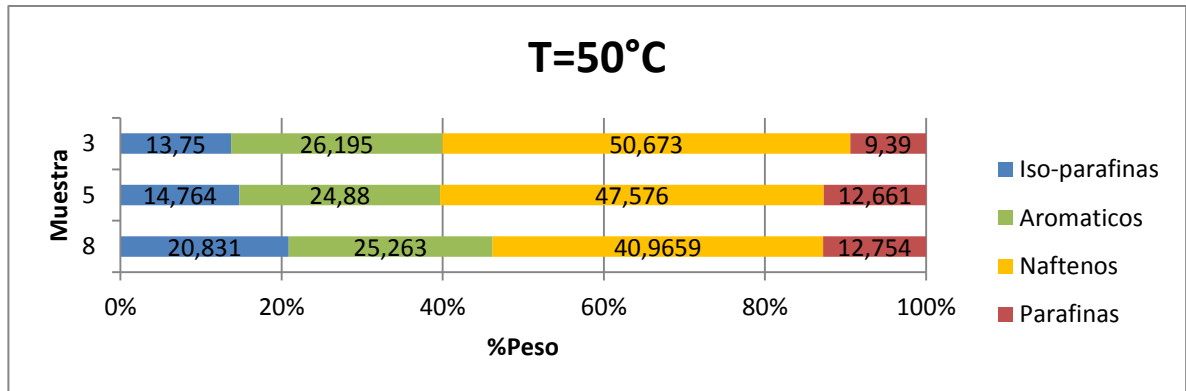
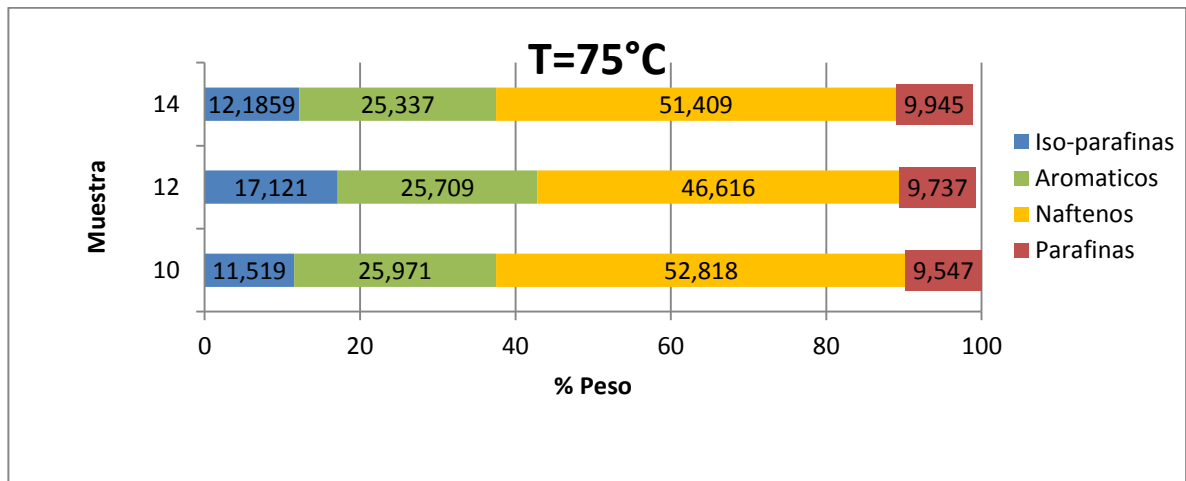


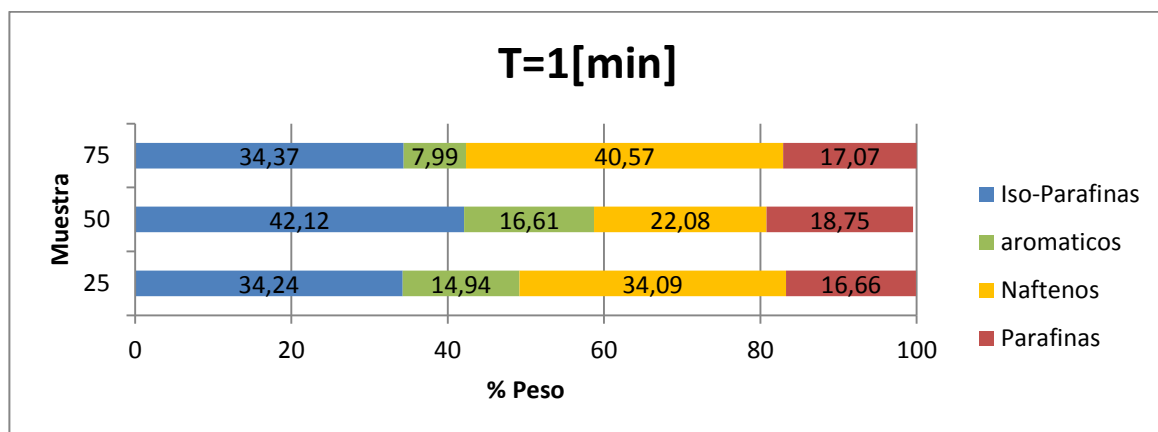
Figura 16. Grafica de resultados a 75°C



Según estos resultados preliminares, se aprecia que a menores tiempos de residencia se obtienen una menor concentración de parafinas y mayor de iso-parafinas lo cual también es algo fundamental porque los aromáticos son un factor negativo en la mezcla para la gasolina natural, de esta forma se replica la práctica anterior pero solo variando la temperatura, ajustándola a 25, 50 y 75 °C. Para un tiempo de residencia de 1 minuto para determinar la temperatura a la cual la concentración de parafinas es menor.

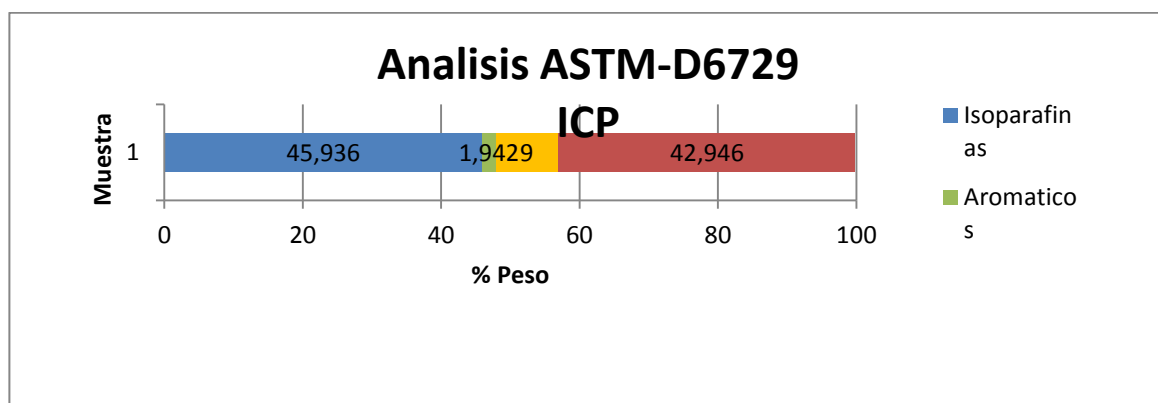
Este análisis final se hace utilizando la técnica ASTM-D6729 el cual es un método más exacto para determinar la composición de hidrocarburos, estos últimos análisis (Anexo D) arrojan los resultados de la figura 17.

Figura 17. Grafica de resultados finales



Con estos últimos resultados se pudo determinar que la mejor estrategia para la separación de las parafinas del resto de grupos presentes en la gasolina natural corresponde a aplicar bajos tiempos de residencia y a temperatura ambiente. En este caso la mejor muestra se obtiene a 75°C y la cual reporta una porción del 17,07% de parafinas en la mezcla de hidrocarburos de la gasolina natural.

Figura 18. Gráfica del primer análisis entregado por COINOGAS S.A.E.S.P



Comparando los resultados obtenidos con el primer análisis entregado por la empresa en la fase preliminar de la práctica, se puede evidenciar la disminución de parafinas de 42,9% a 16,5% en el último análisis. En estos dos análisis (El preliminar del instituto colombiano del petróleo) se utilizó la misma técnica pero se realizó en laboratorios diferentes y con equipos diferentes.

