

**CODIFICACIÓN DE UN ALGORITMO PARA LA APLICACIÓN DE
RECONSTRUCCIÓN MOLECULAR DE LAS FRACCIONES DE CRUDO**

**JOSE ALEJANDRO MAY RICO
SERGIO ARMANDO SUAREZ HERNÁNDEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMCA
BUCARAMANGA**

2018

**CODIFICACIÓN DE UN ALGORITMO PARA LA APLICACIÓN DE
RECONSTRUCCIÓN MOLECULAR DE LAS FRACCIONES DE CRUDO**

**JOSE ALEJANDRO MAY RICO
SERGIO ARMANDO SUAREZ HERNANDEZ**

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

**DIRECTOR
GIOVANNI MORALES MEDINA
INGENIERO QUÍMICO, Dr**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

DEDICATORIA

Este logro se lo dedico a mi madre Guillermina, quien con mucho esfuerzo y dedicación me brindo todos los medios necesarios para cumplir este sueño. A Dios quien me acompañó y fue el pilar más importante en los momentos donde más necesite de ayuda y a todas aquellas personas que estuvieron presentes en mi formación debido a que todos aportaron en mi aprendizaje y construcción personal.

Dedico esta tesis a mis padres y hermanas por su apoyo único e incondicional. A mi familia y amigos que estuvieron ahí en cada paso y me ofrecieron su ayuda y confianza. A mis maestros, que me enseñaron y guiaron a lo largo de toda mi carrera universitaria. Para ellos es esta dedicatoria, por su valioso e incomparable aporte, por pequeño o grande que fuese, fue posible la culminación de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios que me brindo la posibilidad de estar en esta universidad. A mi madre Guillermina a quien le debo todo lo que soy y los logros hasta hoy obtenidos, sin ella nada de lo que tengo en mi vida hubiese sido posible, gracias por todo su esfuerzo y dedicación, espero algún día poder darle a ella más de lo que me ha brindado y lograr ser un padre tan grande como lo es ella. Gracias a mi novia Natalia quien fue parte importante de mi vida y un apoyo incondicional en los últimos meses de mi vida universitaria, sin su ayuda no hubiese podido completar esta meta, gracias por todo su apoyo, tiempo y amor. A mi director de tesis y a todos los docentes que estuvieron presentes en mi formación profesional.

Sin duda alguna gracias a Dios y a la Virgen María. Quienes inspiraron mi espíritu para la conclusión de esta tesis. Gracias a mi director de proyecto, por su guía y acompañamiento durante todo este tiempo. Gracias a mi amigo y compañero de proyecto, quien estuvo siempre ahí y fue indispensable en el desarrollo y la finalización de la tesis. Gracias mis padres, hermanas, a toda mi familia y amigos, pues son un bastión fundamental en mi vida y es por ellos que he aprendido que hay que levantarse cada día a luchar y a dar lo mejor de sí, que lo valioso se logra con esfuerzo, que el éxito no se mide en lo material que se alcanza, sino en la grandeza de vivir con honor, verdad y fe. Nuevamente y a todos, gracias, gracias, gracias.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	18
1. OBJETIVOS.....	21
1.1 OBJETIVO GENERAL	21
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	22
2.1 GASOLINA Y SU NATURALEZA.....	22
2.2 METODOS DE RECONSTRUCCION MOLECULAR.	23
2.2.1. Agrupamiento orientado a la estructura (SOL):.....	23
2.2.2. Reconstrucción estocástica (RS):.....	24
2.2.3. Análisis estructural integrado:	24
2.2.4. Modelos estructurales de química de crackeo catalítico:	24
2.2.5. Método de dos pasos:.....	25
2.3. ALGORITMO DE RECONSTRUCCION MOLECULAR.	25
2.3.1. Consecución de información.....	26
2.3.2. Construcción de biblioteca molecular.	26
2.3.3. Restricciones (Fij).	27
2.3.4 Optimización:	31
2.4. CALCULO DE RVP (Reid Vapor Pressure)	34
3. METODOLOGÍA	38
3.1. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO	38
3.2. REVISIÓN MÉTODOS DE RECONSTRUCCIÓN MOLECULAR.	38
3.3 PROPOSICIÓN ALGORITMO DE RECONSTRUCCIÓN.	39
3.4 RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN PARA LA RECONSTRUCCIÓN EN UNA MUESTRA DE GASOLINA.	39
3.5 PROPOSICIÓN DE RESTRICCIONES PARA LA RECONSTRUCCIÓN DE LA MUESTRA.	39
3.6 RECONSTRUCCIÓN MOLECULAR DE LA MUESTRA DE GASOLINA.	39

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	41
4.1 PROPOSICIÓN ALGORITMO DE RECONSTRUCCIÓN.	41
4.1.1 Construcción De La Biblioteca De Moléculas.	41
4.1.2 Obtención De la Matriz Para La Maximización.	42
4.1.3 Condiciones de la optimización.....	44
4.1.4. Comparación de las fracciones calculadas.	47
5. CONCLUSIONES	55
6.RECOMENDACIONES	56
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57
BIBLIOGRAFÍA.....	61
ANEXOS	65

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Índices comerciales de la gasolina	5
Tabla 2. Análisis PIONA para una gasolina comercial	8
Tabla 3. Selección de compuestos representativos.....	13
Tabla 4. Compuestos representativos por familia	28.
Tabla 5. Porcentaje en volumen normalizado para el análisis PIONA	29
Tabla 6. Restricciones establecidas para los índices comerciales.....	29
Tabla 7. Valores de los multiplicadores de Lagrange y nuevas fracciones.....	33
Tabla 8. Comparación por familia de los datos reconstruidos con respecto a los datos experimentales.....	40
Tabla 9. Contribuciones de los aromáticos	50
Tabla 10. Correcciones para anillos.....	50
Tabla 11. Contribuciones punto de ebullición	51

Tabla 12. Valores de restricciones comerciales.....	56
Tabla 13. Restricciones con ajuste lineal.....	57
Tabla 14. Caracterización por compuestos de Parafinas.....	60
Tabla 15. Caracterización por compuestos de Iso-Parafinas.....	61
Tabla 16. Caracterización por compuestos de Aromáticos	61
Tabla 17. Caracterización por compuestos de Naftenos	63
Tabla 18. Caracterización por compuestos de Oleofinas	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Algoritmo global de reconstrucción molecular	11
Figura 2. Algoritmo para el cálculo del RVP	21
Figura 3. Descripción de la metodología de trabajo	24
Figura 4. Algoritmo general de la reconstrucción molecular	27
Figura 5. Convergencia de la hoja de optimización en Excel.....	31
Figura 6. Contribuciones de cada compuesto con respecto a la familia de las parafinas	34
Figura 7. Contribución de cada compuesto con respecto a la familia de Iso- parafinas	34
Figura 8. Contribución de cada compuesto con respecto a la familia de los Aromáticos	35
Figura 9. Contribución de cada compuesto con respecto a la familia de los Naftenos	36

Figura 10. Contribución de cada compuesto con respecto a la familia de los Oleofinas.....	37
Figura 11. Contribución de cada familia en la gasolina	37
Figura 12. Aporte por familia a la restricción comercial de la densidad	38
Figura 13. Aporte por familia a la restricción comercial de la temperatura de ebullición	38
Figura 14. Aporte por familia a la restricción comercial del RON	39
Figura 15. Estructura de n-propil benceno.....	49
Figura 16. Estructura del n-pentano	52
Figura 17. Propiedades químicas del n-pentano.....	52
Figura 18. Lista de moléculas representativas introducidas al simulador	53
Figura 19. Torre de destilación flash.....	54
Figura 20. Fracciones de los compuestos en HYSYS	54
Figura 21. Densidad obtenida de HYSYS.....	55

Figura 22. Valores de corrientes de salida.....55

Figura 23. Reporte de sensibilidad de Excel82

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Cálculo de las restricciones Fij para el n-butano	48
Anexo B. Cálculo del volumen	50
Anexo C. Cálculo de la densidad y temperatura de ebullición	52
Anexo D. Cálculo del octanaje	53
Anexo E. Cálculo del RVP	54
Anexo F. Cálculo de la linealización de restricciones	58
Anexo G. Resumen de cálculo por familia	62
Anexo H. Reporte de sensibilidad	84

RESUMEN

TITULO: CODIFICACIÓN DE UN ALGORITMO PARA LA APLICACIÓN DE RECONSTRUCCIÓN MOLECULAR DE LAS FRACCIONES DE CRUDO*

AUTORES: SERGIO ARMANDO SUÁREZ HERNÁNDEZ**
JOSE ALEJANDRO MAY RICO**

PALABRAS CLAVES: PIONA, RECONSTRUCCIÓN MOLECULAR, COMPUESTOS REPRESENTATIVOS, MAXIMIZACIÓN DE LA ENTROPÍA.

DESCRIPCIÓN:

Debido a la utilidad del petróleo en diversas zonas de la industria es importante mejorar las técnicas de exploración, producción y caracterización del mismo. Por ello a través del tiempo se han implementado técnicas como la cromatografía de gases (GC-GC) y la espectroscopia de masas (FTICR), sin embargo, estas técnicas son insuficientes, a la hora de cuantificar los miles de compuestos presentes en la gasolina y sus fracciones.

Por tanto, la utilidad de tener moléculas que representen a esas fracciones de crudo es que pueden representar de forma explícita las reacciones y las propiedades identificarlas con determinadas moléculas. Dicha representación permite un mejor acercamiento a los fenómenos como por ejemplo las reacciones de craqueo catalítico.

En este trabajo se propone un algoritmo para representar las fracciones de la gasolina a partir de resultados experimentales de pruebas PIONA, esto permite que se representen las simulaciones en una forma más cercana a los datos experimentales ya que trabajar con el método de reconstrucción estocástica por maximización de la entropía permite una caracterización certera de la gasolina.

Para ello se construye la biblioteca molecular que consta de una cantidad de compuestos seleccionados del análisis piona, posteriormente se proponen nueve restricciones de la gasolina comercial (PIONA, RVP, temperatura de ebullición, RON y densidad) necesarias para una adecuada caracterización. Finalmente, y con la respectiva información se procede al montaje de la matriz para la optimización donde y mediante el desarrollo de este, se explica la teoría y se evidencia la obtención de las composiciones de moléculas modelo representativas de fracciones de gasolina.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Giovanni Morales Medina, Ingeniero Químico

ABSTRACT

TITLE: CODING OF AN ALGORITHM FOR THE APPLICATION OF MOLECULAR RECONSTRUCTION OF CRUDE FRACTIONS*

AUTHORS: SERGIO ARMANDO SUÁREZ HERNÁNDEZ**
JOSE ALEJANDRO MAY RICO**

KEYWORDS: PIONA, MOLECULAR RECONSTRUCTION, REPRESENTATIVE COMPOUNDS, MAXIMIZATION OF ENTROPY.

DESCRIPTION:

Due to the utility of oil in various areas of the industry, it is important to improve exploration, production and characterization techniques. Therefore, techniques such as gas chromatography (GC-GC) and mass spectroscopy (FTICR) have been implemented over time, however, these techniques are insufficient to quantify the thousands of compounds present in gasoline. and its fractions

Therefore, the utility of having molecules that represent these crude fractions is that they can represent the reactions explicitly and the properties identify them with certain molecules. This representation allows a better approximation to the phenomena, such as catalytic cracking reactions.

In this paper an algorithm is proposed to represent fractions of gasoline from experimental PIONA test results, this allows the simulations to be represented in a way that is closer to the experimental data since to work with the stochastic reconstruction method by maximizing entropy It allows an accurate characterization of gasoline.

For this purpose, the molecular library consisting of a series of compounds selected from the PIONA analysis is constructed, later, nine restrictions of commercial gasoline (PIONA, RVP, boiling temperature, RON and density) necessary for an adequate characterization are proposed. Finally, and with the respective information, we proceed to the assembly of the matrix for the optimization where and through the development of this, the theory is explained and the obtaining of the compositions of representative model molecules of gasoline fractions is evidenced.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Giovanni Morales Medina, Ingeniero Químico

INTRODUCCIÓN

La economía colombiana presenta una dependencia importante de las exportaciones de materia prima, como la exportación del petróleo crudo, el cual ocupa el 52% de las transacciones internacionales totales [1]. El crudo Brent es un petróleo liviano, de baja densidad, este crudo posee un bajo contenido de azufre, por esta razón es ideal para la producción de gasolina y cuyo valor del barril en el mercado ronda los ochenta dólares [2], valor con el cual se define el precio para el crudo colombiano. Debido a la importancia que posee el crudo en las exportaciones, es necesario mejorar las técnicas de exploración, producción y caracterización del mismo [3]. En especial, las técnicas de caracterización las cuales permiten inferir los rendimientos del crudo producido en cuanto a productos refinados y contaminantes, lo que finalmente impactará en su precio de venta.

En los últimos años se han desarrollado técnicas analíticas para lograr detectar la composición molecular con mayor detalle. Entre estas técnicas se encuentran la cromatografía de gases bidimensional (GC-GC) [4] y la espectrometría de masas de resonancia cíclica de iones por transformadas de Fourier (FTICR) [5]; sin embargo, estas técnicas tienen un alcance insuficiente a la hora de identificar y cuantificar los miles de compuestos que conforman el petróleo. Por otra parte, las técnicas de caracterización convencionales se enfocan en identificar las concentraciones de compuestos estandarizados, los cuales impactan en mayor grado las propiedades macroscópicas del crudo y sus fracciones [6].

Debido a las limitaciones que presentan estos métodos, se han venido desarrollando modelos matemáticos basados en regresiones y contribuciones de grupos los cuales apoyan la caracterización de compuestos que no presenten datos experimentales de sus propiedades. Asimismo, los modelos basados en reglas de mezcla, pseudocomponentes ideales o componentes reales que representan el promedio de la mezcla, pueden aportar a la caracterización de fracciones de crudos,

especialmente a nivel de simulación de procesos a escalas micro y macroscópicas [7].

En respuesta a lo anterior se buscan distintos enfoques, como las mezclas sustitutivas basadas en pseudocomponentes de manera que se logre expresar rangos de compuestos, es decir, componentes artificiales. Por tal motivo se emplean regresiones las cuales determinan los conjuntos de propiedades físicas.

Otro enfoque basado en pseudocomponentes busca obtener las propiedades físicas y químicas para así generar una predicción que se acerque a la realidad utilizando mezclas de compuestos reales [8].

A pesar de que los anteriores métodos han sido ampliamente usados, y se han vinculado con los simuladores, existe una tendencia creciente a reemplazar dichos métodos, implementando la reconstrucción estocástica (RS)¹ por maximización de la entropía (EM)², método que consiste en la proposición de una mezcla de estructuras moleculares representativas del crudo y/o de sus fracciones a partir de un conjunto de datos experimentales.

El principio fundamental de la reconstrucción es obtener la composición de una mezcla con base en algunas propiedades promedio conocidas como índices comerciales como lo son: el peso molecular, la densidad específica, la cantidad de familias presentes en la muestra como el caso de las Parafinas, Iso-Parafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos (PIONA)³, así como también, curvas de destilación. En la tabla 1 se pueden apreciar algunos de los índices comerciales más importantes para una muestra de gasolina. Por lo anterior se define como punto de partida un conjunto de moléculas, sus propiedades representativas y sus composiciones iniciales para el crudo o sus fracciones. Así también la información

¹ Stochastic Reconstruction

² Entropy maximization

³ Método empleado para determinar las familias de hidrocarburos y posteriormente separarlas en parafinas, Iso-parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos mediante un método cromatográfico específico.

puede provenir de técnicas de caracterización como NMR⁴ y caracterización de elementos [9], los cuales también brindan datos suficientes para un punto de partida. Posteriormente, un algoritmo de reconstrucción es aplicado para refinar las composiciones y llegar a la reproducción de las propiedades experimentales [10].

Tabla 1. Índices comerciales de la gasolina.

Restricciones Comerciales	
Densidad	0,775 (g/cm ³)
T50	394,15 (K)
Ron	91,5
RVP	8,5

Sin embargo, los datos de laboratorio se pueden combinar con métodos teóricos para reconstruir una composición molecular de manera que se logre la predicción de comportamientos en los procesos de refinación. Por lo tanto, se plantea codificar y validar un algoritmo basado en procedimientos propuestos en la literatura, para la reconstrucción molecular de las fracciones de crudo.

Por lo anterior es aconsejable trabajar con un grupo de moléculas representativas las cuales serán capaces de reproducir de manera adecuada los procesos de refinación, en especial los relacionados con sistemas reactivos. Debido a esto el presente documento exhibe los resultados más importantes de un trabajo dedicado a la revisión y proposición de un algoritmo de reconstrucción y su posterior validación con una fracción de gasolina procesada en la refinería de Barrancabermeja (GRB)⁵.

⁴ Espectroscopia de resonancia magnética nuclear. Esta técnica se utiliza para determinar la estructura de los compuestos orgánicos.

