



Obtención de moléculas de solvente, o formulaciones de mezclas de gasolina

Albán Balseca, Liliana Cecibel

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Trabajo de unidad de integración curricular, previo a la obtención del título de Ingeniero en
Petroquímica

Tuza Alvarado, Pablo Vinicio, D. Sc.

24 de febrero de 2022

Latacunga

Reporte de verificación de contenidos



Albán Liliana, Obtención de formulaciones de mezclas de ga...
Scanned on: 5:2 February 23, 2022 UTC



Overall Similarity Score

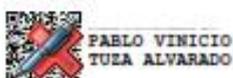


Results Found



Total Words in Text

Identical Words	933
Words with Minor Changes	279
Paraphrased Words	550
Omitted Words	0



Tuza Alvarado, Pablo Vinicio, D. Sc.

C.C.:1104063241



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Certificación

Certifico que el trabajo de integración curricular, “**Obtención de moléculas de solvente, o formulaciones de mezclas de gasolina**” fue realizado por la señorita **Albán Balseca, Liliana Cecibel**, el mismo que cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, además fue revisado y analizada en su totalidad por la herramienta de prevención y/o verificación de similitud de contenidos; razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que se lo sustente públicamente.

Latacunga, 24 de febrero del 2022



Firmado electrónicamente por:
**PABLO VINICIO
TUZA ALVARADO**

Tuza Alvarado, Pablo Vinicio, D. Sc.

C.C. 1104063241



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Autorización de Publicación

Yo, **Albán Balseca, Liliana Cecibel**, con cédula de ciudadanía n° 0503970980, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de unidad de Integración curricular: **Obtención de moléculas de solvente, o formulaciones de mezclas de gasolina**, en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 04 de febrero del 2022

Albán Balseca, Liliana Cecibel

C.C.: 0503970980



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Autorización de Publicación

Yo, **Albán Balseca, Liliana Cecibel**, con cédula de ciudadanía n° **0503970980**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de unidad de integración curricular: **Obtención de moléculas de solvente, o formulaciones de mezclas de gasolina**, en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 04 de febrero del 2022



LILIANA ALBAN B.

Albán Balseca, Liliana Cecibel

C.C.: 0503970980

Dedicatoria

Quiero dedicar el fruto de mi esfuerzo y sacrificio académico a mis padres, Lido y Cecilia, quienes a través de sus consejos me empujaron día a día hasta llegar a culminar con satisfacción mi carrera universitaria y mi trabajo de titulación.

Agradecimiento

Deseo extender un profundo agradecimiento a cada una de las personas que formaron parte de mi proceso de formación académica.

A mi hermana, Mayra por su apoyo incondicional.

A mis amigos que en el camino se convirtieron en cómplices y aliados para que mi vida universitaria sea única y llena de experiencias.

A mis maestros quienes compartieron conmigo sus conocimientos y que de a poco me mostraron el camino a seguir.

A mi director de proyecto PhD. Pablo Tuza por su exigencia a lo largo de este tiempo para poder concluir con mi trabajo de titulación.

A mi familia en general que siempre estuvieron ahí cuando necesité, prestos a ayudarme y que ahora puedo decir orgullosa Dios le pague a cada uno de ustedes.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Carátula.....	1
Reporte de verificación de contenidos	2
Certificación	3
Responsabilidad de Autoría	4
Autorización de Publicación	5
Dedicatoria.....	6
Agradecimiento	7
Índice de contenido.....	8
Índice de tablas	13
Índice de figuras	15
Resumen	17
Abstract.....	19
Capítulo I: Introducción	20
Antecedentes	20
Planteamiento de problema.....	22
Justificación del problema	24
Objetivos	25
<i>Objetivo general</i>	<i>25</i>
<i>Objetivos específicos.....</i>	<i>25</i>
Hipótesis	25
Variables de la investigación.....	25

<i>Variable dependiente</i>	25
<i>Variable independiente</i>	26
Capítulo II: Fundamentación Teórica	27
Literatura previa	27
Definición de gasolina	27
Propiedades de la gasolina	28
Propiedades físicas	28
<i>Presión de vapor Reid (RVP)</i>	28
<i>Densidad (ρ)</i>	29
<i>Viscosidad cinemática (η)</i>	29
<i>Punto de inflamación de copa cerrada (T_f)</i>	29
<i>Poder calorífico superior (HHV)</i>	30
<i>Número de Octano de Investigación (RON)</i>	30
<i>Estabilidad (ΔG_{mix})</i>	31
Parámetros medio ambientales	31
<i>Concentración Letal (-log LC₅₀)</i>	31
<i>Contenido de oxígeno (WtO₂)</i>	31
Clasificación de la gasolina	32
Principios de combustión en motores de encendido con chispa	32
Requerimientos para una gasolina convencional	34
Antecedentes de la gasolina	35

Uso y aplicaciones de la gasolina.....	36
Criterios para elegir una mezcla de gasolina.....	37
Mezclas de gasolina reportadas.....	37
Ventajas y desventajas de aditivos de la gasolina	39
Método de contribución grupal	39
Software AVEVA PRO/II™	40
Alcohol isoamílico.....	41
Capítulo III: Metodología.....	43
Introducción.....	43
Definición del problema.....	43
Definición del problema.....	44
Búsqueda en la literatura.....	44
Modelo riguroso	46
Selección de paquete termodinámico	46
Propiedades calculadas por el modelo riguroso.....	47
<i>Presión de Vapor Reid (RVP).....</i>	<i>47</i>
<i>Densidad (ρ)</i>	<i>47</i>
<i>Viscosidad (η).....</i>	<i>48</i>
<i>Punto de inflamación de copa cerrada (T_f).....</i>	<i>49</i>
Simulación en AVEVA PRO/II™	50
Destilador Flash E3	52

Mezclador E2.....	52
Condiciones de las corrientes de entrada	54
Tabla de propiedades.....	55
Mezclas lineales.....	59
Método de contribución grupal	60
Propiedades calculadas con el método de contribución grupal.....	61
<i>Poder calorífico superior (HHV)</i>	61
<i>Concentración Letal</i>	62
<i>Contenido de oxígeno (WtO₂)</i>	63
<i>Estabilidad (ΔG_{mix})</i>	63
<i>Simulación en AVEVA PRO/II™ para los coeficientes de activi-</i> <i>dad de los pares binarios</i>	65
<i>Número de Octano de Investigación (RON)</i>	68
Capítulo IV: Análisis y discusión de resultados.....	69
Búsqueda de moléculas candidatas para la mezcla	69
Propiedades objetivo	69
Mezclas binarias	70
Mezclas reportadas por la literatura	70
Mezclas ternarias.....	71
Fracciones molares reportadas en la literatura	72
Alcohol Isoamílico.....	72
Diseño de la mezcla	73

<i>Maximización de las fracciones molares de la mezcla</i>	73
Simulación en AVEVA PRO/II™	74
Propiedades calculadas con el método de contribución grupal	77
Poder calorífico superior (HHV)	77
Concentración Letal	78
Contenido de Oxígeno	80
Análisis y discusión del producto	80
Número de octano de Investigación (RON).....	82
Estabilidad	82
Verificación del producto.....	85
Discusión de resultados	86
Capítulo V: Conclusiones y recomendaciones	88
Conclusiones	88
Recomendaciones	90
Bibliografía	91
ANEXOS	100

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Mezclas binarias con gasolina	38
Tabla 2 Mezclas ternarias con gasolina	38
Tabla 3 Rango de las propiedades objetivo para la mezcla de gasolina	44
Tabla 4 Propiedades de las corrientes S1, S3 y S5 en AVEVA PRO/II™	59
Tabla 5 Pseudocomponentes de la gasolina	65
Tabla 6 Pseudocomponentes de la gasolina	70
Tabla 7 Moléculas candidatas a mezcla reportadas por la bibliografía	72
Tabla 8 Fracciones molares maximizadas para la mezcla ternaria	73
Tabla 9 Propiedades de las corrientes S1, S3 y S5 en AVEVA PRO/II™	76
Tabla 10 Propiedades de gasolina convencional a temperatura ambiente.....	77
Tabla 11 Poder calorífico superior (HHV) del Metil isopropil éter	78
Tabla 12 Poder calorífico superior (HHV) del Alcohol isoamílico.....	78
Tabla 13 Poder calorífico superior (HHV) de la mezcla de gasolina.....	78
Tabla 14 Concentración letal -log (LC ₅₀) Metil isopropil éter	79
Tabla 15 Concentración letal -log (LC ₅₀) alcohol isoamílico	79
Tabla 16 Concentración letal -log (LC ₅₀) de la mezcla de gasolina	79
Tabla 17 Contenido de oxígeno de la mezcla de gasolina	80
Tabla 18 Propiedades objetivo de la mezcla de gasolina para todas fracciones maximizadas.....	81
Tabla 19 Número de octano de investigación (RON) de la mezcla de gasolina	82
Tabla 20 Pseudocomponentes de la gasolina para las mezclas binarias.....	83
Tabla 21 Análisis de estabilidad de la mezcla de gasolina para cada par binario con heptano.....	83
Tabla 22 Análisis de estabilidad de la mezcla de gasolina para cada par binario con n-butano.....	84

Tabla 23 <i>Análisis de estabilidad de la mezcla de gasolina para cada par binario con i-octano</i>	84
Tabla 24 <i>Análisis de estabilidad de la mezcla de gasolina para cada par binario con 1-penteno</i>	84
Tabla 25 <i>Análisis de estabilidad de la mezcla de gasolina para cada par binario con metil ciclo pentano</i>	85
Tabla 26 <i>Análisis de estabilidad de la mezcla de gasolina para cada par binario con tolueno</i>	85
Tabla 27 <i>Propiedades de la mezcla candidata a gasolina</i>	86
Tabla 28 <i>Comparación de los resultados de mezcla candidata a gasolina con la mezcla reportada</i>	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Esquema de funcionamiento para motores con encendido de chispa.....	33
Figura 2 Esquema del ciclo presión vs volumen para motores con encendido de chispa.....	34
Figura 3 Molécula de alcohol isoamílico	41
Figura 4 Unidades de medida en AVEVA PRO/II™	50
Figura 5 Paquete termodinámico en AVEVA PRO/II™	51
Figura 6 Paquete termodinámico en AVEVA PRO/II™	52
Figura 7 Configuración del equipo E3 en AVEVA PRO/II™	53
Figura 8 Configuración del equipo E2 en AVEVA PRO/II™	53
Figura 9 Corrientes S1, S2, S4, S5, S6 conectadas a los equipos en AVEVA PRO/II™	54
Figura 10 Condiciones de la corriente S1 en AVEVA PRO/II™	54
Figura 11 Condiciones de entrada de la corriente S2 en AVEVA PRO/II™	55
Figura 12 Creación de tabla de propiedades de interés en AVEVA PRO/II™	56
Figura 13 Búsqueda de las propiedades de interés en AVEVA PRO/II™	57
Figura 14 Selección de las corrientes de la tabla de propiedades en AVEVA PRO/II™	57
Figura 15 Reporte de error de temperatura en E2 en AVEVA PRO/II™	58
Figura 16 Configuración de E1 en AVEVA PRO/II™	58
Figura 17 Simulación completa en AVEVA PRO/II™	59
Figura 18 Ingreso del componente heptano en AVEVA PRO/II™	66
Figura 19 Análisis binario VLE heptano-metil isopropil éter en AVEVA PRO/II™	66
Figura 20 Análisis binario VLE para heptano-alcohol isoamílico en AVEVA PRO/II™	67
Figura 21 Análisis binario VLE para metil isopropil éter - alcohol isoamílico en AVEVA PRO/II™	67

Figura 22 <i>Configuración de la corriente S7 en AVEVA PRO/II™</i>	74
Figura 23 <i>Configuración de la corriente S1 en AVEVA PRO/II™</i>	75
Figura 24 <i>Configuración de la corriente S2 en AVEVA PRO/II™</i>	75
Figura 25 <i>Mezcla ternaria en AVEVA PRO/II™</i>	76

Resumen

El presente trabajo de titulación se enfoca en la formulación de mezclas de gasolina con características similares a las de una gasolina convencional. En primera instancia se colecta información de moléculas candidatas para formar mezclas con la gasolina, usando el simulador AVEVA PRO/II™, con licencia para la Universidad de las Fuerzas Armadas. La búsqueda de especies químicas candidatas con diferentes fracciones molares se realizó en el simulador en base al rango de valores de la presión de vapor Reid reportado para la gasolina. Además de la determinación de la presión de vapor Reid, el simulador se empleó para la determinación de la densidad, la viscosidad, punto de inflamación de copa cerrada y la estabilidad de la mezcla. El método de contribución de grupos se empleó para la determinación del poder calorífico superior, el número de octano de investigación, la concentración letal (-log LC₅₀), y el contenido de oxígeno. Usando información reportada en la literatura, se verificó que mezclas binarias de la gasolina con especies químicas de la base de Pro/II se han reportado en la literatura. Además, la mezcla ternaria con porcentaje molar de 28,78% de metil isopropil éter, 10,53% de alcohol isoamílico, y 60,71% gasolina, es una mezcla que cumple con las restricciones relacionadas con una mezcla de gasolina. Los valores para las propiedades analizadas fueron 51,83 kPa, 234,11 K, 4029,12 kJ/mol, 0,6 cP, 0,75 g/cm³, 2,75 mol/L, 98,28 y 8,12 wt%, para la presión de vapor Reid, punto de inflamación de copa cerrada, poder calorífico superior, viscosidad, densidad, la concentración letal (-log LC₅₀), el número de octano de investigación, y el contenido de oxígeno, respectivamente. El test de estabilidad para la mezcla de gasolina, alcohol isoamílico, y metil isopropil éter se realizó para los componentes de la gasolina reportados en la literatura, que fueron el butano, n-heptano, isooctano, 1-penteno, metilciclopentano y Tolueno. Este test demostró estabilidad en esta última mezcla ternaria.

Palabras clave: diseño de mezcla, método de contribución de grupos, gasolina, alcohol isoamílico, metil isopropil éter.

Abstract

The present work focuses on gasoline blends formulations similar to conventional gasoline. First, information is collected from candidate molecules to form mixtures with gasoline, using the AVEVA PRO/II™ simulator, licensed for the Universidad de las Fuerzas Armadas. The search for candidate chemical species at different molar fractions was performed using the simulator accounting for the Reid vapor pressure range reported for the gasoline. In addition to the determination of Reid vapor pressure, the simulator was used for density, viscosity, closed cup flash point, and mixture stability calculus. The group contribution method was used for higher heating value, research octane number, lethal concentration ($-\log LC_{50}$), and oxygen content obtention. Gasoline binary mixtures with chemical species from the Pro/II database have been reported in the literature. In addition, 28,78 mol% methyl isopropyl ether, 10,53 mol% isoamyl alcohol, and 60,71 mol% gasoline ternary mixture meets gasoline mixture restrictions. The values for the analyzed properties were 51,83 kPa, 234,11 K, 4029,12 kJ/mol, 0,6 cP, 0,75 g/cm³, 2,75 mol/L, 98,28 and 8,12 wt%, for vapor pressure Reid, closed cup flash point, higher heating value, viscosity, density, lethal concentration ($-\log LC_{50}$), research octane number and oxygen content, respectively. The stability test for gasoline, methyl isopropyl ether, and isoamyl alcohol mixture above was performed for the gasoline components reported in the literature, which were butane, n-heptane, iso-octane, 1-pentene, methylcyclopentane, and Toluene. This test showed the stability of this last ternary gasoline mixture.

Key words: molecular design, group contribution method, gasolina, isoamyl alcohol, methyl isopropyl ether.

Capítulo I

Introducción

Antecedentes

Las fuentes de energía en el mundo son de mucha importancia para el desarrollo y crecimiento de industrias y para la dinamización de la economía. Una de las principales fuentes de energía en el Ecuador es el petróleo y la correspondiente combustión representa el 80% de la matriz energética y ha sido destinado para el uso en motores de combustión interna, para el transporte, obtención de productos químicos, medicamentos, plásticos, etc. (EP Petroecuador, 2013).

De acuerdo con la EP Petroecuador (2013), cuando entro en funcionamiento el oleoducto de crudos pesados (OCP) en 2003, se dio paso a un nuevo auge petrolero en Ecuador. Según el reporte del Banco Central del Ecuador (2021) la producción nacional de petróleo durante el cuarto trimestre del 2020 produjo 46,94 millones de barriles entre empresas públicas y privadas, cifra que, en comparación con otros trimestres varía debido a daños en infraestructuras.

La refinación tiene como objetivo convertir la mayor cantidad de crudo en combustibles. Los productos de las refinerías son gasolina, diésel, combustibles para aviones, aceites, queroseno, entre otros. La gasolina producida por las refinerías que se expenden en Ecuador son la regular sin plomo, premium y superpremium, aunque también se proporciona gasolina regular para satisfacer las necesidades de equipos agrícolas y automóviles de modelo previo a 1972 (Herrera, 2018).

Según Herrera (2018) en el pasado, la gasolina comercializada en el Ecuador estaba constituida por tetraetilo de plomo, un aditivo tóxico, que aumentaba el correspondiente octanaje. Con el transcurso del tiempo y las nuevas tecnologías, se

ha desarrollado mezclas de gasolinas adicionando compuestos oxigenados como alcoholes, éteres y esteres de bajo peso molecular. La gasolina presenta componentes tóxicos y cancerígenos que ponen en riesgo la salud y el medio ambiente, debido a los gases de efecto invernadero a causa de la combustión.

Tomando en cuenta estos factores se realizan investigaciones del uso de derivados de biomasa en busca de alternativas a la gasolina que no altere la resistencia del combustible a la detonación y que reduzca el impacto ambiental (Duarte Pasa, 2006).

En concordancia con el estudio de Montero (2020) en el Ecuador se consume gasolina Extra, Ecopaís, y Súper. Debido al costo, el consumo de la gasolina Extra y Ecopaís ocurre en mayor magnitud que el de la Súper. Las gasolinas Extra y Ecopaís presentan aditivos para mitigar el impacto en el desempeño del motor debido al cambio de combustible por lo que se ha vuelto recurrente la adquisición de aditivos por parte de los consumidores locales. Actualmente en Ecuador no existen combustibles convencionales de buena calidad, ni políticas que lo mejoren. Una alternativa vigente es la gasolina Ecopaís que en un inicio estaba constituida por 10 vol% de bioetanol anhidro y actualmente se redujo a 5 vol% en volumen, con un rango de octanaje entre 85 y 87, similar a la gasolina Extra (EP Petroecuador, 2020).

La gasolina base es conocida en el mercado industrial como nafta o gasolina virgen. Esta fuente de energía es un producto ligero de la destilación atmosférica del crudo que contiene hidrocarburos desde C_5 hasta C_{11} y presenta en su composición naftenos en un 9,4 vol%, Aromáticos en un 4,71 vol%, i-parafínicos en un 44,02 vol%, y parafínicos en un 41,87 vol%, característica que hacen que la gasolina base se encuentre entre 60 a 63 octanos (Flores, 2018).

En un estudio previo, Herrera (2018) presenta la adición de diferentes alcoholes a la gasolina base (15% Etanol-85% Gasolina, 10% Etanol-5% isobutanol-85% gasolina en volumen) procedente de la refinería de Lago Agrio de la empresa Petroamazonas EP en el bloque 56, optimizando las propiedades físicas. En este reporte se consideró un incremento en el número de octano, disminución de la presión de vapor y reducción del poder calorífico de combustión en comparación con la gasolina base.