También se evidencia el aumento de aromáticos y naftenos con la disminución de iso-parafinas. Esto puede deberse a un cambio de estructura de algunas iso-parafinas o parafinas dentro de la zeolita, se presentan ciclaciones debido a los sitios súper ácidos de la estructura interna de la zeolita ZSM-5. Si bien la presencia de aromáticos en la gasolina disminuye su capacidad antidetonante, es perjudicial para salud debido a que se asocia la presencia del benceno como posible factor en la aparición de algunos cánceres. Por el lado de los naftenos es bueno tenerlos presentes ya que tienen buena respuesta antidetonante. (MEYERS, 2012)

Con esta práctica se crea una estrategia para aumentar los ingresos de la empresa al tener un valor agregado del subproducto de su operación, además evidencia la funcionalidad de las zeolitas como tamiz molecular aplicado a la industria petroquímica.

5. CONCLUSIONES

Se pudo separar gran cantidad de parafinas en la mezcla de hidrocarburos de la gasolina natural aumento así la capacidad antidetonante del producto utilizando zeolita ZSM-5

Se presume el aumento de naftenos y aromáticos después de utilizar la zeolita ZSM-5, lo cual evidencia una ciclación de las parafinas e iso-parafinas aumentando su capacidad antidetonante.

El proceso se debe llevar acabo a bajos tiempos de residencia y altas temperaturas para favorecer la adsorción de parafinas por parte de la zeolita.

6. RECOMENDACIONES

Verificar experimentalmente el aumento en el octanaje de la gasolina natural, si bien las técnicas analíticas para conocer la composición de la gasolina natural nos dan un indicio de la capacidad antidetonante, es importante verificar con prueba de motores el aumento en la capacidad antidetonante y obtener un número RON o MON para poder vender la gasolina natural en el mercado nacional.

Es importante eliminar la mayor cantidad de aromáticos posibles en la mezcla de gasolina para lo cual se recomienda aplicar una corriente de hidrógeno. De esta manera el hidrógeno se enlazará con los dobles enlaces que poseen los aromáticos volviéndolos naftenos.

Realizar una investigación orientada en la regeneración de la zeolita ZSM-5 para reutilizarla de forma continua en un proceso industrial

Hacer el escalamiento cuidadosamente si se desea montar una refinería de gasolina natural, los resultados de laboratorio fueron concluyentes y satisfactorios, pero a gran escala existen muchas variables que pueden desviar la réplica de la experiencia de laboratorio a una mayor escala.

BIBLIOGRAFIA

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D6729-14, Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography,. West Conshohocken, PA, 2014: ASTM International. 2014.

CHAUDHURI, Uttam Ray. Fundamentals of Petroleum and Petrochemical engineering. Boca Raton, Fl: Taylor and Francis Group, LLC. 2011.

COINOGAS S.A.E.S.P, C. Misión y visión de la empresa. Bucaramanga, Santander, Colombia. 2010.

ECOPETROL S.A. (s.f.). Información de combustibles líquidos. Disponible en: <http://serviciocliente.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=192&conID=36336&pagID=128099>

HANLON-BUCHANAN, Inc. (s.f.). Refiner and Natural Gasoline Manufacturer. Gulf Publishing Company, 1941.

JAFFE, Stephen B and GOSH, Prasenjeet. (s.f.). Detailed Composition-Based Model for Predicting the Cetane Number of Diesel. Recuperado el 17 de 01 de 2015, de Texas university: <http://www.utexas.edu/research/ceer/che341/Projects/cetane%20number.pdf>

JIRI CEJKA, Avelino Corma, and Stacey Zones. Zeolites and Catalysis. KGaA, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 2006.

KARGE, H.G. and WEIKAMP, J. Adsorption and difussion. BERLIN: SPRINGER. 2008.

LLOYD, Lawrie. HANDBOOK OF INDUSTRIAL CATALYSTS. LONDRES: SPRINGER. 2011.

MERK. (s.f.). Obtenido de https://www.emdmillipore.com/CO/es/product/n-Pentano-aprox.-95%25,MDA_CHEM-107176

MEYERS, Robert A. HANDBOOK OF PETROLEUM REFINING PROCESS. NEW YORK: MC GRAW-HILL. 2012.

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA, Colombia. Memorias al Congreso Nacional. Bogotá. 2003

MURRY, Jhon Mc. Fundamentals of ORGANIC CHEMISTRY. Belmont,CA: Cengage Learning. 2011

NOVASPRAY™. (s.f.). Pentanos. Disponible en: http://www.lookfordiagnosis.com/mesh_info.php?term=Pentanos&lang=2. Recuperado el 15 de Marzo de 2015, de

OCELLI, Mario L. Advance in Fluid Catalytic Cracking . Boca Raton, Fl: Taylor and Francis Group. 2011.

PUJADO, David S.J. Jones and Peter R. Handbook of Petroleum Processing. Chicago, IL: SPRINGER. 2006.

SPEIGHT, James G. THE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF PETROLEUM. New York-Basel: Marcel Dekker Inc. 1998.

SUZUKI, Motoyuki. Adsorption Engineering . Tokio: Kodansha. 1990.

UOP, A HoneyWell Company. Zeolites in industrial separation and catalysis. Des
Plains, IL: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 2010.

ANEXOS

Anexo A. Análisis entregado por COINOGASS.A.E.S.P



SERVICIOS TÉCNICOS Y LABORATORIOS
COORDINACIÓN DE LABORATORIOS Y PLANTAS PILOTO DE REFINACIÓN Y
TRANSPORTE

SUBMISION; 100057346

ANALISIS PIANO NORMA ASTM 6729 (04)	
Sample ID	200228546
DESCRIPCION MUESTRA	COMPAQIA COINOBRAS
FECHA DE MUESTREO	02-OCT-06 00:00:00
IDENTIFIC. MUESTRA	MTRA CONDENSADO
MUESTRA TOMADA POR	NO IDENTIFICADO
ANALISIS PIANO RESUMEN POR GRUPO	
	% peso
Paraffin	42.946
I-Paraffins	45.936
Aromatics	1.942
Naphthenes	9.070
Unidentified	0.106
PIANO COMPONENTES INDIVIDUALES	
	% peso
PARAFINAS	
Methane	0.174
Ethane	0.080
Propane	2.816
n-Butane	18.446
n-Pentane	14.067
n-Hexane	5.399
n-Heptane	1.591
n-Octane	0.373
I-PARAFINAS	
i-Butane	9.062
2,2-Dimethylpropane	0.235
i-Pentane	20.753
2,2-Dimethylbutane	0.685
2,3-Dimethylbutane	1.459
2-Methylpentane	5.943
3-Methylpentane	3.248
2,2-Dimethylpentane	0.185
2,4-Dimethylpentane	0.359
2,2,3-Trimethylbutane	0.078
3,3-Dimethylpentane	0.085
2-Methylhexane	1.251
2,3-Dimethylpentane	0.387
3-Methylhexane	1.117
3-Ethylpentane	0.065
2,5-Dimethylhexane	0.110
2,4-Dimethylhexane	0.107
2-Methylheptane	0.288
4-Methylheptane	0.062
3-Methylheptane	0.204
3-Ethylhexane	0.254

Tabla 1 Resultado de análisis PIANO

Los datos aquí reportados corresponden únicamente a la(s) muestra(s) analizada(s) y no pueden ser reproducidos en forma parcial.
En caso de queja o reclamo favor dirigirse en comunicación escrita a quien firma el informe con copia a
Calidad-HSEQ. Página 6 de 7

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TEL (97) 6847000 FAX: (97) 6847444
A.A. 4185 BUCARAMANGA
KILOMETRO 7 VÍA PIEDECUESTA
SANTANDER - COLOMBIA

FLG-12



SUBMISION: 100057346

PIANO COMPONENTES INDIVIDUALES	% peso
AROMATICOS	
Benzene	0.876
Toluene	0.903
m-Xylene	0.163
NAFTENOS	
Cyclopentane	0.813
Methylcyclopentane	2.302
Cyclohexane	1.808
1,1-Dimethylcyclopentane	0.164
1c,3-Dimethylcyclopentane	0.268
1t,3-Dimethylcyclopentane	0.248
1t,2-Dimethylcyclopentane	0.380
Methylcyclohexane	2.230
Ethylcyclopentane	0.100
1t,4-Dimethylcyclohexane	0.099
1,1,4-Trimethylcyclohexane	0.658

Tabla 2 Resultado de análisis PIANO Continuación.