⁵ Gerencia Refinería de Barrancabermeja.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Proponer y codificar un algoritmo de obtención de composiciones de moléculas modelo representativas de fracciones de crudos utilizando procedimientos de reconstrucción molecular.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.** Proponer un algoritmo para la aplicación del método de reconstrucción molecular según los reportes encontrados en literatura.
- 2.** Codificar en una hoja de cálculo el algoritmo de reconstrucción molecular propuesto considerando datos de laboratorio.
- 3.** Validar el código generado considerando una fracción de gasolina y sus datos experimentales.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

2.1 GASOLINA Y SU NATURALEZA.

La gasolina es un derivado del petróleo que juega un importante papel en la industria de transporte alrededor del mundo. Este combustible líquido está constituido por una serie de hidrocarburos y es obtenido mediante el proceso de refinación del petróleo crudo. La composición de la gasolina puede variar debido a las mezclas producidas en las refinerías de petróleo crudo de varias ubicaciones y a los diversos aditivos mezclados por cada compañía. Debido a diferentes regulaciones medioambientales, la gasolina no puede contener compuestos que generen un riesgo para la salud humana, por esta razón es necesario aplicar diferentes métodos de análisis para establecer la composición de la misma. Un análisis comúnmente empleado es el análisis PIONA el cual arroja la contribución por familias como se puede apreciar en la tabla 2.

Tabla 2. Análisis PIONA para una gasolina comercial.

Resumen Por Grupos			
Grupo	%Peso	%Vol.	%Mol
Parafinas	6,429	7,312	7,399
Iso-Parafinas	28,584	32,803	30,13
Aromáticos	36,091	31,074	32,074
Mono-Aromáticos	31,27	27,237	28,399
Naftalenos	1,251	0,951	0,945
nafteno/olefinas	1,167	0,996	0,932
Indenes	2,403	1,89	1,797
Naftenos	10,7	10,542	10,473
Mono-Naftenos	10,7	10,542	10,473
Olefinas	16,13	17,245	18.879
n-olefinas	2,438	2,71	3,005

Resumen Por Grupos			
Grupo	%Peso	%Vol.	%Mol
Iso-Olefinas	9,503	10,311	11,32
Nafteno-Olefinas	3,97	4,012	4,269
Di-Olefinas	0,187	0,187	0,262
Oxigenados	0,125	0,12	0,308
Indefinidos	0,941	0,906	0,738

2.2 METODOS DE RECONSTRUCCION MOLECULAR.

Existen diferentes métodos de reconstrucción molecular [11], [12], [13], [14]; sin embargo, los algoritmos propuestos en ellos (Reconstrucción estocástica, agrupamiento orientado a la estructura), parten de la consideración de información experimental. Luego se seleccionan un grupo de moléculas representativas para las cuales existen diferentes métodos de selección. A continuación, se explicarán algunos de estos métodos mostrando sus características más relevantes.

2.2.1. Agrupamiento orientado a la estructura (SOL)⁶:

Se emplea en la construcción de la biblioteca molecular, en la cual se establecen una serie de moléculas representativas para una mezcla las cuales son descritas por medio de vectores. Quann y Jaffe [13,15] propusieron esta solución debido a que un vector estructural de 22 elementos puede representar una clase de moléculas la cual posea los mismos grupos funcionales pero diferentes estructuras logrando así reducir el número de hidrocarburos de millones a miles y así la complejidad del modelo. Este método ha sido empleado con frecuencia en la industria petrolera. Sin embargo, presenta una limitación a la hora de estimar las propiedades de las moléculas que son descritas por los vectores de estructuras.

⁶ Chen, J., Fang, Z., & Qiu, T. Structure Oriented Lumping. 2017

2.2.2. Reconstrucción estocástica (RS):

Este método se centra en dos grandes enfoques. El primero establece que cualquier molécula puede verse como una combinación de atributos principales. Basándose en este principio se establece la creación de un grupo inicial de moléculas representativas las cuales se modificarán sucesivamente hasta lograr una mezcla que sea capaz de reproducir las propiedades de los datos experimentales. Para lograr esto se emplea un grupo de distribuciones paramétricas de bloques (núcleos policíclicos, anillos y cadenas, etc.) Para lograr la transición de una molécula a otra es necesario reproducir este paso N veces. El segundo principio supone la caracterización de una fracción de petróleo por medio de un conjunto de distribuciones de probabilidad. Es necesario establecer una serie de parámetros los cuales restrinjan a las moléculas con el fin de que no generen moléculas inviábiles o poco probables [16,17]. Es empleado en conjunto con la reconstrucción estocástica en la creación de la biblioteca molecular, con el fin de reproducir la distribución paramétrica N veces y de esta forma generar una mezcla de N moléculas. Sin embargo, este método también puede ser empleado a la hora de simular reacciones de hidro tratamiento sobre un conjunto de moléculas representativas [18].

2.2.3. Análisis estructural integrado:

Este método busca representar fracciones de crudo mediante el uso de moléculas representativas orientadas en (2D) y (3D) [19].

2.2.4. Modelos estructurales de química de crackeo catalítico:

Es uno de los primeros métodos empleado para la creación de moléculas representativas para el caso de una destilación mediante la selección de un conjunto de moléculas a las cuales se les varia su fracción molar para de esta forma obtener una mezcla representativa de la materia prima. Este tipo de métodos requiere información de datos analíticos como lo son C NMR y el H NMR [20].

2.2.5. Método de dos pasos:

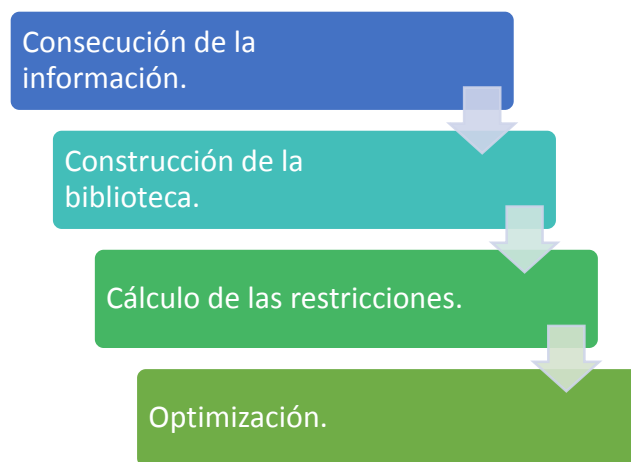
Cada uno de los métodos descritos anteriormente poseen limitaciones al ser trabajados por separado, debido a esto se desarrolló el método de 2 pasos [21] el cual relaciona la reconstrucción estocástica con la optimización por maximización de entropía. De esta forma se obtienen datos de reconstrucción más precisos que con los demás métodos por separados.

La maximización de la entropía es pieza fundamental en la optimización debido a que le da igual importancia a cada una de las moléculas presentes en la biblioteca molecular sin importar la cantidad de información que se tiene de ellas. Este método se enfoca en la maximización de una función objetivo la cual se encuentra sujeta a un grupo de restricciones de propiedades macroscópicas de la fracción [22].

2.3. ALGORITMO DE RECONSTRUCCION MOLECULAR.

En la figura 1. Se muestra el algoritmo global basado en los métodos de reconstrucción mencionados anteriormente.

Figura 1. Algoritmo global de la reconstrucción molecular.



Cada uno de los pasos descritos en la figura 1, se pueden desarrollar de diferentes formas, a continuación, se muestran las formulas empleadas y los métodos de selección.

2.3.1. Consecución de información

Para la aplicación del algoritmo de reconstrucción a una fracción de gasolina se toma en consideración el análisis PIONA. El análisis PIONA, el cual reporta los % peso, %molar y % volumen de varios compuestos por cada una de las familias (Parafinas, Iso-parafinas, Aromáticos, Naftenos, Olefinas), fue suministrado por GRB (Tabla 2). El análisis PIONA se aplica especialmente a las fracciones de gasolina empleando las técnicas estandarizadas de la cromatografía de gases, de esta forma se estiman las familias presentes en la materia prima. Este análisis es aplicado a la nafta de la gasolina y petróleo que posean puntos de ebullición en un rango de 42 a 216°C [23].

En la tabla 2 se pueden apreciar un resumen por familia del análisis PIONA a la gasolina de la GRB. El resultado detallado por compuestos puede ser analizado en los anexos; el total de compuestos para las parafinas es de once, para las Iso-parafinas es de ochenta y seis, para los aromáticos es de sesenta y ocho compuestos; asimismo, a naftenos le corresponden cincuenta, y finalmente a las olefinas setenta y uno. Además, las contribuciones de los compuestos no identificados con los estándares se localizan como indefinidos. En total, el análisis PIONA suministrado por la GRB identifica y cuantifica doscientos ochenta y seis compuestos [24].

2.3.2. Construcción de biblioteca molecular.

Para la reconstrucción molecular, 80 compuestos en total distribuidos según la cantidad de compuestos por cada familia fueron seleccionados para representar a la gasolina de la GRB. La cantidad de parafinas, Iso-parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos seleccionadas fueron de 5, 20, 31, 9, 15 compuestos, respectivamente. Estos números de compuestos de las familias fueron establecidos según el aporte en peso respectivo (Tabla 2). La tabla 3 muestra cómo se distribuye la cantidad de compuestos representativos en cada una de las familias.

Tabla 3. Selección de compuestos representativos.

FAMILIA	COMPUESTO SELECCIONADO
Parafinas	5
Iso-Parafinas	20
Aromáticos	31
Naftenos	9
Olefinas	15

2.3.3. Restricciones (Fij)⁷.

Con el fin de evitar la obtención de composiciones inconsistentes con las propiedades macroscópicas de la gasolina, una serie de restricciones fueron establecidas, las cuales van ligadas a los índices comerciales de la gasolina. Para este caso las restricciones seleccionadas fueron densidad, punto de ebullición, RON⁸, PIONA y RVP⁹.

Se establecieron 8 restricciones para cada uno de los compuestos, de las cuales 5 se estimaron gracias al PIONA y las otras 3 se calcularon por un método diferente.

Para el caso de las 5 restricciones (Parafinas, Iso-Parafinas, Olefinas, Naftenos, Aromáticos) del PIONA se emplearon las siguientes formulas [25]:

Si la familia i es igual a la familia k:

$$F_{i,j} = \frac{M_i}{\rho_i} * \left(\frac{\%F_k^{exp}}{100} - 1 \right) \quad (1)$$

Si la familia i es diferente a la familia k:

$$F_{i,j} = \frac{M_i}{\rho_i} * \left(\frac{\%F_k^{exp}}{100} \right) \quad (2)$$

Donde M_i es el peso molecular del compuesto i. ρ_i es la densidad del compuesto i calculada por correlaciones, el subíndice j hace referencia a las restricciones

⁷ (Fij) relación entre la contribución del porcentaje molar del compuesto i con respecto a la familia K.

⁸ Escala que mide la capacidad anti detonante de un carburante

⁹ Medida de volatilidad de la gasolina.

comerciales establecidas, y $\%F_k^{exp}$ es el porcentaje en peso o volumen de la familia k normalizado obtenido del análisis experimental. este valor depende de la familia correspondiente; para el caso de las parafinas el valor experimental es 7.312 (Tabla 2). Estos valores experimentales deben ser normalizados debido a que se excluye el porcentaje de oxigenados y compuestos indefinidos; según esto, los valores utilizados para las familias PIONA fueron 7.39, 33.14, 17.42, 10.65, 31.39, respectivamente.

Para el caso de las restricciones correspondientes a la densidad y la temperatura de ebullición se empleó un método de contribuciones grupales usando correlaciones las cuales permiten calcular las propiedades de compuestos puros a partir de su estructura química, así la ecuación general para calcular cierta propiedad usando un método de contribución es:

$$P = f\left(\sum_i n_i * c_i\right) \quad (3)$$

Donde n_i es el número de grupos i, y c_i es la contribución de cada grupo en la molécula.

El procedimiento designa el valor de c_i según la tabla de las contribuciones y la estructura de las moléculas; la tabla de contribuciones se presenta en los anexos.

Debido al método de contribución seleccionado es necesario el cálculo del volumen específico molar antes de proceder a calcular la densidad del compuesto, Para realizar dicho cálculo, el método requiere definir si los carbonos son alifáticos, naftenos o aromático, así mismo, si tienen múltiples enlaces. El volumen específico se determina según la ecuación (4).

$$V_m^{20} = \sum_i n_i * \Delta V_{m,i}^{20} \quad (4)$$

Donde:

n_i = número de grupos de tipo i

$\Delta V_{m,i}^{20}$ = contribución para la densidad a 20 °C

El término n_i corresponde al número de veces que la estructura se encuentre en la respectiva molécula. La densidad se determina a partir de este volumen específico empleando la ecuación (5).

$$\rho_{20} = \frac{M_i}{V_m^{20}} \quad (5)$$

Donde M_i es el peso molecular del compuesto i , y V_m^{20} es el volumen específico molar calculado mediante la ecuación (4).

Para el cálculo de la Temperatura de ebullición se sigue el mismo principio de contribución de grupos. La ecuación (6) representa al método de contribución utilizado para esta propiedad.

$$T_b = Ln \left(\sum_i n_i * \Delta T_{b,i} \right) * T_{b,o} \quad (6)$$

Donde los valores de n_i y $\Delta T_{b,i}$ se obtienen de la estructura molecular y la tabla de contribución respectivamente con la única diferencia que los valores de las contribuciones se cambiaran por los de la tabla 11 (ver anexos), el término de $T_{b,o}$ es un valor constante de 307,63 k.

Para el cálculo de las restricciones asociadas con el número de octano se implementó un modelo de regresión el cual relaciona la estructura con la propiedad (QSPR)¹⁰ [26]. La regresión requiere de los siguientes descriptores:

- Peso molecular (M)
- energía de hidratación (EH)
- punto de ebullición (BP)
- reactividad molar (MR)

¹⁰ Quantitative structure – property relationship: medio para predecir el número de octano de hidrocarburos empleando propiedades correlativas con parámetros calculados a partir de la estructura molecular.

- coeficiente de distribución octano / agua ($\log P$)
- presión crítica (CP)
- volumen crítico (CV)
- temperatura crítica (CT)

La regresión para el RON se presenta en la ecuación (7) en función de los descriptores antes mencionados.

$$RON = -193,57 + 1,47(M) - 53,06(Eh) - 8,67(Bp) - 24,94(Mr) - 50,52(LogP) + 4,33(Cp) + 3,72(Cv) + 5,17(Ct) \quad (7)$$

Los descriptores fueron obtenidos a partir del programa ChemOffice Ultra 2004 [27] de licencia gratuita.

Debido a que las restricciones trabajadas para el análisis experimental (PIONA) son lineales, se procede a realizar un ajuste lineal a las demás restricciones (densidad, temperatura de ebullición y RON) para facilidad a la hora de llevar a cabo la optimización. Con tal fin se procede a realizar un arreglo a la ecuación (8) para así obtener las restricciones ajustadas.

$$Corrección = \frac{M_i/\rho_i}{\sum Xn_i * M_i/\rho_i} \quad (8)$$

En donde Xn , M_i y ρ_i hacen referencia a la fracción molar, el peso molecular y la densidad, respectivamente. Gracias a dicho ajuste cada propiedad de la gasolina es incluida en el siguiente paso de reconstrucción, como una restricción lineal, según:

Para la densidad:

$$\sum M_i * \left(\frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_{exp}} \right) * X_i = 0 \quad (9)$$

Para el octano:

$$\sum M_i * (RON_{exp} - RON_i) * X_i = 0 \quad (10)$$

Para la temperatura de ebullición:

$$\sum \frac{M_i}{\rho_i} * (Teb_{exp} - Teb_i) * X_i = 0 \quad (11)$$

Es preciso aclarar que los términos ρ_{exp} , Teb_{exp} , RON_{exp} de las ecuaciones (9), (10), (11) son los datos comerciales de la gasolina para la densidad, temperatura de ebullición, octanaje respectivamente.

2.3.4 Optimización:

Una vez generada y obtenida la información necesaria (restricciones ajustadas linealmente) se procede a compilar la información para poder generar la optimización en torno a la maximización. La ecuación a maximizar se encuentra en función de los multiplicadores de Lagrange (λ) correspondientes a cada una de las restricciones comerciales.

La maximización de la entropía busca generar la composición de las moléculas modelo de tal forma que se satisfagan las restricciones, mediante la maximización de una función objetivo (12). El modelo de optimización de la entropía considerando las restricciones de tipo lineal, corresponde a:

$$\varepsilon(X) = - \sum_{i=1}^n X_i * \ln X_i + \mu * \left(1 - \sum_{i=1}^n X_i \right) + \sum_{j=1}^J \lambda_j * \left(f_j - \sum_{i=1}^n X_i * f_{ij} \right) \quad (12)$$

Donde X_i es la fracción molar del compuesto i y f_{ij} es la restricción asociada al compuesto. La ecuación (12) se encuentra sujeta a las 8 restricciones ajustadas

linealmente las cuales fueron (PIONA, T ebullición, densidad, RON). Esto con el fin de obtener resultados lo más cercanos a los valores comerciales.

Posteriormente se procede a derivar la ecuación (12) con respecto a la fracción molar X_i , obteniendo así:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial X_i} = -1 - \ln X_i - \mu - \sum_{j=1}^J \lambda_j * f_{ij} = 0 \quad (13)$$

Conduce finalmente a:

$$F. \text{ objetivo } (\lambda) = \ln Z + \sum_{j=1}^J \lambda_j * f_j \quad (15)$$

Donde z:

$$Z = \sum_{i=1}^N \exp\left(-\sum_{j=1}^J \lambda_j * f_{ij}\right) \quad (16)$$

Donde Z corresponde al producto de las restricciones por compuesto f_{ij} y el multiplicador de Lagrange λ . En el caso de f_j hace referencia a las restricciones comerciales.

Landa (λ) son los multiplicadores de Lagrange y los f_{ij} son los términos obtenidos para cada restricción, los cuales se describieran anteriormente. Ahora el cálculo de las fracciones molares X_i se realiza mediante:

$$X_i = \frac{\exp\left(-\sum_{j=1}^J \lambda_j * f_{ij}\right)}{Z} \quad (17)$$

Es preciso aclarar que estas fracciones molares, que se han llamado (X_n , landa) variaran a medida que se desarrollen las distintas maximizaciones ya que como se podrá observar están ligadas a los multiplicadores de Lagrange.