Por otra parte, Doucet & Weber (1996) consideran al diseño molecular asistido por computador por sus siglas en inglés CAMD, como la construcción de un modelo que se desarrolla mediante un enfoque de contribución grupal que ofrece herramientas que permiten el desarrollo de la química computacional. Esta estrategia de diseño se basa en la preselección de grupos y propiedades de destino, generando estructuras compuestas a través de la predicción de propiedades (Gani, et al., 1991).

Los simuladores presentan una alternativa al momento de desarrollar y adaptar proyectos sostenibles en el área de Petroquímica. AVEVA PRO/II™ es un simulador de estado estacionario con un entorno de modelado unificado e integrado que mejora el rendimiento de la planta mediante la optimización del diseño de procesos, el análisis operativo y los estudios de ingeniería. Además, este último software se puede utilizar para resolver una amplia gama de problemas industriales típicos manipulando rigurosamente el balance de masa y el balance de energía (AVEVA™, 2020).

Planteamiento de problema

La disminución de reservas del petróleo, el cambio climático, el crecimiento del sector automotriz y la fluctuación de los precios tanto a nivel nacional como internacional, incentiva a la industria petroquímica a la formulación de nuevos combustibles que asuman el rol de la gasolina convencional (Herrera, 2018). Para

todos los países de manera especial en Ecuador, es vital tener acceso y suministro continuo a combustibles y a su vez poseer todas las garantías y precios razonables (ARC, 2021).

Según publicaciones periódicas de GlobalPetrolPrices (2022), el precio de los combustibles en el Ecuador siempre será un eco del precio internacional del petróleo debido a la creciente demanda de este recurso. Por otro lado, Petroecuador es la empresa estatal de fijar los precios de los combustibles en el Ecuador (Petroecuador EP, 2020).

Para Seider et al. (2009) la investigación y el desarrollo de nuevos productos de consumo general impulsado por el mercado parte de tecnologías de materiales para obtener nuevos productos químicos básicos que cumplan ciertas propiedades, ofreciendo una ventaja competitiva al mercado actual. Hukkerikar et al. (2012) emplea el método de contribución de grupos mediante el conocimiento previo de las propiedades físicas de grupos que pueden constituir una molécula, lo cual posibilita la optimización en términos de dichas propiedades físicas.

En una investigación reportada por Yunus (2014) se presenta el diseño de mezclas de gasolina binarias y ternarias con varios productos químicos derivados de fuentes renovables tales como alcoholes de bajo peso molecular, cetonas, éteres, derivados de ácidos y furanos, utilizando la metodología de programación no lineal de números enteros mixtos (MINLP), para reducir el consumo y la cantidad de sustancias tóxicas, por ejemplo, la gasolina, manteniendo el rendimiento de este último producto químico y garantizando un bajo impacto ambiental. Bajo la metodología de Yunus (2014), Seider et al. (2017) reportaron dos candidatos a mezcla de gasolina con 32,14 mol% metil n-propil éter con 67,86 mol% gasolina y 32,38 mol% metil isopropil éter con 67,62 mol% gasolina.

Considerando el trabajo de Yunus (2014) como punto de partida, y que no se ha empleado el simulador AVEVA PRO/II™, para buscar especies químicas, es importante formular nuevas mezclas de gasolina químicamente viable en base a su estructura molecular que no han sido reportadas en la literatura (AVEVA, 2020).

Justificación del problema

La obtención de productos químicos a partir de materias primas renovables se ha convertido en un área de inversión atractiva para las industrias como parte de una economía más sostenible que la actual. Desde un punto de vista técnico, una gran parte de los productos químicos industriales y los recursos fósiles pueden ser reemplazados por sus contrapartes de origen renovable (Yunus, 2014).

El simulador AVEVA PRO/II™ presenta una base de datos de al menos 15000 componentes, motivo por el cual se puede recurrir a su uso para buscar especies químicas que puedan formar mezclas con la gasolina de similares características a la gasolina convencional (AVEVA, 2020).

En el Ecuador exististe la gasolina denominada Ecopaís, la cual es una mezcla de Naftas de alto y bajo octanaje con etanol que cumple los mismos estándares de calidad que la gasolina extra. La elaboración de esta mezcla de gasolina beneficia al sector cañicultor del país y productores de etanol aumentando el empleo rural. Esta última gasolina se distribuye a nivel nacional en las provincias de Guayas, Santa Elena, Los Ríos, El Oro, Manabí, Esmeraldas, Loja, Zamora Chinchipe y Azuay (EP Petroecuador, 2022).

Por tanto, la creación de mezclas de gasolina, mediante el uso del simulador AVEVA PRO/II™, posibilita la generación de nuevos campos de investigación y plazas de empleo para el Ecuador.

Objetivos

Objetivo general

Obtener moléculas de solvente, o formulaciones de mezclas de gasolina.

Objetivos específicos

- Colectar información de propiedades físicas de moléculas o grupos que permitan cumplir con las propiedades requeridas para un solvente o mezclas de gasolina.
- Obtener al menos una molécula nueva de solvente o una nueva mezcla de gasolina que presente características similares a las correspondientes reportadas en la literatura.

Hipótesis

¿Es posible encontrar una nueva mezcla de gasolina optimizando las propiedades físicas de sus grupos funcionales que no hayan sido utilizadas para este propósito?

Variables de la investigación

Variable dependiente

- Presión de Vapor Reid
- Densidad
- Viscosidad
- Punto de inflamación de copa cerrada
- Poder calorífico superior
- Número de octano de investigación
- Estabilidad
- Concentración letal
- Contenido de oxígeno

Variable independiente

Fracción molar de los componentes de la mezcla

Capítulo II

Fundamentación Teórica

Literatura previa

Seider et al. (2009) reportan métodos para obtener productos químicos en función de requerimientos del consumidor. Estos autores clasificaron los productos en tres categorías que se resumen de la siguiente manera:

Productos químicos básicos: resultan de los recursos naturales o materias primas a gran escala, por ejemplo, el cloruro de vinilo y la acetona. Estos productos no se venden a personas.

Productos químicos industriales: se derivan de los productos químicos básicos, por ejemplo, las fibras y películas. Al igual que los productos químicos básicos, este tipo de productos no se comercializan a las personas.

Productos químicos específicos para el consumidor: resultan de la combinación de productos químicos básicos y productos químicos industriales, por ejemplo, cosméticos y detergentes. A diferencia del resto de productos químicos, este tipo de productos se venden a personas.

Definición de gasolina

La gasolina es una mezcla líquida de hidrocarburos volátiles e inflamables, su estructura está compuesta de 4 a 12 átomos de carbono por lo que su punto de ebullición se encuentra por debajo de 180°C, máximo 200°C según lo determinado por el método ASTM y se clasifican en tres tipos: parafinas, olefinas y aromáticos (Speight, 2014).

Es uno de los productos derivados del petróleo que mayor demanda posee actualmente, debido a su rendimiento, disponibilidad y costo. Debido a su elevada demanda como fuente energética, la gasolina es uno de los derivados del petróleo

más importantes, se utiliza comúnmente como combustible en motores de combustión interna con encendido de chispa. La gasolina se obtiene del reformado catalítico, craqueo catalítico, alquilación y presenta aditivos oxigenados, cuando esta fuente de energía se obtiene del petróleo (Tsuboi et al., 2019).

Propiedades de la gasolina

Yunus (2014) menciona que cada una de las propiedades de la gasolina varía dependiendo de los componentes de la mezcla, y se adicionan aditivos a la gasolina para promover una alta calidad antidetonante, facilidad de arranque, calentamiento rápido, baja tendencia al bloqueo de vapor y baja formación de depósitos de carbono en el motor.

La gasolina producida cumple con normas y reglamentos específicos de cada país más no para lograr una distribución específica de hidrocarburos por clase y tamaño. La composición y estructura química a menudo define propiedades como: la volatilidad que viene dada por los componentes individuales de los hidrocarburos y el componente o componentes de menor punto de ebullición (Speight, 2014).

Aunque hay varias propiedades importantes de la gasolina, las que más afectan al rendimiento del motor son la presión de vapor Reid (RVP), el intervalo de ebullición y las características antidetonantes entre otras y se describen a continuación (Yunus, 2014).

Propiedades físicas

Presión de vapor Reid (RVP)

La presión de vapor Reid (“RVP” por sus siglas en inglés) es un ensayo empírico para determinar la presión en psi, de los vapores o componentes livianos del crudo a una temperatura de 100 °F (38 °C) en un recipiente cerrado. Cuando se presenta una alta presión de vapor del crudo, indica la presencia de productos livianos, que se quemarán si no existe un sistema de recuperación adecuado. En el

caso de un motor de combustión interna, un exceso de presión de vapor generará un bloqueo que impedirá el flujo de gasolina (ENAP, 2022).

La presión de vapor Reid (RVP) y el rango de ebullición de la gasolina influyen en la facilidad de arranque, el calentamiento del motor, la velocidad de aceleración, la economía de kilometraje y la tendencia al bloqueo de vapor (Meyers, 2004).

Densidad (ρ)

Se define como densidad de una sustancia a la cantidad de masa por unidad de volumen, que se expresa con la letra griega ρ (rho). La densidad se puede determinar experimentalmente con el uso de picnómetros, los cuales son recipientes que miden el volumen con exactitud. Los dos tipos que existen son: picnómetro de Bingham y el bicapilar de Lipkin (Mott, 2006).

Viscosidad cinemática (η)

La viscosidad es una propiedad física de un fluido que se relaciona con fuerzas que se oponen al movimiento durante su fluidez y deformación. En el interior del mencionado fluido se desarrolla un esfuerzo cortante que depende de la viscosidad que se caracteriza por su resistencia a fluir debido al rozamiento entre sus moléculas. Cuando un fluido presenta mayor resistencia a fluir, su viscosidad también aumenta. Las unidades de la viscosidad en el sistema inglés son el poise (P) o centipoise (cP).

Punto de inflamación de copa cerrada (T_f)

El punto de inflamación es la temperatura más baja a la que un líquido puede formar una mezcla inflamable con oxígeno atmosférico cerca de la superficie del líquido en condiciones de prueba específicas. La temperatura generalmente se calibra a 14,7 psi (1 atm) en la cual la llama de prueba encenderá el vapor. A esta temperatura, el vapor puede dejar de arder después de retirar la fuente de ignición.

La temperatura ligeramente más alta o punto de inflamación, se define como el vapor que continúa ardiendo después de la ignición. Ninguno de estos parámetros se relaciona con la fuente de ignición o la temperatura del líquido en llamas, que es mucho más alta (AVEVA, 2020).

Poder calorífico superior (HHV)

En términos generales, el poder calorífico superior (“HHV” por sus siglas en inglés) es el calor liberado de la combustión por unidad de masa del combustible. Este último parámetro se puede obtener experimentalmente cuando el vapor de agua producto de la combustión se condensa en las paredes de un calorímetro (Moran et al., 2018). Por otra parte, Matejicek (2017) menciona que el poder calorífico superior (HHV) es una medida del calor de combustión de un combustible y se determina a partir de la restitución a la temperatura inicial previa a la combustión de todos los productos involucrados y condensando cualquier vapor producido.

Número de Octano de Investigación (RON)

El número de octano de investigación (“RON” por sus siglas en inglés) representa el rendimiento durante la conducción del vehículo, cuando la aceleración es relativamente frecuente, y el número de octano del motor (“MON” por sus siglas en inglés) (ASTM D-357) es una guía del rendimiento del motor en carretera o en condiciones de carga pesada. El RON y el MON son dos métodos de prueba diferentes que cuantifican la capacidad antidetonante de un combustible. El RON es siempre más alto que el MON. La diferencia entre el número de octano de investigación y el del motor es un indicador de sensibilidad del rendimiento del combustible (vom Lehn et al., 2021).

Cuando el número de octano del combustible es bajo produce procesos de autoignición que generan pequeñas explosiones dentro del motor generando daños severos en el mismo (Meyers, 2004).

Estabilidad (ΔG_{mix})

Según Conte et al. (2012), la estabilidad comprueba la miscibilidad de fase de una mezcla líquida binaria y se basa en la energía de Gibbs de la mezcla, la cual es función de la composición de la mezcla.

Seider et al (2009) realizaron este análisis a partir de mezclas binarias en donde determina si las soluciones líquidas son estables a temperatura específica a través de sus coeficientes de actividad y las fracciones molares. Para cumplir esta propiedad es necesario que la sumatoria de energía de Gibbs de la mezcla, para cada binario de componentes de la mezcla sea menor a 0.

Parámetros medio ambientales***Concentración Letal (-log LC₅₀)***

Könemann (1981) menciona a la concentración letal como la relación de la estructura química de los componentes sobre la actividad biológica, destacando a los grupos alcohol y éter, ya que cuanto más solubles son, menor es su toxicidad. Este parámetro se obtiene por medio de la estadística, para una sustancia de la que se puede esperar que cause muerte del 50% de animales que se exponen a dicha sustancia durante la exposición por un límite de tiempo o en un plazo específico. El valor de la LC50 se expresa en masa de sustancia por unidad de volumen de aire normal (miligramos por litro, mg/L) (Lenntech, 2022).

Contenido de oxígeno (Wt_{O₂})

El contenido de oxígeno es considerado una propiedad física, debido a que para mejorar el octanaje también se añaden especies químicas para reducir el monóxido de carbono y los hidrocarburos en los gases de emisión (Yunus, 2014). El uso de aditivos o mezclas de compuestos oxigenados con la gasolina ha evidenciado aumento del contenido de oxígeno en el combustible resultante. Castillo et al. (2012) mencionan que el contenido total de oxígeno aumenta considerablemente en las gasolinas reformuladas con la adición de Etanol.

Clasificación de la gasolina

Debido a los constantes avances tecnológicos en el motor del automóvil, se vio la necesidad de clasificar a la gasolina en escala de acuerdo con su relación de compresión (RC). Esto se estableció determinando el comportamiento de diversas sustancias orgánicas como combustible en un motor estándar y observando la aparición del golpeteo al aumentar la RC. Con esto se descubrió el efecto que tiene el RC sobre la estructura de los distintos isómeros que puede formar una determinada molécula (Roussak & Gesser, 2016).

La gasolina se la divide en dos tipos que son la gasolina convencional y la reformulada. La gasolina convencional es aquella que regularmente es producida por las refinerías de petróleo, y la correspondiente volatilidad promueve la generación de gases contaminantes. La gasolina reformulada presenta modificación de las propiedades y composición con el objetivo de adaptarse a la región geográfica y temperatura, y posee mayor cantidad de oxígeno. Debido a la presencia de aditivos se consiguen cambios favorables en el rendimiento y los gases contaminantes son menos nocivos (Yunus, 2014). La gasolina convencional posee un mejor rendimiento que la gasolina reformulada a pesar de la poca cantidad de oxígeno.

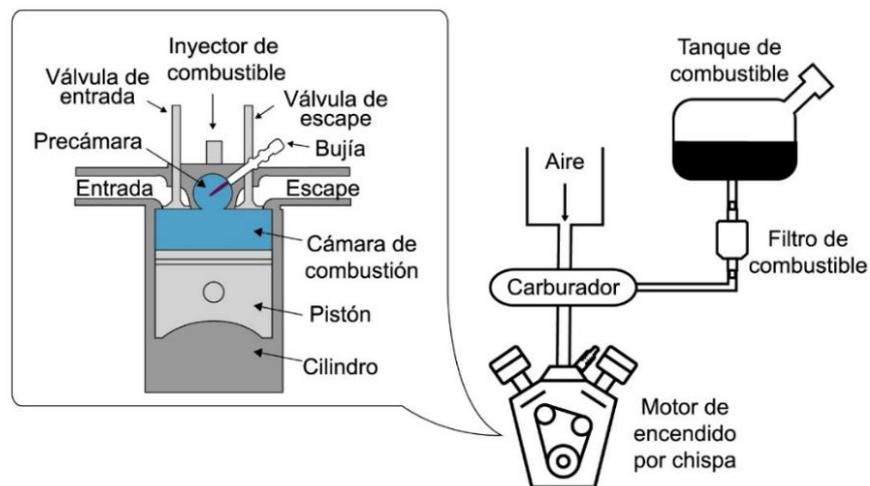
Principios de combustión en motores de encendido con chispa

El motor de combustión se ha convertido en el principal motor de pistón que se utiliza en la actualidad. El ciclo PV (presión-vapor) del motor se muestra en la Figura 2, donde se indican los cuatro tiempos, empezando con el proceso de ignición que consiste en la inyección de combustible (Figura 1) proveniente de un tanque de almacenamiento que se combina con aire para crear el foco de encendido inicial. En la medida que el combustible va llegando a la cámara de admisión se da el proceso de compresión en donde se aumenta la presión del combustible para mover los pistones. Una vez que el combustible ha llegado a su presión máxima

salta una chispa desde la bujía que produce el proceso de explosión originando la inflamación de la mezcla aire/combustible. Finalmente los gases de combustión son liberados a la atmosfera a través de una válvula de escape que debe permanecer siempre abierta (Alkidas, 1980).

Figura 1

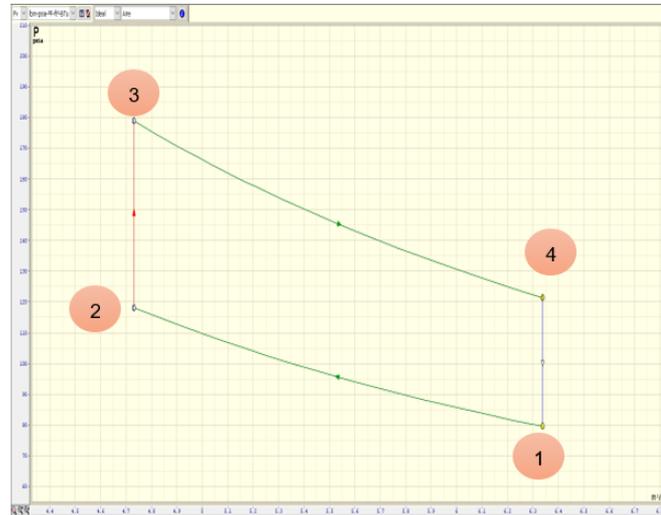
Esquema de funcionamiento para motores con encendido de chispa.



Nota. Tomado de Características de la transferencia de calor de un Motor de encendido por chispa (p.13), Mikrovas et al., 1991, Ironmaking and Steelmaking.

Figura 2

Esquema del ciclo presión vs volumen para motores con encendido de chispa.



Nota. Ciclo del motor de encendido de chispa. Adaptado de Handbook of Petroleum Processing (p.63), por R. A. Meyers., 2004, McGraw-Hill Education.

Como muestra la Figura 1, el ciclo de un motor de encendido de chispa se resume de la siguiente forma:

- Compresión de la mezcla aire/combustible, proceso 1→2
- Encendido por chispa, combustión a volumen constante, proceso 2→3
- Expansión de los gases del producto, proceso 3→4
- Escape a volumen constante, proceso 4→1
- Escape del cilindro, proceso 1→5
- Carrera de inducción admisión de aire/combustible, proceso 5→1

Requerimientos para una gasolina convencional

Según Yunus (2014) la necesidad de las gasolinas convencionales se encuentra relacionada directamente con las propiedades de destino como la

consistencia del flujo de combustible que está relacionada con la viscosidad y densidad. La eficiencia del motor es función de dos propiedades de destino que son el poder calorífico superior (HHV) y el número de octano de investigación (RON).