*Los datos aquí reportados corresponden únicamente a la(s) muestra(s) analizada(s) y no pueden ser reproducidos en forma parcial.
En caso de queja o reclamo favor dirigirse en comunicación escrita a quien firma el informe con copia a Calidad-HSEQ.*

Página 7 de 7

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TEL (97) 6847000 FAX: (97) 6847444
A.A .4185 BUCARAMANGA
KILOMETRO 7 VÍA PIEDECUESTA
SANTANDER -COLOMBIA

FGL-12

Anexo B. Curva de destilación RVP

**Saybolt
Colombia**



DESCRIPTION
SAMPLE DESIGNATED AS: NAFTA
IDENTIFYING MARKS: Registro No 1902 COINOGAS SUBMITTED BY AND SAMPLING DATE: Corelab / Receipt Date: August 13, 2013 CLIENT: CORELAB LOCATION: Bogota, Colombia
DISCLAIMERS Precision parameters apply in the evaluation of the test results specified above. Please also refer to ASTM D3244 (except for analysis of RFG), IP 367 with respect to the utilization of test data to determine conformance with specifications. Issuer warrants that it has exercised due diligence and care with respect to the information and professional judgments embodied in this report. This report reflects only the findings at the time and place of the inspection and testing. Issuer expressly disclaims any further indemnity of any kind. This report is not a guarantee or policy of insurance with respect to the goods or the contractual performance of any party. Any person relying upon this report should be aware that issuer's activities are carried out under their general terms and conditions.

LAB-201 Rev. 2

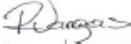
LABORATORY ANALYSIS REPORT

CUSTOMER
REF. NO(S): ----

VESSEL: ----
LABORATORY NO: 15639
INVOICE NO.: 15300-00003888-13

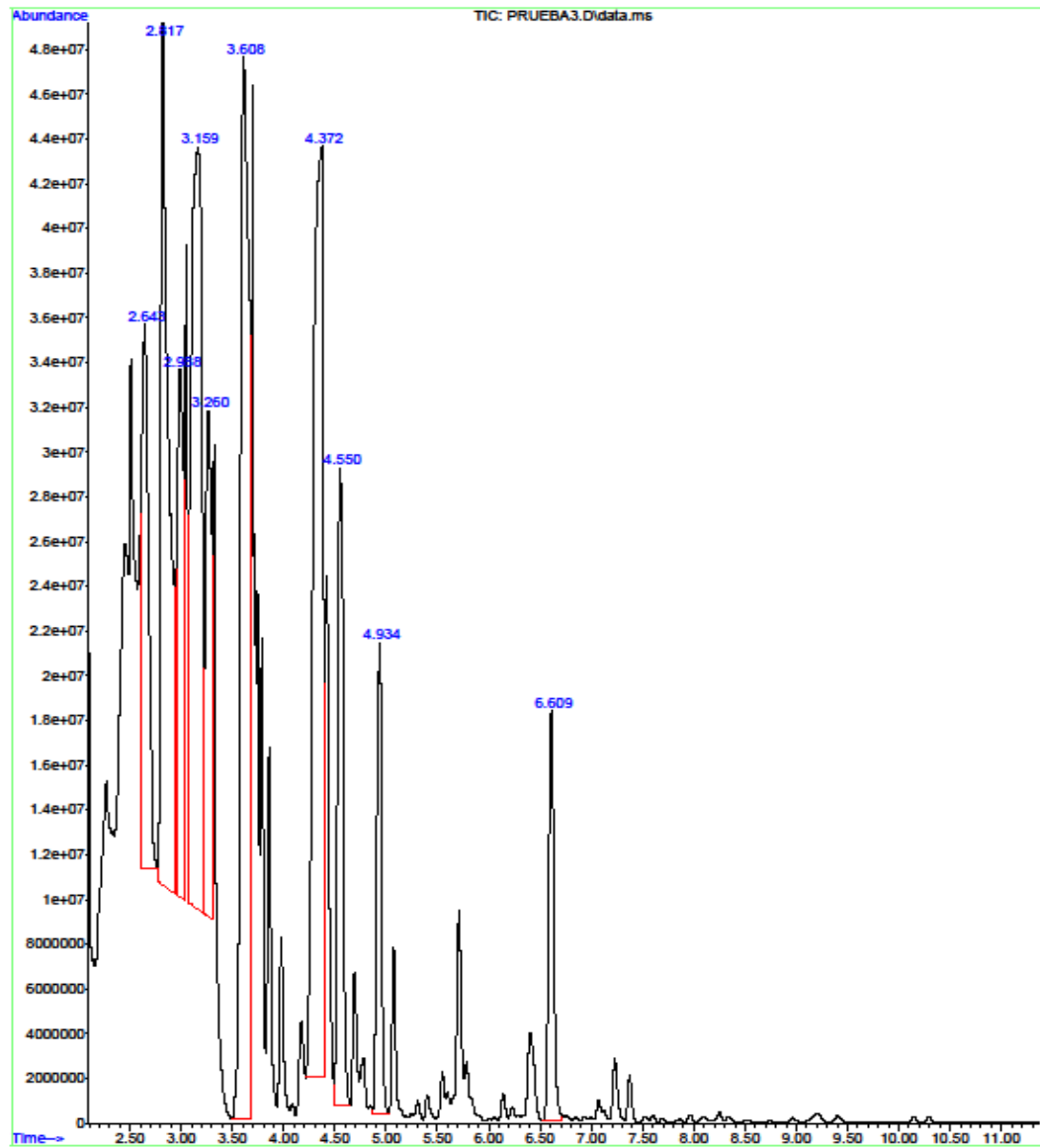
REPORT DATE : August 20, 2013

TEST NAME AND NUMBER		UNIT	RESULT
Reid Vapor Pressure	ASTM D-323	psi	16,0
Distillation	ASTM D-86	°F	
IBP			82
5%			90
10%			100
20%			110
30%			124
40%			136
50%			152
60%			166
70%			188
80%			220
90%			268
95%			284
FBP			288
%Rec			98,0