Solución del modelo de reconstrucción molecular

Obtención de las fracciones (Xn Lamda)

Los Xn Landa corresponden a las fracciones molares obtenidas al maximizar la entropía. Estas fracciones se obtienen con el procedimiento de optimización del lagrangiano (sección anterior) y actualizando las fracciones (Xn) los cuales se van a acoplar para que el producto sea cero para cada una de las restricciones que se tienen.

Generación de los (SLiFj).

El primer paso es realizar el producto entre cada uno de los valores (Fij) de la matriz que se obtuvieron para cada restricción con los landa asignados, es decir se toma el primer dato de la columna de cada una de las restricciones (PIONA), teniendo en cuenta también la densidad, temperatura de ebullición y octanaje, y se multiplica por la columna de los ocho landa, este proceso se repite para cada una de las ochenta filas. (Ver anexo).

$$SLiFj = \sum_{j=1}^J \lambda_j * f_j \quad (18)$$

La ecuación (18) genera cada uno de los SLiFj según como se describió anteriormente.

Obtención de (Sei), (Se) y los Xn lamda

Este paso corresponde al cálculo de los (Sei), lo que significa sencillamente completar la ecuación:

$$Sei = \sum_{i=1}^N \exp\left(-\sum_{j=1}^J \lambda_j * f_j\right) \quad (19)$$

De la ecuación anterior se obtendrá un valor de Sei para cada uno de los compuestos de la biblioteca molecular.

Luego de tener todos los valores de Se_i calculados, se procede a realizar la sumatoria de todos ellos y así obtener el valor de Se .

$$Se = \sum_{i=1}^{80} Se_i \quad (20)$$

Para el cálculo de los $X_{n\text{landa}}$ se procede a dividir cada valor de los Se_i entre el valor calculado para Se y este resultado se multiplica por 100.

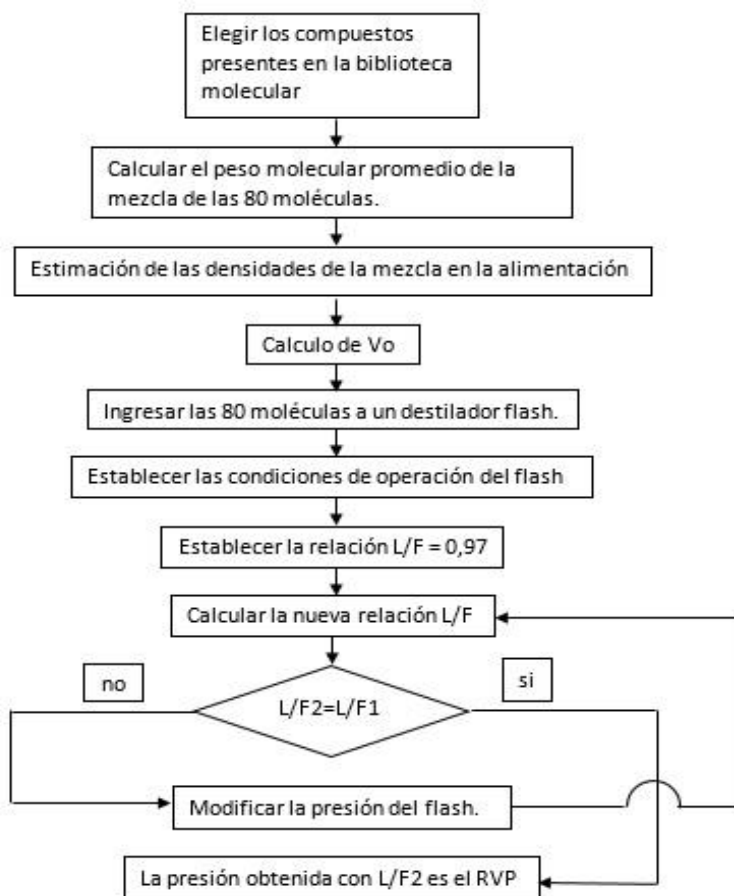
$$X_{n\text{landa}} = \frac{Se_i}{Se} * 100 \quad (21)$$

La ecuación (21) es la encargada de generar los nuevos valores de las fracciones molares asociadas a los multiplicadores de Lagrange.

2.4. CALCULO DE RVP (Reid Vapor Pressure)

El cálculo del RVP se realizó empleando el programa de simulación de Aspen HYSYS, el cual se vinculó a la plantilla de Excel con el fin de poder exportar las fracciones y los datos correspondientes a cada uno de los 80 compuestos presentes en la biblioteca molecular. La Figura 2 presenta el algoritmo sugerido por Vázquez y colaboradores [28] para la estimación del RVP de la gasolina.

Figura 2. Algoritmo para el cálculo del RVP



Luego de tener los compuestos representativos en la biblioteca molecular, se procede a calcular el peso molecular promedio de la mezcla de todos ellos, esto se hace empleando la ecuación (22):

$$MW_{mezcla} = \sum_i X_i * MW_i \quad (22)$$

Donde X_i es la fracción molar del compuesto i obtenida mediante la optimización por maximización de entropía y MW_i es el peso molecular del compuesto i .

El siguiente paso es calcular el parámetro V_o (23) el cual es un valor constante que dependerá de las densidades de la mezcla a diferentes temperaturas (35°C, 60°C y 100°C).

$$V_o = \rho_{60} * \left(\frac{n + 1}{\rho_{35}} - \frac{1}{\rho_{100}} \right) \quad (23)$$

Donde n es el cómputo de la expansión del líquido, el cual toma un valor constante de 4 sugerencia establecida por los autores del método. Los términos ρ hacen referencia a las densidades de la mezcla a 60°C, 35°C y 100°C respectivamente.

Ya con las ecuaciones 22 y 23 calculadas, se prosigue a realizar el cálculo del RVP; se ingresaron al simulador (HYSYS) los 80 compuestos representativos de la fracción de crudo (biblioteca de moléculas) y se establece una torre de destilación flash, las condiciones de operación de dicha torre fueron descritas [28]. Para la simulación se seleccionó el paquete termodinámico Soave-Redlich-Kwong, debido a las propiedades de los compuestos a trabajar. La relación L/F (fondo/alimento) establece inicialmente en 0,97 solamente para la primera iteración.

De esta forma se procede a realizar la simulación del flash teniendo en cuenta los cálculos mencionados anteriormente. Ya con el flash desarrollado, se prosigue al cálculo de la nueva relación L/F la cual se obtiene empleando la ecuación (24).

$$\frac{L}{F} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\rho_V * MW_L}{\rho_L * MW_V} \right) * \left(\frac{V_o}{1 - \frac{\rho_V}{\rho_L}} \right)} \quad (24)$$

Donde ρ_V y ρ_L son las densidades de la mezcla saliente por el tope y los fondos respectivamente, MW_L y MW_V son los pesos moleculares promedio de la mezcla en fondos y tope respectivamente.

Luego de tener la nueva relación L/F calculada se ajusta la presión del flash con el fin de establecer esta relación y se desarrolla nuevamente la simulación. En cada una de las iteraciones se debe calcular una nueva relación L/F y ajustar la presión del flash para cumplir dicha relación. El proceso acaba cuando la última relación L/F coincida con la presión a la cual está operando el flash y ese valor será nuestro RVP.

Se cumple la condición del RVP de la gasolina, por tanto, esta restricción no tiene la necesidad de incluirse en el modelo de la reconstrucción. Una mayor descripción del algoritmo para el cálculo del RVP se presenta en los anexos.

3. METODOLOGÍA

3.1. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

La figura 3 muestra los pasos globales a seguir a la hora de realizar un algoritmo de reconstrucción molecular.

Figura 3. Descripción de la metodología de trabajo



3.2. REVISIÓN MÉTODOS DE RECONSTRUCCIÓN MOLECULAR.

Los métodos de reconstrucción molecular y los pasos que estos siguen fueron revisados en diferentes reportes de la literatura abierta. La revisión consideró especialmente los procedimientos de maximización de la entropía, reconstrucción estocástica, estructura orientada por agrupación SOL y Monte Carlo.

3.3 PROPOSICIÓN ALGORITMO DE RECONSTRUCCIÓN.

El algoritmo propuesto para la reconstrucción molecular se realizó con base en procedimientos comunes mencionados en la literatura [10-22]. La etapa de optimización fue considerada según la facilidad de aplicación.

3.4 RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN PARA LA RECONSTRUCCIÓN EN UNA MUESTRA DE GASOLINA.

Los resultados experimentales de caracterización de una muestra de gasolina de la refinería de Barrancabermeja, GRB, fueron considerados para su representación con moléculas modelo. Los datos experimentales recopilados correspondieron a la caracterización de parafinas, Iso-parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos, conocida por sus correspondientes siglas como PIONA; esta caracterización permite la selección de moléculas modelo y un porcentaje inicial para la reconstrucción.

3.5 PROPOSICIÓN DE RESTRICCIONES PARA LA RECONSTRUCCIÓN DE LA MUESTRA.

El algoritmo de reconstrucción propuesto fue codificado en el programa de hojas de cálculo Excel. Asimismo, las restricciones comerciales para la gasolina, según la normatividad nacional, fueron elegidas para las propiedades de la fracción. Adicional a los índices comerciales las restricciones consideradas incluyen el análisis PIONA de la muestra.

3.6 RECONSTRUCCIÓN MOLECULAR DE LA MUESTRA DE GASOLINA.

El código generado sobre las hojas de Excel fue ejecutado para la generación de composiciones de las moléculas modelo para la muestra de gasolina de la GRB.

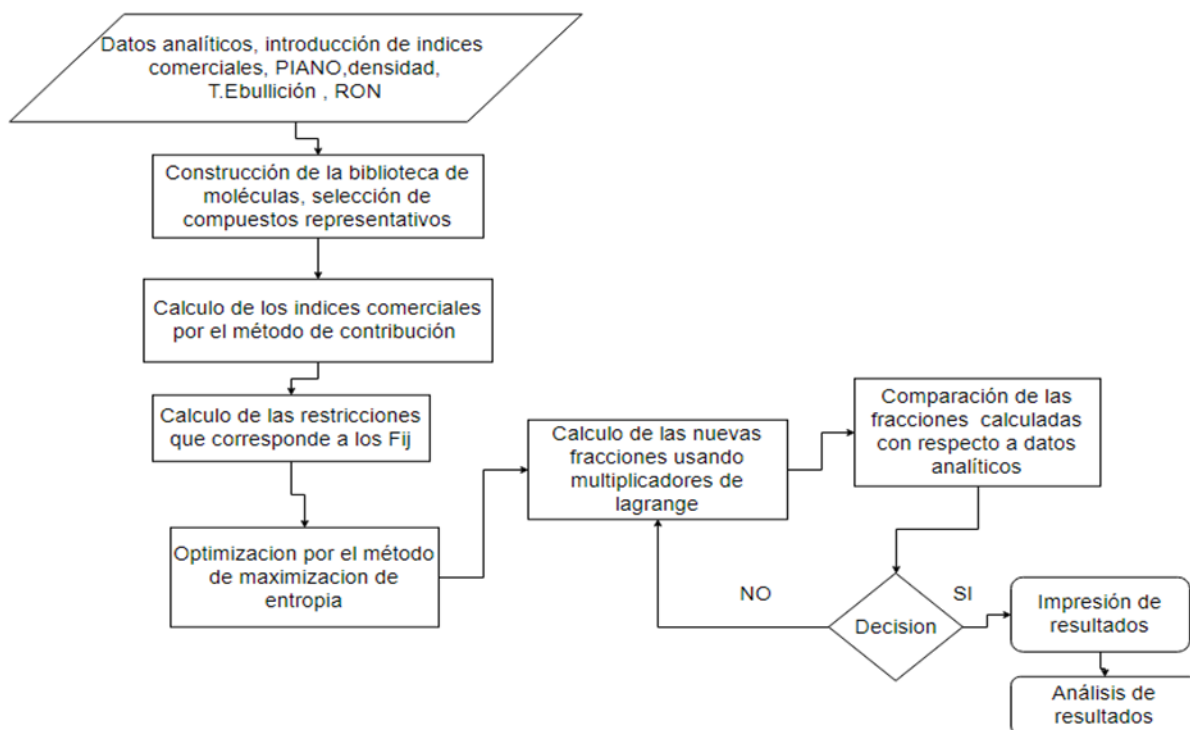
Los resultados fueron analizados según los aportes de cada familia en la reproducción de las restricciones.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 PROPOSICIÓN ALGORITMO DE RECONSTRUCCIÓN.

Con base en la información recopilada de los métodos de reconstrucción, se propone el algoritmo de reconstrucción molecular mostrado en la figura 4.

Figura 4: Algoritmo general de la reconstrucción molecular.



4.1.1 Construcción De La Biblioteca De Moléculas.

Se crea un documento en Excel con cada uno de los compuestos representativos de cada familia tomados del análisis PIONA; de igual manera se encuentra la información sobre él %peso, %volumen, %molar, formula química, densidad, volumen, temperatura de ebullición, peso molecular y la formula química dentro de la misma hoja de cálculo, esto se realiza para cada uno de los compuestos.

4.1.2 Obtención De la Matriz Para La Maximización.

La matriz de restricciones fue codificada en Excel (anexos) para: Densidad, Punto de ebullición, Octanaje, Las parafinas, Iso parafinas, aromáticos, naftenos, olefinas (PIONA).

Inicialmente se organizan los compuestos por familia, empezando con las parafinas, seguido de las Iso parafinas, aromáticos, naftenos y finalmente las olefinas de tal forma que se tienen así los ochenta componentes (ver tabla 4), dispuestos por colores para diferenciar a las familias con su respectivo número de compuestos. El siguiente es organizar las restricciones con sus respectivos (Fij) hallados, de este modo se va a tener una matriz de ocho columnas por ochenta filas, esto conformará el primer bloque de la información.

Tabla 4. Compuestos representativos por familias.

<i>Familia</i>	<i>Compuestos Seleccionados</i>
Parafina	5
Iso-parafina	20
Aromáticos	31
Naftenos	9
Olefinas	15

A continuación, se organiza en una columna las fracciones en volumen que se encuentran corregidas una a una para cada compuesto, y que corresponden al total de la mezcla.

Tabla 5. Porcentaje en volumen normalizado para el análisis PIONA.

%Volumen corregido	
Parafinas	7.38764953
Iso-Parafinas	33.142378
Olefinas	31.3954898
Naftenos	10.6510669
Aromáticos	17.4234158

Al lado se encuentra una nueva columna, esta vez se trata de los (Fj), cuyos valores son lo que se encuentran comercialmente para la gasolina, en el caso del PIONA estos valores se aclaran no corresponden al resumen por grupo del porcentaje en volumen, si no que su valor es cero al igual que para la temperatura de ebullición, densidad y octanaje debido a la deducción de la ecuación linealizada y a su vez la ecuación empleada para el cálculo de los (Fij) del PIONA.

Tabla 6. Restricciones establecidas para los índices comerciales.

	Fj
Parafinas	0
Iso-Parafinas	0
Olefinas	0
Naftenos	0
Aromáticos	0
Temperatura de ebullición	0
Densidad	0
Número de octano (RON)	0

4.1.3 Condiciones de la optimización

En este paso se establecen las restricciones y ajustes finales a la maximización para proceder a correr la optimización y así obtener los resultados finales, y consta de las siguientes restricciones:

Se inserta una nueva columna, esto se refiere al (suma producto) realizado en Excel, lo que se procede hacer es el suma producto entre cada una de las ocho columnas de los (Fij) de las restricciones por la columna de las Xn landa, por tanto esta nueva columna consta de ocho casillas y lo que se busca es que esta suma producto realizada reporte un valor de cero, con lo cual la distribución de los Xn landa reporte o alcance un mejor comportamiento a en la mezcla.

Los multiplicadores de Lagrange o landa (λ), se les asigna un rango de oscilación, el cual no debe ser menor a (-0,5) ni mayor a (0,5):

$$-0,5 \geq \lambda \leq 0,5$$

Esto para que aquellos ocho valores de landa que están directamente relacionados con la función objetivo y las restricciones para la gasolina no alteren los valores de Xn que se puedan obtener, de manera que estos valores de (λ) que se manejan no deben ser muy altos ni muy pequeños para que no acoplen erróneamente las condiciones en las que se van a obtener los resultados y principalmente por el comportamiento que tiene la función, junto con las restricciones.

Finalmente, la columna de las (SLiFj), se debe acotar a valores mayores o iguales a (-200):

$$SLiFj \geq -200$$

Esto sucede ya que el cambio con la linealización estos valores se ven directamente afectados, además de que están directamente conectados con la función objetivo, por tanto, valores menores a los dichos generan incongruencias en el desarrollo, así mismo no se trabaja con valores más cercanos a cero para no forzar la maximización y acotar valores generando respuestas erróneas.

A medida que se fueron acoplando las condiciones y revisando los detalles de procedimiento se fueron obteniendo los resultados de X_n lambda, se debe aclarar que no se llegó a la distribución final inmediatamente. Las debidas iteraciones se hicieron con los diferentes intervalos de lambda, acotando y variando cada vez dicho intervalo hasta obtener una mezcla de los compuestos con fracciones molares acordes a los estándares.