Otra necesidad de la gasolina es la volatilidad que se relaciona con dos propiedades que son el punto de inflamación de copa cerrada (T_f) y la presión de vapor Reid (RVP). La primera se relaciona con la temperatura flash que garantiza que el combustible se quemara solo a una determinada temperatura y la presión de vapor Reid influye en la combustión de la gasolina (Yunus, 2014).

Para Yunus (2014) el conocimiento de cada una de las características que debe tener una mezcla de combustibles para no causar daños al motor facilita a los científicos la creación y clasificación de combustibles con un mayor grado de eficiencia. Es importante que se conozca por lo menos algunas de estas características que presentan los combustibles que se usan en la vida diaria, por ejemplo:

- La gasolina no debe facilitar la oxidación de tuberías, depósitos o piezas de vehículos.
- Los aditivos se agregan a la estructura química de la gasolina con el fin de lograr un propósito en específico.
- La gasolina no debe tener la capacidad de absorber agua del ambiente.
- La presencia de azufre provoca daños en los convertidores catalíticos.

Antecedentes de la gasolina

En sus inicios, la gasolina se producía por destilación, en donde se separaban las fracciones más valiosas y volátiles del petróleo crudo. Después, en 1913, se implementaron distintos procesos diseñados para aumentar el rendimiento de la gasolina, y la implementación de aditivos provenientes de la misma dividían las

moléculas grandes en otras más pequeñas mediante un proceso conocido como craqueo térmico que emplea calor y altas presiones. Este último proceso fue sustituido por el craqueo catalítico en 1937, que se basa en la aplicación de catalizadores que facilitan las reacciones químicas que producen más gasolina (Alkidas, 1980).

Otros métodos que se estudiaron para mejorar la calidad de la gasolina y aumentar su suministro son la polimerización, alquilación, isomerización, y el reformado. La polimerización convierte las olefinas gaseosas en moléculas de mayor masa molecular. La alquilación es un proceso que combina una olefina y una parafina. La isomerización permite convertir hidrocarburos de cadena recta en hidrocarburos de cadena ramificada. El reformado usa energía o un catalizador para reorganizar la estructura molecular (Alkidas, 1980).

A finales del siglo XX, el aumento del precio del petróleo (y, por tanto, de la gasolina) en muchos países hizo que se utilizara cada vez más una mezcla de 90% de gasolina sin plomo y 10% de etanol (alcohol etílico). Esta mezcla es un combustible alternativo deseable por el uso de etanol, que puede producirse a partir de granos, papas y otras materias vegetales (Alkidas, 1980).

Uso y aplicaciones de la gasolina

La gasolina al ser una mezcla de hidrocarburos líquidos volátiles e inflamables derivados del petróleo se utiliza como combustible para motores de combustión interna. Esta fuente de energía es el combustible preferido para los automóviles debido a su alta energía de combustión y su capacidad para mezclarse fácilmente con el aire (Seider et al., 2009).

La gasolina es usada en la industria del transporte como combustible debido a sus bajos costos de operación. Además, la gasolina puede ser empleada como solvente para esmaltes, asfalto, resinas de origen natural, agente desengrasante,

materia prima en síntesis orgánica, y elaboración de disolventes (Matar & Hatch, 2000). En la industria agroquímica incluye la aplicación para la elaboración de aerosoles para la limpieza doméstica y en la configuración experimental en los cuales se realice algún tipo de extracción de aceites vegetales. También, en la industria automotriz, se emplea como materia prima para la elaboración de diluyentes de pintura para carrocería (Alkidas, 1980).

Criterios para elegir una mezcla de gasolina

El criterio principal para elegir un aditivo que cambie y mejore la estructura química de la gasolina siempre será la capacidad para resistir el golpeteo, y por tanto el número de octano, que indica que la combustión del vapor de combustible en el cilindro se está produciendo de una manera eficiente. Otras de las características importantes que los aditivos tienen que cumplir es reducir la acumulación de depósitos de carbono en el motor, evitar el estancamiento en el carburador y reducir la formación de "goma" (Alvarado et al., 2015).

La mezcla de gasolina debe fluir continuamente desde el tanque de combustible hacia la cámara de combustión. Esta última mezcla debe ser inflamable, presentar una sola fase líquida y permitir que el motor funcione de manera eficiente para reemplazar la gasolina convencional. Debe tener bajos niveles de toxicidad y cumplir con las regulaciones de emisiones ambientales. Se debe considerar el nivel de oxígeno en el que el vapor puede dejar de arder después de que se elimine la fuente de ignición (Yunus, 2014).

Mezclas de gasolina reportadas

En la creación de nuevas tecnologías que contribuyan a un desarrollo sostenible se han formulado un sin número de nuevas mezclas de gasolina. En la investigación realizada por Yunus (2014) se reportan mezclas binarias y ternarias como indican las Tablas 1 y 2.

Tabla 1*Mezclas binarias con gasolina.*

Componentes		Composición	
		(vol%)	(vol%)
Gasolina	Metil Ter-butil Éter	54	46
Gasolina	Metil Sec-butil Éter	54	46
Gasolina	Metil Tetrahidrofurano	75	25
Gasolina	Tetrahidrofurano	81	19
Gasolina	Etanol	92	8

Nota. Tomado de Systematic Methodology for Design of Tailor-Made Blended Products: Fuels and Other Blended Products (p.70) por N. A. Yunus, (2014), Technical University of Denmark.

Tabla 2*Mezclas ternarias con gasolina.*

Componentes			Composición		
			(vol%)	(vol%)	(vol%)
Gasolina	Tetrahidrofurano	Metil Tetrahidrofurano	69	11	20
Gasolina	Acetona	Metil Tetrahidrofurano	67	13	20
Gasolina	Acetona	2-Butanona	72	10	18
Gasolina	2-Butanona	Metil Tetrahidrofurano	75	13	12
Gasolina	Etanol	Metil Tetrahidrofurano	77	12	11

Nota. Tomado de Systematic Methodology for Design of Tailor-Made Blended Products: Fuels and Other Blended Products (p.70) por Yunus, (2014), Technical University of Denmark.

Estas mezclas se ajustan a las propiedades objetivo de la gasolina formulada, relacionadas al rendimiento del vehículo, la capacidad de quemar el combustible, consistencia en el flujo del motor, y estabilidad. Además, se encuentran dentro de las regulaciones y emisiones ambientales.

Ventajas y desventajas de aditivos de la gasolina

El criterio más importante a la hora de diseñar una mezcla de gasolina es la selección adecuada de los productos químicos que contribuirán de manera efectiva a mejorar el rendimiento del combustible. La desventaja radica en la incompatibilidad que tiene ciertos productos químicos con los materiales que se encuentran elaborando ciertas partes del motor (Tsuboi et al., 2019).

Los inhibidores de la oxidación (antioxidantes) son aminas aromáticas y fenoles que impiden que los componentes de la gasolina (especialmente las olefinas) reaccionen con el oxígeno del aire para formar peróxidos o gomas. Los peróxidos pueden degradar la calidad antidetonante, provocar el desgaste de la bomba de combustible y atacar las piezas de plástico o elastoméricas del sistema de combustible. Las gomas solubles pueden provocar depósitos en el motor y las gomas insolubles pueden obstruir los filtros de combustible (Speight, 2014).

Por último Speight (2014) mencionan que la adulteración de combustible a medida en que se añaden deliberadamente aditivos como cicloalcanos a la gasolina pueden reducir el octanaje, y afectar negativamente a la volatilidad y a su vez también al rendimiento.

Método de contribución grupal

La estimación de las propiedades de los componentes puros requieren mucho tiempo y por lo general presentan elevados costos, por lo que es imperativo desarrollar modelos matemáticos aplicados a la predicción de propiedades de grupos químicos como las relaciones cuantitativas estructura-actividad (QSAR) y estructura-propiedad (QSPR) (Martin & Young, 2001).

Constantinou & Gani (1994); Hukkerikar et al. (2012); Marrero & Gani (2002) evalúan algunas propiedades físicas de los componentes puros, a través, de un modelo predictivo como es el método de contribución de grupo para las

estimaciones de las propiedades de los componentes puros, ya que no exige cálculos rigurosos.

Según Hukkerikar et al. (2012) el método de contribución de grupos permite encontrar:

- Las propiedades de los componentes puros a través de sus grupos funcionales
- Contiene modelos de propiedades para la mezcla
- Estimaciones confiables
- Optimización de la estructura molecular

Software AVEVA PRO/II™

El entorno de simulación de AVEVA PRO/II™ mejora el rendimiento de una planta a través de un diseño de procesos, análisis operativos y estudios de ingeniería. Este software fue diseñado para realizar cálculos precisos de balance de calor y materia para una amplia variedad de procesos químicos sin necesidad de suponer un comportamiento ideal. El modelado completo y riguroso de los procesos se pueden aplicar a múltiples industrias como el sector farmacéutico, refinación, procesamiento de petróleo y petroquímica (AVEVA, 2020).

Dentro de los paquetes termodinámicos este simulador ofrece una amplia gama para casi cualquier industria. AVEVA (2020) hace referencia a los paquetes termodinámicos más frecuentes en la industria petroquímica, refinación del petróleo y gas los cuales se describen a continuación:

- Soave-Redlich-Kwong (SRK)
- Peng-Robinson (PR)
- UNIFAC

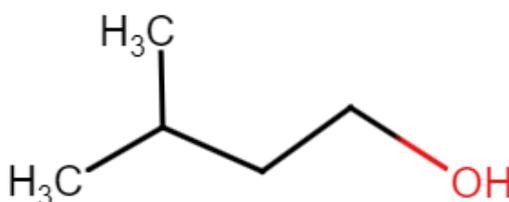
- UNIFAC-FV
- UNIWAALS
- UNQUAC
- NRTL
- Wilson

Alcohol isoamílico

El compuesto 3-metil-1-butanol (alcohol isoamílico), es un líquido incoloro de 5 carbonos de olor desagradable y de alta inflamabilidad, con aire forma una mezcla explosiva, pero no es compatible con cloruros o anhídridos ácidos. La estructura molecular de esta última especie química se puede ver en la Figura 3 (Martínez, E. 2020).

Figura 3

Molécula de alcohol isoamílico.



Nota. Molécula de alcohol isoamílico. Tomado de Química Orgánica (p.667), por Morrison et al., 1998, Addison Wesley Longman.

Kujawski et al. (2002) menciona que uno de los subproductos de la destilación de bioetanol, es el aceite de fusel y está compuesto por una mezcla de alcoholes superiores desde C2 hasta C5, donde el componente mayoritario es el alcohol isoamílico en un 60,83 % en masa aproximadamente. Considerado como una materia prima de bajo costo, este alcohol se utiliza en la producción de ésteres

orgánicos para la fabricación de solventes industriales, plastificantes y agentes aromatizantes (Ferreira et al., 2013).

Existe varios procesos de obtención de alcohol isoamílico de los cuales se destaca la destilación por adsorción fija para romper el azeótropo de isopropanol-agua utilizando tamices moleculares y adsorbentes de base biológica (Banat et al., 2016). Otro proceso también utiliza tamices moleculares para la adsorción de agua de su azeótropo con etanol, el cual es potencialmente atractivo para la deshidratación de alcohol en la producción de alcohol combustible (Teo & Ruth van, 2002).

Capítulo III

Metodología

Introducción

La metodología que se plantea para la búsqueda de nuevas mezclas de gasolina se apoya en la base de datos del simulador AVEVA PRO/II™ de AVEVA (2020) y el método de contribución de grupos de Marero y Gani (2001), Hurikkerikar et al. (2012), Martin (2001) y vom Lehn et al. (2021).

Según Yunus (2014) el diseño de productos se divide en cuatro tareas que se explican a continuación:

1. Definición del problema y búsqueda en la literatura
2. Identificación del modelo de propiedad
3. Diseño de la mezcla
4. Verificación basada en modelos

Definición del problema

En este capítulo se procede a la búsqueda de mezclas de gasolina reportadas por artículos científicos y patentes que cumplan con las funciones principales de una gasolina convencional. Además, esta mezcla debe cumplir con los requisitos de la normativa medioambiental considerados adicionales en el diseño (Seider et al., 2017).

El propósito de esta sección de investigación es relacionar toda la información recolectada para establecer funciones objetivo que pueda optimizarse de acuerdo con los requisitos de las propiedades físicas de las mezclas de gasolina candidatas (Yunus, 2014). Por lo que es fundamental encontrar información que permita establecer restricciones sobre las propiedades físicas de una molécula.

Definición del problema

En un inicio se obtiene información que permita establecer restricciones sobre las propiedades físicas de una mezcla de gasolina. Dentro de las restricciones se encuentran las siguientes (Tabla 3):

Tabla 3

Rango de las propiedades objetivo para la mezcla de gasolina.

Función	Propiedad	Rango
Capacidad de ser quemado	Presión de Vapor Reid (kPa)	$45 \leq RVP \leq 60$
Inflamabilidad	Punto de inflamación de copa cerrada (K)	$T_f \leq 300$
	Número de Octano	$RON \geq 92$
Eficiencia del motor	Poder Calorífico Superior (kJ/mol)	$HHV \geq 4000$
Consistencia del flujo del combustible	Viscosidad (cP)	$0,30 \leq \eta \leq 0,60$
	Densidad (g/cm ³)	$0,720 \leq \rho \leq 0,775$
Toxicidad	Concentración Letal (mol/L)	$-\log(LC_{50}) < 3,08$
Estabilidad	Estabilidad	$\Delta G_{mix} < 0$
Aspecto ambiental	Contenido de Oxígeno (% p/p)	$2 \leq W_{t_{O_2}} \leq 20$

Nota. Tomado de Systematic Methodology for Design of Tailor-Made Blended Products: Fuels and Other Blended Products (p.65) por N. A. Yunus, (2014), Technical University of Denmark.

Búsqueda en la literatura

La selección de uno o más componentes que van a conformar la mezcla de gasolina es uno de los criterios a considerar antes de diseñar la mezcla. Ciertos componentes químicos pertenecientes a determinados grupos funcionales no solo

afectan el rendimiento y/o las propiedades de la gasolina, sino que también son incompatibles con las partes del motor (Speight, 2014).

Yunus (2014) sugiere trabajar con alcoholes y éteres que se añaden a la gasolina para potenciar el número de octano de investigación ("RON", por sus siglas en inglés). La diferencia entre los dos tipos de moléculas orgánicas es que los alcoholes reducen las emisiones de monóxido de carbono y los éteres poseen baja presión de vapor y son miscibles con la gasolina, lo cual impide la formación de azeótropos. Por otra parte, el grupo funcional aromático solo puede elevar el número de octano de investigación (RON).

En relación a lo expuesto en el trabajo de Speight (2014) las aminas y amidas son inhibidores de la oxidación y corrosión que impiden que los componentes de la gasolina reaccionen con el oxígeno del aire para formar gomas por consiguiente pueden formar mezclas con la gasolina.

Yunus (2014) hace referencia al uso de olefinas y diolefinas como aditivo ya que mejora el encendido más elevado y mantiene limpio el sistema de combustible del vehículo para un rendimiento óptimo, en comparación con la gasolina sin dichos aditivos.

Para Tsuboi et al. (2019) la desventaja radica en la incompatibilidad que tienen ciertos productos químicos con los materiales que se encuentran constituyendo ciertas partes del motor. Yunus (2014) menciona que las cetonas, aldehídos y ésteres corroen al metal y alteran las piezas elastómeras del motor. Por otra parte, el nitrógeno libera emisiones tóxicas como los NO_x y el benceno es cancerígeno.

Por lo tanto, se considera el trabajo de Yunus (2014) como punto de partida para la creación de nuevas mezclas.

Modelo riguroso

Las herramientas lógico-matemáticas que poseen los simuladores predicen el comportamiento de sistemas reales. En los simuladores se emplean las ecuaciones de estado y coeficientes de actividad aplicados a mezclas de hidrocarburos (Rodríguez & Vega, 2005).

Para Gil Chaves et al. (2016), a diferencia de otros modelos, el modelo riguroso abarca el análisis detallado de los fenómenos, la comprensión de los fenómenos físicos, posee un rango de validez relativamente amplio y prevee los parámetros del modelo.

Selección de paquete termodinámico

De acuerdo con lo expuesto Gil Chaves et al. (2016) el coeficiente de actividad funcional universal (“UNIFAC”, por sus siglas en inglés), es un modelo predictivo que estima los parámetros sometidos a evaluación por el método de contribución grupal en donde se evalúa el comportamiento de los grupos funcionales y los enlaces que se forman.

Magnussen et al. (2002) indica que este método termodinámico se centra en el cálculo de las condiciones de equilibrio de fases líquido-vapor en mezclas de dos o más componentes y el coeficiente de actividad basada en contribuciones grupales.

UNIFAC se empleará en la simulación en el software de AVEVA PRO/II™ para encontrar la presión de vapor Reid (RVP), parámetro que se calcula a partir del coeficiente de actividad del componente puro. Además, se emplea para encontrar la densidad, viscosidad y temperatura flash de los componentes puros y de las mezclas correspondientes.

Propiedades calculadas por el modelo riguroso

Presión de Vapor Reid (RVP)

Para la gasolina, la presión de vapor Reid está restringido entre 45 kPa a 60 kPa. Smith et al. (2005) menciona que la presión de vapor Reid trabaja con el coeficiente de actividad en función de la composición y temperatura, como indica la ecuación 1, por lo que es factible utilizar el método UNIFAC para estimar los coeficientes de actividad.

$$RVP = \sum_{i=1}^n x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad [1]$$

donde:

RVP : presión de Vapor Reid de la mezcla

x_i : fracción molar de i

γ_i : coeficiente de actividad de i

P_i^{sat} : presión de saturación de i a 308 K

n : número de compuestos en mezcla

Densidad (ρ)

Según Yunus (2014) la densidad del líquido (ρ), es una propiedad dependiente de la temperatura. Para la densidad de la gasolina, esta propiedad está comprendida entre 0,720 g/cm³ hasta 0,775 g/cm³. A diferencia de los modelos de regresión para predecir las densidades de los líquidos cuyos coeficientes se extraen de bases de datos de referencias bibliográficas, AVEVA (2020) ha desarrollado métodos predictivos precisos especialmente para mezclas líquidas, entre los cuales están los métodos de correlación API y Rackett.

La ecuación de Rackett modificada proporciona la mejor predicción de la densidad de los componentes puros de los hidrocarburos y provee estimaciones

acertadas de compuestos orgánicos e inorgánicos. Por lo tanto, la ecuación de Racket modificada se usó para estimar la densidad de la mezcla (Spencer & Danner, 1973).

La densidad de la mezcla se calcula en AVEVA PRO/II™ usando la ecuación 2 (ecuación de racket).

$$\frac{1}{\rho} = V_{Cm} Z_{RAM}^{[1+(1-T_r)^{\frac{2}{7}}]} \quad [2]$$

donde:

ρ : densidad de la mezcla líquida

V_{Cm} : promedio del volumen crítico de los componentes puros

Z_{RAM} : factor crítico de compresibilidad

T_r : temperatura reducida

Viscosidad (η)

Yunus (2014) menciona que, al igual que la densidad, la viscosidad dinámica (η) de una mezcla con gasolina es una propiedad que depende de la temperatura y está comprendida entre 0,30 y 0,60 cP. Por otra parte Cao et al. (1993) proporciona un método de cálculo a través predicciones de viscosidad de mezclas líquida usando parámetro UNIFAC a través de un modelo de contribución de grupo que comparado con datos experimentales posee una desviación promedio del 5%.