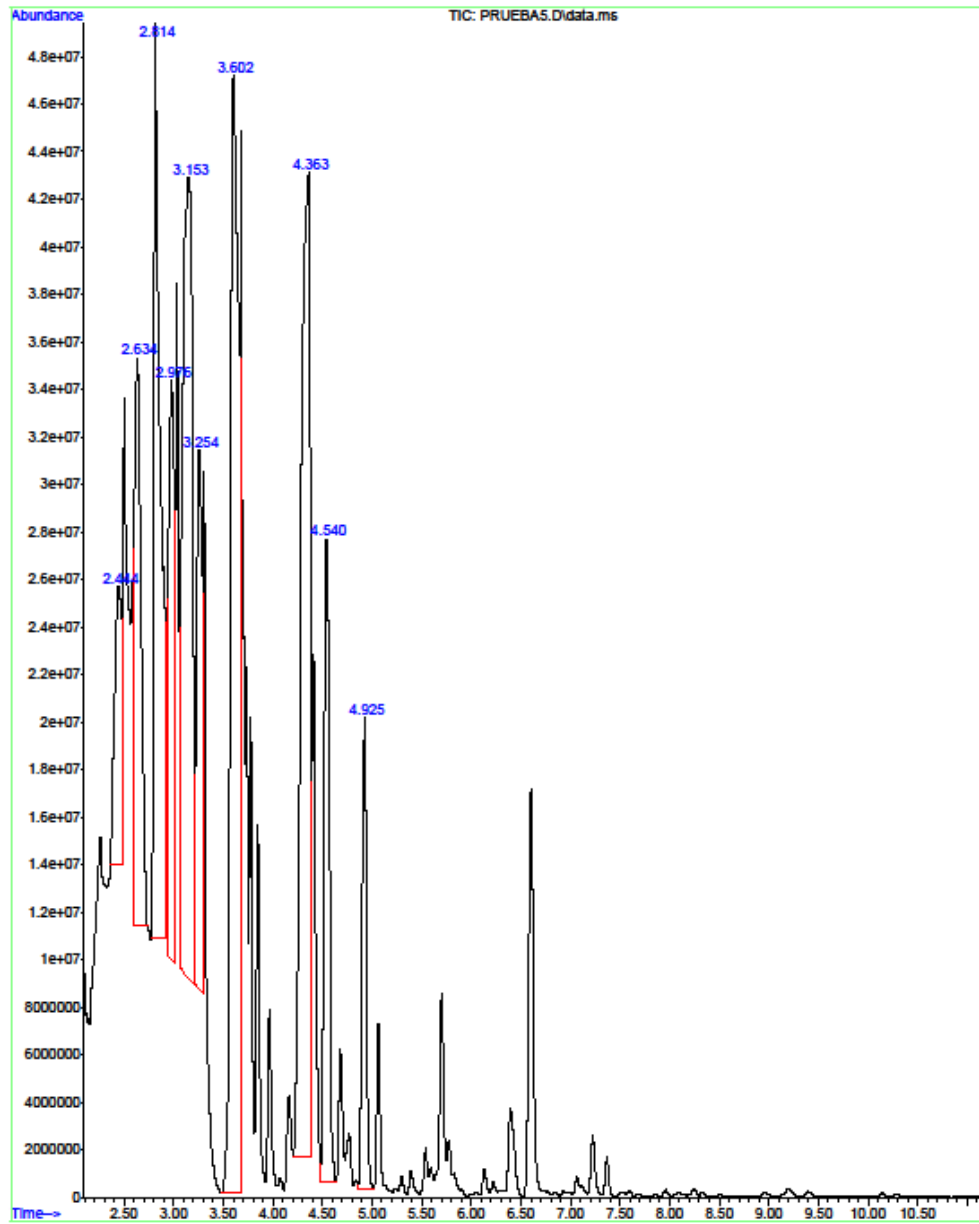

RONALD VARGAS BARRIOS
TYPED NAME OF APPROVER
Page 1 of 1

Anexo C. Pruebas preliminares

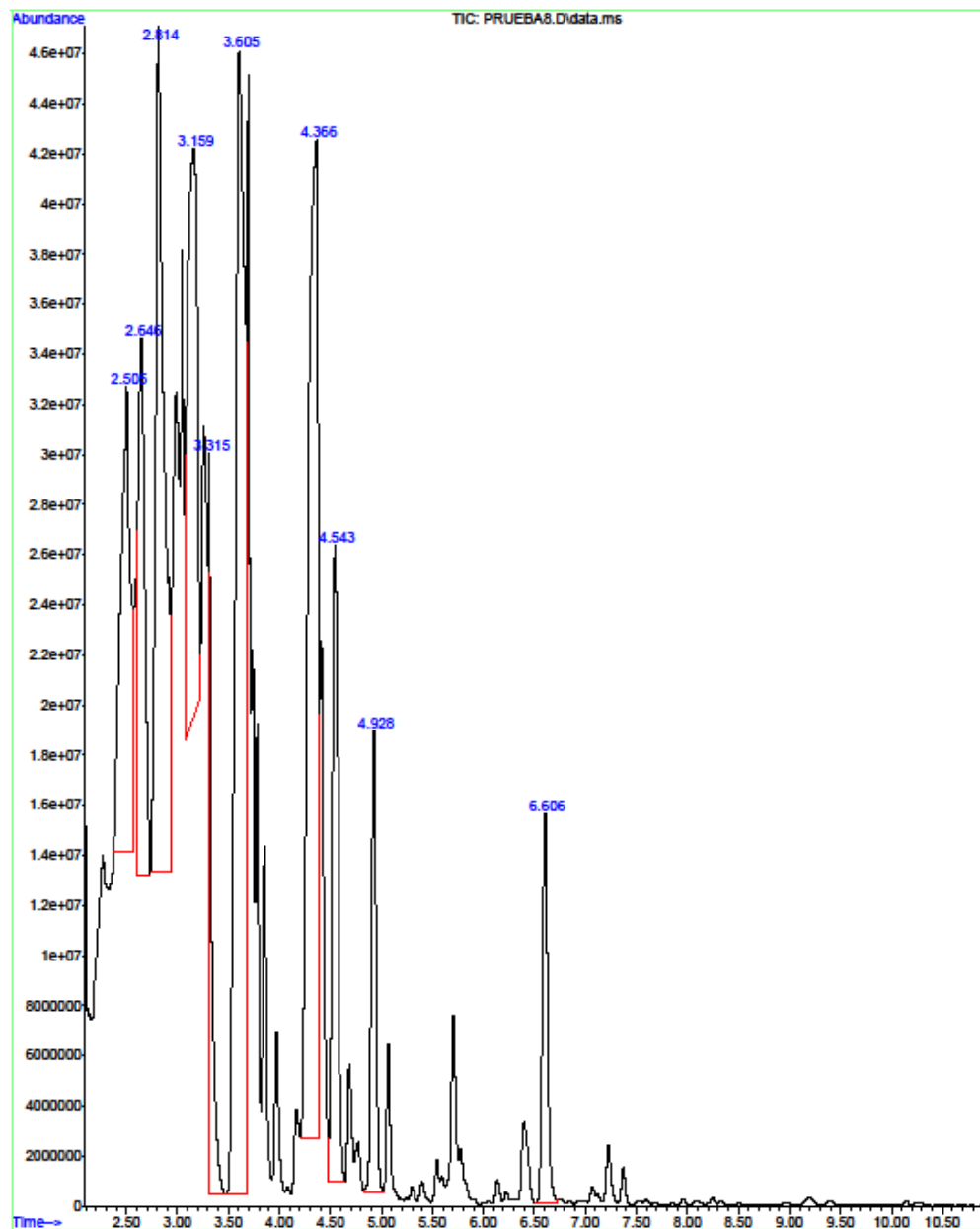
File : C:\msdchem\CORRIDAS\sebastian ramirez\PRUEBA3.D
Operator : martha
Acquired : 21 May 2015 13:19 using AcqMethod Martha-hidrocarburos.M
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C
Sample Name : prueba3
Misc Info :
Vial Number: 1