En cada iteración que se realizó con los nuevos X_n lambda, se estableció una sumatoria de los compuestos que conforman cada familia, de esta forma se permite hacer una comparación de resultados obtenidos respecto a las fracciones por familia reportadas por el análisis PIONA.

Llevando a cabo este proceso, tomando nota en cada iteración y volviendo a la secuencia de pasos se logra obtener una distribución de las fracciones final, que se acerca óptimamente satisfaciendo los requisitos. Los datos obtenidos fueron consignados en la tabla 7.

Tabla 7. Valores de los multiplicadores de Lagrange y nuevas fracciones.

$F_i \cdot X_n, \lambda$	λ	X_n, λ	Compuestos
2,64E-08	0,5	1,020892	n-Butano
-2,19E-09	0,495717	1,44587	n-Pentano
-3,51E-08	0,481032	0,898126	n-Hexano
1,43E-08	0,491225	3,476733	n-Heptano
-3,41E-09	0,491708	0,976324	n-Octano
-8,38E-09	0,052086	0,857965	Iso-pentano
-1,79E-09	-0,045415	1,247251	2-Metilpentano
-8,50E-09	0,013889	1,27193	3-Metilpentano
	0	1,680322	2,4-Dimetilpentano
	0	0,712235	2-Metilhexano

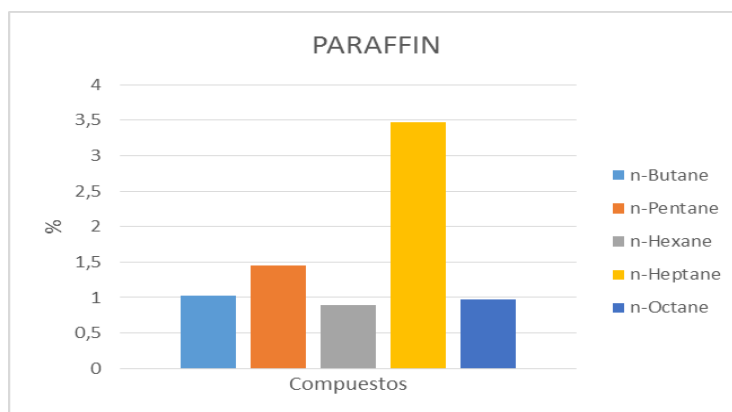
Fi*Xn, lamda	Lamda	Xn, Lamda	Compuestos
	0	1,96986	2,3-Dimetillpentano
	0	0,797034	3-Metillhexano
	0	1,332969	2,2,4-Trimetillpentano
	0	0,895155	2,5-Dimetilhexano
	0	1,109677	2,4-Dimetillhexano
	0	2,771928	2,3,4-Trimetillpentano

4.1.4. Comparación de las fracciones calculadas.

La maximización de la entropía fue efectuada utilizando el Solver de Excel. Las fracciones molares resultantes de la optimización fueron cotejadas según las contribuciones por familia para el PIONA.

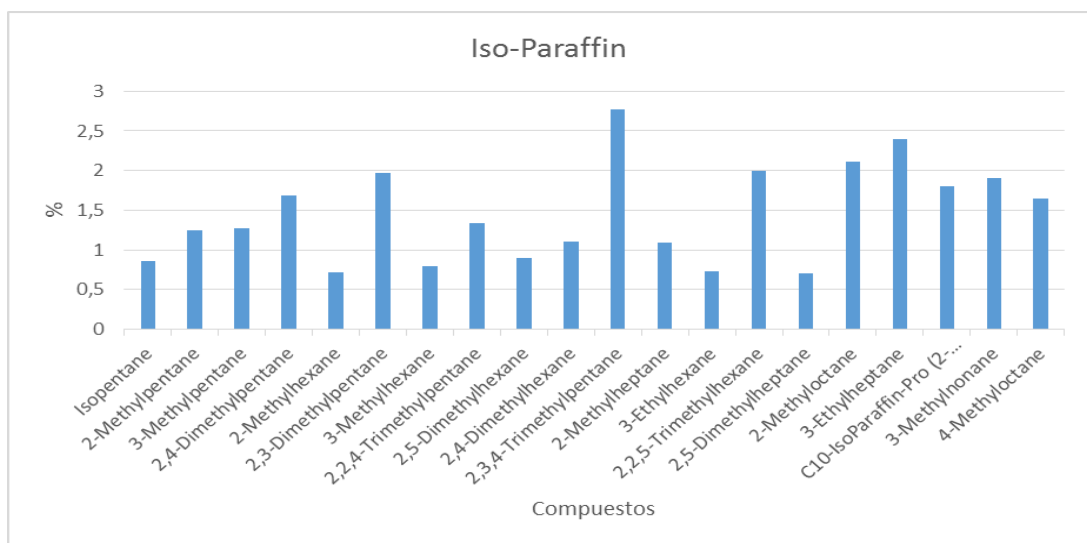
La contribución a la familia de parafinas de los compuestos ya reconstruidos se muestra en la figura 6 el cual evidencia como el n-Heptano representa la mayor contribución de la familia con respecto a los demás compuestos.

Figura 6. Contribución de cada compuesto con respecto a la familia de las parafinas



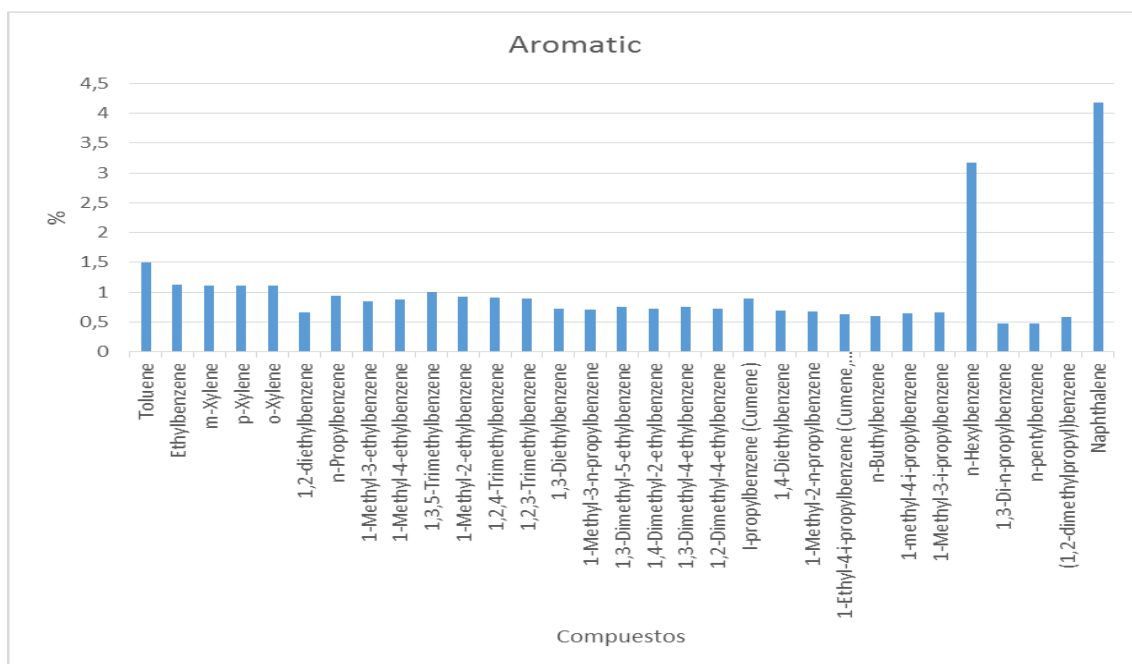
En el caso de las Iso-Parafinas (Figura 7) el compuesto con mayor aporte es el 2,3,4 Trimetilpentano seguido del 3-Etilpentano.

Figura 7. Contribución de cada compuesto con respecto a la familia de las iso-parafinas.



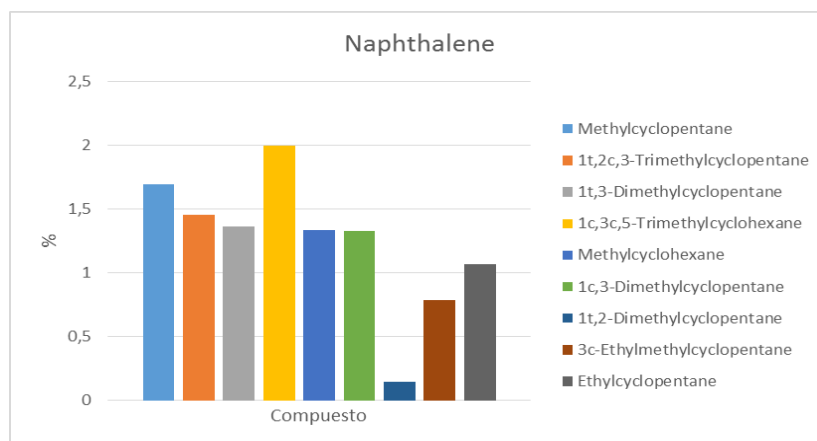
La figura 8 muestra como el Naftaleno y el n-Hexilbenzeno son las moléculas con mayor aporte en la familia de los aromáticos. Estos dos compuestos poseen cada uno por separado más del doble del % molar con respecto al tercer componente con más aporte en la familia.

Figura 8. Contribución de cada compuesto con respecto a la familia de los aromáticos.



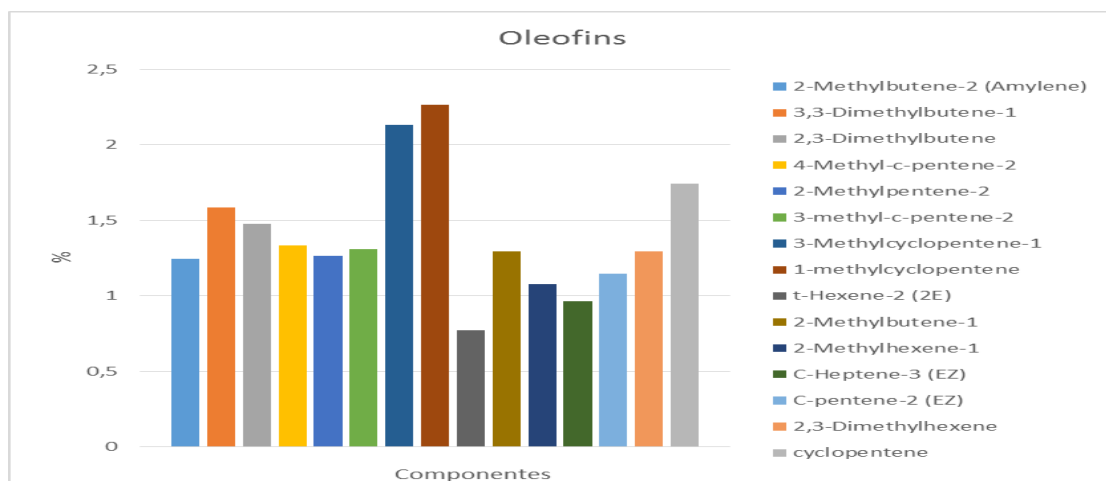
Para las naftas (Figura 9) la contribución de los compuestos representativos se da de una forma más uniforme, mostrando como el 1c, 3c, 5-Trimetilciclohexano es el compuesto con mayor aporte %mol en esta familia; sin embargo, los demás compuestos presentan un aporte con valores un poco por debajo de este, con excepción del 1t,2-dimetilciclopentano el cual posee una baja contribución a las naftas.

Figura 9. Contribución de cada compuesto con respecto a la familia de los naftenos.



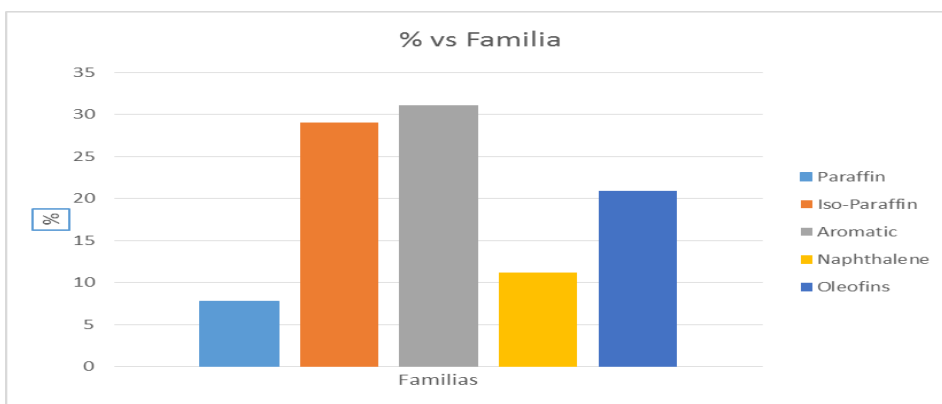
Las olefinas (Figura 10) muestran un comportamiento variante con respecto al %molar de unas moléculas con respecto a otras, teniendo valores que sobrepasan el 2% hasta valores por debajo del 1%. La mayoría de los compuestos representativos de esta familia arrojaron valores de entre 1 y 1,5 % molar de la biblioteca molecular. Sin embargo 4 moléculas sobresalen de esta media, siendo el 1-metilciclopentano la que genera mayor contribución a la familia de las olefinas, seguida muy de cerca del 3-metilciclopentano.

Figura 10. Contribución de cada compuesto con respecto a la familia de las olefinas.



La figura 11 representa las familias que generan mayor contribución en la gasolina K93910A son los aromáticos con un 31.08 % seguido de las Iso-Parafinas con un 29.03 %, valores los cuales no se desvían mucho de los análisis suministrados por ECOPEPETROL

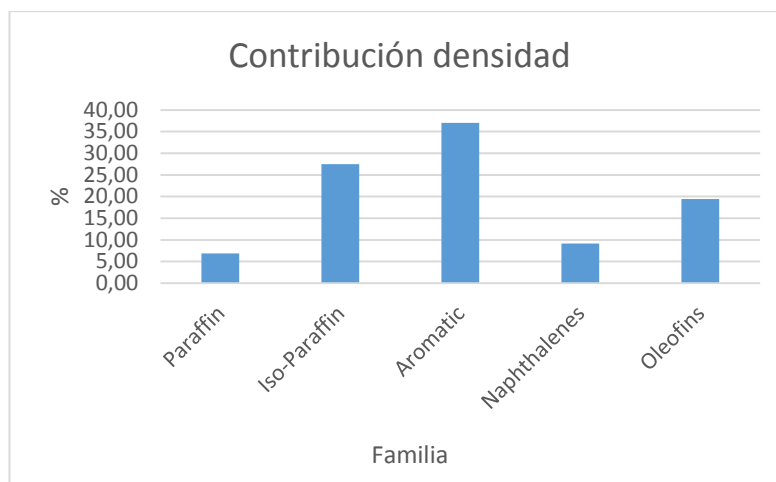
Figura 11. Contribución de cada familia en la gasolina.



Debido a la cantidad de moléculas establecidas para cada familia se da la contribución de las mismas, es decir, el mayor % molar lo generaron los aromáticos quienes poseen la mayor cantidad de moléculas presentes en la biblioteca con un total de 31 moléculas, seguida de las Iso-Parafinas con 20.

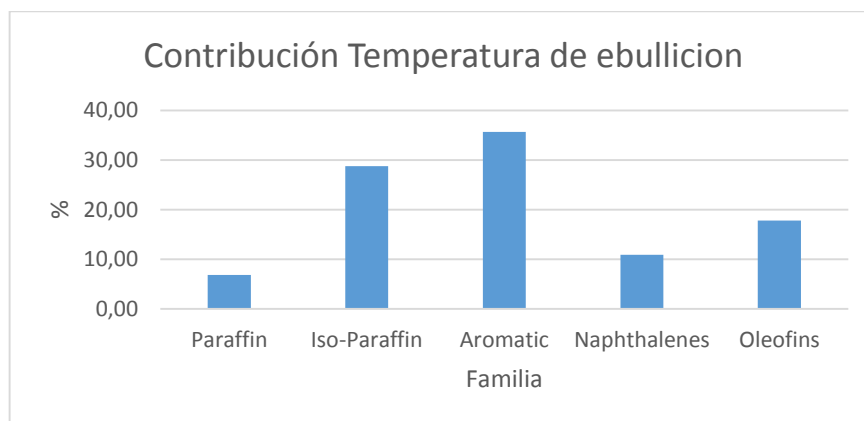
Respecto a la densidad (Figura 12), el mayor aporte se aprecia por parte de los aromáticos, con cerca del treinta y siete por ciento.

Figura 12. Aporte por familia a la restricción comercial de la densidad.



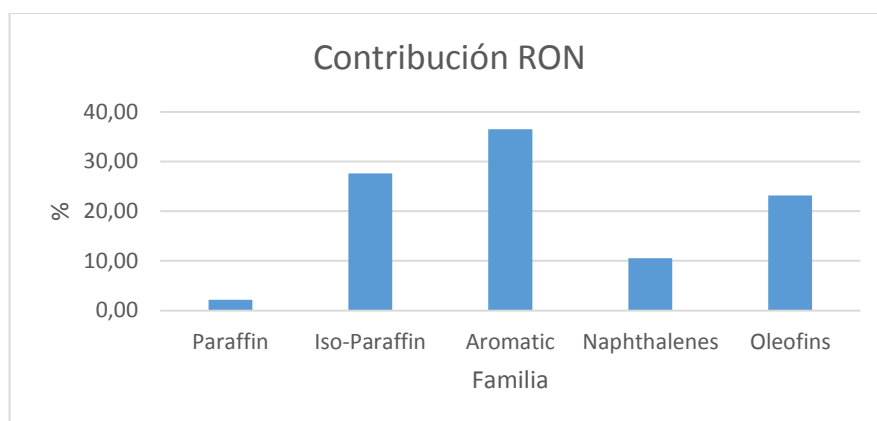
En la figura 13 se ilustran los aportes a la temperatura de ebullición por familias, mostrando como los aromáticos son los que presentan un mayor aporte con cerca del treinta y cinco por ciento.