AVEVA (2021) dispone de algunos métodos de estimación de la viscosidad para la fase líquida en el que se usa la correlación SIMSCI, que es un método de expansión de perturbaciones que maneja n-alcanos como sistema de referencia y se aplica a fracciones de hidrocarburos y petróleo crudo.

Punto de inflamación de copa cerrada (T_f)

AVEVA (2020) clasifica a la temperatura flash o punto de inflamación en dos tipos de medición: copa abierta y copa cerrada. En la primera, la muestra está contenida en la copa abierta para que no se mezcle con el aire circundante. La muestra se calienta y la llama se lleva a la superficie. Por esta razón, el punto de inflamación medido variará con la altura de la llama sobre la superficie del líquido. En la segunda, la copa cerrada está sellada con una tapa a través de la cual se puede introducir periódicamente la fuente de ignición. En este último tipo de medición, el vapor y el líquido están en equilibrio. Las muestras de copa cerrada dan un punto de inflamación más bajo (menor a 300 K) y un valor más aproximado de la temperatura a la cual la presión de vapor alcanza el límite inferior de inflamabilidad (LFL).

Liaw et al. (2010) investigó el punto de inflamación de mezclas miscibles binarias y ternarias, ya sea de solventes inflamables o de mezclas orgánicas acuosas. El modelo de predicción del punto de inflamación para mezclas miscibles se muestra en la ecuación 3.

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}(T)}{P_{i,Tf}^{sat}} - 1 = 0 \quad [3]$$

donde:

x_i : fracción molar de i

γ_i : coeficiente de actividad de i

P_i^{sat} : presión de vapor de saturación a la temperatura T de i

$P_{i,Tf}^{sat}$: presión de vapor a la temperatura Flash de i

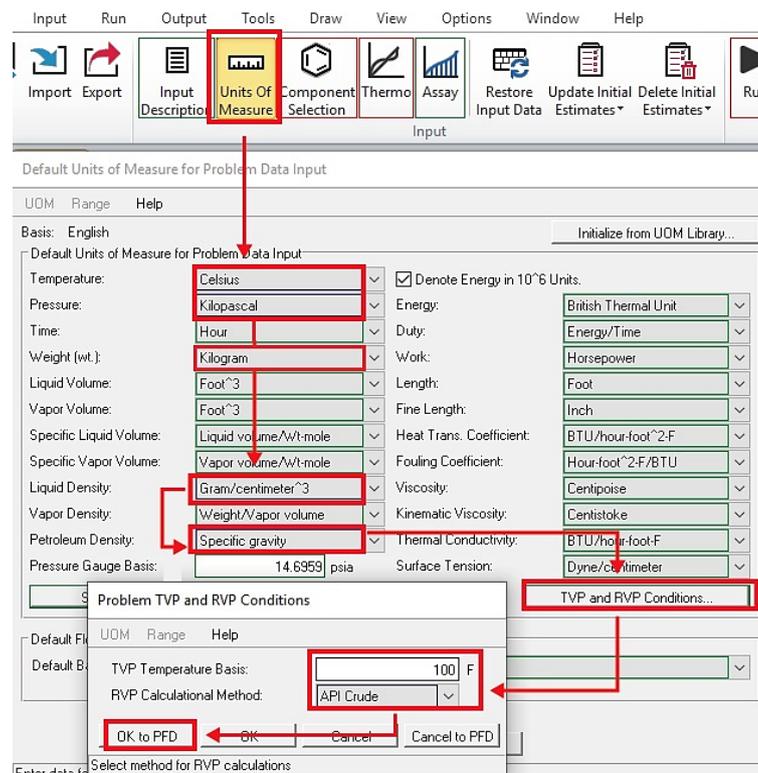
n: número de compuestos en mezcla

Simulación en AVEVA PRO/II™

Usando el programa AVEVA PRO/II™, se simula un separador flash E3 con el objetivo de determinar la presión de vapor Reid, la densidad, la viscosidad y la temperatura flash de la mezcla de gasolina. Para este propósito se crea una nueva simulación y se define el sistema de unidades de medida en función de las propiedades de la gasolina reportadas en Seider et al., (2017) con los siguientes pasos: *Input* → *Units of measure* → *TVP and RVP Conditions...* → *RVP Calculation Method* → *API Crude* → *OK to PDF* (Figura 4). AVEVA (2020) recomienda usar en Método de cálculo RVP que aparece en la última ventana emergente, y el método de cálculo *API Crude* ya que este generalmente se usa para crudos y gasolinas.

Figura 4

Unidades de medida en AVEVA PRO/II™.



Ingresar los componentes presionando *Input* → *Component Selection* → *Select from list* → *Components Databank* → *Add Components* → *OK to PDF*, como

(Figura 5). Seleccionar el paquete termodinámico *UNIFAC* presionando *Input* → *Termo* → *All Primary Methods* → *UNIFAC* → *Add*. En la misma ventana presionar *Modify* → *Refinery Inspection Properties* → *Predefined lists* → *SIMSCI* → *OK to PDF*

(Figura 6). AVEVA (2020) recomienda usar *SIMSCI* para la viscosidad de componentes de refinería.

Figura 5

Paquete termodinámico en AVEVA PRO/II™.

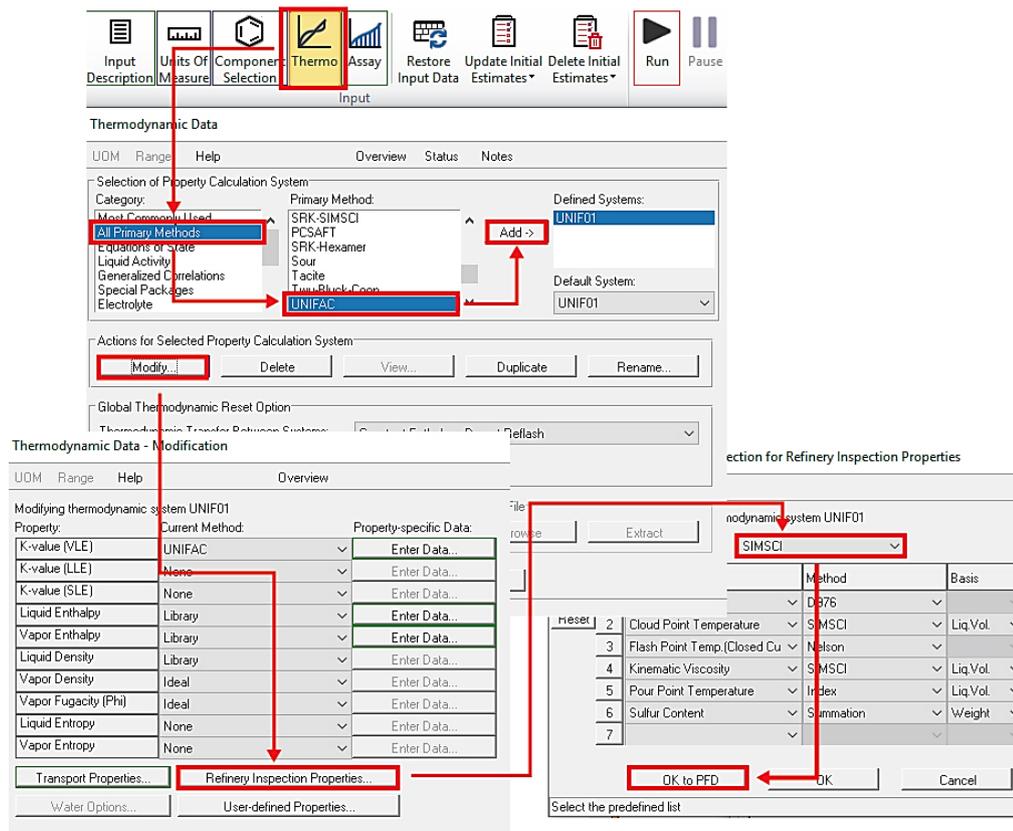
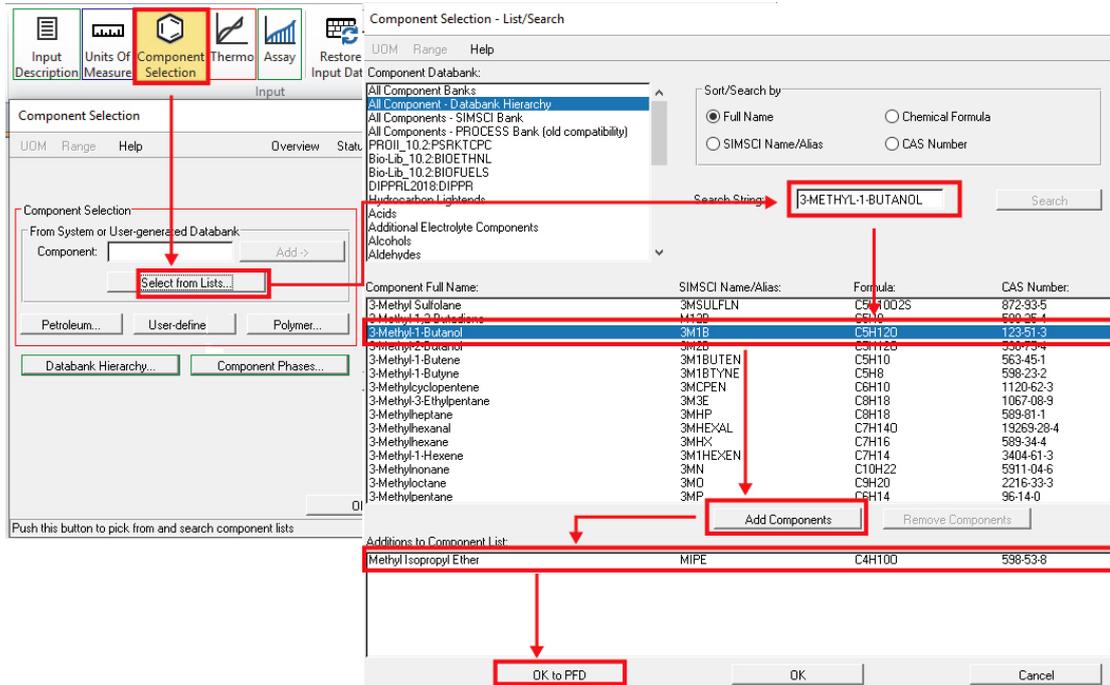


Figura 6

Componentes seleccionados en AVEVA PRO/II™.



Destilador Flash E3

Para el separador Flash E3, dirigirse al entorno de la simulación y seleccionar E3 en *PDF Palette* → *General* → *Flash* y ubicar en el Flowsheet. Dar click E3 y colocar en *First Specification* → *Temperature* → 15.5 °C y en *Second Specification* → *Unit Specification* → *Vapor Mole Fraction* → 0 → OK (ver Figura 7).

Mezclador E2

Crear el equipo E2 en *PDF Palette* → *General* → *Mixer* y ubicar en Flowsheet. Posteriormente seleccionar E2 y colocar en *Pressure Specification* → *Outlet Pressure* → 101.325 kPa → OK (ver Figura 8). Conectar las corrientes como indica la Figura 9. Para la corriente S1 seguir los pasos acordes la Figura 10.

Figura 7

Configuración del equipo E3 en AVEVA PRO/II™.

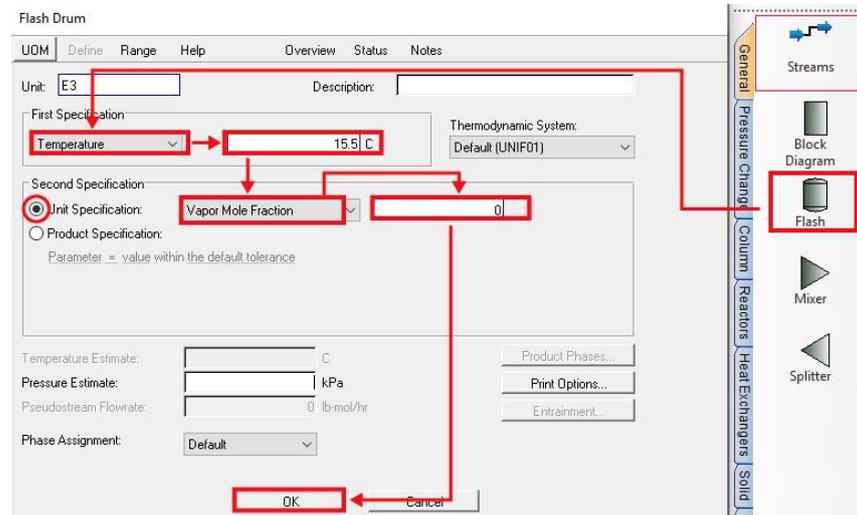


Figura 8

Configuración del equipo E2 en AVEVA PRO/II™.

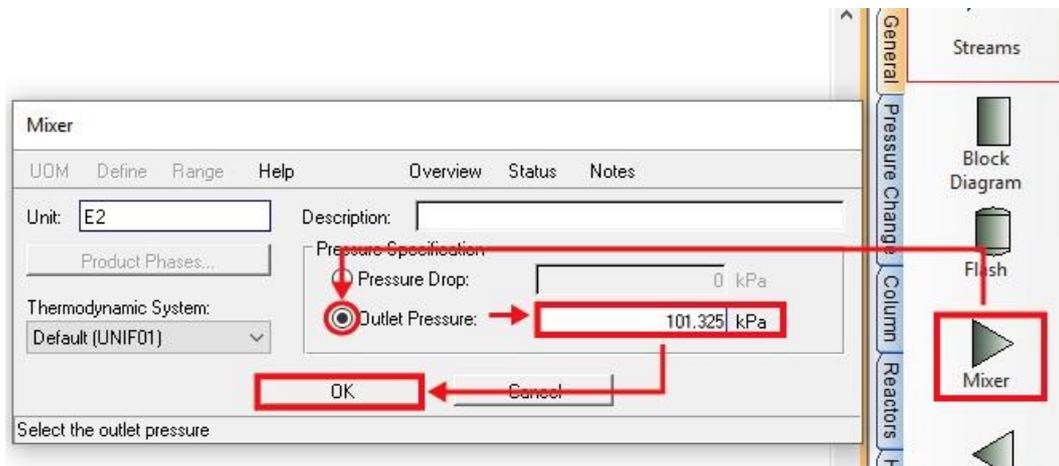


Figura 9

Corrientes S1, S2, S4, S5, S6 conectadas a los equipos en AVEVA PRO/II™.

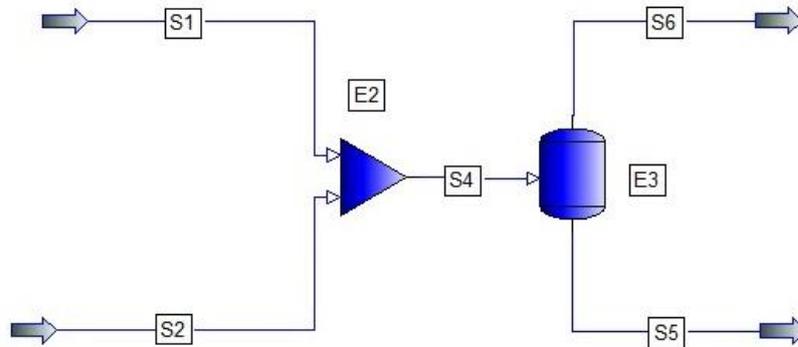


Figura 10

Condiciones de la corriente S1 en AVEVA PRO/II™.

Stream Data

Stream: S1 Description:

To Unit: E2

Stream Type: Composition Defined, Petroleum Assay, Spiral Assay, Referenced to Stream, Solids Only Stream

Thermal Condition: First Specification: Temperature 15.5 C, Second Specification: Bubble Point

Thermodynamic System: Determined From Connectivity

Stream Data - Flowrate and Composition

Specify flowrate and composition for stream S4

Fluid Flowrate Specification: Total Fluid Flowrate, Individual Component Flowrates, Component Concentrations

Total Fluid Flowrate: lb-mol/hr

Copy	Component	Component Flowrate lb-mol/hr
Paste	MIPE	0.3214
	3M1B	

Total: 0.32140

OK to PFD, OK, Cancel, Cancel to PFD

Enter the composition

Condiciones de las corrientes de entrada

Para la corriente de la gasolina S2, colocar en *Stream Data* → *Thermal Condition* → *First Specification* → *Temperature* → 15.5 °C y en *Second Specification* → *Liquid Mole Fraction* → 0.999. En *Stream Type* seleccionar *Petroleum Assay* → *Flowrate and Assay*. Con los pasos anteriores se abre una ventana en donde se coloca el valor de la composición de la gasolina *Fluid Flowrate* (ver Figura 11). Del

rango de la gravedad específica (0,72-0,78) proporcionados por Yunus (2014) se realizará un promedio para la Curva de destilación. Continuando con la Figura 11, seleccionar *Define/Edit Assay...* → *Distillation* → *ASTM D86* y en *Gravity Data* seleccionar *Specific Gravity* → *Average* → *0.75*. Se insertará la curva de destilación para la gasolina bajo el método test estándar ASTM D86 con datos extraídos de Gil Chaves et al. (2016) para lo cual se deben ingresar los porcentajes de destilación y temperatura en *Percent Distillate* y *Temperature*, respectivamente.

Figura 11

Condiciones de entrada de la corriente S2 en AVEVA PRO/II™.

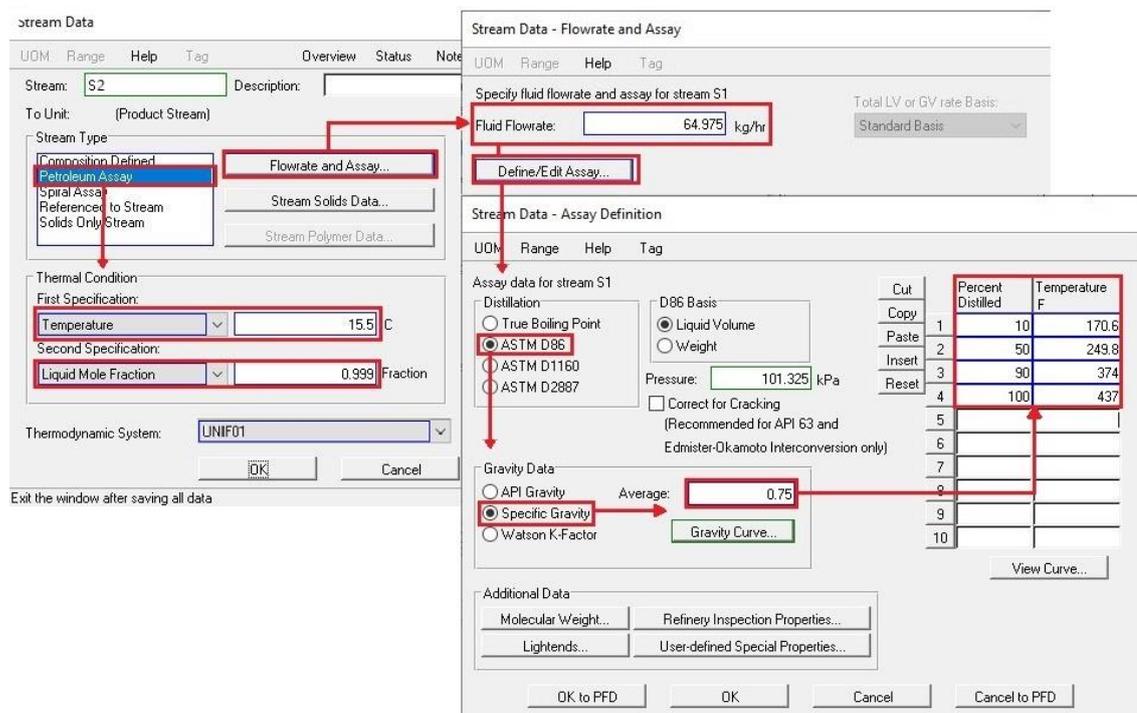


Tabla de propiedades

Para observar las propiedades de la gasolina se creará una nueva Tabla de propiedades en *Options* → *Stream Property List* → *New*, asignar un nombre a la Tabla en *List Name* y en *Copy List* seleccionar *Property Label List* (ver Figura 12). Para la búsqueda de todas las propiedades de interés dirigirse a *Define Properties*

→ *Search Properties for Selection* y una vez localizada las propiedades dar click en *Add* (Figura 13).