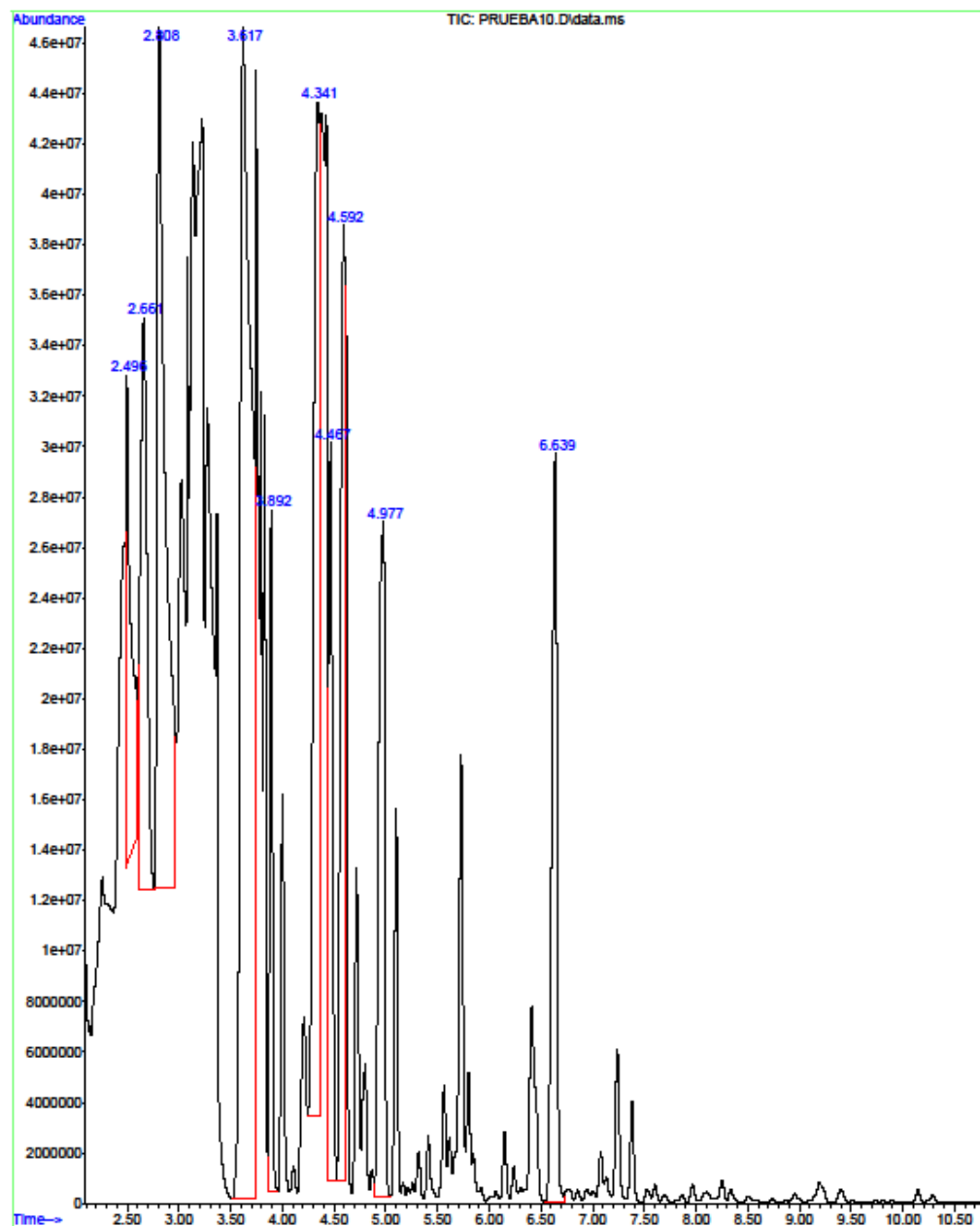
File : C:\msdchem\CORRIDAS\sebastian ramirez\PRUEBAS.D
Operator : martha
Acquired : 21 May 2015 17:43 using AcqMethod Martha-hidrocarburos.M
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C
Sample Name: prueba5
Misc Info :
Vial Number: 1



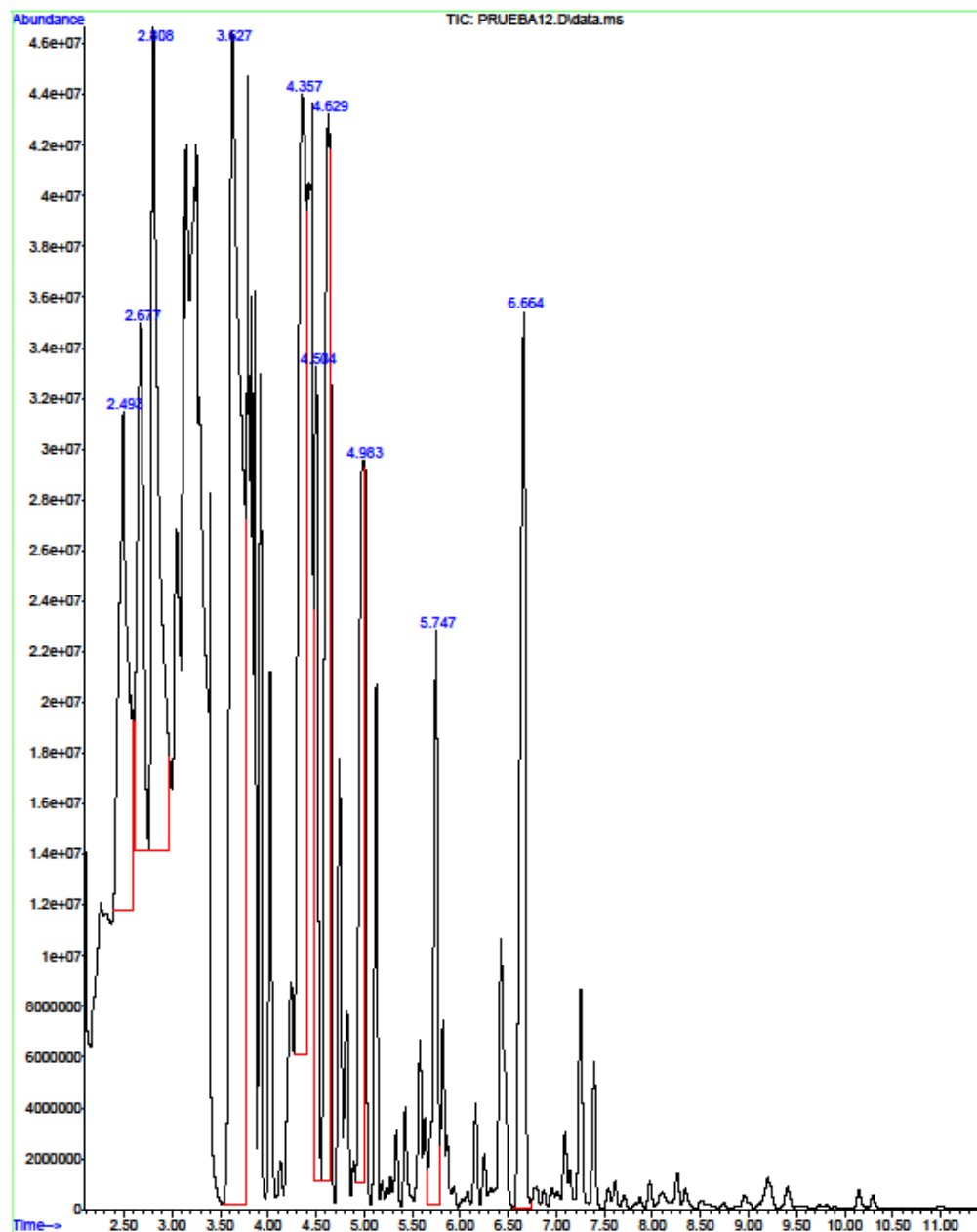
File : C:\msdchem\CORRIDAS\sebastian ramirez\PRUEBA8.D
Operator : martha
Acquired : 22 May 2015 10:45 using AcqMethod Martha-hidrocarburos.M
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C
Sample Name : prueba8
Misc Info :
Vial Number: 1



