

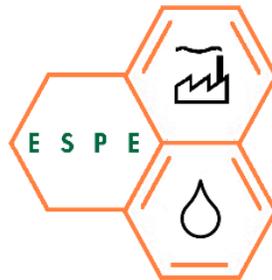


UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE-L  
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

**EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS DE  
LA NAFTA PESADA DE LA REFINERÍA ESTATAL DE  
ESMERALDAS EMPLEANDO LÍQUIDOS IÓNICOS  
COMO SOLVENTES SELECTIVOS**

AUTOR: Rachele Piovanelli Tiziano

DIRECTOR: Ing. Caterine Donoso Quimbita, MSc



INTRODUCCIÓN

**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



**INTRODUCCIÓN**

**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**



**INTRODUCCIÓN**

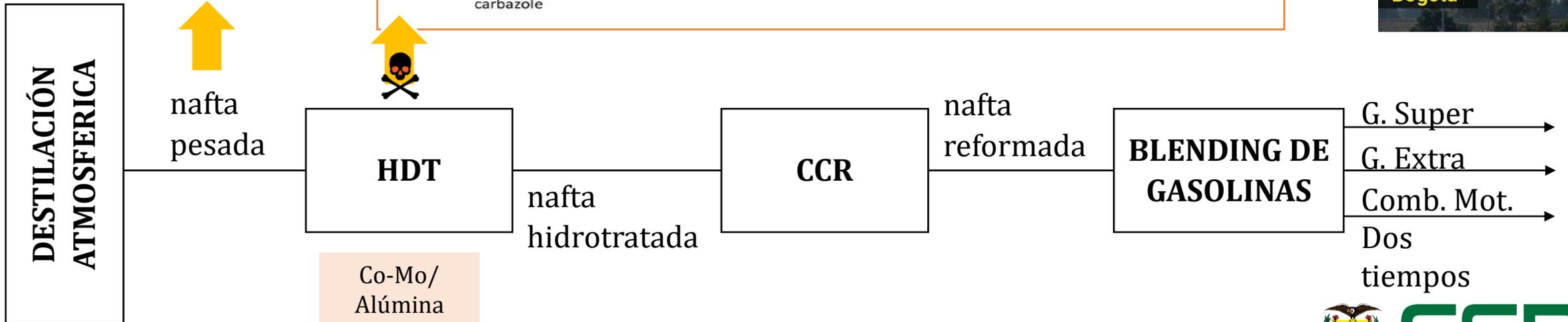
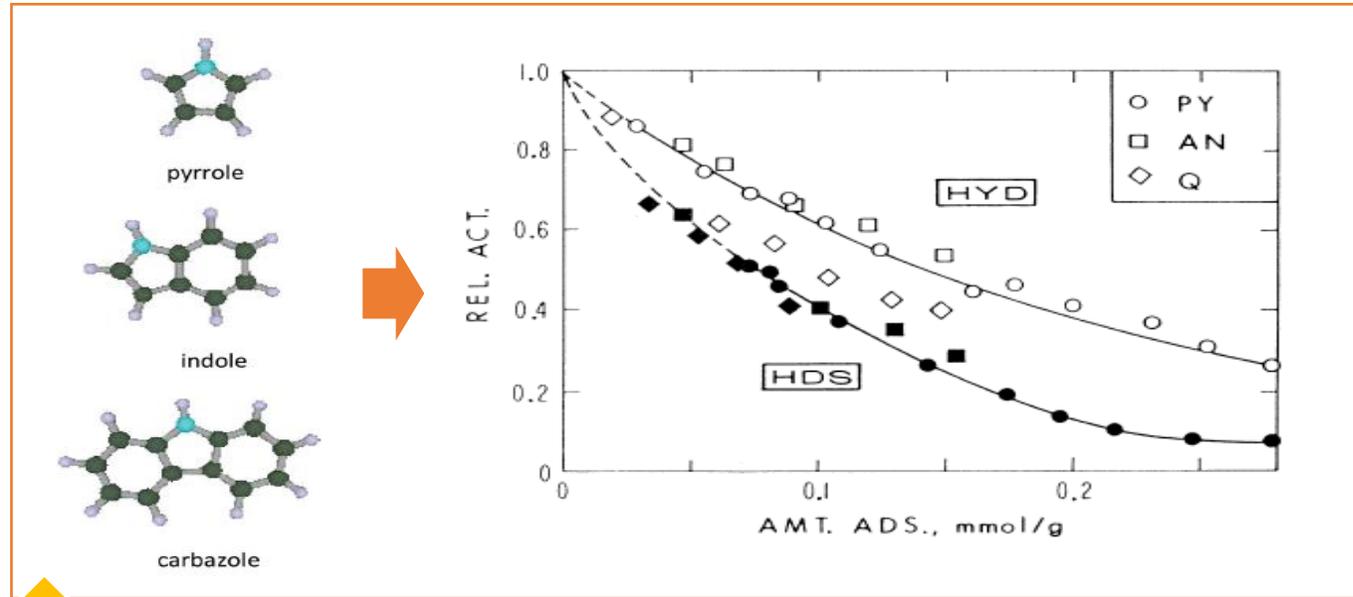
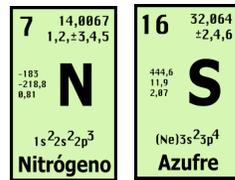
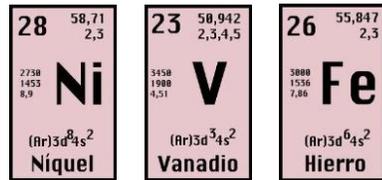
**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