Figura 13. Aporte por familia a la restricción comercial de la temperatura de ebullición.



Según la Figura 14, nuevamente los aromáticos aportan en mayor cantidad para la reconstrucción, con un aporte del treinta y seis por ciento. Demostrando así que los aromáticos son la familia de mayor influencia en el proceso y precisamente en este caso lo que respecta a estos índices.

Figura 14. Aporte por familia a la restricción comercial del RON.



En la tabla 8 se pueden apreciar los valores de contribución por familias obtenidos mediante el algoritmo de reconstrucción molecular (% mol reconstruido) para el análisis PIONA y a su derecha los valores suministrados obtenidos del análisis PIONA suministrado por la GRB normalizados. Donde los errores de los datos obtenidos con respecto a los experimentales no superan el 2%, dando así una buena representación de las propiedades reales de la materia prima tratada.

Tabla 8. Comparación por familia de los datos reconstruidos con respecto a los datos experimentales.

%Mol reconstruido	Familias	%Mol analíticos
7.817	Parafinas	7.399
29.030	Iso-Parafinas	30.13
31.081	Aromáticos	32.074
11.170	Naftenos	10.473
20.900	Olefinas	18.879

5. CONCLUSIONES

Según los resultados obtenidos en el presente trabajo el algoritmo de reconstrucción molecular propuesto que considera los datos experimentales del piano, la obtención de la gravedad específica y la temperatura de ebullición por el método de contribuciones, el peso molecular y el RON, conllevan a que se estime la composición para un conjunto de moléculas que representan las propiedades comerciales de la gasolina.

El algoritmo de reconstrucción molecular codificado en el presente trabajo consideró la maximización de la entropía con restricciones lineales. A pesar de la omisión de la restricción para el cumplimiento del RVP, la gasolina reconstruida cumplió con la exigencia comercial. El cálculo del RVP se efectuó a partir de la solución de un proceso flash utilizando el software comercial HYSYS.

6. RECOMENDACIONES

Establecer un método más preciso a la hora de obtener los números de octano de cada compuesto, esto con el fin de generar una menor dispersión de los datos calculados con respecto a los analíticos.

Considerar el RVP como una de las restricciones dentro de la matriz.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Dependencia del petróleo en Colombia Camilo Díaz. (2018). Colombia y la cuestión del petróleo. [online] Available at: <https://www.dinero.com/opinion/columnistas/articulo/dependencia-del-petroleo-en-colombia-camilo-diaz/244975> [Accessed 6 Nov. 2017].
- [2] Petróleo Brent, precio del barril de petróleo para Colombia USD \$ 78.51. (2018). Retrieved from <https://dolar.wilkinsonpc.com.co/commodities/petroleo-brent.html> [Accessed 20 Mar. 2018].
- [3] Van Geem, K., Hudebine, D., Reyniers, M., Wahl, F., Verstraete, J., & Marin, G. (2007). Molecular reconstruction of naphtha steam cracking feedstocks based on commercial indices. *Computers & Chemical Engineering*, 31(9), 1020-1034. doi: 10.1016/j.compchemeng.2006.09.001
- [4] Wang, Y., Ma, W., Zhou, N., Ren, J., & Cao, J. (2016). Analyzing crude oils from the Junggar Basin (NW China) using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS). *Acta Geochimica*, 36(1), 66-73. doi: 10.1007/s11631-016-0115-5
- [5] Nakabayashi, R., Sawada, Y., Aoyagi, M., Yamada, Y., Hirai, M., & Sakurai, T. et al. (2016). Chemical Assignment of Structural Isomers of Sulfur-Containing Metabolites in Garlic by Liquid Chromatography–Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance–Mass Spectrometry. *The Journal Of Nutrition*, 146(2), 397S-402S. doi: 10.3945/jn.114.202317
- [6] Eckert, E., Vaněk, T., Bělohav, Z. and Zámotný, P. (2012). Effective characterization of petroleum C7+ Fractions. ELSEVIER, pp.1-4.
- [7] Dente, M., Ranzi, E., & Goossens, A. (1979). Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model (SPYRO).

Computers & Chemical Engineering, 3(1-4), 61-75. doi: 10.1016/0098-1354(79)80013-7

[8] ¿Qué es un pseudo-componente? - Minitab. (2017). [online] Support.minitab.com. Available at: <http://support.minitab.com/es-mx/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/doe/mixture-designs/what-is-a-pseudo-component/> [Accessed 19 sep. 2017].

[9] Hauser, A., AlHumaidan, F., Al-Rabiah, H., & Halabi, M. (2014). Study on Thermal Cracking of Kuwaiti Heavy Oil (Vacuum Residue) and Its SARA Fractions by NMR Spectroscopy. *Energy & Fuels*, 28(7), 4321-4332. doi: 10.1021/ef401476j

[10] Pan, Y., Yang, B., & Zhou, X. (2015). Feedstock molecular reconstruction for secondary reactions of fluid catalytic cracking gasoline by maximum information entropy method. *Chemical Engineering Journal*, 281, 945-952. doi: 10.1016/j.cej.2015.07.037

[11] Verstraete, J., Schnongs, P., Dulot, H. and Hudebine, D. (2010). Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions. *Chemical Engineering Science*, 65(1), pp.304-312.

[12] Van Geem, K., Hudebine, D., Reyniers, M., Wahl, F., Verstraete, J., & Marin, G. (2007). Molecular reconstruction of naphtha steam cracking feedstocks based on commercial indices. *Computers & Chemical Engineering*, 31(9), 1020-1034. doi: 10.1016/j.compchemeng.2006.09.001

[13] Chen, J., Fang, Z., & Qiu, T. (2017). Molecular reconstruction model based on structure oriented lumping and group contribution methods. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. doi: 10.1016/j.cjche.2017.09.013

[14] de Oliveira, L., Vazquez, A., Verstraete, J. and Kolb, M. (2013). Molecular Reconstruction of Petroleum Fractions: Application to Vacuum Residues from Different Origins. *Energy & Fuels*, 27(7), pp.3622-3641.

- [15] Quann, R. F.; Jaffe, S. B. Structure oriented lumping: Describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31, 2483.
- [16] Neurock, M.; Nigam, A.; Trauth, D. M.; Klein, M. T. Molecular representation of complex hydrocarbon feedstocks through efficient characterization and stochastic algorithms. *Chem. Eng. Sci.* 1994, 49, 4153–4177.
- [17] Trauth, D. M.; Stark, S. M.; Petti, T. F.; Neurock, M.; Klein, M. T. Representation of the molecular structure of petroleum resid through characterization and Monte Carlo modeling. *Fuel* 1994, 8, 576–580.
- [18] Pereira de Oliveira, L., Verstraete, J., & Kolb, M. (2012). A Monte Carlo modeling methodology for the simulation of hydrotreating processes. *Chemical Engineering Journal*, 207-208, 94-102. doi: 10.1016/j.cej.2012.05.039
- [19] Hirsch, E.; Altgelt, K. H. Integrated structural analysis A method for the determination of average structural parameters of petroleum heavy ends. *Anal. Chem.* 1970, 42, 1330.
- [20] Allen, D. T.; Liguras, D. K. Structural models of catalytic cracking chemistry: A case study of a group contribution approach to lumped kinetic modeling. *Chemical Reactions in Complex Mixtures*; Sapre, A. V., Krambeck, F. J., Eds.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1991; pp 102–125.
- [21] Hudebine, D.; Vera, C.; Wahl, F.; Verstraete, J. Molecular representation of hydrocarbon mixtures from overall petroleum analyses. *AIChE Spring Meeting 2002*, 10–14.
- [22] Hudebine, D., & Verstraete, J. (2011). Reconstruction of Petroleum Feedstocks by Entropy Maximization. Application to FCC Gasolines. *Oil & Gas Science and Technology – Revue D'IFP Energies Nouvelles*, 66(3), 437-460. doi: 10.2516/ogst/2011110

- [23] Lissitsyna, K., Huertas, S., Quintero, L. and Polo, L. (2018). PIONA analysis of kerosene by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry.
- [24] GRB; Gerencia refinera de Barrancabermeja
- [25] Hudebine, D., & Verstraete, J. (2011). Reconstruction of Petroleum Feedstocks by Entropy Maximization. Application to FCC Gasolines. *Oil & Gas Science and Technology – Revue D'IFP Energies Nouvelles*, 66(3), 448-460. doi: 10.2516/ogst/2011110
- [26] Al-Fahemi, J., Albis, N., & Gad, E. (2014). QSPR Models for Octane Number Prediction. *Journal of Theoretical Chemistry*, 2014, 1-6. doi: 10.1155/2014/520652
- [27] Evans, D., & Rubenstein, S. (2004). Chem office Ultra 2004 [Windows/linux/mac]. Perkin Elmer.
- [28] Vázquez Esparragoza, J., Iglesias Silva, G., & H. Lavinka, M. (1995). How to Estimate Reid Vapor Pressure (RVP) of Blends [eBook] (47th ed.). Retrieved from [https://www.bre.com/PDF/How-to-Estimate-Reid-Vapor-Pressure-\(RVP\)-of-Blends.pdf](https://www.bre.com/PDF/How-to-Estimate-Reid-Vapor-Pressure-(RVP)-of-Blends.pdf)
- [29] Mei, H., Wang, Z., & Huang, B. (2017). Molecular-Based Bayesian Regression Model of Petroleum Fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(50), 14865-14872. doi: 10.1021/acs.iecr.7b02905
- [30] Petróleo Brent. (2018). Retrieved from <https://www.zonaeconomica.com/petroleo/brent> [Accessed 19 Mar. 2018].
- [31] Neurock, M. A computational chemical reaction engineering analysis of complex heavy hydrocarbon reaction systems. PhD Thesis. University of Delaware, 1992.
- [32] Faulon, J. L.; Vandenbroucke, M.; Drappier, J. M.; Behar, F.; Romero, M. Modélisation des Structures Chimiques des Macromolécules Sédimentaires: le logiciel XMOL. *Rev. Inst. Fr. Pet.* 1990, 45, 161

BIBLIOGRAFÍA

¿Qué es un pseudo-componente? - Minitab. (2017). [online] Support.minitab.com. Available at: <http://support.minitab.com/es-mx/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/doe/mixture-designs/what-is-a-pseudo-component/> [Accessed 19 sep. 2017].

AL-FAHEMI, Jabir H., ALBIS, Nahla A., & GAD, Elshafire A. QSPR Models for Octane Number Prediction. *Journal of Theoretical Chemistry*, 2014, 1-6. doi: 10.1155/2014/520652

ALLEN, David T.; LIGURAS, Dimitris K. Structural models of catalytic cracking chemistry: A case study of a group contribution approach to lumped kinetic modeling. *Chemical Reactions in Complex Mixtures*; Sapre, A. V., Krambeck, F. J., Eds.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1991; pp 102–125.

CHEN, Jincui., FANG, Zhou., & QIU, Tong. Molecular reconstruction model based on structure oriented lumping and group contribution methods. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2017. doi: 10.1016/j.cjche.2017.09.013

DENTE, Mario., RANZI, Elizeo., & GOOSSENS, Arie. Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model (SPYRO). *Computers & Chemical Engineering*, 3(1-4), 61-75. 1979. doi: 10.1016/0098-1354(79)80013-7

Dependencia del petróleo en Colombia Camilo Díaz. *Colombia y la cuestión del petróleo*. 2018. [online] Available at: <https://www.dinero.com/opinion/columnistas/articulo/dependencia-del-petroleo-en-colombia-camilo-diaz/244975> [Accessed 6 Nov. 2017].

ECKERT, Egon., VANĚK, Tomáš., BĚLOHLAV, Zdeněk. and ZÁMOSTNÝ, Petr. Effective characterization of petroleum C7+ Fractions. *ELSEVIER*, 2012. pp.1-4.

EVANS, David., & RUBENSTEIN, Stewart. (2004). Chem office Ultra [Windows/linux/mac]. Perkin Elmer. 2004

FAULON, Jean. Loup.; VANDENBROUCKE, Mireille.; DRAPPIER, Jean. Marie.; BEHAR, F.; ROMERO, Marcio. Modélisation des Structures Chimiques des Macromolécules Sédimentaires: le logiciel XMOL. Rev. Inst. Fr. Pet. 1990, 45, 161

GRB; Gerencia refinera de Barrancabermeja

HAUSER, Andreí., ALHUMAIDAN, Faisal., Al-RABIAH, Hassan., & HALABI, Mamun. Study on Thermal Cracking of Kuwaiti Heavy Oil (Vacuum Residue) and Its SARA Fractions by NMR Spectroscopy. Energy & Fuels, 28(7), 4321-4332. 2014. doi: 10.1021/ef401476j

HIRSCH, Jorge. E.; ALTGELT, Klaus. H. Integrated structural analysis A method for the determination of average structural parameters of petroleum heavy ends. Anal. Chem. 1970, 42, 1330.

HUDEBINE, Damien., & VERSTRAETE, Jan. Reconstruction of Petroleum Feedstocks by Entropy Maximization. Application to FCC Gasolines. Oil & Gas Science and Technology – Revue D'IFP Energies Nouvelles, 66(3), 437-460. 2011. doi: 10.2516/ogst/2011110

HUDEBINE, Damien., & VERSTRAETE, Jan. Molecular representation of hydrocarbon mixtures from overall petroleum analyses. AIChE Spring Meeting 2002, 10–14.

LISSITSYNA, Kristina., HUERTAS, Sonia., QUINTERO, Luis. Carlos. and POLO, Luisa. PIONA analysis of kerosene by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry. 2018

MEI, Hua., WANG, Zhenlei., & HUANG, Biao. Molecular-Based Bayesian Regression Model of Petroleum Fractions. Industrial & Engineering Chemistry Research, 56(50), 14865-14872. 2017. doi: 10.1021/acs.iecr.7b02905

NAKABAYASHI, Ryo., SAWADA, Yuji., AOYAGI, Morihito., YAMADA, Yutaka., HIRAI, Masami., & SAKURAI, Tetsuya. et al. Chemical Assignment of Structural Isomers of Sulfur-Containing Metabolites in Garlic by Liquid Chromatography–Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance–Mass Spectrometry. *The Journal Of Nutrition*, 146(2), 397S-402S. 2016. doi: 10.3945/jn.114.202317

NEUROCK, Matthew. A computational chemical reaction engineering analysis of complex heavy hydrocarbon reaction systems. PhD Thesis. University of Delaware, 1992.

NEUROCK, Matthew.; NIGAM, Abhash.; TRAUTH, Daniel.; KLEIN, Michael. T. Molecular representation of complex hydrocarbon feedstocks through efficient characterization and stochastic algorithms. *Chem. Eng. Sci.* 1994, 49, 4153–4177.

PAN, Yanbo., YANG, Bolun., & ZHOU, Xiaowei. Feedstock molecular reconstruction for secondary reactions of fluid catalytic cracking gasoline by maximum information entropy method. *Chemical Engineering Journal*, 281, 945-952. 2015. doi: 10.1016/j.cej.2015.07.037

PEREIRA DE OLIVEIRA, Luiz., VAZQUEZ, Abril., VERSTRAETE, Jan. and KOLB, Max. Molecular Reconstruction of Petroleum Fractions: Application to Vacuum Residues from Different Origins. *Energy & Fuels*, 27(7), 2013. pp.3622-3641.

PEREIRA de OLIVEIRA, Luiz., VERSTRAETE, Jan., & KOLB, Max. A Monte Carlo modeling methodology for the simulation of hydrotreating processes. *Chemical Engineering Journal*, 207-208, 94-102. 2012. doi: 10.1016/j.cej.2012.05.039

Petróleo Brent, precio del barril de petróleo para Colombia USD \$ 78.51. Retrieved from <https://dolar.wilkinsonpc.com.co/commodities/petroleo-brent.html> [Accessed 20 Mar. 2018].

_____. Retrieved from <https://www.zonaeconomica.com/petroleo/brent> [Accessed 19 Mar. 2018].

QUANN, Richard. F.; JAFFE, Stephen. B. Structure oriented lumping: Describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31, 2483.

TRAUTH, Daniel. M.; STARK, Scott. M.; PETTI, Thomas. F.; NEUROCK, Matthew.; KLEIN, Michael. T. Representation of the molecular structure of petroleum resid through characterization and Monte Carlo modeling. *Fuel* 1994, 8, 576–580.

VAN GEEM, Kevin., HUDEBINE, Damien., REYNIERS, Marie., Wahl, Françoise., Verstraete, Jan., & Marin, Guy. Molecular reconstruction of naphtha steam cracking feedstocks based on commercial indices. *Computers & Chemical Engineering*, 31(9), 1020-1034. 2007. doi: 10.1016/j.compchemeng.2006.09.001

VAN GEEM, Kevin., HUDEBINE, Damien., REYNIERS, Marie., Wahl, Françoise., VERSTRAETE, Jan., & MARIN, Guy. Molecular reconstruction of naphtha steam cracking feedstocks based on commercial indices. *Computers & Chemical Engineering*, 31(9), 1020-1034. 2007. doi: 10.1016/j.compchemeng.2006.09.001

VÁZQUEZ ESPARRAGOZA, Javier., IGLESIAS SILVA, Gustavo., & HLAVINKA, Michael. How to Estimate Reid Vapor Pressure (RVP) of Blends [eBook] (47th ed.). 1995. Retrieved from [https://www.bre.com/PDF/How-to-Estimate-Reid-Vapor-Pressure-\(RVP\)-of-Blends.pdf](https://www.bre.com/PDF/How-to-Estimate-Reid-Vapor-Pressure-(RVP)-of-Blends.pdf)

VERSTRAETE, Jan., SCHNONGS, Ph., DULOT, Hugues. and HUDEBINE, Damien. Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions. *Chemical Engineering Science*, 65(1), 2010. pp.304-312.