Ir a *Output* → *Stream Property Table* y ubicar la Tabla de propiedades en el *Flowsheet*, al hacer doble click a la Tabla creada, seleccionar en *Stream Property Table* → *Property List to be used* y seleccionar *Paramétros*. posteriormente en *Available Streams* seleccionar las corrientes que requieren el reporte de las propiedades, presionar *Add* → *OK* (Figura 14).

Figura 12

Creación de Tabla de propiedades de interés en AVEVA PRO/II™.

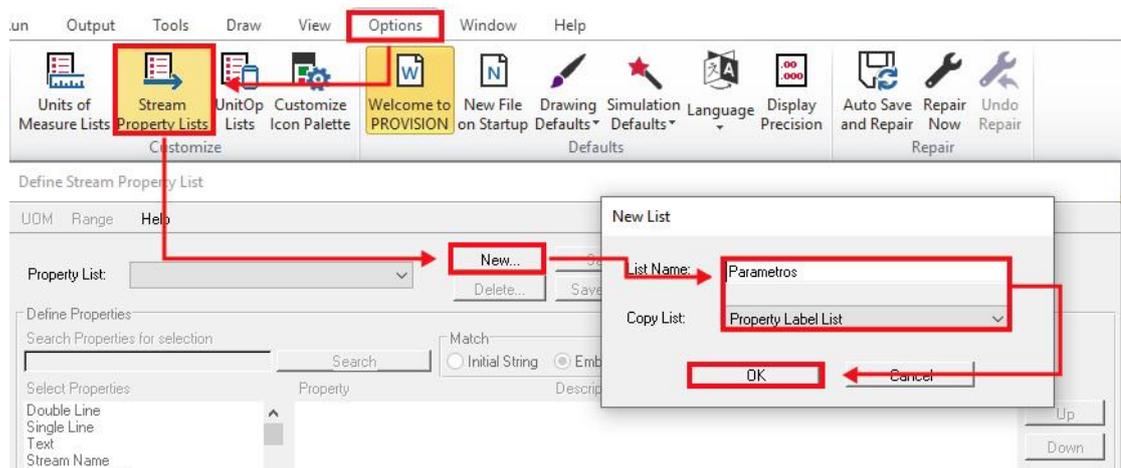


Figura 13

Búsqueda de las propiedades de interés en AVEVA PRO/II™.

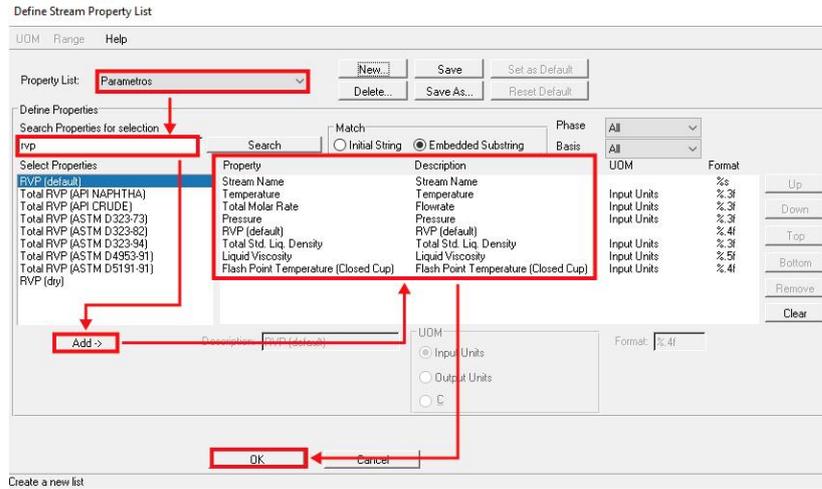
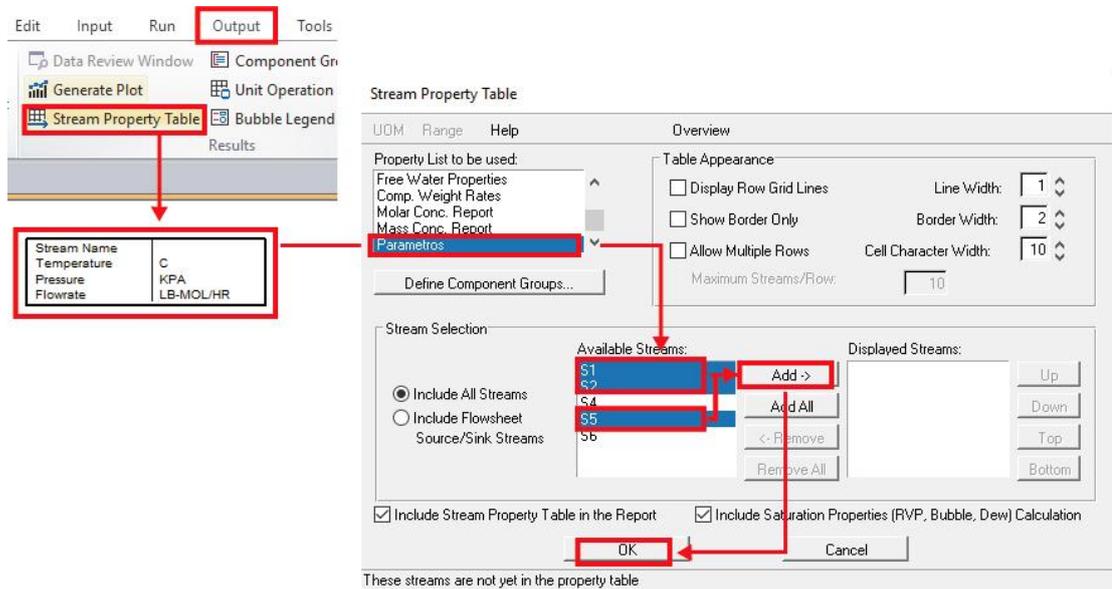


Figura 14

Selección de las corrientes de la tabla de propiedades en AVEVA PRO/II™.



Guardar los cambios en *Save* y correr la simulación *Run and Reports* → *Run*.

Heat Exchanger E3

Al visualizar los resultados del mezclador E2 (Figura 15), se puede identificar que se reporta un valor de temperatura erróneo en el equipo, para solucionar el

presente problema, se tiene que usar un *Heat Exchanger* operando como Heater E1. Para seleccionar un *Heat Exchanger* se dirigirá a *PDF Palette* → *General* → *Heat Exchanger* y ubicar en el *Flowsheet*. Conectar S2 a la entrada de E1 y generar una nueva corriente S3 entre E1 y E2, acorde a la Figura 16.

Seleccionar E1 en *Cold Side* → *Pressure Drop* → *0 kPa* y en *Process Stream* → *Specify Information for* → *Cold* y en *Pressure Drop* → *OK*. En *Cold Side* → *Specification* → *Specification* → *Cold Product Temperature* → *Value* → *15.5 °C* → *Relative Tolerance* → *0.0001* → *OK to PDF* (ver Figura 16). Guardar los cambios en *Save* y ejecutar la simulación *Run* y observar la simulación (Figura 17).

Figura 15

Reporte de error de temperatura en E2 en AVEVA PRO/II™.

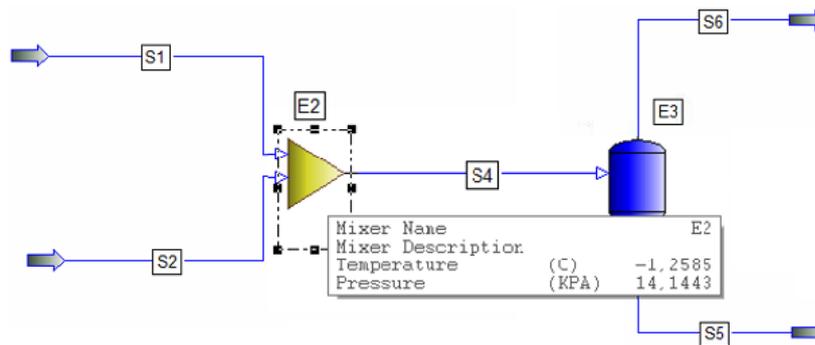


Figura 16

Configuración de E1 en AVEVA PRO/II™.

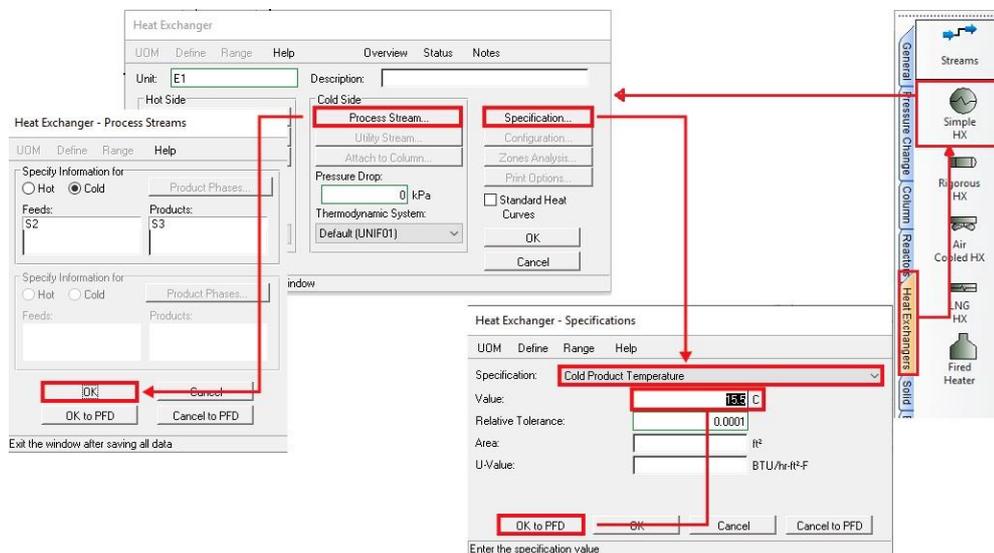
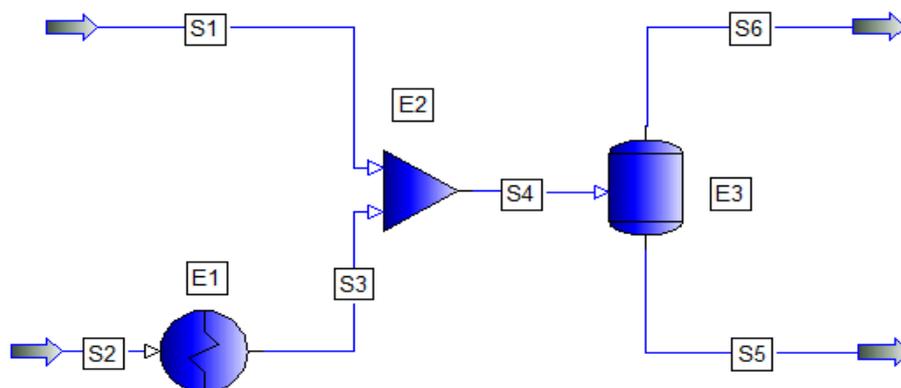


Figura 17

Simulación completa en AVEVA PRO/II™.

**Tabla 4**

Propiedades de las corrientes S1, S3 y S5 en AVEVA PRO/II™.

Propiedades	Corrientes		
	S1 ^a	S3 ^b	S5 ^c
Temperatura (°C)	15,5	15,5	15,5
Flujo molar (lbmol/hr)	0,3214	0,678	1,00
Presión (kPa)	55,500	14,109	32,817
RVP (psi)	12,649	4,202	8,444
Densidad (g/cm ³)	0,723	0,749	0,743
Viscosidad (cP)	0,193	0,549	0,407
Punto de inflamación de copa cerrada (°C)	-39,044	-28,642	-29,733

Nota. ^a Corriente del componente, ^b Corriente de gasolina, ^c Corriente líquida del destilado de la mezcla.

Mezclas lineales

El modelo más simple de propiedades mixtas es la regla de las mezclas lineales, que únicamente es función de las propiedades de los compuestos puros y

la correspondiente fracción molar. La regla de mezcla lineal para las propiedades de destino está representada por la ecuación 4.

$$\zeta = \sum_{i=1}^n x_i \zeta_i \quad [4]$$

donde:

ζ : propiedad de la mezcla

ζ_i : propiedad del componente i

x_i : fracción molar del componente i

n: número de compuestos en mezcla

Pro/II™ no puede calcular algunas propiedades de la gasolina, específicamente el poder calorífico superior, concentración letal, contenido de oxígeno y número de octano de investigación. Para encontrar dichas propiedades, se emplea el método de contribución de grupos previo conocimiento de la fracción molar de la mezcla a ser obtenida.

Método de contribución grupal

Martin & Young (2001) reportaron un método de la medida de toxicidad para componentes orgánicos, Yunus (2014) con Marrero & Gani (2002) estiman el poder calorífico superior desde grupos monofuncionales hasta estructuras complejas o polifuncionales. Por otra parte vom Lehn et al. (2021) reportaron el número de octano de investigación (RON) de varios componentes puros. Para la estimación de los todos parámetros de interés se siguen los siguientes pasos:

1. Expresar a la molécula en términos de su estructura molecular identificando los grupos funcionales y sus enlaces.
2. Buscar en las Tablas de propiedades los grupos funcionales del paso 1.

3. Colocar el valor de la propiedad encontrada y multiplicar por el número de ocurrencias de dicho grupo.
4. Realizar los pasos 2 y 3 para todos los grupos funcionales de la molécula.
5. Efectuar la sumatoria a cada propiedad.

Propiedades calculadas con el método de contribución grupal

Poder calorífico superior (HHV)

Seider et al. (2017) indica que poder calorífico se define como la cantidad de calor liberado durante la combustión completa de una unidad de combustible y, para la gasolina, este valor debe superar los 4000 kJ/mol. Marrero y Gani (2001) reportaron un modelo predictivo que se aplicó por Yunus (2014) para estimar el poder calorífico de un componente puro desconocido en condiciones estándar (25°C, 1 atm).

El modelo de Marrero & Gani (2001) se indica en la ecuación 5.

$$HHV = \sum_i^{NG1} N_i C_i + w \sum_i^{NG2} M_j D_j + z \sum_i^{NG3} O_k E_k \quad [5]$$

donde:

HHV: Poder calorífico superior

C_i: contribución para el grupo de primer orden

N_i: número de ocurrencias para el grupo de primer orden

D_j: contribución para el grupo de segundo orden

M_j: número de ocurrencias para el grupo de segundo orden

E_k: contribución para el grupo de tercer orden

O_k: número de ocurrencias para el grupo de tercer orden

w: Constante que se asigna 1 en la estimación de segundo nivel y 0 en la estimación de primer nivel.

z: Constante que se asigna 1 en la estimación de tercer nivel y 0 en la estimación de primer nivel.

Las contribuciones del grupo se ubican en el Apéndice B de Yunus (2014), en donde el grupo de primer orden es para compuestos lineales, simples y monofuncionales representado por C_i , el grupo de segundo orden es para compuestos polifuncionales, aromáticos y alifáticos representado por D_j , y el grupo de tercer orden es para compuestos policíclicos grandes y complejos por E_k (Constantinou & Gani, 1994).

Concentración Letal

Yunus (2014) indica que la toxicidad en mezclas de gasolina requiere valores menores a 3,08 mol/L. Por otra parte, Martin & Young (2001) comunicaron la toxicidad de grupos de contribución, que permiten encontrar la toxicidad de una especie química usando un modelo presentado en la ecuación 6. Una ventaja de este método es que las variables independientes (n_i) pueden determinarse examinando la fórmula estructural del compuesto.

$$-\log_{10}LC_{50} = \sum_{i=1}^{ng} n_i \alpha_i \quad [6]$$

donde:

$-\log_{10}LC_{50}$: logaritmo base 10 de la concentración letal

ng : número de grupos en el modelo

n_i : número de grupos de tipo i en el compuesto

α_i : contribución a la toxicidad del grupo i

Contenido de oxígeno (Wt_{O_2})

Para Rodriguez (2010) el cálculo del contenido de oxígeno de la mezcla de gasolina parte de la fórmula empírica de los componentes involucrados. Según este último autor, el contenido de oxígeno se puede expresar como porcentaje másico de cada elemento que conforma el compuesto, como indica la ecuación 6. Seider et al. (2017) mencionan que el porcentaje de oxígeno contenido en la gasolina se encuentra en un rango de 2 a 20 %.

$$\%Wt_{O_2} = \frac{n \times PA_{O_2}}{PM_i} \times 100 \quad [7]$$

donde:

$\%Wt_{O_2}$: porcentaje de contenido de oxígeno

n : átomos del oxígeno

PA_{O_2} : peso atómico del oxígeno

PM_i : peso molecular del componente i

Estabilidad (ΔG_{mix})

Seider et al. (2017) indica que, para verificar la formación de una sola fase líquida en una mezcla, y no la formación de dos fases líquidas, como ocurre en la mezcla líquida de tolueno y agua, se tiene que comprobar que la energía libre de Gibbs de la mezcla tiene que ser menor a cero. Dicha restricción se encuentra representada en las ecuaciones 7 y 8. Para realizar dicho análisis, se tiene que evaluar las ecuaciones 7 y 8 para cada par formado por los componentes de la mezcla. Luego, si se encuentra que un par presenta un valor negativo de energía libre de Gibbs de la mezcla (Ecuación 7), la mezcla será inestable (Seider et al., 2017). Para asegurar la estabilidad de la fase líquida de cada mezcla, para todos los componentes de la mezcla se debe verificar los criterios de las ecuaciones 7 y 8, es

decir, se tiene que demostrar que la energía de Gibbs de la mezcla de cada par binario sea menor a 0.

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{G^E}{RT} + \sum_i^{NC} x_i \ln(x_i) < 0 \quad [8]$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i^{NC} x_i \ln(\gamma_i) \quad [9]$$

donde:

ΔG : energía de Gibbs de mezcla

G^E : energía de Gibbs en exceso

x_i : fracción molar del compuesto i

R : constante de gas universal

T : temperatura absoluta

γ_i : coeficiente de actividad en fase líquida del compuesto i

NC : número de compuestos en la mezcla

La composición de la gasolina convencional se proporciona en la Tabla 5 (Yunus, 2014). La estabilidad se evaluó para cada mezcla binaria de componentes que forman la gasolina.

Tabla 5

Pseudocomponentes de la gasolina.

Componente	Fracción molar
Butano	0,11057
Heptano	0,12281
Iso-octano	0,46163
1-pentano	0,05055
Metilciclopentano	0,09830
Tolueno	0,15614

Nota. Tomado de Systematic Methodology for Design of Tailor-Made Blended Products: Fuels and Other Blended Products (p.80) por N. A. Yunus, (2014), Technical University of Denmark.