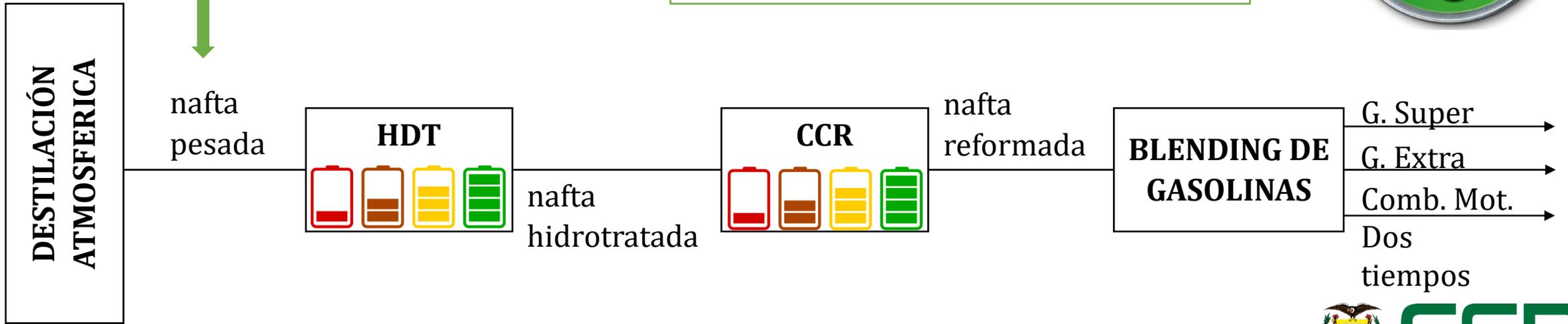
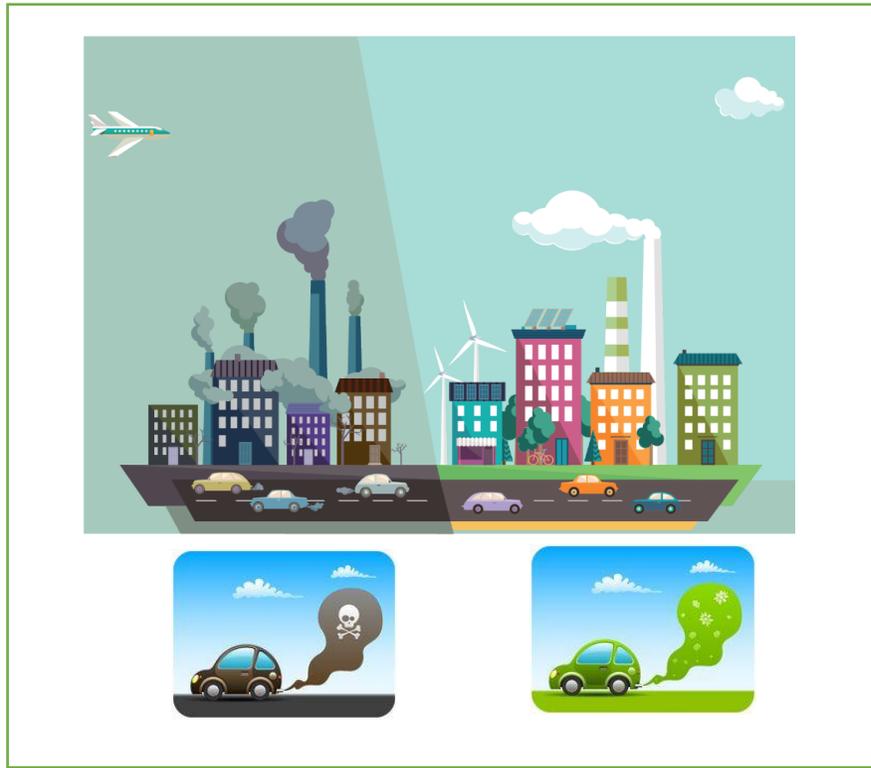
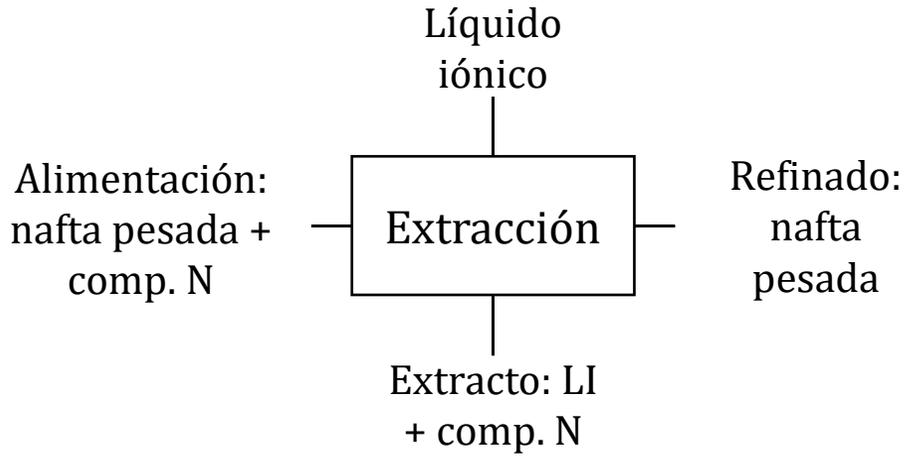
**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**



# PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA





# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL

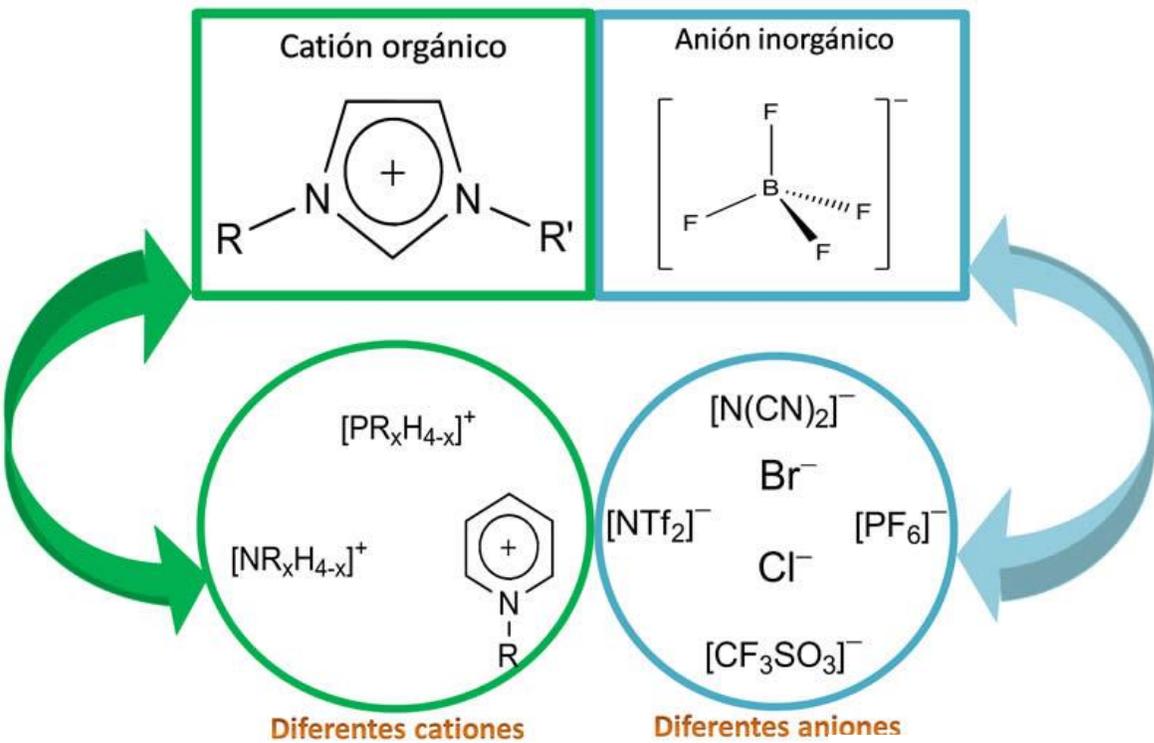
Extraer compuestos nitrogenados de la nafta pesada de la Refinería Estatal de Esmeraldas empleando líquidos iónicos como solventes selectivos.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Cuantificar la concentración de nitrógeno total inicial presente en la nafta pesada de la Refinería Estatal de Esmeraldas.
- Determinar el LI que permita una extracción de compuestos nitrogenados de la nafta pesada de la Refinería Estatal de Esmeraldas superior al 60%.
- Evaluar la factibilidad de la extracción de compuestos nitrogenados empleando líquidos iónicos a nivel industrial.