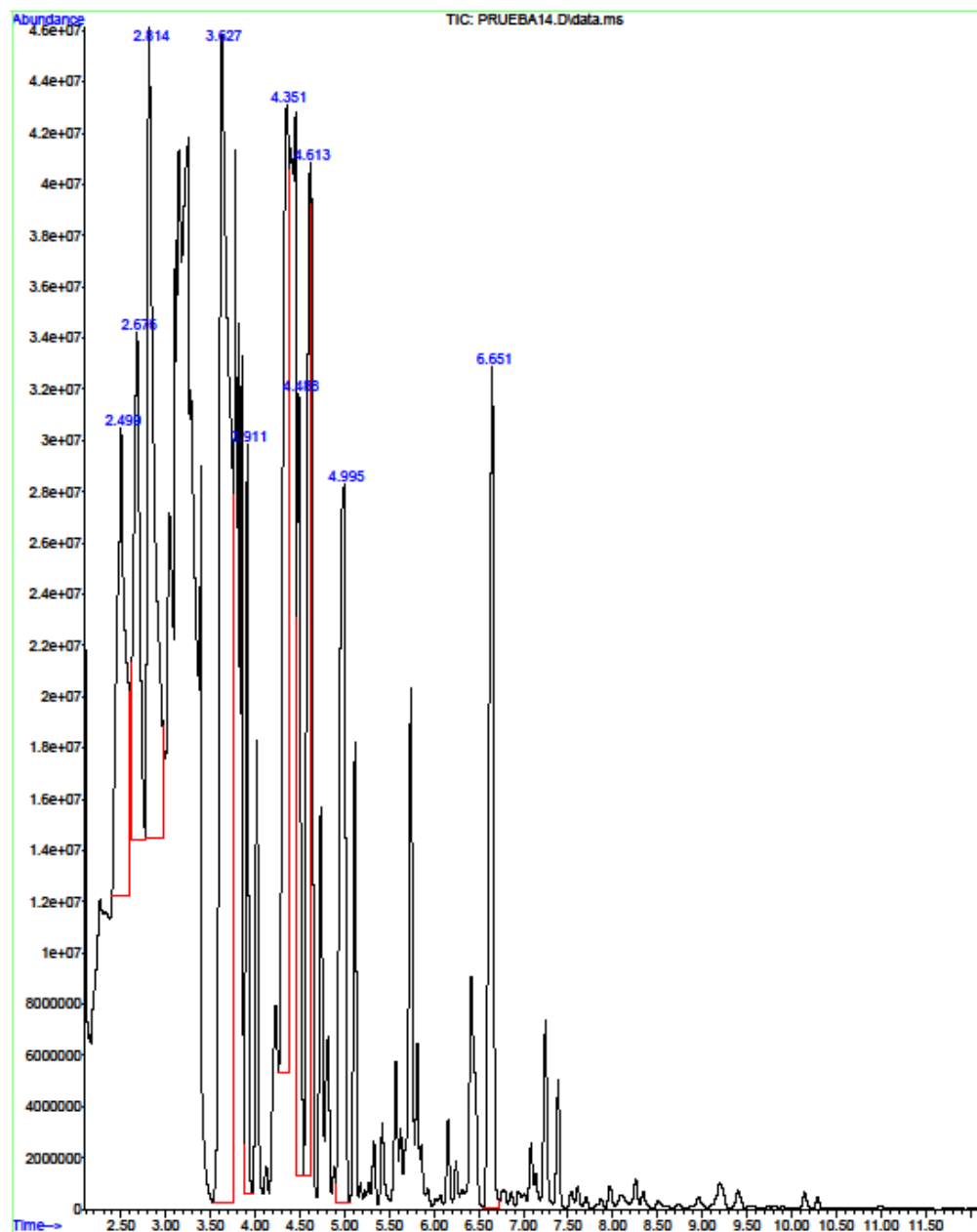
File : C:\msdchem\CORRIDAS\sebastian ramirez\PRUEBA10.D
Operator : martha
Acquired : 22 May 2015 13:20 using AcqMethod Martha-hidrocarburos.M
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C
Sample Name : prueba10
Misc Info :
Vial Number: 1



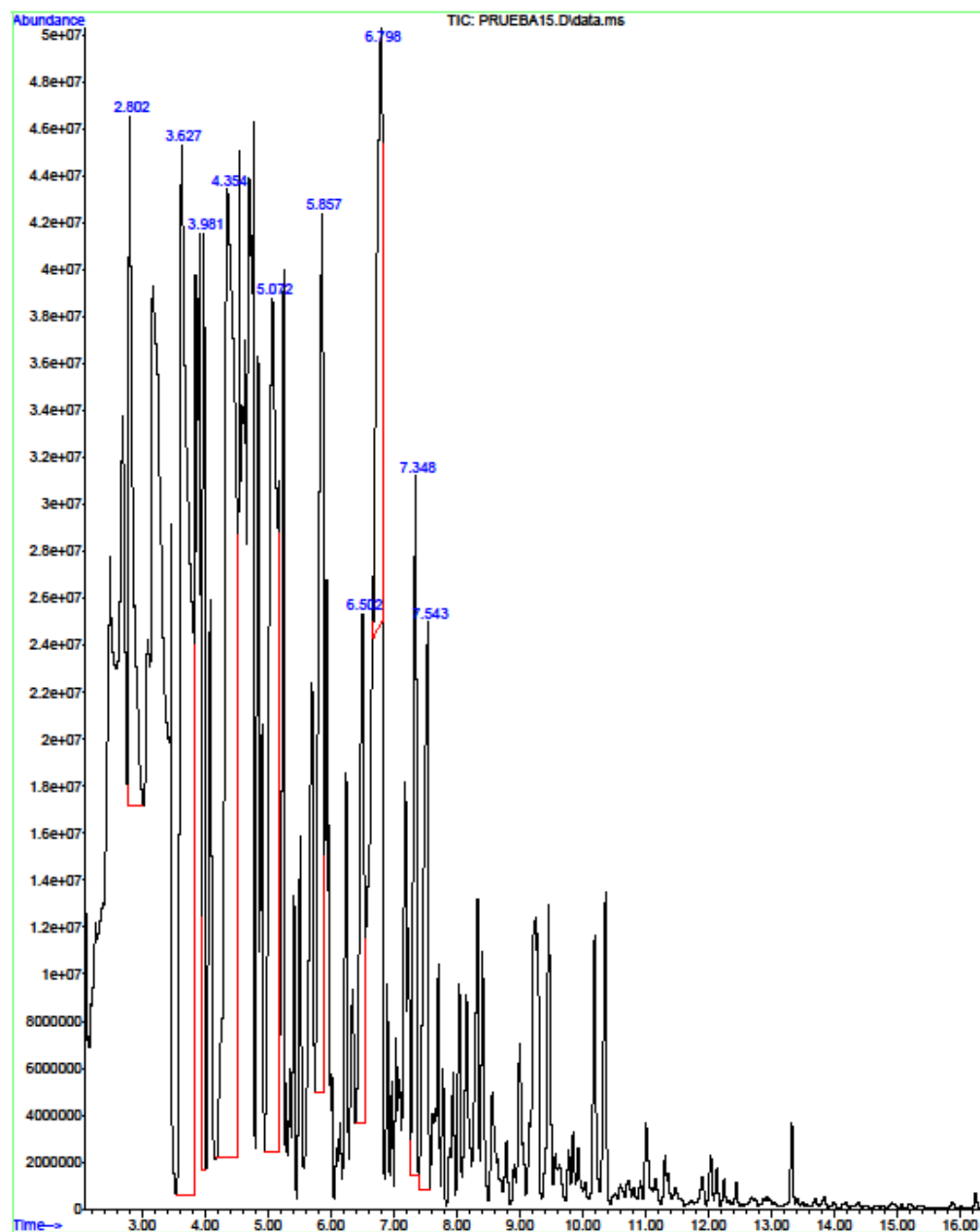
File : C:\msdchem\CORRIDAS\sebastian ramirez\PRUEBA12.D
Operator : martha
Acquired : 22 May 2015 15:21 using AcqMethod Martha-hidrocarburos.M
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C
Sample Name : prueba12
Misc Info :
Vial Number: 1