WANG, Yuce., MA, Wanyun., ZHOU, Ni., REN, Jiangling., & CAO, Jian. Analyzing crude oils from the Junggar Basin (NW China) using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS). *Acta Geochimica*, 36(1), 66-73. 2016. doi: 10.1007/s11631-016-0115-5

ANEXOS

ANEXO A. CÁLCULO DE LA RESTRICCIÓN Fij PARA EL N-BUTANO

Debido a que el compuesto n-butano no hace parte de la familia K de parafinas, obteniendo así $i=k$.

Fij para parafinas $i=k$, ecuación (1)

$$F_{i,j} = \frac{58.12}{0.59} * \left(\frac{7.38}{100} - 1 \right)$$

$$F_{i,j} = -89.87$$

Para cada una de las demás familias se empleará la ecuación (2) debido a que el compuesto n-Butano no se encuentra en ninguna de esas familias, teniendo así que:

Iso-Parafinas:

$$F_{i,j} = \frac{58.12}{0.59} * \left(\frac{33.14}{100} \right)$$

$$F_{i,j} = 32.16$$

Aromáticos:

$$F_{i,j} = \frac{58.12}{0.59} * \left(\frac{31.39}{100} \right)$$

$$F_{i,j} = 30.46$$

Naftenos:

$$F_{i,j} = \frac{58.12}{0.59} * \left(\frac{10.65}{100} \right)$$

$$F_{i,j} = 10.33$$

Olefinas:

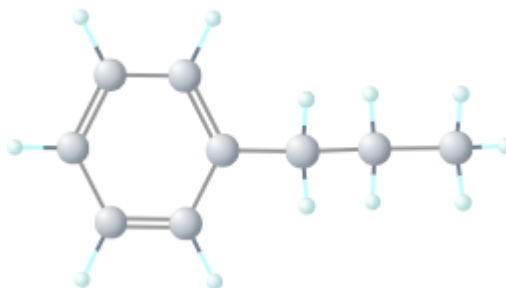
$$F_{i,j} = \frac{58.12}{0.59} * \left(\frac{17.43}{100}\right)$$

$$F_{i,j} = 16.90$$

ANEXO B. CÁLCULO DEL VOLUMEN.

A continuación, se presenta como ejemplo la molécula de n-propil benceno para el cálculo del volumen.

Figura 15. Estructura n-propil benceno



La figura 15 muestra el anillo se puede evidenciar que posee 5 grupos CH y un C, ambos aromáticos, la cadena de ramificación que está unida al anillo posee 2 grupos CH y un grupo CH₃ ambos alifáticos; la aclaración de alifáticos y aromáticos se hace con el fin de elegir el valor de cada grupo de la tabla de correlaciones, obteniendo así los siguientes valores de $\Delta V_{m,i}^{20}$

Tabla 9. Contribuciones de aromáticos

CH aromático	11.22
C aromático	-6.15
CH alifático	-0.93
CH ₃ alifático	32.14

De esta forma la ecuación (4) queda escrita:

$$\Delta V_m^{20} = (5 * 11.22) + (1 * -6.15) + (2 * -0.93) + (1 * 32.14) \quad (4)$$

La ecuación (4) se le debe sumar un valor de ajuste según el número de anillos que posea.

Tabla 10. Correcciones para anillos

1 anillo	25.44
2 anillos	52.10
3 anillos	73.74

De acuerdo con la estructura del n-propil benceno se debe sumar a la ecuación (4) el valor de 25.44 el cual es el valor de ajuste para una molécula con un anillo, así pues, la ecuación queda escrita:

$$\Delta V_m^{20} = (5 * 11.22) + (1 * -6.15) + (2 * -0.93) + (1 * 32.14) + 25.44$$

$$\Delta V_m^{20} = 140.29$$

ANEXO C. CÁLCULO DE LA DENSIDAD Y TEMPERATURA DE EBULLICIÓN

Ahora para el respectivo cálculo de la densidad donde M es el Peso molecular del compuesto, para este ejemplo el valor de M es igual a 120.19158. La ecuación (5) queda escrita como:

$$d^{20} = \frac{120.19158}{140.29}$$

$$d^{20} = 0.85673662 \text{ (g/mL)}$$

CÁLCULO DE TEMPERATURA DE EBULLICIÓN

Tabla 11. Contribuciones punto de ebullición

CH aromático	0.38136
C aromático	-0.14943
CH alifático	-0.33431
CH ₃ alifático	0.87577

Para el término $T_{b,o}$ se establece un valor constante de 307.63 K. la ecuación (6) quedaría escrita de la siguiente forma:

$$Tb = \text{Ln}[(5 * 0,38136) + (1 * -0,14943) + (3 * -0,33431) + (1 * 0,87577) + \mathbf{0,89744}] * 307,63$$

El término subrayado de la ecuación (6) es la corrección de un anillo para las contribuciones de la temperatura de ebullición.

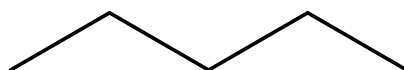
$$T_b = 437.8515956 \text{ [K]}$$

ANEXO D. CÁLCULO DE OCTANAJE

Se toma un compuesto de lo que conforman el paquete de los ochenta en cuestión, el n-pentano:

Figura 16. Estructura del n-pentano

Chemical Formula: C₅H₁₂



n-pentane

El dibujo que se obtuvo, el nombre, fórmula química y demás características se extraen del programa chem office ultra, a continuación, se verá la información requerida:

Figura 17. Propiedades químicas n-pentano

Boiling Point: 314 [K]
Melting Point: 145,61 [K]
Critical Temp: 484,56 [K]
Critical Pres: 34,68 [Bar]
Critical Vol: 315,5 [cm³/mol]
Gibbs Energy: -8,78 [kJ/mol]
Log P: 2,58
MR: 25,27 [cm³/mol]
Henry's Law: -1,72
Heat of Form: -146,53 [kJ/mol]
tPSA: 0
CLogP: 3.339
CMR: 2.4964

Una vez obtenidas las propiedades se procede a aplicar la ecuación (7) y así obtener los números de octano correspondientes a cada compuesto para corroborar la información con los hallados en la literatura, como se verá a continuación:

$$\text{Número de octano} = -193,57 + 1,47(72,148) - 53,06(3,16) - 8,67(319,19)$$

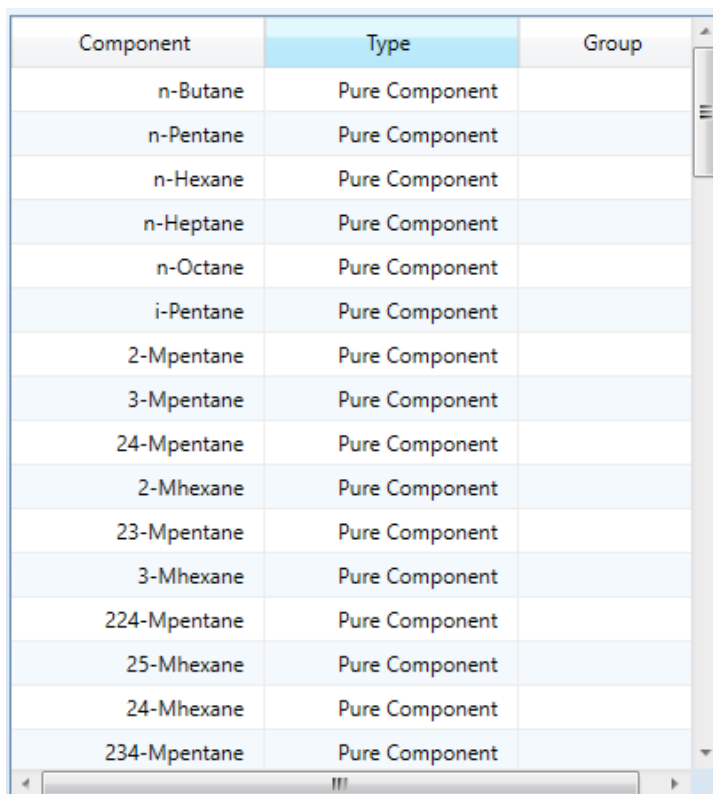
$$-24,94(24,81) - 50,52(2,63) + 4,33(34,68) + 3,72(315,5) + 5,17(484,56)$$

$$\text{Número de octano}(n - \text{Pentano}) = 55,032$$

ANEXO E. CÁLCULO DEL RVP

El primer paso de la simulación es ingresar las 80 moléculas representativas a software de simulación HYSYS licenciado por la UIS.

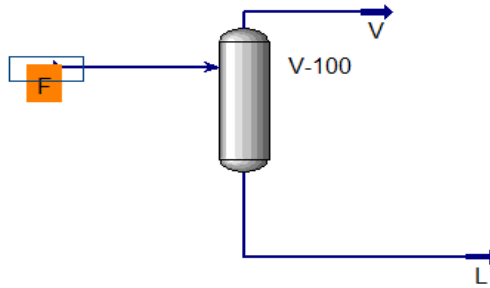
Figura 18. Lista de moléculas representativas introducidas al simulador.



Component	Type	Group
n-Butane	Pure Component	
n-Pentane	Pure Component	
n-Hexane	Pure Component	
n-Heptane	Pure Component	
n-Octane	Pure Component	
i-Pentane	Pure Component	
2-Mpentane	Pure Component	
3-Mpentane	Pure Component	
24-Mpentane	Pure Component	
2-Mhexane	Pure Component	
23-Mpentane	Pure Component	
3-Mhexane	Pure Component	
224-Mpentane	Pure Component	
25-Mhexane	Pure Component	
24-Mhexane	Pure Component	
234-Mpentane	Pure Component	

Posteriormente se procede a ingresar el paquete termodinámico adecuado para las propiedades de los compuestos ingresados, se construye una torre de destilación flash.

Figura 19. Torre de destilación flash.



Las fracciones de los compuestos ingresadas son tomadas de la última iteración de la reconstrucción molecular.

Figura 20. Fracciones de los compuestos

	Mass Flows
n-Butane	1.0208
n-Pentane	1.4458
n-Hexane	0.8981
n-Heptane	3.4767
n-Octane	0.9763
i-Pentane	0.8579
2-Mpentane	1.2472
3-Mpentane	1.2719
24-Mpentane	1.6803
2-Mhexane	0.7122
23-Mpentane	1.9698
3-Mhexane	0.7970
224-Mpentane	1.3329
25-Mhexane	0.8951
24-Mhexane	1.1096
234-Mpentane	2.7719
2-Mheptane	1.0901
3-Ehexane	0.7335
25-Mheptane	1.9909
225-Mhexane	0.7102
2-Moctane	2.1146
3-Eheptane	2.3918
2-Mnonane	1.8000
3-Mnonane	1.8995
4-Moctane	1.6528
Toluene	1.5015
5-Pentane	1.1205

Se establece el primer valor para la relación L/F el cual se indica que sea de 0,97. Los valores de las densidades para el cálculo de Vo se pueden obtener empleando el HYSYS a cada una de esas temperaturas.

Figura 21. Densidad obtenida de Hysys

Stream Name	F
Molecular Weight	103.6
Molar Density [kgmole/m3]	0.4628
Mass Density [kg/m3]	47.94
Act. Volume Flow [m3/h]	2.023
Mass Enthalpy [kJ/kg]	-1446
Mass Entropy [kJ/kg-K]	1.363
Heat Capacity [kJ/kgmole-K]	212.8
Mass Heat Capacity [kJ/kg-K]	2.054
LHV Molar Basis (Std) [kJ/kgmole]	<empty>
HHV Molar Basis (Std) [kJ/kgmole]	<empty>
HHV Mass Basis (Std) [kJ/kg]	<empty>
CO2 Loading	<empty>
CO2 Apparent Mole Conc. [kgmole/m3]	<empty>
CO2 Apparent Wt. Conc. [kgmol/kg]	<empty>
LHV Mass Basis (Std) [kJ/kg]	<empty>
Phase Fraction [Vol. Basis]	1.979e-002
Phase Fraction [Mass Basis]	1.773e-002
Phase Fraction [Act. Vol. Basis]	0.9357
Mass Exergy [kJ/kg]	0.6885
Partial Pressure of CO2 [kPa]	0.0000
Cost Based on Flow [Cost/s]	0.0000
Act. Gas Flow [ACT_m3/h]	1.893
Avg. Liq. Density [kgmole/m3]	7.194
Specific Heat [kJ/kgmole-K]	212.8
Std. Gas Flow [STD_m3/h]	22.14
Std. Ideal Liq. Mass Density [kg/m3]	745.2

De igual manera estos valores son reportados para cada una de las corrientes de salida. Se empleo un total de 3 iteraciones para establecer el valor de la presión de la torre.

Figura 22. Valores de corrientes de salida.

Name	F	L	V
Vapour	0.0238	0.0000	1.0000
Temperature [C]	37.78	37.78	37.78
Pressure [kPa]	30.00	30.00	30.00

Dando un valor de presión de 30 kPa lo cual está por debajo de la restricción comercial de la gasolina.

ANEXO F. CÁLCULO DE LINEALIZACIÓN DE RESTRICCIONES

En la tabla de a continuación se presentan en resumen los valores calculados para la densidad, la temperatura de ebullición y el octano a partir de las ecuaciones (5, 6 y 7) respectivamente.

Tabla 12. Valores de restricciones comerciales.

Densidad Calculada por contribución	T. Ebullición Calculada	Octano- Calculado	Compuestos
0,598950948	265,6817972	40	n-Butane
0,636120437	303,4848391	60	n-Pentane
0,663908783	337,1467123	26	n-Hexane
0,685469558	367,4857977	100	n-Heptane
0,702685285	395,0995501	40	n-Octane
0,64493412	294,3129205	50	Isopentane
0,671932632	328,9382577	73,4	2-Methylpentane
0,671932632	328,9382577	74,5	3-Methylpentane
0,700321079	352,4456417	83,1	2,4-Dimethylpentane
0,692815737	360,0576255	46,4	2-Methylhexane
0,700321079	352,4456417	91,1	2,3-Dimethylpentane
0,692815737	360,0576255	52	3-Methylhexane
0,728963114	379,0469242	66,56	2,2,4-Trimethylpentane
0,716345917	381,3798696	55,5	2,5-Dimethylhexane
0,716345917	381,3798696	65,2	2,4-Dimethylhexane

Densidad Calculada por contribución	T. Ebullición Calculada	Octano- Calculado	Compuestos
0,728963114	379,0469242	100,2	2,3,4-Trimethylpentane
0,709449848	388,3161873	70,12	2-Methylheptane
0,709449848	388,3161873	52,4	3-Ethylhexane
0,741016293	405,6850035	86,4	2,2,5-Trimethylhexane
0,729385237	407,8251068	50,3	2,5-Dimethylheptane

Ahora con los datos anteriores y junto con el peso molecular, el porcentaje molar corregido y los valores comerciales de (RON, T. ebullición, Densidad) se desarrollan las ecuaciones, como se verá a continuación. Este proceso se debe aplicar de igual forma para la T. ebullición y el RON.

Para el n-butano, aplicando la ecuación (9) se tiene la densidad linealizada.

$$58,1222 * \left(\frac{1}{0,598950948} - \frac{1}{0,775} \right) = 22,0436 \left(\frac{g}{cm^3} \right)$$

Así para cada dato que se obtiene y como corresponde para RON Y T. ebullición se genera finalmente la tabla (5), que se agrupara con los demás datos para formar la matriz de la optimización.

Tabla 13. Restricciones con ajuste lineal.

Compuestos	Linealización Fij		
	Densidad (g/cm3)	Punto ebullición (k)	Octano
n-Butane	22,0436129	12,4665544	49,9756
n-Pentane	20,3248	10,28324255	35,7273

n-Hexane	18,6059871	7,399026744	85,019
n-Heptane	16,88717419	3,89777309	-12,4253
n-Octane	15,16836129	-0,154358857	83,7184
Isopentane	18,7748	11,16877408	46,42605
2-Methylpentane	17,0559871	8,36340595	23,21325
3-Methylpentane	17,0559871	8,36340595	21,8025
2,4-Dimethylpentane	13,78717419	5,96705958	12,01872
2-Methylhexane	15,33717419	4,930780125	65,22813
2,3-Dimethylpentane	13,78717419	5,96705958	0,57232
3-Methylhexane	15,33717419	4,930780125	57,12885
2,2,4-Trimethylpentane	9,30836129	2,36665197	39,08098
2,5-Dimethylhexane	12,06836129	2,036324988	57,4056
2,4-Dimethylhexane	12,06836129	2,036324988	41,93798
2,3,4-Trimethylpentane	9,30836129	2,36665197	-13,6329
2-Methylheptane	13,61836129	0,939302186	34,423938

Linealización Fij			
Compuestos	Densidad (g/cm ³)	Punto ebullición (k)	Octano
3-Ethylhexane	13,61836129	0,939302186	62,95491
2,2,5-Trimethylhexane	7,589548387	-1,996478404	8,82708
2,5-Dimethylheptane	10,34954839	-2,404630779	72,44608

2-Methyloctane	11,89954839	-3,555947905	-15,07815
3-Ethylheptane	11,89954839	-3,555947905	-23,94765
C10-IsoParaffin-Pro (2-methylnonane)	10,18073548	-8,509690212	-6,78195
3-Methylnonane	10,18073548	-8,509690212	-10,65735
4-Methyloctane	11,89954839	-3,555947905	2,66085

ANEXO G. RESUMEN DEL CÁLCULO POR FAMILIA

En el siguiente anexo se presentó, el resumen del cálculo por familia de los datos y propiedades necesarias para la caracterización y la posterior formación de la matriz para la optimización.