# LÍQUIDO IÓNICO



Baja presión de vapor

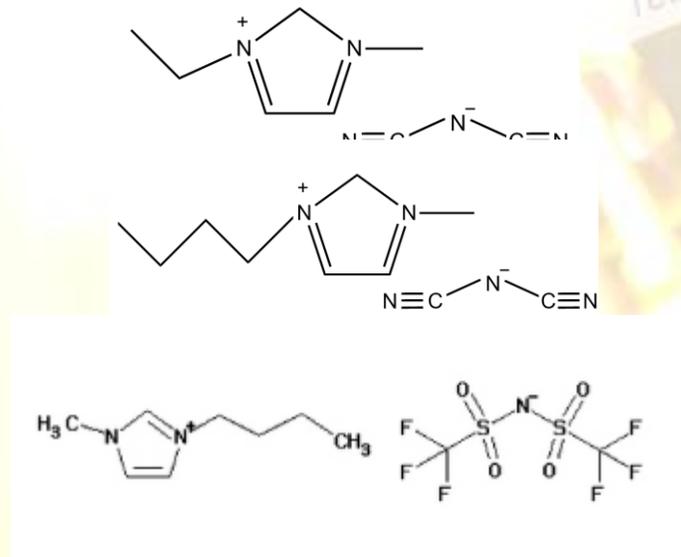
Estabilidad térmica

Bajo punto de fusión

Viscosidad elevada

Propiedades electroquímicas

Elevado poder de disolución



INTRODUCCIÓN

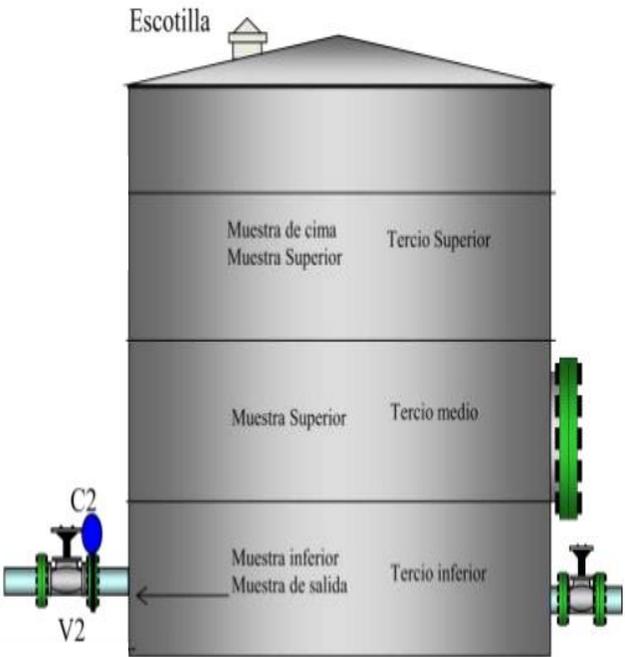
**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



# MUESTREO DE NAFTA PESADA



TANQUE DE ALMACENAMIENTO Y-T8057

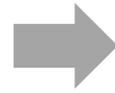


# DISEÑO EXPERIMENTAL *axb*

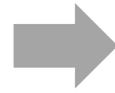
			FACTOR A: PROPORCIÓN MÁSCICA				
			LI: NAFTA PESADA				
			a1	a2	a3	a4	a5
			1:5	1:4	1:3	1:2	1:1
FACTOR B: LÍQUIDOS IÓNICOS	b1	[EMIM][N(CN) <sub>2</sub> ]	a1xb1	a2xb1	a3xb1	a4xb1	a5xb1
	b2	[BMIM][N(CN) <sub>2</sub> ]	a1xb2	a2xb2	a3xb2	a4xb2	a5xb2
	b3	[BMIM][Tf <sub>2</sub> N]	a1xb3	a2xb3	a3xb3	a4xb3	a5xb3



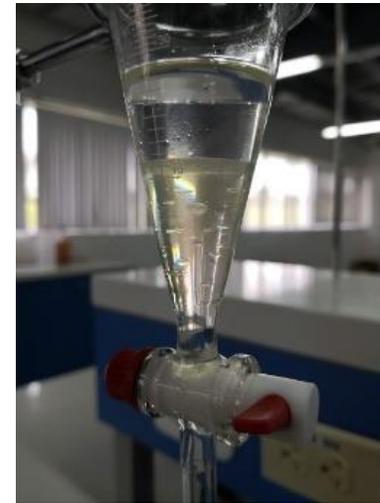
# CONDICIONES DE LA EXTRACCIÓN



25 °C



5 horas



8 horas



# EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS MEDIANTE LIs

Agregar gravimétricamente:

- LI
- Nafta pesada

Balón aforado  
50 mL – 100 mL

1:5, 1:4, 1:3, 1:2, 1:1  
PROPORCIÓN LI: NAFTA PESADA

1100 rpm  
5 horas



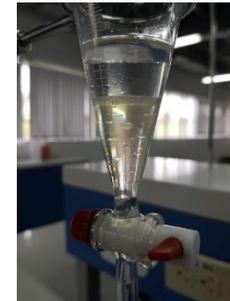
Plancha de  
agitación

Baño maría

25 °C

8 horas

Decantación



Refinado

Extracto



# SOLUBILIDAD DE LA NAFTA PESADA EN LOS LIS



Refinado

Extracto



INTRODUCCIÓN

DESARROLLO EXPERIMENTAL

**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



# PROPIEDADES DE LA NAFTA PESADA

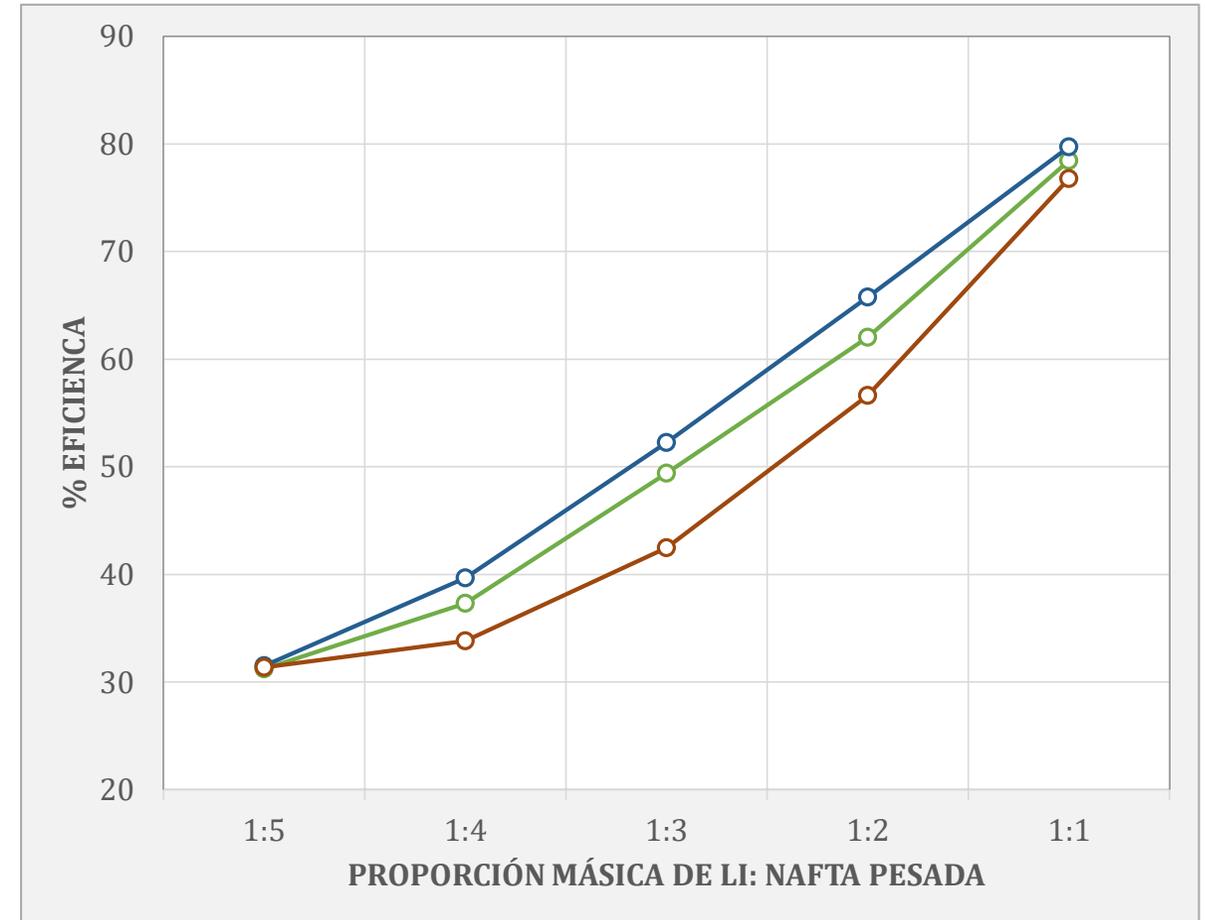
Análisis PONA	Nafta pesada
Parafinas	42.934
Olefinas	0
Naftenos	38.763
Aromáticos	5.232

	Nafta pesada
Nitrógeno (ppm)	200.0
Densidad ( $g/cm^3$ )	0.7527



# CAPACIDAD DE EXTRACCIÓN DE LOS LIs

% EFICIENCIA		PROPORCIÓN MÁSCA LI: NAFTA PESADA				
		1:5	1:4	1:3	1:2	1:1
LÍQUIDOS IÓNICOS	[EMIM][N(CN) <sub>2</sub> ]	31.21	37.33	49.42	62.01	78.44
	[BMIM][N(CN) <sub>2</sub> ]	31.52	39.67	52.27	65.75	79.71
	[BMIM][Tf <sub>2</sub> N]	31.38	33.82	42.47	56.63	76.75