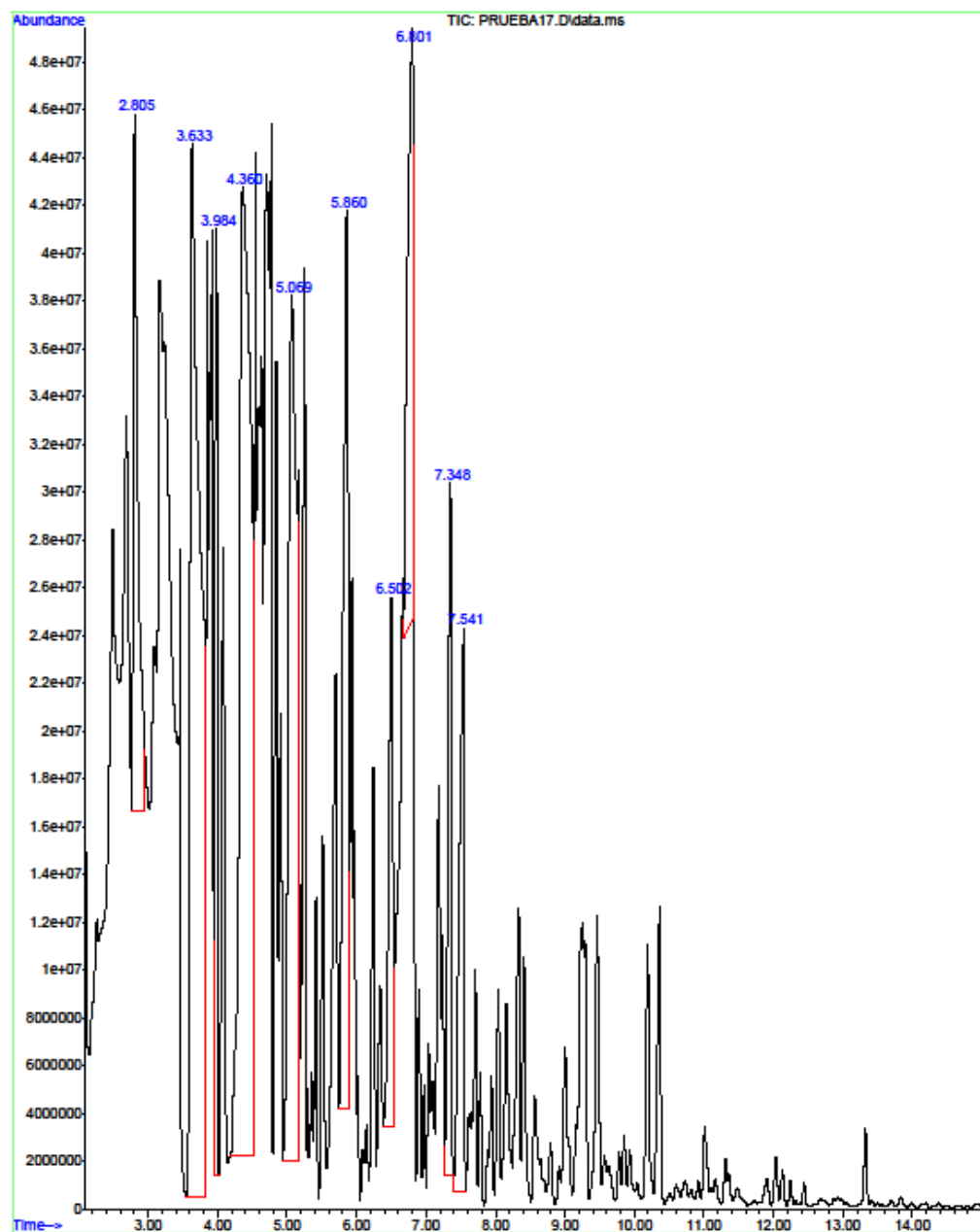
File : C:\msdchem\CORRIDAS\sebastian ramirez\PRUEBA14.D
Operator : martha
Acquired : 25 May 2015 10:02 using AcqMethod MARTHA-HIDROCARBUROS.M
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C
Sample Name: prueba14
Misc Info :
Vial Number: 1



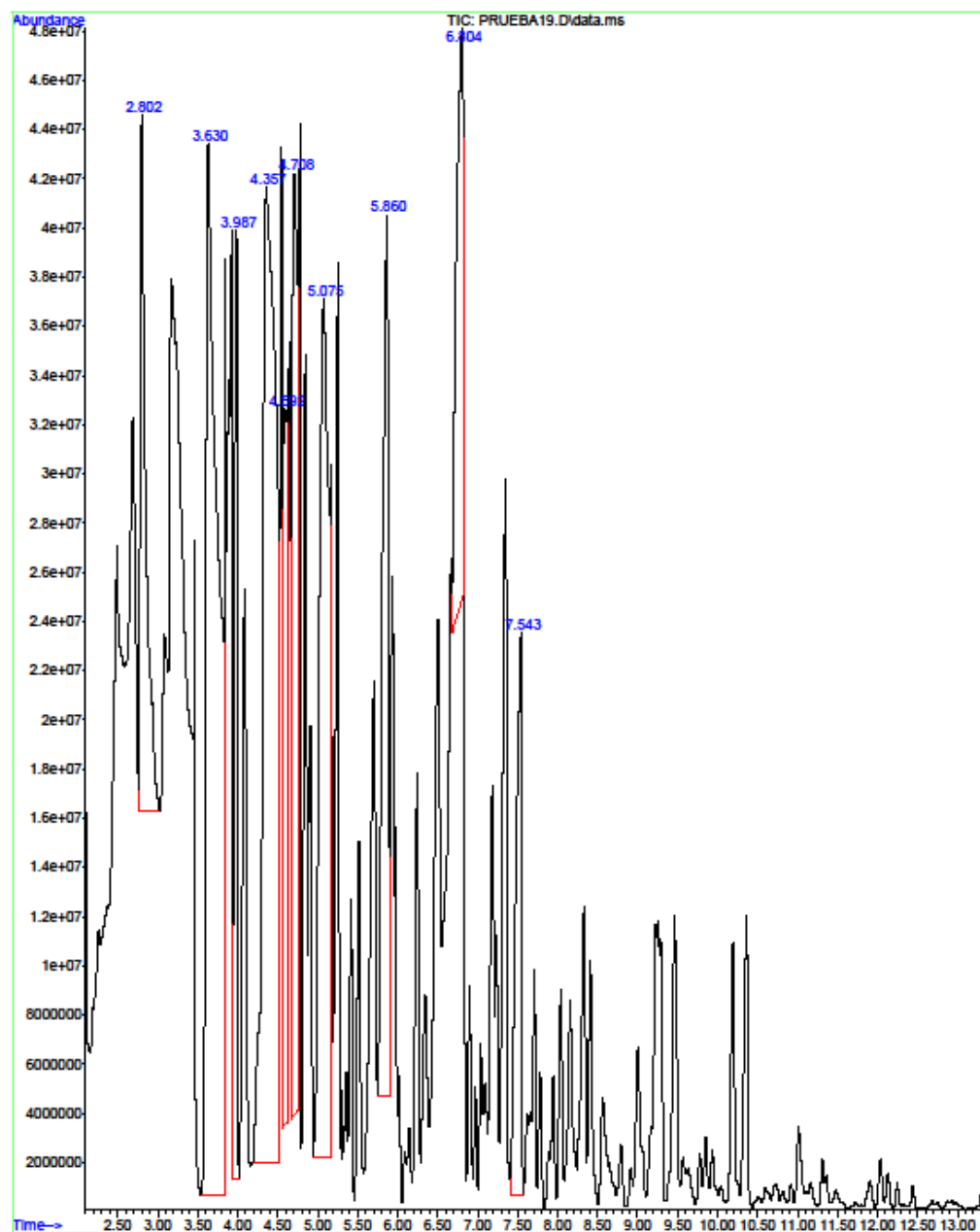
File : C:\msdchem\CORRIDAS\sebastian ramirez\PRUEBA15.D
Operator : martha
Acquired : 25 May 2015 12:03 using AcqMethod MARTHA-HIDROCARBUROS.M
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C
Sample Name: prueba15
Misc Info :
Vial Number: 1



File : C:\msdchem\CORRIDAS\sebastian ramirez\PRUEBA17.D
Operator : martha
Acquired : 25 May 2015 14:56 using AcqMethod MARTHA-HIDROCARBUROS.M
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C
Sample Name : prueba17
Misc Info :
Vial Number: 1