Tabla 14. Caracterización por compuestos de parafinas.

Compuesto	%Peso	%Peso corregido	%Volumen	%Molar	%Molar corregido	#Carbonos	#Hidrogenos
n-Butane	0,591	0,944	0,0775	1,073	1,594	4	10
n-Pentane	1,457	2,329	1,767	2,132	3,168	5	12
n-Hexane	0,941	1,504	1,083	1,152	1,711	6	14
n-Heptane	0,899	1,437	0,999	0,947	1,407	7	16
n-Octane	1,231	1,968	1,33	1,137	1,689	8	18

Compuesto	Formula química	Volumen	Densidad	Temperatura de ebullición	Peso molecular
n-Butane	C4H10	97,04	0,598	265,68	58,12
n-Pentane	C5H12	113,42	0,636	303,48	72,14
n-Hexane	C6H14	129,8	0,663	337,14	86,17
n-Heptane	C7H16	146,18	0,685	367,48	100,20
n-Octane	C8H18	162,56	0,702	395,09	114,22

Tabla 14. Caracterización por compuestos de parafinas.

		k=i	P	I	O	N	A
Compuesto	%Volumen corregido	Fij	Fij				
n-Butane	1,180	-89,94		31,83	17,72	10,22	30,15
n-Pentane	2,739	-105,12		37,20	20,72	11,95	35,24
n-Hexane	1,695	-120,30		42,57	23,71	13,68	40,33
n-Heptane	1,568	-135,49		47,95	26,70	15,41	45,42
n-Octane	2,095	-150,67		53,32	29,69	17,13	50,51

Tabla 15. Caracterización por compuestos de Iso-parafinas.

Compuesto	%Peso	%Peso corregido	%Volumen	%Molar	%Molar corregido	#Carbonos	#Hidrógenos
Isopentane	5,161	8,251	6,324	7,55	11,218	5	12
2-Methylpentane	1,807	2,889	2,1	2,213	3,288	6	14
3-Methylpentane	1,227	1,961	1,403	1,503	2,233	6	14
2,4-Dimethylpentane	0,578	0,924	0,653	0,609	0,904	7	16
2-Methylhexane	1,018	1,627	1,14	1,073	1,594	7	16
2,3-Dimethylpentane	0,699	1,117	0,764	0,737	1,095	7	16
3-Methylhexane	1,006	1,608	1,111	1,059	1,573	7	16

2,2,4- Trimethylpentane	5,123	8,190	5,622	4,734	7,034	8	18
2,5- Dimethylhexane	0,538	0,860	0,589	0,497	0,738	8	18
2,4- Dimethylhexane	0,768	1,227	0,833	0,71	1,055	8	18
2,3,4- Trimethylpentane	0,408	0,652	0,43	0,377	0,560	8	18
2-Methylheptane	0,758	1,2119	0,825	0,701	1,041	8	18
3-Ethylhexane	0,511	0,816	0,544	0,472	0,701	8	18
2,2,5- Trimethylhexane	1,145	1,830	1,23	0,942	1,399	9	20
2,5- Dimethylheptane	0,389	0,621	0,413	0,32	0,475	9	20
2-Methyloctane	0,456	0,729	0,485	0,375	0,557	9	20
3-Ethylheptane	0,471	0,753	0,492	0,388	0,576	9	20
C10-IsoParaffin- Pro (2- methylnonane)	0,588	0,940	0,613	0,438	0,650	10	22
3-Methylnonane	0,397	0,634	0,411	0,295	0,438	10	22
4-Methyloctane	0,335	0,535	0,353	0,276	0,410	9	20

Tabla 15. Caracterización por compuestos de Iso-parafinas.

Compuesto	Formula química	Volumen	Densidad	Temperatura ebullición	Peso molecular
Isopentane	C5H12	111,87	0,644	294,3	72,14
2-Methylpentane	C6H14	128,25	0,671	328,9	86,17
3-Methylpentane	C6H14	128,25	0,671	328,9	86,17
2,4-Dimethylpentane	C7H16	143,08	0,700	352,4	100,20
2-Methylhexane	C7H16	144,63	0,692	360,0	100,20
2,3-Dimethylpentane	C7H16	143,08	0,700	352,4	100,20
3-Methylhexane	C7H16	144,63	0,692	360,0	100,20
2,2,4-Trimethylpentane	C8H18	156,7	0,728	379,0	114,22
2,5-Dimethylhexane	C8H18	159,46	0,716	381,3	114,22
2,4-Dimethylhexane	C8H18	159,46	0,716	381,3	114,22
2,3,4-Trimethylpentane	C8H18	156,7	0,728	379,04	114,22
2-Methylheptane	C8H18	161,01	0,709	388,3	114,22
3-Ethylhexane	C8H18	161,01	0,709	388,3	114,22

2,2,5-Trimethylhexane	C9H20	173,08	0,741	405,6	128,25
2,5-Dimethylheptane	C9H20	175,84	0,729	407,8	128,25
2-Methyloctane	C9H20	177,39	0,723	414,1	128,25
3-Ethylheptane	C9H20	177,39	0,723	414,1	128,25
C10-IsoParaffin-Pro (2-methylnonane)	C10H22	193,77	0,734	438,06	142,28
3-Methylnonane	C10H22	193,77	0,734	438,06	142,28
4-Methyloctane	C9H20	177,39	0,723	414,1	128,25

Tabla 15. Caracterización por compuestos de Iso-parafinas.

		i=k	P	I	O	N	A
Compuesto	%Volumen corregido	Fij	Fij				
Isopentane	9,570	-75,17	8,17		20,43	11,79	34,76
2-Methylpentane	3,216	-86,18	9,37		23,42	13,52	39,85
3-Methylpentane	2,183	-86,18	9,37		23,42	13,52	39,85
2,4-Dimethylpentane	0,987	-96,14	10,46		26,13	15,08	44,46
2-Methylhexane	1,757	-97,18	10,57		26,42	15,24	44,94

2,3-Dimethylpentane	1,193	-96,14	10,46		26,13	15,08	44,46
3-Methylhexane	1,736	-97,18	10,57		26,42	15,24	44,94
2,2,4-Trimethylpentane	8,404	-	11,45		28,62	16,51	48,69
2,5-Dimethylhexane	0,898	-	11,65		29,13	16,81	49,55
2,4-Dimethylhexane	1,282	-	11,65		29,13	16,81	49,55
2,3,4-Trimethylpentane	0,669	-	11,45		28,62	16,51	48,69
2-Methylheptane	1,277	-	11,77		29,41	16,97	50,03
3-Ethylhexane	0,861	-	11,77		29,41	16,97	50,03
2,2,5-Trimethylhexane	1,847	-	12,65		31,61	18,24	53,78
2,5-Dimethylheptane	0,637	-	12,85		32,12	18,53	54,64
2-Methyloctane	0,754	-	12,97		32,40	18,70	55,12
3-Ethylheptane	0,779	-	12,97		32,40	18,70	55,12

C10-IsoParaffin-Pro (2-methylnonane)	0,957	- 130,20	14,16		35,39	20,42	60,21
3-Methylnonane	0,646	- 130,20	14,16		35,39	20,42	60,21
4-Methyloctane	0,554	- 119,20	12,97		32,40	18,70	55,12

Tabla 16. Caracterización por compuestos de Aromáticos

Compuesto	%Peso	%Peso corregido	%Volumen	%Molar	%Molar corregido	#Carbonos	#Hidrogenos
Toluene	4,562	7,29	3,995	5,226	7,76	7	8
Ethylbenzene	1,511	2,41	1,323	1,502	2,23	8	10
Benzene	0,014	0,022	0,012	0,019	0,028	6	6
I-Butylbenzene	0,034	0,05	0,031	0,027	0,04	10	14
Isopentylbenzene	0,042	0,06	0,036	0,03	0,04	11	16
1,2-diethylbenzene	0,092	0,14	0,079	0,072	0,10	10	14
n-Propylbenzene	0,653	1,04	0,576	0,574	0,85	9	12
1-Methyl-3-ethylbenzene	2,183	3,49	1,917	1,917	2,84	9	12
n-heptylbenzene	0,01	0,015	0,01	0,006	0,008	13	20
1,3,5-Trimethylbenzene	0,986	1,57	0,865	0,866	1,28	9	12
1-Methyl-2-ethylbenzene	0,855	1,36	0,737	0,75	1,11	9	12
1,2,4-Trimethylbenzene	2,949	4,71	2,557	2,59	3,84	9	12

1-methylnaphthalene	0,097	0,15	0,072	0,071	0,10	11	10
1,3-Diethylbenzene	0,469	0,74	0,412	0,369	0,54	10	14
1-Methyl-3-n-propylbenzene	0,654	1,045	0,577	0,514	0,76	10	14
1,3-Dimethyl-5-ethylbenzene	0,552	0,88	0,477	0,434	0,64	10	14
1-Ethyl-naphthalene	0,007	0,011	0,006	0,005	0,007	12	12
tert-pentyl-benzene	0,172	0,27	0,154	0,123	0,18	11	16
m-xylene	2,695	4,30	2,368	2,679	3,98	8	10
l-propylbenzene (Cumene)	0,127	0,20	0,112	0,111	0,16	9	12
1-tertbutyl-4-ethylbenzene	0,191	0,30	0,163	0,124	0,18	12	18
1-Methyl-2-n-propylbenzene	0,32	0,51	0,278	0,251	0,37	10	14
1-Ethyl-4-i-propylbenzene	0,328	0,52	0,28	0,234	0,34	11	16
n-Buthylbenzene	0,24	0,38	0,212	0,189	0,28	10	14
1-methyl-3-hexylbenzene	0,031	0,049	0,026	0,02	0,029	13	20
1-Methyl-3-i-propylbenzene	0,106	0,16	0,094	0,084	0,12	11	16
n-Hexylbenzene	0,064	0,10	0,054	0,041	0,06	12	18
1,3-Di-n-propylbenzene	0,174	0,27	0,149	0,113	0,16	12	18
n-pentylbenzene	0,152	0,24	0,13	0,109	0,16	11	16
(1,2-dimethylpropyl)benzene	0,152	0,24	0,13	0,109	0,16	11	16

Tabla 16. Caracterización por compuestos de Aromáticos

Compuesto	Formula química	Volumen	Densidad	Temperatura ebullición	Peso molecular
Toluene	C7H8	107,53	0,856	388,06	92,13
Ethylbenzene	C8H10	123,91	0,856	413,96	106,16
Benzene	C6H6	92,76	0,842	356,43	78,11
I-Butylbenzene	C10H14	155,12	0,865	454,53	134,21
Isopentylbenzene	C11H16	171,5	0,864	475,57	148,24
1,2-diethylbenzene	C10H14	155,06	0,865	462,41	134,21
n-Propylbenzene	C9H12	140,29	0,856	437,85	120,19
1-Methyl-3-ethylbenzene	C9H12	138,68	0,866	440,42	120,19
n-heptylbenzene	C13H20	205,81	0,856	518,29	176,29
1,3,5-Trimethylbenzene	C9H12	137,07	0,876	442,97	120,19
1-Methyl-2-ethylbenzene	C9H12	138,68	0,866	440,42	120,19
1,2,4-Trimethylbenzene	C9H12	137,07	0,876	442,97	120,19
1-methylnaphthalene	C11H10	141,15	1,007	505,66	142,19

1,3-Diethylbenzene	C10H14	155,06	0,865	462,41	134,21
1-Methyl-3-n-propylbenzene	C10H14	155,06	0,865	462,41	134,21
1,3-Dimethyl-5-ethylbenzene	C10H14	153,45	0,874	464,78	134,21
1-Ethyl-naphthalene	C12H12	157,53	0,991	523,56	156,22
tert-pentyl-benzene	C11H16	168,74	0,878	473,85	148,24
m-xylene	C8H10	122,3	0,868	416,74	106,16
l-propylbenzene (Cumene)	C9H12	138,74	0,866	431,95	120,19
1-tertbutyl-4-ethylbenzene	C12H18	183,51	0,884	495,79	162,27
1-Methyl-2-n-propylbenzene	C10H14	155,06	0,865	462,41	134,21
1-Ethyl-4-i-propylbenzene (Cumene, p-ethyl)	C11H16	169,89	0,872	477,84	148,24
n-Butylbenzene	C10H14	156,67	0,856	460,01	134,21
1-methyl-3-hexylbenzene	C13H20	204,2	0,863	520,27	176,29
1-Methyl-3-i-propylbenzene	C11H16	169,89	0,872	477,84	148,24

n-Hexylbenzene	C12H18	163,99	0,989	440,28	162,27
1,3-Di-n-propylbenzene	C12H18	187,82	0,863	502,16	162,27
n-pentylbenzene	C11H16	173,05	0,856	480,69	148,24
(1,2-dimethylpropyl)benzene	C11H16	169,95	0,872	470,36	148,24
Naphthalene	C10H8	126,38	1,014	463,86	128,17

Tabla 16. Caracterización por compuestos de Aromáticos

Compuesto	%Volumen corregido	Fij					
		k=i	P	I	O	N	A
Toluene	6,36	-74,11	7,86	35,27	19,64	11,33	
Ethylbenzene	2,10	-85,40	9,06	40,64	22,63	13,06	
Benzene	0,019	-63,93	6,78	30,42	16,94	9,77	
I-Butylbenzene	0,046	-106,91	11,34	50,88	28,33	16,35	
Isopentylbenzene	0,058	-118,20	12,54	56,25	31,33	18,07	
1,2-diethylbenzene	0,12	-106,87	11,33	50,86	28,32	16,34	
n-Propylbenzene	0,91	-96,69	10,25	46,01	25,62	14,78	
1-Methyl-3-ethylbenzene	3,012	-95,58	10,14	45,49	25,33	14,61	

n-heptylbenzene	0,013	-141,85	15,04	67,51	37,59	21,69	
1,3,5-Trimethylbenzene	1,34	-94,47	10,02	44,96	25,04	14,44	
1-Methyl-2-ethylbenzene	1,17	-95,58	10,14	45,49	25,33	14,61	
1,2,4-Trimethylbenzene	4,022	-94,47	10,02	44,96	25,04	14,44	
1-methylnaphthalene	0,11	-97,28	10,32	46,30	25,78	14,88	
1,3-Diethylbenzene	0,64	-106,87	11,33	50,86	28,32	16,34	
1-Methyl-3-n-propylbenzene	0,90	-106,87	11,33	50,86	28,32	16,34	
1,3-Dimethyl-5-ethylbenzene	0,75	-105,76	11,22	50,33	28,03	16,17	
1-Ethyl-naphthalene	0,008	-108,57	11,51	51,67	28,77	16,60	
tert-pentyl-benzene	0,23	-116,30	12,33	55,35	30,82	17,78	
m-xylene	3,71	-84,29	8,94	40,11	22,34	12,89	
l-propylbenzene (Cumene)	0,17	-95,62	10,14	45,51	25,34	14,62	
1-tertbutyl-4-ethylbenzene	0,25	-126,48	13,41	60,19	33,52	19,34	
1-Methyl-2-n-propylbenzene	0,44	-106,87	11,33	50,86	28,32	16,34	

1-Ethyl-4-i-propylbenzene (Cumene, p-ethyl)	0,44	-117,09	12,42	55,72	31,03	17,90	
n-Butylbenzene	0,33	-107,98	11,45	51,39	28,62	16,51	
1-methyl-3-hexylbenzene	0,04	-140,74	14,93	66,98	37,30	21,52	
1-Methyl-3-i-propylbenzene	0,14	-117,09	12,42	55,72	31,03	17,90	
n-Hexylbenzene	0,077	-113,03	11,99	53,79	29,95	17,28	
1,3-Di-n-propylbenzene	0,24	-129,45	13,73	61,61	34,31	19,79	
n-pentylbenzene	0,21	-119,27	12,65	56,76	31,61	18,24	
(1,2-dimethylpropyl)benzene	0,20	-117,13	12,42	55,74	31,04	17,91	
Naphthalene	0,69	-87,10	9,24	41,45	23,08	13,32	

Tabla 17. Caracterización por compuestos de naftenos.

	%Peso	%Peso corregido	%Volumen	%Molar	%Molar corregido	#Carbonos	#Hidrogenos
Compuesto							
Methylcyclopentane	1,16	1,85	1,177	1,455	2,16	6	12
1t,2c,3-Trimethylcyclopentane	1,845	2,94	1,818	1,735	2,57	8	16
1t,3-Dimethylcyclopentane	0,428	0,68	0,434	0,46	0,68	7	14
1,1-Dimethylcyclohexane	0,041	0,06	0,04	0,039	0,05	8	16
Methylcyclohexane	0,961	1,53	0,949	1,033	1,53	7	14
Cyclohexane	0,043	0,06	0,039	0,04	0,05	6	12
Cyclopentane	0,076	0,12	0,074	0,071	0,10	5	10
Ethylcyclohexane	0,336	0,53	0,333	0,316	0,46	8	16
Ethylcyclopentane	0,294	0,47	0,292	0,316	0,46	7	14

Tabla 17. Caracterización por compuestos de naftenos.