Simulación en AVEVA PRO/II™ para los coeficientes de actividad de los pares binarios

Para el cálculo de estabilidad se requieren los coeficientes de actividad acorde a la formula presentada por Seider et al., (2017), para lo cual se requiere realizar el análisis para las mezclas binarias formadas. Por ejemplo, en el caso del heptano, en un inicio se procede a ingresar dicha especie química para el análisis de los pares binarios que conforman la mezcla en *Component Selection* (Figura 18).

En la pestaña *Tools* → *Binary VLE* → *Components*, colocar los pares binarios a analizar. En *Calculations at Constant* → *Pressure* → *101.325 kPa*. En *Range or Data* → *Range* → *Number of Points* → *100* y dar click en *Calculate* (ver Figura 19).

Realizar el proceso anterior para los pares binarios restantes y las otras especies químicas que representan a la gasolina (Tabla 4), como se muestra en la Figura 20 y Figura 21.

Figura 18

Ingreso del componente heptano en AVEVA PRO/II™.

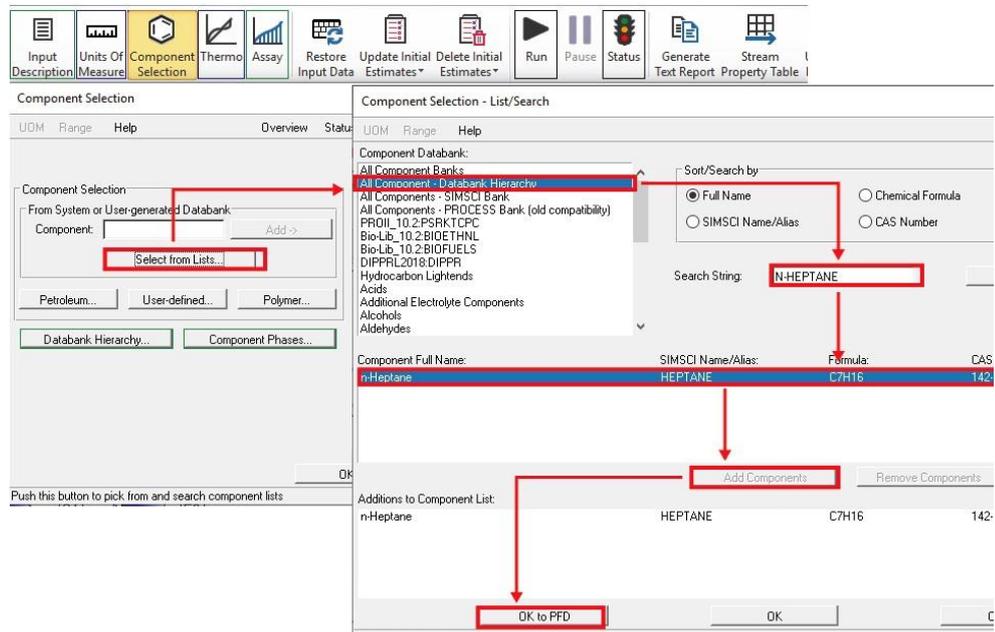


Figura 19

Análisis binario VLE heptano - metil isopropil éter en AVEVA PRO/II™.

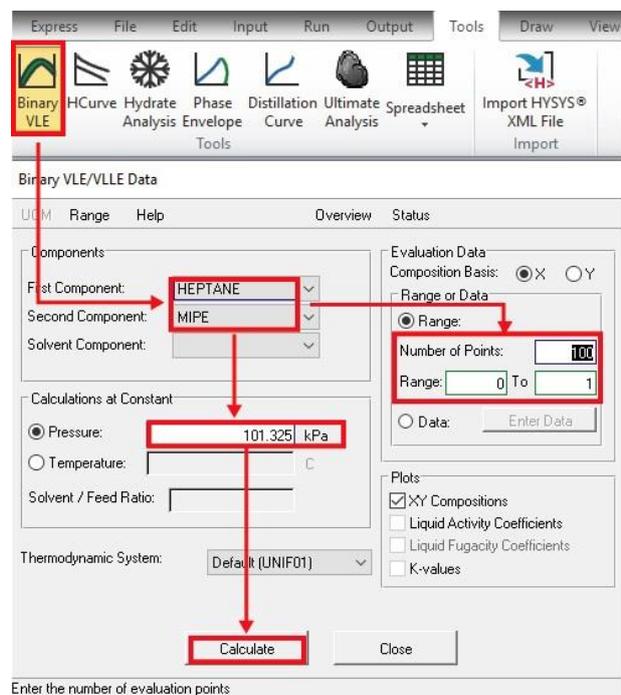


Figura 20

Análisis binario VLE para heptano - alcohol isoamílico en AVEVA PRO/II™.

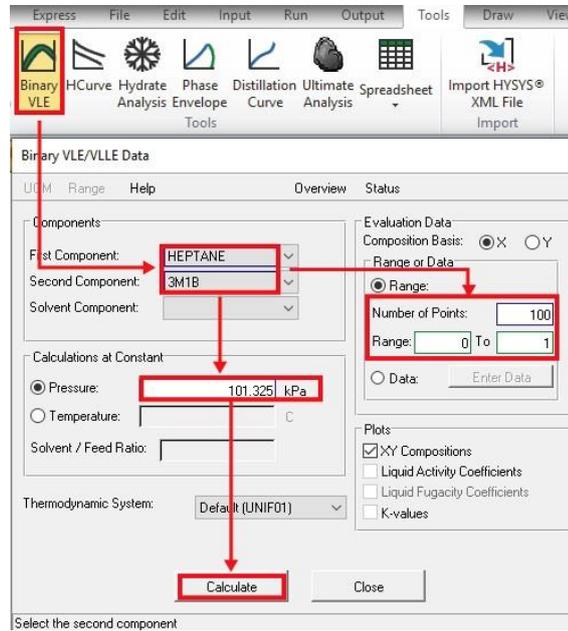
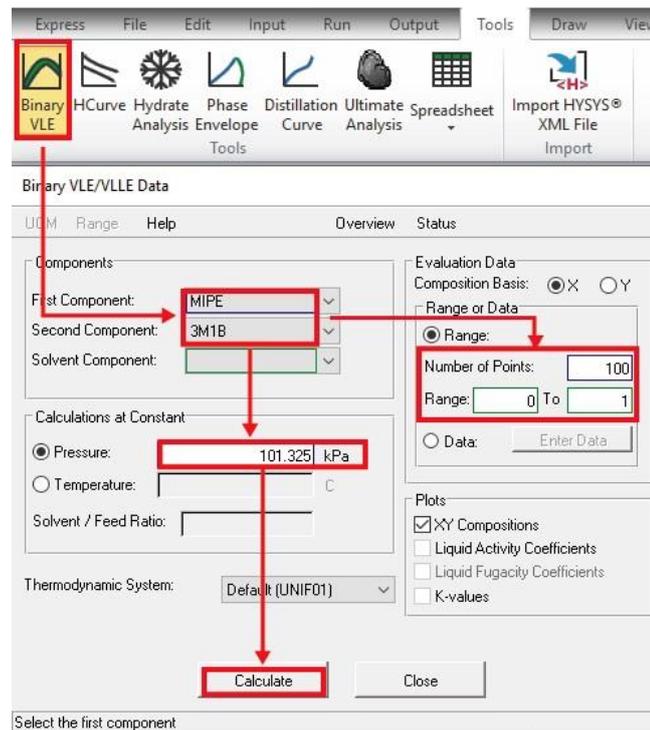


Figura 21

Análisis binario VLE para metil isopropil éter - alcohol isoamílico en AVEVA PRO/II™.



Número de Octano de Investigación (RON)

Para encontrar el número RON de la mezcla de gasolina, se usó la base de datos (Apéndice A. Supplementary materials) de vom Lehn et al. (2021), en donde se reporta dicho parámetro para varias especies químicas. Cabe destacar que la mezcla de gasolina tiene que presentar un RON mayor a 92.

Capítulo IV

Análisis y discusión de resultados

Búsqueda de moléculas candidatas para la mezcla

La búsqueda de las moléculas para la mezcla de gasolina parte de la clasificación de los componentes químicos reportados en la base de datos en PRO/II™, mediante sus correspondientes grupos funcionales, ya que permite filtrar y descartar algunos grupos funcionales que no cumplen con los requisitos.

Varios grupos funcionales presentan desventajas ya sean estas de carácter técnico (rendimiento e incompatibilidad con las partes del motor), o a su vez de carácter ambiental, y enfermedades, actuando como gasolina o como aditivo de la misma (Kaneko, 1988).

Según ATSDR (2022) los compuestos nitrogenados generan una mezcla de gases que causan problemas respiratorios severos. El benceno también libera emisiones tóxicas al ambiente y su exposición prolongada produce cáncer.

La desventaja de incompatibilidad recae en los grupos carbonilo (cetonas, aldehídos y ésteres), ya que alteran las piezas elastómeras y diafragmas del motor y los ácidos carboxílicos corroen los metales (Yunus, 2014). Las parafinas y cicloparafinas poseen un bajo valor de número de octano por lo cual requieren de un proceso de reformado catalítico para incrementar el mismo (Boluda et al., 2019).

Propiedades objetivo

El diseño de la mezcla se debe ajustar a los requisitos en propiedades físicas de una gasolina convencional. Los valores que describen este último producto se extraen de productos existentes y literatura previa (Forsythe, 2003; Yunus, 2014). La Tabla 2 de la sección 3 indica las propiedades objetivo que deben cumplir las mezclas de gasolinas y el método de cálculo.

Mezclas binarias

La gasolina convencional se mezcla con un producto químico para reducir el correspondiente consumo. Para mejorar o aumentar la eficiencia del combustible, la gasolina debe mezclarse con un componente que se ajuste a las propiedades físicas, químicas y ambientales (Yunus, 2014).

Mezclas reportadas por la literatura

El diseño de la mezcla en PRO/II™ permite generar posibles mezclas para posteriormente determinar si las mismas se han reportado en la literatura. Todas las mezclas posibles se examinaron comparando el rango de valores de la propiedad objetivo (ver Tabla 2).

Las mezclas que cumplen con la restricción propuesta se investigan y comparan con moléculas presentadas en artículos científicos, libros y patentes relacionados al estudio para determinar si las mismas ya han sido reportadas o no como moléculas candidatas a gasolina. Las moléculas que cumplen con la presión de vapor Reid que ya han sido reportadas en la literatura como aquellas que constituyen la gasolina se presentan en la Tabla 6, con la correspondiente referencia bibliográfica.

Tabla 6

Moléculas candidatas a mezcla binaria reportadas por la bibliografía.

Fracción molar		Componente	RVP	Referencia
x_{Gasolina}	$x_{\text{componente}}$		(kPa)	
0,65	0,35	Metil etil éter	59,85	Knothe et al. (2010)
0,75	0,25	Dimetil éter	47,10	Semelsberger et al. (2006)
0,65	0,35	Dietil éter	59,61	Srivastva (2021)
0,61	0,39	Etil isopropil éter	48,48	Trainer (1960)
0,8	0,2	Metil isobutil éter	45,75	Smith & Gross (2012)

Fracción molar		Componente	RVP (kPa)	Referencia
x_{Gasolina}	$x_{\text{componente}}$			
0,55	0,45	Metil terbutil éter	45,05	Herrera (2018)
0,91	0,09	Dimetilamina	60,01	Sinnott et al. (2019)
0,67	0,33	Isobutilamina	34,26	Maloney et al. (2014)
0,67	0,33	Isopropilamina	57,28	Heinemann & Heinemann, (1968)
0,42	0,58	Alilamina	45,39	Reid & Burgess (2015)
0,42	0,58	Terbutilamina	51,60	Fazal et al. (2016)
0,54	0,46	Metil terbutil éter	57,00	Yunus (2014)
0,54	0,46	Metil secbutil éter	49,00	Yunus (2014)
0,75	0,25	Metil Tetrahidrofurano	45,00	Yunus (2014)
0,81	0,19	Tetrahidrofurano	50,00	Yunus (2014)
0,92	0,08	Etanol	48,00	Yunus (2014)
0,68	0,32	Metil isopropil éter	58,22	Seider et al. (2017)

Mezclas ternarias

Una vez descartadas las opciones de mezclas binarias debido a que han sido reportadas en la literatura, se procede con formulaciones ternarias, en donde se prioriza añadir un componente no reportado a una mezcla binaria reportada. Dicha mezcla debe cumplir con a las mismas propiedades objetivo maximizando sus fracciones molares. Una mezcla ternaria de gasolina consta de tres elementos diferentes con funciones diferentes, uno de estos elementos será la gasolina convencional (Yunus 2014).

Fracciones molares reportadas en la literatura

Seider et al. (2017) presenta dos alternativas de mezclas binarias (Tabla 7) con la gasolina convencional siguiendo la metodología propuesta por Yunus (2014), optimizados por un algoritmo de diseño de mezcla mediante el método de contribución grupal. Cabe enfatizar que la Presión de Vapor Reid de las moléculas candidatas analizadas no encaja en el rango planteado en la investigación.

La base de datos del grupo funcional éter de AVEVA PRO/II™ contiene a la molécula Metil isopropil éter, la misma se evalúa con otra molécula candidata y la gasolina convencional para diseñar una nueva mezcla maximizando la fracción molar de los aditivos.

Tabla 7

Moléculas candidatas a mezcla reportadas por la bibliografía.

Fracción molar		Componente	HHV	η	Wt_{O_2}	-Log (LC ₅₀)	ρ	RVP
$x_{Gasolina}$	$x_{componente}$		(kJ/mol)	(cP)	(%)	(mol/L)	(g/cm ³)	(kPa)
0,6786	0,3214	Metil n-propil éter	4000	0,39	6,94	3,02	0,7205	64,41
0,6762	0,3238	Metil isopropil éter	4000	0,37	6,99	2,91	0,7246	78,67

Nota. Tomado de Product and Process Design Principles (4ta ed.) (p.107) por Seider, W. D., Seader, J., Lewin, D. R., & Widagdo, S. (2017), John Wiley & Sons, Inc.

Alcohol Isoamílico

En el proceso de fermentación para obtener etanol se producen compuestos mayoritarios que se separan como desechos en columnas rectificadoras en forma de aceite fusel, destacando alcoholes superiores como el 3-metil-1-butanol (alcohol isoamílico), 1-propanol, 2-metil-1-propanol y 2-metil-1-butanol (Borroto et al. 2017).

La elaboración de etanol genera gran cantidad de subproductos sobre todo en países como Brasil, donde se producen grandes cantidades de alcohol etílico (Prado Sampaio, 2012). Los alcoholes C2-C5 se consideran productos naturales, con mayor valor comercial, por lo que su uso puede hacer que la producción de etanol sea menos contaminante y más rentable (Kujawski et al., 2001).

Diseño de la mezcla

Se propone añadir alcohol isoamílico a la mezcla reportada en Seider et al. (2017), evaluando sus propiedades y maximizando las composiciones de la mezcla sujeta a las restricciones dadas en la Tabla 3 de la metodología.

Maximización de las fracciones molares de la mezcla

La solución del problema conduce a evaluar todas las posibles fracciones molares desde una fracción mínima de alcohol isoamílico incrementando hasta que alcance el límite máximo de las propiedades objetivo.

Los resultados de este paso proporcionaron mezclas factibles con sus rangos de composición en la Tabla 8 que se evaluarán con las propiedades objetivo. La fracción molar de alcohol isoamílico se evaluó desde una concentración de 0,1% hasta 10,54% como se observa en la Tabla 8.

Tabla 8

Fracciones molares maximizadas para la mezcla ternaria.

°n	Fracciones molares		
	x_{Gasolina}	$x_{\text{Metil isopropil éter}}$	$x_{\text{Alcohol isoamílico}}$
1	0,6718	0,3182	0,010
2	0,665	0,315	0,020
3	0,6582	0,3118	0,030
4	0,6515	0,3085	0,040
5	0,6447	0,3053	0,050
6	0,6379	0,3021	0,060
7	0,6243	0,2957	0,080

°n	Fracciones molares		
	x_{Gasolina}	$x_{\text{Metil isopropil éter}}$	$x_{\text{Alcohol isoamílico}}$
8	0,6175	0,2925	0,090
9	0,6107	0,2893	0,100
10	0,6073	0,2877	0,105
11	0,6072	0,2876	0,1052
12	0,6071	0,2876	0,1053
13	0,6071	0,2875	0,1054

Simulación en AVEVA PRO/II™

Los rangos de composición de la mezcla de la Tabla 8 se evaluaron para todas las propiedades objetivo. En lo que respecta al simulador AVEVA PRO/II™ se calculó la presión de vapor Reid (RVP), viscosidad y densidad. Pero primero se añaden la nueva corriente S7 para el tercer componente que contendrá la fracción molar del alcohol isoamílico (ver Figura 22). La fracción del metil isopropil éter se inserta acorde a la Figura 23 y la composición másica de la gasolina como indica la Figura 24.

Figura 22

Configuración de la corriente S7 en AVEVA PRO/II™.

The figure illustrates the configuration of stream S7 in AVEVA PRO/II. It consists of three main parts:

- Process Flow Diagram (Left):** Shows a process with three input streams (S1, S2, S3) entering a unit (E2). Stream S7 is shown as an output from the unit. Another unit (E1) is also present in the process.
- Stream Data Dialog (Middle):** Shows the configuration for stream S7. The 'Stream Type' is set to 'Composition Defined'. The 'Thermal Condition' is set to 'Temperature' with a value of 15.5 C. The 'Thermodynamic System' is set to 'Determined From Connectivity'.
- Stream Data - Flowrate and Composition Dialog (Right):** Shows the configuration for the flowrate and composition of stream S7. The 'Fluid Flowrate Specification' is set to 'Individual Component Flowrates'. The 'Total Fluid Flowrate' is 0.11530. The 'Component Flowrate' table shows the following data:

Component	Component Flowrate (lb-mol/hr)
MIPE	0.1053
3M1B	
NBP 24	
NBP 58	
NBP 72	
NBP 96	
NBP 100	
Total	0.11530

Figura 23

Configuración de la corriente S1 en AVEVA PRO/II™.

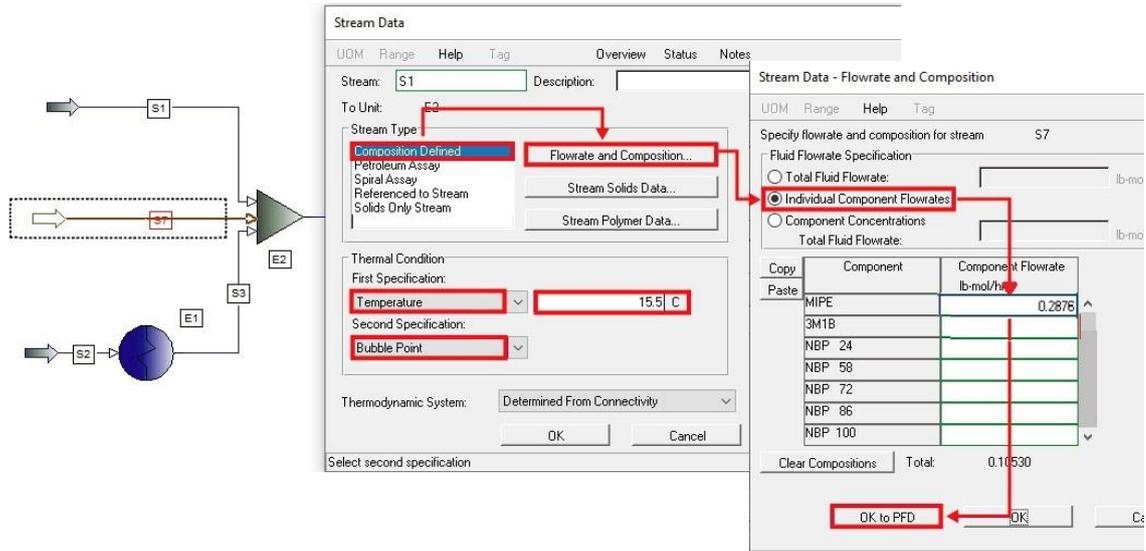


Figura 24

Configuración de la corriente S2 en AVEVA PRO/II™.