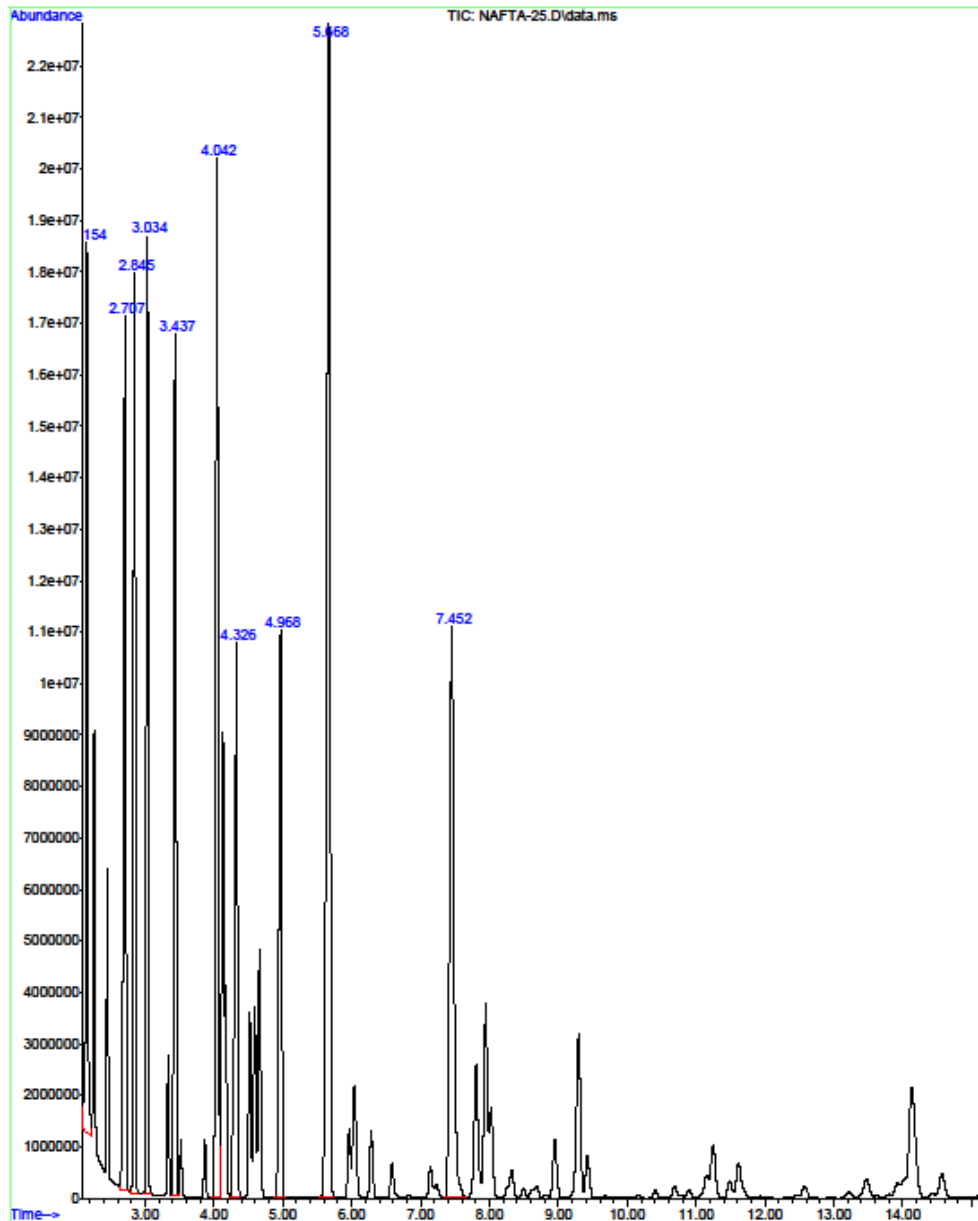


File : C:\msdchem\CORRIDAS\sebastian ramirez\PRUEBA19.D
Operator : martha
Acquired : 25 May 2015 17:42 using AcqMethod MARTHA-HIDROCARBUROS.M
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C
Sample Name: prueba19
Misc Info :
Vial Number: 1

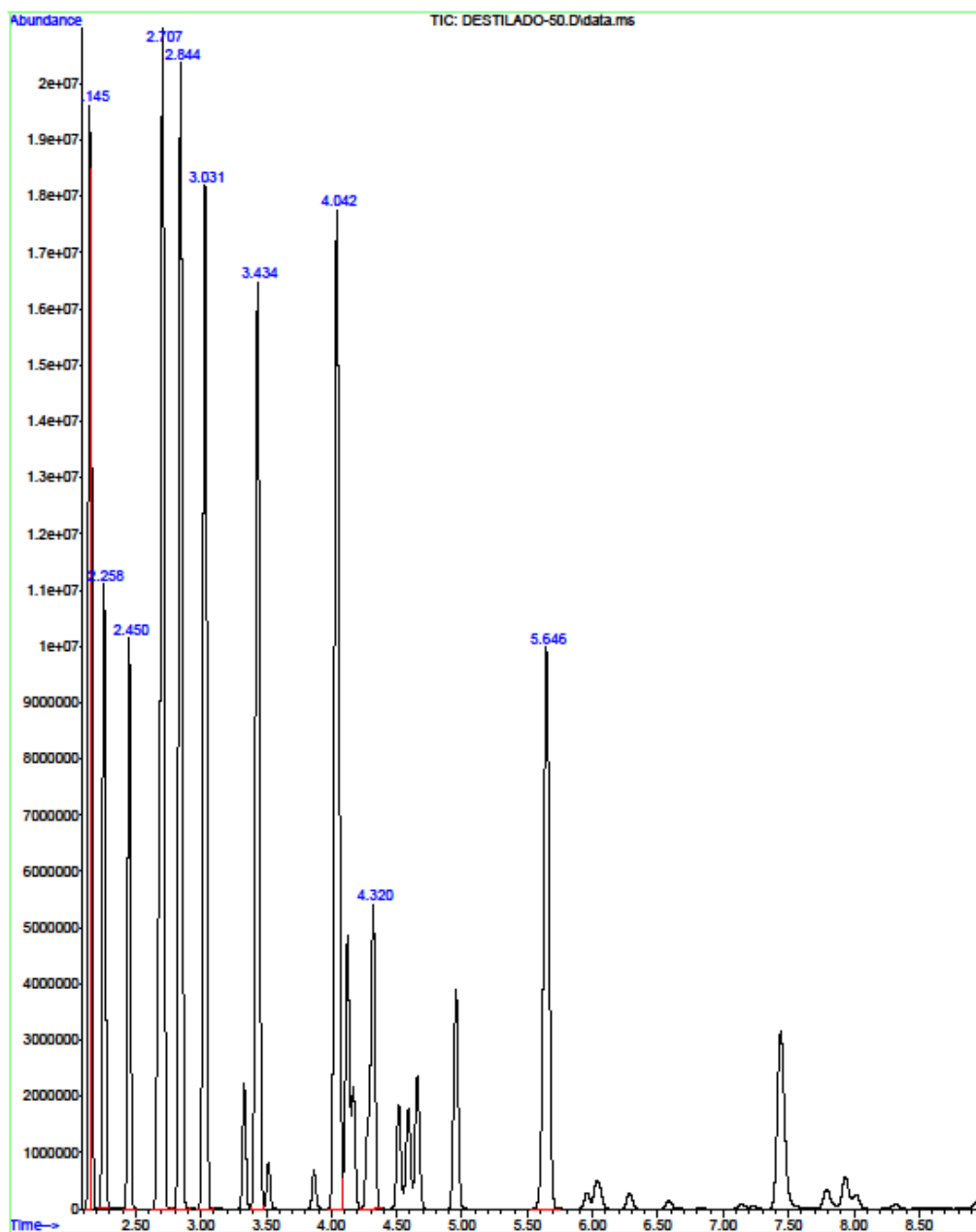


ANEXO D. Pruebas Finales

File : C:\msdchem\CORRIDAS\sebastian ramirez\NAFTA-25.D
Operator : martha
Acquired : 4 Aug 2015 11:17 using AcqMethod metodo-sebastian.M
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C
Sample Name : nafta-25
Misc Info :
Vial Number : 1



File :C:\madchem\CORRIDAS\sebastian ramirez\DESTILADO-50.D
Operator : martha
Acquired : 4 Aug 2015 13:22 using AcqMethod metodo-sebastian.M
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C
Sample Name: destilado-50
Misc Info :
Vial Number: 1



File :C:\msdchem\CORRIDAS\sebastian ramirez\DESTILADO-75.D
Operator : martha
Acquired : 4 Aug 2015 15:47 using AcqMethod metodo-sebastian.M
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C
Sample Name: destilado-75
Misc Info :
Vial Number: 1