Compuesto	Formula química	Volumen	Densidad	Temperatura ebullición	Peso Molecular
Methylcycopentane	C6H12	112,14	0,750	344,26	84,15
1t,2c,3-Trimethylcyclopentane	C8H16	146,24	0,767	388,83	112,21
1t,3-Dimethylcyclopentane	C7H14	129,19	0,760	367,35	98,18
1,1-Dimethylcyclohexane	C8H16	143,48	0,782	393,27	112,21
Methylcyclohexane	C7H14	126,07	0,778	380,71	98,18
Cyclohexane	C6H12	109,02	0,771	358,64	84,15
Cyclopentane	C5H10	95,09	0,737	319,30	70,13
Ethylcyclohexane	C8H16	142,45	0,787	407,21	112,21
Ethylcyclopentane	C7H14	128,52	0,763	373,94	98,18

Tabla 17. Caracterización por compuestos de naftenos.

		Fij					
		%Volumen corregido	K=i	P	I	O	N
Compuesto							
Methylcyclopentane	1,84	- 100,31	8,19	36,78	20,48		34,84
1t,2c,3- Trimethylcyclopentane	2,87	- 130,82	10,69	47,97	26,71		45,44
1t,3- Dimethylcyclopentane	0,67	- 115,57	9,44	42,37	23,60		40,14
1,1- Dimethylcyclohexane	0,06	- 128,35	10,49	47,06	26,21		44,58
Methylcyclohexane	1,47	- 112,77	9,21	41,35	23,03		39,17
Cyclohexane	0,06	-97,52	7,97	35,76	19,91		33,87
Cyclopentane	0,12	-85,06	6,95	31,19	17,37		29,54
Ethylcyclohexane	0,51	- 127,43	10,41	46,72	26,02		44,26
Ethylcyclopentane	0,46	- 114,97	9,39	42,15	23,47		39,93

Tabla 18. Caracterización por compuestos de olefinas.

Compuesto	%Peso	%Peso corregido	%Volumen	%Molar	%Molar corregido	#Carbonos	#Hidrogenos
2-Methylbutene-2 (Amylene)	1,385	2,214	1,588	2,084	3,096	5	10
3,3-Dimethylbutene-1	0,859	1,373	1,004	1,293	1,921	6	12
2,3-Dimethylbutene	0,866	1,384	0,962	1,086	1,613	6	12
4-Methyl-c-pentene-2	0,441	0,705	0,497	0,553	0,821	6	12
2-Methylpentene-2	0,453	0,724	0,498	0,569	0,845	6	12
3-methyl-c-pentene-2	0,441	0,705	0,477	0,553	0,821	6	12
3-Methylcyclopentene-1	0,613	0,980	0,622	0,788	1,170	6	10
1-methylcyclopentene	0,599	0,957	0,583	0,769	1,142	6	10
t-Hexene-2 (2E)	0,359	0,573	0,399	0,45	0,668	6	12
2-Methylbutene-1	0,399	0,637	0,465	0,6	0,891	5	10
2-Methylhexene-1	0,321	0,513	0,349	0,345	0,512	7	14
C-Heptene-3 (EZ)	0,322	0,514	0,348	0,346	0,514	7	14

C-pentene-2 (EZ)	0,351	0,561	0,406	0,528	0,784	5	10
2,3-Dimethylhexene	0,273	0,436	0,269	0,257	0,381	8	16
Cyclopentene	0,164	0,262	0,161	0,254	0,377	5	8

Tabla 18. Caracterización por compuestos de olefinas.

Compuesto	Formula química	Volumen	Densidad	Temperatura ebullición	Peso molecular
2-Methylbutene-2 (Amylene)	C5H10	105,85	0,662	304,76	70,13
3,3-Dimethylbutene-1	C6H12	120,22	0,700	326,30	84,15
2,3-Dimethylbutene	C6H12	121,07	0,695	327,48	84,15
4-Methyl-c-pentene-2	C6H12	122,59	0,686	331,69	84,15
2-Methylpentene-2	C6H12	122,23	0,688	338,29	84,15
3-methyl-c-pentene-2	C6H12	122,23	0,688	338,29	84,15
3-Methylcyclopentene-1	C6H10	111,38	0,737	331,55	82,14
1-methylcyclopentene	C6H10	108,8	0,754	337,40	82,14
t-Hexene-2 (2E)	C6H12	124,14	0,677	339,82	84,15
2-Methylbutene-1	C5H10	106,24	0,660	301,90	70,13
2-Methylhexene-1	C7H14	139	0,706	366,20	98,18

C-Heptene-3 (EZ)	C7H14	140,52	0,698	369,91	98,18
C-pentene-2 (EZ)	C5H10	107,76	0,650	306,47	70,13
2,3-Dimethylhexene	C8H16	153,83	0,729	387,11	112,21
Cyclopentene	C5H8	94,33	0,722	305,49	68,11

Tabla 18. Caracterización por compuestos de olefinas.

Compuesto	%Volumen corregido	K=i	P	I	O	N	A
2-Methylbutene-2 (Amylene)	2,49	-86,51	7,73	34,72		11,15	32,89
3,3-Dimethylbutene-1	1,46	-98,25	8,79	39,43		12,67	37,35
2,3-Dimethylbutene	1,48	-98,95	8,85	39,71		12,76	37,62
4-Methyl-c-pentene-2	0,76	-100,19	8,96	40,21		12,92	38,09
2-Methylpentene-2	0,78	-99,89	8,93	40,09		12,88	37,98
3-methyl-c-pentene-2	0,76	-99,89	8,93	40,09		12,88	37,98
3-Methylcyclopentene-1	0,99	-91,03	8,14	36,53		11,74	34,61

1-methylcyclopentene	0,94	-88,92	7,95	35,68		11,46	33,80
t-Hexene-2 (2E)	0,63	-101,46	9,07	40,72		13,08	38,57
2-Methylbutene-1	0,72	-86,83	7,76	34,84		11,19	33,01
2-Methylhexene-1	0,54	-113,60	10,16	45,59		14,65	43,19
C-Heptene-3 (EZ)	0,55	-114,84	10,27	46,09		14,81	43,66
C-pentene-2 (EZ)	0,64	-88,07	7,87	35,34		11,36	33,48
2,3-Dimethylhexene	0,44	-125,72	11,24	50,46		16,21	47,80
Cyclopentene	0,271	-77,09	6,89	30,94		9,94	29,31

ANEXO H. REPORTE DE SENSIBILIDAD

Reporte de sensibilidad obtenido de Excel, el cual muestra el comportamiento que se generó a la hora de la maximización teniendo en cuenta las condiciones establecidas. Se observa el tiempo, numero de iteraciones y valores finales de los compuestos sujetos a los multiplicadores de lagrange.

Figura 23. Reporte de sensibilidad Excel.

Solver Engine

Engine: GRG Nonlinear
 Solution Time: 1.328 Seconds.
 Iterations: 41 Subproblems: 0

Solver Options

Max Time Unlimited, Iterations Unlimited, Precision 0.000001, Use Automatic Scaling
 Convergence 0.0001, Population Size 100, Random Seed 0, Derivatives Forward, Require Bounds
 Max Subproblems Unlimited, Max Integer Sols Unlimited, Integer Tolerance 1%

Objective Cell (Max)

Cell	Name	Original Value	Final Value
\$AU\$4	Paraffin Fobj	37.5363991	4.25491708

Variable Cells

Cell	Name	Original Value	Final Value	Integer
\$W\$4	Paraffin Lamda	0.5	0.5	Contin
\$W\$5	Iso-Paraffin Lamda	0.5	0.49571699	Contin
\$W\$6	Aromatic Lamda	0.5	0.4810323	Contin
\$W\$7	Naphthalenes Lamda	0.5	0.49122468	Contin
\$W\$8	Oleofins Lamda	0.5	0.49170766	Contin
\$W\$9	Isopentane Lamda	0.5	0.05208591	Contin
\$W\$10	2-Methylpentane Lamda	0.5	-0.0454146	Contin
\$W\$11	3-Methylpentane Lamda	0.5	0.01388884	Contin

Variable Cells

Cell	Name	Final Value	Reduced Gradient
\$W\$4	Paraffin Lamda	0.5	0.00612460
\$W\$5	Iso-Paraffin Lamda	0.49571698	7

		0.48103229		
\$W\$6	Aromatic Lamda		7	0
		0.49122468		
\$W\$7	Naphthalenes Lamda		1	0
		0.49170766		
\$W\$8	Oleofins Lamda		1	0
		0.05208591		
\$W\$9	Isopentane Lamda		5	0
		-		
		0.04541462		
\$W\$10	2-Methylpentane Lamda		3	0
		0.01388884		
\$W\$11	3-Methylpentane Lamda		1	0

Constraints

Cell	Name	Final Value	Lagrange Multiplier
		0.32957582	
\$AQ\$4	Paraffin SLiFij		6 0
		-	
		0.01845822	
\$AQ\$5	Iso-Paraffin SLiFij		1 0

		0.45769738		
\$AQ\$6	Mono-Aromatics SLiFij		4	0
		-		
		0.89584025		
\$AQ\$7	Naphthalenes SLiFij		3	0
		0.37421436		
\$AQ\$8	Oleofins SLiFij		6	0
		0.50344509		
\$AQ\$9	Isopentane SLiFij		4	0
\$AQ\$1		0.12931073		
0	Total SLiFij		9	0
\$AQ\$1		0.10971705		
1	3-Methylpentane SLiFij		7	0
		-		
\$AQ\$1		0.16873253		
2	2,4-Dimethylpentane SLiFij		2	0
\$AQ\$1		0.68959991		
3	2-Methylhexane SLiFij		5	0
		-		
\$AQ\$1		0.32770975		
4	2,3-Dimethylpentane SLiFij		9	0
\$AQ\$1		0.57711030		
5	parafinas SLiFij		5	0
\$AQ\$1		0.06284454		
6	P SLiFij		8	0

\$AQ\$1		0.46101123		
7	I SLiFij		7	0
\$AQ\$1		0.24618392		
8	A SLiFij		6	0
\$AQ\$1		0.66929013		
9	N SLiFij		7	0
\$AQ\$2		0.26389665		
0	O SLiFij		5	0
\$AQ\$2		0.66015878		
1	T Ebullicion SLiFij		1	0
\$AQ\$2		0.33833733		
2	Octano SLiFij		9	0
\$AQ\$2		0.69245019		
3	2,5-Dimethylheptane SLiFij		1	0
\$AQ\$2		0.39862008		
4	2-Methyloctane SLiFij		4	0
\$AQ\$2		0.52180715		
5	3-Ethylheptane SLiFij		7	0
\$AQ\$2		0.23756335		
6	C10-IsoParaffin-Pro (2-methylnonane) SLiFij		3	0

		-		
\$AQ\$2		0.29138816		
7	3-Methylnonane SLiFij		7	0
		-		
\$AQ\$2		0.15224593		
8	4-Methyloctane SLiFij		8	0
		-		
\$AQ\$2		0.05621445		
9	Toluene SLiFij		1	0
		-		
\$AQ\$3		0.23645111		
0	Ethylbenzene SLiFij		7	0
		-		
\$AQ\$3		0.24103908		
1	m-Xylene SLiFij		7	0
		-		
\$AQ\$3		0.24103908		
2	p-Xylene SLiFij		7	0
		-		
\$AQ\$3		0.24103908		
3	o-Xylene SLiFij		7	0
		-		
\$AQ\$3		0.77366898		
4	1,2-diethylbenzene SLiFij		6	0
		-		
\$AQ\$3		0.42041779		
5	n-Propylbenzene SLiFij		3	0
		-		
\$AQ\$3		0.51051741		
6	1-Methyl-3-ethylbenzene SLiFij			0
		-		
\$AQ\$3		0.47392142		
7	1-Methyl-4-ethylbenzene SLiFij		5	0

\$AQ\$3		0.35244854		
8	1,3,5-Trimethylbenzene SLiFij		2	0
\$AQ\$3		0.43539933		
9	1-Methyl-2-ethylbenzene SLiFij		7	0
\$AQ\$4		0.44002073		
0	1,2,4-Trimethylbenzene SLiFij		8	0
\$AQ\$4		0.45715442		
1	1,2,3-Trimethylbenzene SLiFij		9	0
\$AQ\$4		0.67460321		
2	1,3-Diethylbenzene SLiFij		9	0
\$AQ\$4		0.69613925		
3	1-Methyl-3-n-propylbenzene SLiFij		5	0
\$AQ\$4		0.63951592		
4	1,3-Dimethyl-5-ethylbenzene SLiFij		1	0
\$AQ\$4		0.68427201		
5	1,4-Dimethyl-2-ethylbenzene SLiFij		6	0
\$AQ\$4		0.63312219		
6	1,3-Dimethyl-4-ethylbenzene SLiFij		4	0
\$AQ\$4		0.67574704		
7	1,2-Dimethyl-4-ethylbenzene SLiFij		6	0
\$AQ\$4		0.46280761		
8	l-propylbenzene (Cumene) SLiFij			0
\$AQ\$4		0.71767529		
9	1,4-Diethylbenzene SLiFij		2	0

\$AQ\$5		0.74567213		
0	1-Methyl-2-n-propylbenzene SLiFij		9	0
\$AQ\$5	1-Ethyl-4-i-propylbenzene (Cumene, p-ethyl)	0.82543886		
1	SLiFij		6	0
\$AQ\$5		0.85832439		
2	n-Buthylbenzene SLiFij		5	0
\$AQ\$5		0.77824736		
3	1-methyl-4-i-propylbenzene SLiFij		3	0
\$AQ\$5		0.75465161		
4	1-Methyl-3-i-propylbenzene SLiFij		1	0
\$AQ\$5				
5	n-Hexylbenzene SLiFij	-0.80586543		0
\$AQ\$5		1.09838951		
6	1,3-Di-n-propylbenzene SLiFij		1	0
\$AQ\$5				
7	n-pentylbenzene SLiFij	1.0845209		0
\$AQ\$5		0.88949295		
8	(1,2-dimethylpropyl)benzene SLiFij		6	0
\$AQ\$5		1.07863523		
9	Naphthalene SLiFij		1	0
\$AQ\$6		0.17592465		
0	Methylcyclopentane SLiFij		6	0

		-	
\$AQ\$6		0.02574486	
1	1t,2c,3-Trimethylcyclopentane SLiFij	5	0
\$AQ\$6		0.04207172	
2	1t,3-Dimethylcyclopentane SLiFij	3	0
		-	
\$AQ\$6		0.33947450	
3	1c,3c,5-Trimethylcyclohexane SLiFij	9	0
\$AQ\$6		0.05974002	
4	Methylcyclohexane SLiFij	6	0
\$AQ\$6		0.06719191	
5	1c,3-Dimethylcyclopentane SLiFij	3	0
\$AQ\$6		2.25607362	
6	1t,2-Dimethylcyclopentane SLiFij	8	0
\$AQ\$6		0.58902317	
7	3c-Ethylmethylcyclopentane SLiFij	6	0
\$AQ\$6		0.28526730	
8	Ethylcyclopentane SLiFij	5	0
\$AQ\$6		0.13016406	
9	2-Methylbutene-2 (Amylene) SLiFij	5	0
		-	
\$AQ\$7		0.11083524	
0	3,3-Dimethylbutene-1 SLiFij	2	0

		-	
\$AQ\$7		0.03824150	
1	2,3-Dimethylbutene SLiFij	8	0
\$AQ\$7		0.06253138	
2	4-Methyl-c-pentene-2 SLiFij	1	0
\$AQ\$7		0.11464373	
3	2-Methylpentene-2 SLiFij	9	0
\$AQ\$7		0.08238871	
4	3-methyl-c-pentene-2 SLiFij	2	0
		-	
\$AQ\$7		0.40760186	
5	3-Methylcyclopentene-1 SLiFij	9	0
		-	
\$AQ\$7		0.46690162	
6	1-methylcyclopentene SLiFij	7	0
\$AQ\$7		0.60829936	
7	t-Hexene-2 (2E) SLiFij	6	0
\$AQ\$7		0.09141536	
8	2-Methylbutene-1 SLiFij		0
\$AQ\$7		0.27694876	
9	2-Methylhexene-1 SLiFij	6	0
\$AQ\$8		0.38559641	
0	C-Heptene-3 (EZ) SLiFij	8	0
\$AQ\$8		0.21545551	
1	C-pentene-2 (EZ) SLiFij	3	0

\$AQ\$8		0.09430577		
2	2,3-Dimethylhexene SLiFij		3	0
				-
\$AQ\$8		0.20598745		
3	cyclopentene SLiFij		3	0
				1.10214E
\$V\$10	2-Methylpentane Fi*Xn,lamda	0.00013868		-07
				0.00023108
\$V\$11	3-Methylpentane Fi*Xn,lamda		9	08
				1.05893E
\$V\$4	Paraffin Fi*Xn, lamda	-0.00030023		-07
				-
		0.00139766		4.09006E
\$V\$5	Iso-Paraffin Fi*Xn, lamda		2	-08
\$V\$6	Aromatic Fi*Xn, lamda	0.00267619		0
				-
		0.00038488		3.22762E
\$V\$7	Naphthalenes Fi*Xn, lamda		5	-08
				-
		0.00059341		4.6558E-
\$V\$8	Oleofins Fi*Xn, lamda		3	08
				0.00120148
\$V\$9	Isopentane Fi*Xn,l amda		6	-07