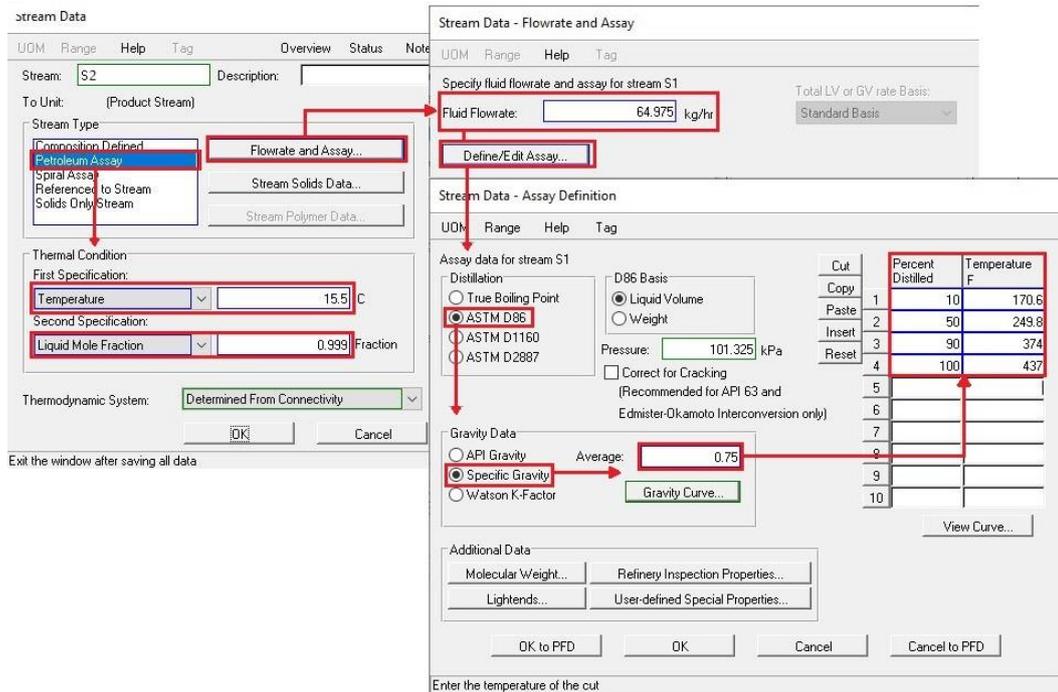
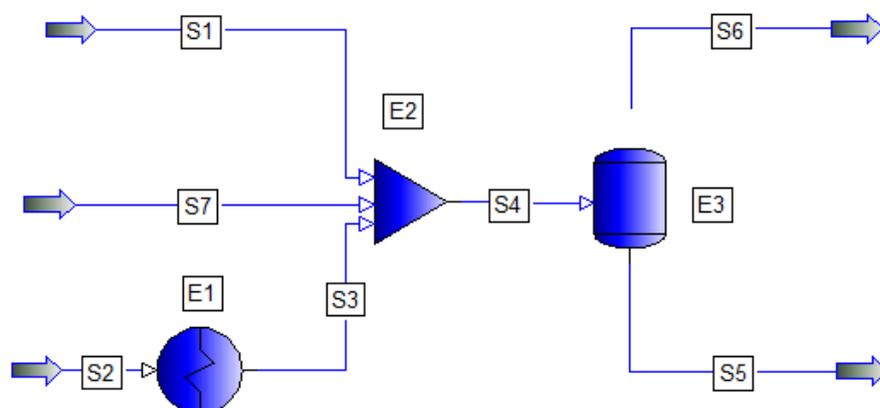


Figura 25

Mezcla ternaria en AVEVA PRO/II™.



Nota. S1: Corriente del metil isopropil éter, S3: corriente de gasolina con temperatura regulada, S7: corriente del alcohol isoamílico, S5: corriente del destilado de la mezcla ternaria.

Tabla 9

Propiedades de las corrientes S1, S3 y S5 en AVEVA PRO/II™.

Propiedades	Corrientes			
	S1 ^a	S3 ^b	S7 ^c	S5 ^d
Temperatura (°C)	15,5	15,5	15,5	15,5
Flujo molar (lbmol/hr)	0,286	0,6071	0,1053	1,00
Presión (kPa)	55,50	14,11	0,20	28,11
RVP (psi)	12,65	4,20	-0,07	7,52
Densidad (g/cm ³)	0,72	0,75	0,81	0,75
Viscosidad (cP)	0,19	0,55	5,02	0,60
Punto de inflamación de copa cerrada (°C)	-39,04	-28,64	23,38	-29,05
Masa molecular (g/mol)	74,12	107,09	88,15	96,32
Fase de la corriente	líquido	Mezcla	líquido	líquido

Nota. ^a Corriente del metil isopropil éter, ^b corriente de gasolina, ^c corriente del alcohol isoamílico, ^d Corriente del destilado de la mezcla.

Propiedades calculadas con el método de contribución grupal

Se emplean los pasos descritos en la sección 3 perteneciente a este método, identificando los grupos funcionales presentes en la estructura molecular del metil isopropil éter y el alcohol isoamílico.

Para evaluar las propiedades restantes de la gasolina convencional se extraen datos bibliográficos que servirán para el cálculo de las propiedades de la mezcla (ver Tabla 10).

Tabla 10

Propiedades de gasolina convencional a temperatura ambiente.

Propiedad	Valor	Referencia
Masa molecular (g/mol)	107,093	AVEVA (2020)
Poder Calorífico Superior (kJ/mol)	4883,44	Yunus (2014)
Medida de toxicidad (mol/L)	3,33	Seider et al. (2017)
Numero de octano de investigación	85,5	Yunus (2014)

Nota. Estos datos se emplean para el cálculo de las propiedades objetivo por el método de contribución grupal y mezcla lineal.

Poder calorífico superior (HHV)

Se introducen el número de grupos N_i y los valores de contribuciones grupales del metil isopropil éter y alcohol isoamílico. Estas últimas moléculas candidatas pertenecen al grupo de primer orden correspondiente compuestos lineales, simples y monofuncionales representado por C_i . En la Tabla 11 y Tabla 12 se encuentran los valores numéricos que usando a la ecuación 5 de la metodología descrita en la sección 3. Aplicando la regla de mezcla lineal de la ecuación 4 en la Tabla 13 se obtiene 4029,01 kJ/mol de poder calorífico superior de la mezcla de gasolina.

Tabla 11

Poder calorífico superior (HHV) del metil isopropil éter.

Grupo	N _i	C _i	N _i C _i
CH ₃	3	710,682	2132,047
CH	1	580,845	580,845
O	1	-174,637	-174,637
Total			2538,254

Tabla 12

Poder calorífico superior (HHV) del alcohol isoamílico.

Grupo	N _i	C _i	N _i C _i
CH ₃	2	710,68	1421,36
CH	1	580,84	580,84
CH ₂	2	652,84	1305,68
OH	1	-133,37	-133,37
Total			3174,52

Tabla 13

Poder calorífico superior (HHV) de la mezcla de gasolina.

Componente	Fracción molar x_i	HHV puro ζ_i	HHV (kJ/mol)
Metil isopropil éter	0,2876	2536,25	730,00
Alcohol isoamílico	0,1053	3174,52	334,28
Gasolina	0,6071	4883,44 ^a	346,73
Total			4029,12

Nota. ^a HHV de la gasolina utilizando datos de la Tabla 10.

Concentración Letal

Los grupos de contribución propuestos para el cálculo de la medida de toxicidad se encuentran en la Tabla 14 y Tablas 15 utilizando la ecuación 6 de la

sección 3. Aplicando la regla de mezcla lineal de la ecuación 4 en la Tabla 16 se obtiene 2,80 mol/L como medida de toxicidad de la mezcla de gasolina $-\log(LC_{50})$.

Tabla 14

Concentración letal $-\log(LC_{50})$ Metil isopropil éter.

Grupo	n_i	α_i	$n_i \alpha_i$
CH ₃ -	3,00	0,62	1,85
-CH<	1,00	0,15	0,15
-O-	1,00	-0,24	-0,24
Total			1,76

Tabla 15

Concentración letal $-\log(LC_{50})$ alcohol isoamílico.

Grupo	n_i	α_i	$n_i \alpha_i$
CH ₃ -	2,00	0,62	1,23
-CH ₂ -	2,00	0,45	0,89
-CH<	1,00	0,15	0,15
-OH	1,00	-0,21	-0,21
Total			2,07

Tabla 16

Concentración letal $-\log(LC_{50})$ de la mezcla de gasolina.

Componente	Fracción molar x_i	$-\log(LC_{50})$ puro ζ_i	$-\log(LC_{50})$ (mol/L)
Metil isopropil éter	0,2876	1,76	0,51
Alcohol isoamílico	0,1053	2,07	0,22
Gasolina	0,6071	3,33 ^a	2,02
Total			2,75

Nota. ^a $-\log(LC_{50})$ de la gasolina utilizando datos de la Tabla 10.

Contenido de Oxígeno

La composición porcentual de oxígeno de los componentes que conforman la mezcla de gasolina se calcula con la ecuación 7 de la sección 3. Utilizando la regla de mezcla lineal de la ecuación 4 en la Tabla 17, se obtiene 8,12 % de contenido de oxígeno en la mezcla de gasolina.

Tabla 17

Contenido de oxígeno de la mezcla de gasolina.

Componente	Masa molecular (g/mol)	Fracción molar x_i	Wt _{O₂} puro ζ_i	Wt _{O₂} (%)
Metil isopropil éter	74,122	0,2876	21,59	6,20
Alcohol isoamílico	88,150	0,1053	18,15	1,91
Gasolina	107,093	0,6071	0	0
Total				8,12

Nota. La masa molecular de los componentes se extrajo de la Tabla 10.

Análisis y discusión del producto

Las mezclas finales con las propiedades objetivo (Tabla 18) se validan con las fracciones maximizadas de la Tabla 8.

Se pueden evidenciar que estas mezclas poseen valores dentro del rango establecido. Entre las fracciones molares evaluadas, la mezcla n° 12 se convierte en la combinación favorable ya que posee la fracción molar más elevada del alcohol isoamílico. Además, cumple con las propiedades de combustible, que son alto contenido de energía, baja presión de vapor, nivel moderado de oxígeno y contenido de toxicidad considerable.

Las propiedades de los candidatos a la mezcla se pueden validar aún más al analizar el número de octano de investigación y la estabilidad de las mezclas binarias de la fracción elegida.

Tabla 18

Propiedades objetivo de la mezcla de gasolina para todas fracciones maximizadas.

°n	Fracción molar			Propiedades objetivo						Observaciones
	x_A	x_B	x_C	RVP (KPa)	η (cP)	ρ (g/cm ³)	-LogLC50 (mol/L)	HHV (kJ/mol)	Wt _{O2} (%)	
1	0,6718	0,3182	0,01	57,47	0,42	0,74	2,82	4120,14	7,05	Dentro del rango
2	0,6650	0,3150	0,02	56,76	0,44	0,74	2,81	4110,59	7,16	Dentro del rango
3	0,6582	0,3118	0,03	56,76	0,44	0,75	2,80	4101,04	7,27	Dentro del rango
4	0,6515	0,3085	0,04	56,76	0,44	0,75	2,80	4091,49	7,39	Dentro del rango
5	0,6447	0,3053	0,05	54,82	0,49	0,75	2,79	4081,94	7,50	Dentro del rango
6	0,6379	0,3021	0,06	52,10	0,59	0,75	2,78	4072,39	7,61	Dentro del rango
7	0,6243	0,2957	0,08	52,10	0,59	0,75	2,77	4053,28	7,83	Dentro del rango
8	0,6175	0,2925	0,09	52,09	0,59	0,75	2,76	4043,73	7,95	Dentro del rango
9	0,6107	0,2893	0,10	52,09	0,59	0,75	2,75	4034,18	8,06	Dentro del rango
10	0,6073	0,2877	0,105	51,85	0,60	0,75	2,75	4029,40	8,12	Dentro del rango
11	0,6072	0,2876	0,1052	51,84	0,60	0,75	2,75	4029,2	8,12	Dentro del rango
12	0,6071	0,2876	0,1053	51,83	0,60	0,75	2,75	4029,12	8,12	Dentro del rango
13	0,6071	0,2875	0,1054	51,83	0,61 ^a	0,75	2,75	4029,02	8,12	Fuera del rango

Nota. x_A : Fracción molar de la gasolina, x_B : Fracción molar del Metil isopropil éter, x_C : Fracción molar del Alcohol isoamílico,

^aViscosidad de la mezcla n°13 fuera del rango proporcionado por la Tabla 2.

Número de octano de Investigación (RON)

El número de octano de investigación de la mezcla de gasolina se determinó siguiendo la metodología descrita en la sección 3. En la Tabla 19 se encuentran los valores numéricos de dichos resultados, dando un valor de 98,28 para el número de octano de investigación.

Tabla 19

Número de octano de investigación (RON) de la mezcla de gasolina.

Componente	Fracción molar x_i	RON puro ζ_i	RON
Metil isopropil éter	0,2876	105,00 ^a	30,20
Alcohol isoamílico	0,1053	98,80 ^b	10,40
Gasolina	0,6071	95,00 ^c	57,67
		Total	98,28

Nota. ^a RON extraído de vom Lehn et al. (2021), ^b RON extraído de vom Lehn et al. (2021) ^c RON de la gasolina extraído de la Tabla 10.

Estabilidad

El test de estabilidad se realizó con el cálculo del coeficiente de actividad de los pares binarios que conforman la mezcla de gasolina en *PRO//I*TM que permiten comprobar la estabilidad frente a la miscibilidad parcial de las mezclas en la región de interés. El resultado del análisis por pares en este simulador solo permite obtener 100 datos de coeficientes de actividad a diferentes fracciones molares por lo que para todos los casos se aplica interpolación lineal para poder determinar el valor exacto correspondiente a la fracción molar.

Cabe destacar que la fracción molar de la gasolina en el caso de estudio es 0,6071, por lo que se requiere realizar el cálculo de la fracción molar todos los

componentes que conforman la gasolina (Tabla 5) para encontrar el coeficiente de actividad.

Tabla 20

Pseudocomponentes de la gasolina para las mezclas binarias

Componente	Fracción molar Componente	Fracción molar componente en gasolina
Butano	0,11057	0,0671
Heptano	0,12281	0,0746
Iso-octano	0,46163	0,2803
1-penteno	0,05055	0,0307
Metilciclopentano	0,09830	0,0597
Tolueno	0,15614	0,0948

Los coeficientes de actividad se toman de los Anexos y se utilizan en la ecuación 8 y 9 de la sección 3 correspondientes al análisis de estabilidad en donde se obtienen los resultados de las Tablas 21, 22, 23, 24, 25, 26 para cada par binario de todos los componentes que conforma la gasolina, analizado el cumplimiento del requisito, obteniendo se así una mezcla miscible en todos sus pares.

Tabla 21

Análisis de estabilidad de la mezcla de gasolina para cada par binario con heptano.

Mezcla binaria	$\sum_i^{NC} x_i \ln(\gamma_i)$	$\sum_i^{NC} x_i \ln(x_i)$	$\frac{\Delta G}{RT}$	Cumple
Heptano - Metil isopropil éter	0,1150	-0,5520	-0,4370	Si
Heptano - Alcohol isoamílico	0,2135	-0,4306	-0,2171	Si
Metil isopropil éter - Alcohol isoamílico	0,0986	-0,5954	-0,4968	Si

Tabla 22

Análisis de estabilidad de la mezcla de gasolina para cada par binario con n-butano.

Mezcla binaria	$\sum_i^{NC} x_i \ln(\gamma_i)$	$\sum_i^{NC} x_i \ln(x_i)$	$\frac{\Delta G}{RT}$	Cumple
n-butano - Metil isopropil éter	0,1124	-0,5397	-0,4273	Si
n-butano - Alcohol isoamílico	0,1699	-0,4184	-0,2484	Si
Metil isopropil éter - Alcohol isoamílico	0,0986	-0,5954	-0,4968	Si

Tabla 23

Análisis de estabilidad de la mezcla de gasolina para cada par binario con i-octano.

Mezcla binaria	$\sum_i^{NC} x_i \ln(\gamma_i)$	$\sum_i^{NC} x_i \ln(x_i)$	$\frac{\Delta G}{RT}$	Cumple
i-octano - Metil isopropil éter	0,1350	-0,7149	-0,5799	Si
i-octano - Alcohol isoamílico	0,3556	-0,4935	-0,2379	Si
Metil isopropil éter - Alcohol isoamílico	0,0986	-0,5954	-0,4968	Si

Tabla 24

Análisis de estabilidad de la mezcla de gasolina para cada par binario con 1-penteno.

Mezcla binaria	$\sum_i^{NC} x_i \ln(\gamma_i)$	$\sum_i^{NC} x_i \ln(x_i)$	$\frac{\Delta G}{RT}$	Cumple
1-penteno - Metil isopropil éter	0,0777	-0,4653	-0,3877	Si
1-penteno - Alcohol isoamílico	0,1440	-0,3439	-0,1999	Si
Metil isopropil éter - Alcohol isoamílico	0,0986	-0,5954	-0,4968	Si

Tabla 25

Análisis de estabilidad de la mezcla de gasolina para cada par binario con metil ciclo pentano.

Mezcla binaria	$\sum_i^{NC} x_i \ln(\gamma_i)$	$\sum_i^{NC} x_i \ln(x_i)$	$\frac{\Delta G}{RT}$	Cumple
Metil ciclo pentano - Metil isopropil éter	0,1346	-0,5266	-0,3920	Si
Metil ciclo pentano - Alcohol isoamílico	0,1910	-0,4052	-0,2143	Si
Metil isopropil éter - Alcohol isoamílico	0,0986	-0,5954	-0,4968	Si

Tabla 26

Análisis de estabilidad de la mezcla de gasolina para cada par binario con tolueno.

Mezcla binaria	$\sum_i^{NC} x_i \ln(\gamma_i)$	$\sum_i^{NC} x_i \ln(x_i)$	$\frac{\Delta G}{RT}$	Cumple
Tolueno - Metil isopropil éter	0,0753	-0,5817	-0,5064	Si
Tolueno - Alcohol isoamílico	0,1569	-0,4604	-0,3035	Si
Metil isopropil éter - Alcohol isoamílico	0,0986	-0,5954	-0,4968	Si

Verificación del producto

Se evaluaron todas las propiedades de interés de la mezcla final de gasolina como indica en la Tabla 27 en donde se puede constatar que tales propiedades se encuentran dentro de los rangos establecidos. En relación con la temperatura flash, dicho valor se obtuvo de la simulación de la mezcla candidata de gasolina.