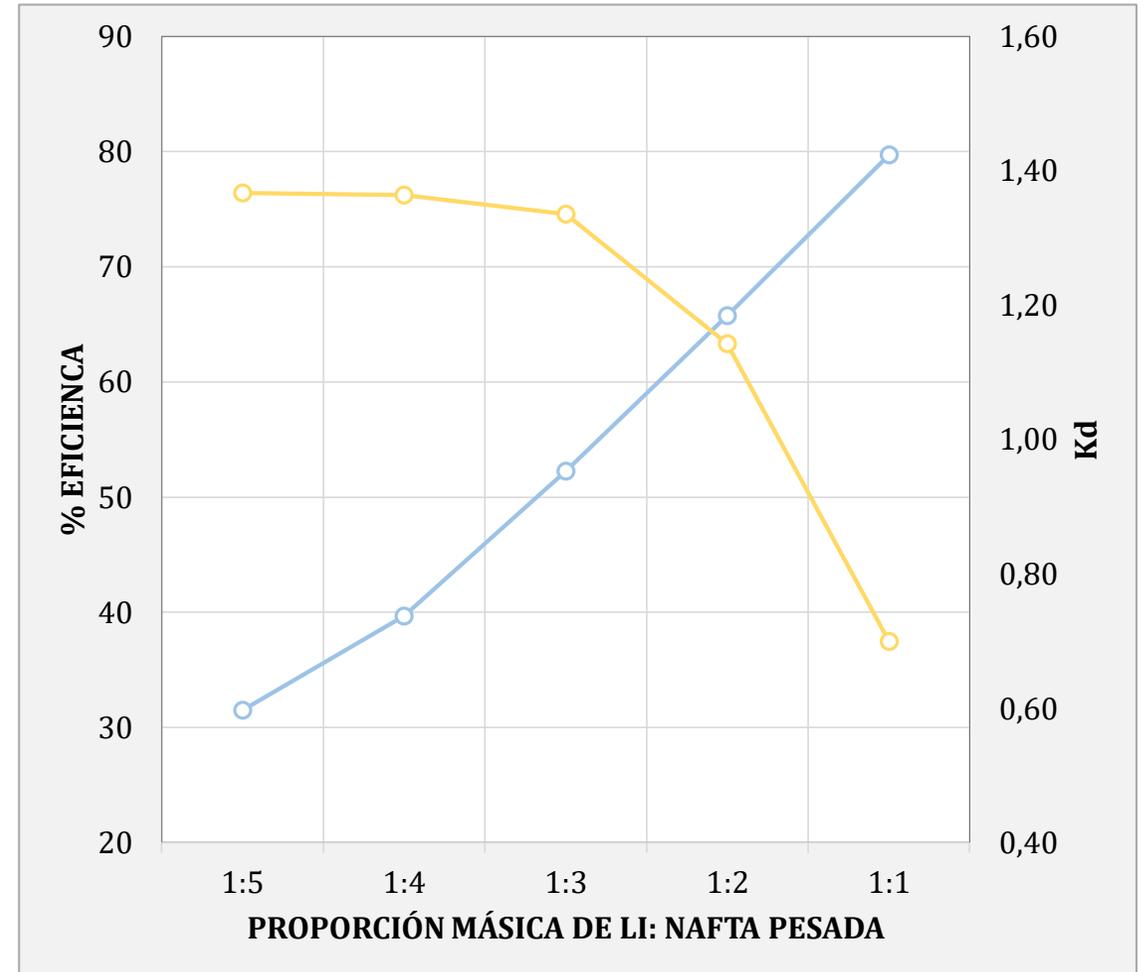


Eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados de nafta pesada a diferentes proporciones máscas de IL: nafta pesada ( —○— [EMIM][N(CN)<sub>2</sub>] —○— [BMIM][N(CN)<sub>2</sub>], —○— [BMIM][Tf<sub>2</sub>N]; temperatura: 25 °C, tiempo de extracción: 5 horas, tiempo de separación 8 horas).