Tabla 27

Propiedades de la mezcla candidata a gasolina.

Propiedad	Rango	Valor
Fracción molar Metil isopropil éter	-	0,2876
Fracción molar Alcohol isoamílico	-	0,1053
Fracción molar Gasolina	-	0,6071
Presión de Vapor Reid (kPa)	$45 \leq RVP \leq 60$	51,83
Punto de inflamación de copa cerrada (K)	$T_f \leq 300$	234,11
Número de Octano	$RON \geq 92$	98,28
Poder Calorífico Superior (kJ/mol)	$HHV \geq 4000$	4029,01
Viscosidad (cP)	$0,30 \leq \eta \leq 0,60$	0,60
Densidad (g/cm ³)	$0,720 \leq \rho \leq 0,775$	0,75
Concentración Letal (mol/L)	$-\log(LC_{50}) < 3,08$	2,75
Estabilidad	$\Delta G_{mix} < 0$	Si
Contenido de Oxígeno (%)	$2 \leq Wt_{O_2} \leq 20$	8,12

Discusión de resultados

Los resultados reportados en la literatura de la Tabla 6 demuestran que es imposible encontrar nuevas mezclas binarias de especies químicas con gasolina en PRO/II, con el criterio del rango de presión de vapor Reid mostrado en la Metodología para la gasolina (Ver Tabla 3). En ese sentido, se procedió con la búsqueda de mezclas ternarias en donde se prioriza añadir un componente no reportado a una mezcla binaria reportada. En el caso de la mezcla de gasolina con

metil isopropil éter de la investigación de Seider et al. (2017), se analizó y se añadió alcohol isoamílico, el cual cumple con todas las propiedades objetivo.

A continuación, en la Tabla 28 se comparan los resultados reportados en la literatura de Seider et al. (2017), con la mezcla propuesta por la investigación en donde se evidencia la reducción de la presión de vapor Reid, medida de toxicidad moderada, aumento de la viscosidad y la densidad, aumento del poder calorífico superior, y el aumento del porcentaje de oxígeno. El resto de las propiedades no presentaron una variación significativa.

Tabla 28

Comparación de los resultados de mezcla candidata a gasolina con la mezcla reportada.

Propiedad	Nueva mezcla	Mezcla reportada Seider et al. (2017)
Fracción molar Metil isopropil éter	0,2876	0,3238
Fracción molar Alcohol isoamílico	0,1053	-
Fracción molar Gasolina	0,6071	0,6762
Presión de Vapor Reid (kPa)	51,83	78,67
Punto de inflamación de copa cerrada (K)	234,11	-
Número de Octano	98,28	-
Poder Calorífico Superior (kJ/mol)	4029,01	4000
Viscosidad (cP)	0,60	0,37
Densidad (g/cm ³)	0,75	0,72
Concentración Letal (mol/L)	2,75	2,91
Estabilidad	Si	-
Contenido de Oxígeno (%)	8,12	6,99

Capítulo V

Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

- Se encontraron moléculas candidatas a mezcla con la gasolina como el metil isopropil éter y alcohol isoamílico que no han sido reportadas previamente por la bibliografía, la cual se determinó usando la base de datos de los componentes del simulador AVEVA PRO/II™. Al adicionar alcohol isoamílico a la mezcla binaria de metil isopropil éter con gasolina, evidenció una reducción en la presión de vapor Reid (RVP).
- La mezcla candidata de gasolina con porcentaje molar de 28,76% de metil isopropil éter, 10,53% de alcohol isoamílico, y 60,71% presenta 51,83 kPa de presión de vapor Reid, 234,11 K para el punto de inflamación de copa cerrada, 4029,12 kJ/mol de poder calorífico superior, 0,60 cP y 0,75 g/cm³ correspondientes a la viscosidad y densidad. Además, presenta 2,75 mol/L como medida de concentración letal, 98,28 de número de octano de investigación y 8,12% de contenido de oxígeno.
- El análisis de estabilidad de la mezcla binaria mostró miscibilidad entre los componentes de la gasolina, el alcohol isoamílico y el metil isopropil éter.
- El método de contribución grupal calcula valores aproximados de las propiedades de los componentes que no están disponibles en la literatura o en el simulador AVEVA PRO/II™, como el metil isopropil éter y el alcohol isoamílico entre otros, usando la estructura molecular de la especie química.

- En la simulación AVEVA PRO/II™, el paquete termodinámico UNIFAC permitió estimar propiedades como la presión de vapor Reid, viscosidad, punto de inflamación de copa cerrada y la realización del Test de estabilidad.
- La base de datos de Pro/II no permitió encontrar mezclas binarias candidatas a gasolina que no hayan sido reportadas en la literatura usando el criterio de la presión de vapor Reid.

Recomendaciones

- Evaluar la nueva mezcla de gasolina obtenida bajo condiciones experimentales con un motor combustión interna de encendido a chispa optimizando las propiedades con diversos procesos, con el fin de comparar las propiedades teóricas obtenidas.
- Realizar un análisis económico de la mezcla metil isopropil éter, alcohol isoamílico y gasolina para todas las fracciones maximizadas por la presente investigación.
- Se propone evaluar el impacto ambiental que genera la nueva mezcla de gasolina mediante la examinación de los límites permitidos de emisiones de contaminantes producidos como el monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno sustentados en la Norma Técnica Ecuatoriana.
- Para continuar con la investigación de las mezclas candidatas a gasolina emplear otros simuladores con una amplia base de datos y modelos rigurosos que permitan calcular el amplio abanico de propiedades de la gasolina.

Bibliografía

- Agencia de Regulación y Control de Energía y Recursos Naturales no Renovables [ARC]. (2021, November 11). *Precios de combustibles*. Gobierno de La República Del Ecuador. <https://www.controlrecursosyenergia.gob.ec/precios-combustibles/>
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades [ATSDR]. (2022). *ToxFAQs-Óxidos de nitrógeno (monóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno, etc.) (Nitrogen Oxides)*. Departamento de Salud y Servicios Humanos EE.UU. https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts175.html
- Alkidas, A. (1980). Heat Transfer Characteristics of a Spark-Ignition Engine. *Ironmaking and Steelmaking*, 102, 189–193. <https://doi.org/10.1115/1.3244258>
- Alvarado, J., Linares, G., & Medina, R. (2015). Rol de la Química Orgánica en los procesos de conversión de hidrocarburos. *Educación Química*, 26, 11. <https://doi.org/10.1016/j.eq.2015.08.001>
- AVEVA. (2020). *User Manual AVEVA™ SimSci PRO/II Process Engineering (Version 10.2)* [Computer software]. AVEVA™ PRO/II™ Simulation. <https://www.aveva.com/en/products/pro-ii-simulation/>
- Banat, F., Al-Asheh, S., & Al-Lagtah, N. (2016). Adsorptive Distillation Using Molecular Sieves and Low-Cost Biobased Adsorbents for the Break-up of the Isopropanol–Water Azeotrope. *Adsorption Science & Technology*, 21(9), 821–830. <https://doi.org/10.1260/02636170360744074>
- Banco Central del Ecuador. (2021). *Reporte del sector petrolero: IV Trimestre del 2020*. <https://www.bce.ec/>

- Boluda, C., Macías, M., & González, J. (2019). La complejidad química de las gasolinas de automoción. *Ciencia, Ingenierías y Aplicaciones*, 2(2), 51–79.
<https://doi.org/10.22206/CYAP.2019.V2I2.PP51-79>
- Cao, W., Knudsen, K., Fredenslund, A., & Rasmussen, P. (1993). Group-Contribution Viscosity Predictions of Liquid Mixtures Using UNIFAC-VLE Parameters. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32(9), 2088–2092.
https://doi.org/10.1021/IE00021A034/SUPPL_FILE/IE00021A034_SI_001.PDF
- Castillo, P., Mendoza, A., & Caballero, P. (2012). Análisis de las propiedades fisicoquímicas de gasolina y diesel mexicanos reformulados con Etano. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, XIII(3), 293–306.
- Cengel, Y. A., Boles, Michael A., C., Campos Olguín, Víctor, T., & Colli Serrano, María Teresa, T. (2003). *Termodinámica* (4th ed., Vol. 19). McGraw-Hill.
- Constantinou, L., & Gani, R. (1994). New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. *AIChE Journal*, 40(10), 1697–1710.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690401011>
- Conte, E., Qiao, Z., Wang, Z., Zhang, C., Yuan, S., Zhu, Y., & Wang, J. (2012). Design of Formulated Products: A Systematic Methodology. *AIChE Journal*, 59(4), 215–228. <https://doi.org/10.1002/aic>
- Dahmen, M., & Marquardt, W. (2015). A Novel Group Contribution Method for the Prediction of the Derived Cetane Number of Oxygenated Hydrocarbons. *Energy and Fuels*, 29(9), 5781–5801. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01032>
- Doucet, J. P., & Weber, J. (1996). *Computer-Aided Molecular Design* (1st ed.). Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/B978-012221285-7/50020-6>

- Duarte Pasa, V. M. (2006). Informe de: Especificaciones de la calidad del etanol carburante y del gasohol (mezcla de gasolina y etanol) y normas técnicas para la infraestructura (Nro. 1). Comisión Económica para América Latina y el Caribe. <https://repositorio.cepal.org/handle/11362/25952>
- Empresa Nacional del Petróleo. (2022). *Presión de Vapor Reid (RVP)*. https://www.enap.cl/pag/237/1116/p_t
- EP Petroecuador. (2022). *Cifras Institucionales y Estados Financieros del Sector Hidrocarburífero del Ecuador*. <https://www.eppetroecuador.ec/?p=3721>
- Fazal, M. A., Sazzad, B. S., Haseeb, A. S. M. A., & Masjuki, H. H. (2016). Inhibition study of additives towards the corrosion of ferrous metal in palm biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 122, 290–297. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2016.05.081>
- Ferreira, M. C., Meirelles, A. J. A., & Batista, E. A. C. (2013). Study of the Fusel Oil Distillation Process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(6), 2336–2351. <https://doi.org/10.1021/IE300665Z>
- Flores Bustinza, J. A. (2018). *Validación de una formulación de gasolina base con aditivos elevadores de octanaje para obtener gasolina de 90 octanos sin plomo en refinería* [Tesis de grado, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE]. <http://repositorio.espe.edu.ec/xmlui/bitstream/handle/21000/15036/T-ESPEL-IPE-0016.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Forsythe, W. E. (2003). *Smithsonian Physical Tables (9th Revised Edition)*. Knovel. Retrieved From. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpSPTRE008/smithsonian-physical/smithsonian-p>

Geankoplis, C. (2003). *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias* (4th ed.).

Prentice Hall.

Gil Chaves, I., Guevara López, J., García Zapata, L., & Leguizamón Robayo, A

Rodríguez Niño, G. (2016). *Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering* (1st ed.). Cham: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14812-0_1

GlobalPetrolPrices. (2022). *Los precios de la gasolina y el diesel por país* .

<https://es.globalpetrolprices.com/>

Heinemann, H., & Heinemann, F. (1968). Antioxidant additives. En M. Palmer (Ed.),

the management publication of the international petroleum industry (Vol. 39, pp. 72). World Petroleum.

Herrera, E. (2018). *Estudio de mezclas de diferentes alcoholes con la gasolina base producida en la refinería de lago agrio por la empresa Petroamazonas EP, para mejorar sus propiedades y potencializar su uso como combustible* [Tesis de grado, Universidad de las Fuerzas Armada ESPE].

<http://repositorio.espe.edu.ec/handle/21000/15036>

Hukkerikar, A. S., Kalakul, S., Sarup, B., Young, D. M., Sin, G., & Gani, R. (2012).

Estimation of environment-related properties of chemicals for design of sustainable processes: Development of group-contribution+ (GC +) property models and uncertainty analysis. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 52(11), 2823–2839. <https://doi.org/10.1021/ci300350r>

Knothe, G., Krahl, J., & Van Gerpen, J. (Eds.). (2010). *The Biodiesel Handbook* (2nd ed.). Elsevier.

- Könemann, H. (1981). Quantitative structure-activity relationships in fish toxicity studies Part 1: Relationship for 50 industrial pollutants. *Toxicology*, 19(3), 209–221. [https://doi.org/10.1016/0300-483X\(81\)90130-X](https://doi.org/10.1016/0300-483X(81)90130-X)
- Kujawski, W., Capała, W., Palczewska-Tulińska, M., Ratajczak, W., Linkiewicz, D., & Michalak, B. (2001). Application of membrane pervaporation process to the enhanced separation of fusel oils. *Chemistry Papers*, 56(1), 3–6.
- Lenntech. (2022). *Terminología de los efectos ambientales de los elementos y compuestos químicos*. <https://www.lenntech.es/periodica/medio-ambiente/efectos-ambientales.htm>
- Liaw, H.-J., Gerbaud, V., & Li, Y.-H. (2010). Prediction of miscible mixtures flash-point from UNIFAC group contribution methods. *Fluid Phase Equilibria*, 300, 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.10.007>
- Magnussen, T., Rasmussen, P., & Fredenslund, A. (2002). *UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibriums*. 20(2), 331–339. <https://doi.org/10.1021/l200013A024>
- Maloney, A. G. P., Wood, P. A., & Parsons, S. (2014). Competition between hydrogen bonding and dispersion interactions in the crystal structures of the primary amines. *CrystEngComm*, 16(19), 3867–3882. <https://doi.org/10.1039/C3CE42639D>
- Marrero, J., & Gani, R. (2002). Group-contribution-based estimation of octanol/water partition coefficient and aqueous solubility. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(25), 6623–6633. <https://doi.org/10.1021/ie0205290>
- Martin, T. M., & Young, D. M. (2001). Prediction of the acute toxicity (96-h LC50) of organic compounds to the fathead minnow (*Pimephales promelas*) using a group

contribution method. *Chemical Research in Toxicology*, 14(10), 1378–1385.

<https://doi.org/10.1021/tx0155045>

Martínez, E. (2020). Obtención de alcohol isoamílico a partir de aceite de fusel mediante destilación por adsorción fija para su posterior transformación catalítica a olefinas C5 [Tesis de grado, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE].

<http://repositorio.espe.edu.ec/handle/21000/23129>

Matar, S., & Hatch, L. (2000). *Chemistry of Petrochemical Processes* (2nd ed.). Gulf Publishing Company. <https://doi.org/77252-2608>

Matejicek, L. (2017). *Assessment of Energy Sources Using GIS* (1st ed.). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-52694-2>

Meyers, R. A. (2004). *Handbook of Petroleum Processing* (3rd ed.). McGraw-Hill Education.

Montero, P. (2020). Análisis de las propiedades de la gasolina súper y Ecopaís comercializada en la ciudad de Guayaquil al ser mezclado con un aditivo [Tesis de grado, Universidad Internacional Del Ecuador].

<https://repositorio.uide.edu.ec/handle/37000/4236>

Moran, M. J., Shapiro, H. N., Turégano Romero, J. A., & Velasco Callau, M. del C. (2018). *Fundamentos de termodinámica técnica* (2nd ed.). Reverté.

Morrison, R. T., Boyd, R. N., Zugazagoitia Herranz, R., & Fiedler, P. (1998). *Química Orgánica* (5th ed.). Addison Wesley Longman.

Mott, R. L. (2006). *Mecánica de fluidos* (6th ed.). Pearson Education.

Naser, N., Yang, S. Y., Kalghatgi, G., & Chung, S. H. (2017). Relating the octane

numbers of fuels to ignition delay times measured in an ignition quality tester (IQT).

Fuel, 187, 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.013>

Perez, P. L., & Boehman, A. L. (2012). Experimental investigation of the autoignition behavior of surrogate gasoline fuels in a constant-volume combustion bomb apparatus and its relevance to HCCI combustion. *Energy and Fuels*, 26(10), 6106–6117. <https://doi.org/10.1021/ef300503b>

Prado Sampaio, M. (2012). El caso de la producción de etanol en Brasil: ¿un ejemplo para los países de América Latina? *Revista Colombiana de Geografía*, 21(1), 147–167.

Reid, J., & Burgess, V. (2015). *Fuel composition comprising detergent and quaternary ammonium salt additive* (Patent No. 20150337227A1). Innospec Ltd.

Rodríguez, B. E. (2010). *Problemas Resueltos de Química: Composición Porcentual* (1st ed.). Lulu Com.

Rodríguez, S., & Vega, A. (2005). *Simulación y optimización avanzadas en la industria química y de procesos: HYSYS* (3rd ed.). Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente.

Roussak, O. V., & Gesser, H. D. (2016). *Applied Chemistry A Textbook for Engineers and Technologists* (2nd ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4262-2>

Seider, W. D., Lewin, D. R., Seader, J. D., Widagdo, S., Gani, R., & Ng, K. M. (2017). *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation* (4th ed.). John Wiley & Sons, Inc.

Seider, W. D., Lewin, D. R., Seader J.D., & Widagdo, S. (2009). *Product and Process design principles Synthesis, Analysis, and Evaluation*. (3rd ed.). John Wiley & Sons,

Inc.

Semelsberger, T. A., Borup, R. L., & Greene, H. L. (2006). Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources*, 156(2), 497–511.

<https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2005.05.082>

Sinnott, R. K., Towler, G. P., & Costa López, J. (2019). *Diseño en Ingeniería Química* (1st ed.). Reverte.

Smith, J. M., Ness, H. C. Van, & Abbot, M. M. (2005). *Introduction to chemical engineering thermodynamics* (7th ed.). McGraw-Hill.

Smith, P. B., & Gross, R. A. (2012). Biobased Monomers, Polymers, and Materials. *American Chemical Society*, 1105, 1–376. <https://doi.org/10.1021/bk-2012-1105>

Speight, J. G. (2014). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (4th ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b16559>

Spencer, C., & Danner, R. (1973). Prediction of bubble-point density of mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 18(2), 230–234.

<https://doi.org/10.1021/je60057a007>

Srivastva, A. N. (2021). *Analytical Chemistry - Advancement, Perspectives and Applications* (1st ed.). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.87743>

Teo, W. K., & Ruth van, D. M. (2002). Adsorption of water from aqueous ethanol using 3-ANG. molecular sieves. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25(1), 17–21. <https://doi.org/10.1021/I200032A003>

Trainer, R. P. (1960). *Production of high octane motor fuel with an alkyl ether additive* (Patent No. 2,952,612).

- Tsuboi, S., Miyokawa, S., Matsuda, M., Yokomori, T., & Iida, N. (2019). Influence of spark discharge characteristics on ignition and combustion process and the lean operation limit in a spark ignition engine. *Applied Energy*, *250*, 617–632.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.036>
- vom Lehn, F., Cai, L., Tripathi, R., Broda, R., & Pitsch, H. (2021). A property database of fuel compounds with emphasis on spark-ignition engine applications. *Applications in Energy and Combustion Science*, *5*, 100018.
<https://doi.org/10.1016/J.JAECS.2020.100018>
- Westbrook, C. K., Sjöberg, M., & Cernansky, N. P. (2018). A new chemical kinetic method of determining RON and MON values for single component and multicomponent mixtures of engine fuels. *Combustion and Flame*, *195*, 50–62.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.03.038>
- Yunus, N. A. B. (2014). *Systematic Methodology for Design of Tailor-Made Blended Products: Fuels and Other Blended Products (tesis doctoral)*. Technical University of Denmark, Department of Chemical and Biochemical Engineering.

ANEXOS