# COEFICIENTES DE PARTICIÓN $K_d$

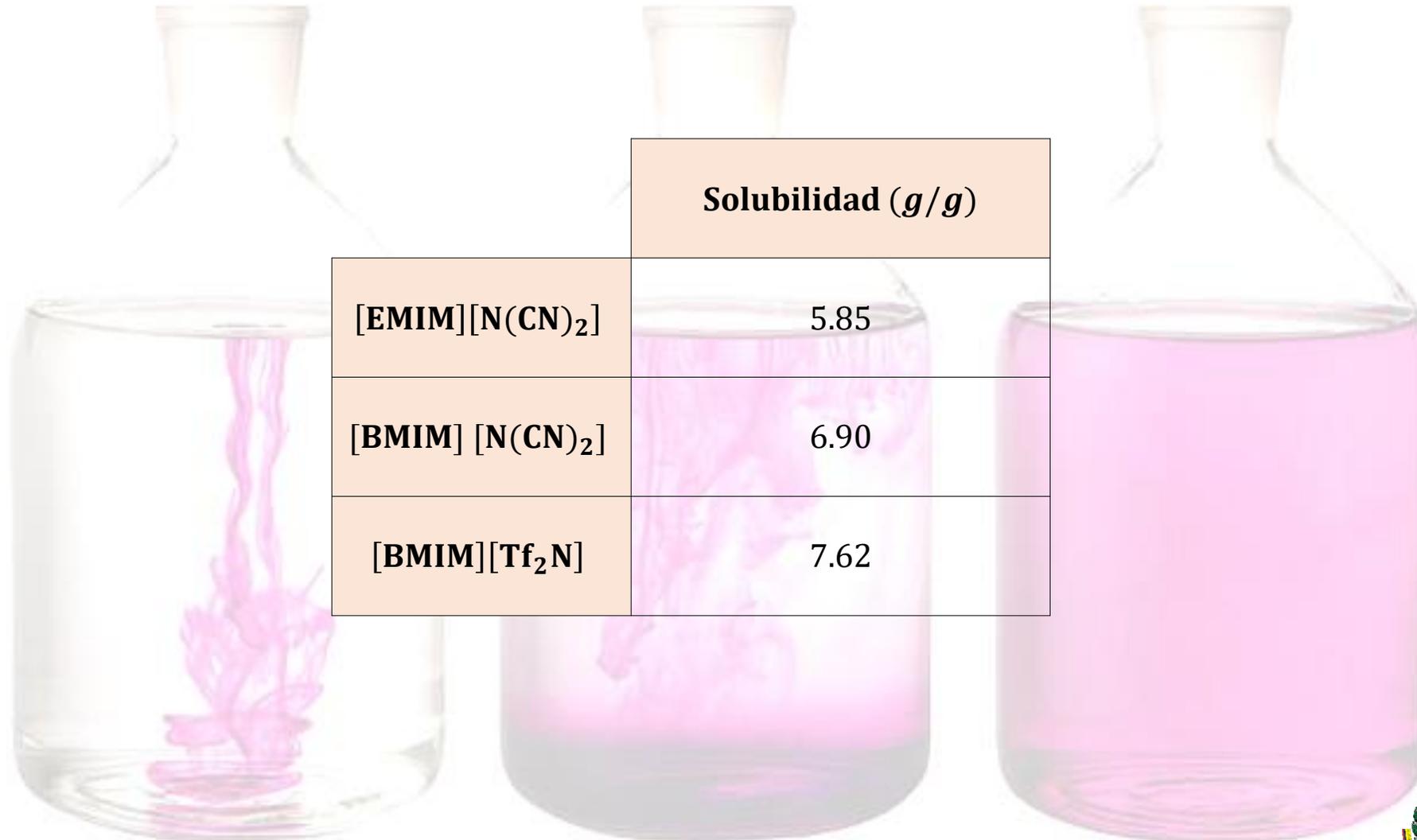
	Proporción másica LI:Nafta pesada	% E	$K_d$
[EMIM][N(CN) <sub>2</sub> ]	1:5	31.21	1.38
	1:4	37.33	1.31
	1:3	49.42	1.31
	1:2	62.01	1.08
	1:1	78.44	0.68
[BMIM][N(CN) <sub>2</sub> ]	1:5	31.52	1.37
	1:4	39.67	1.36
	1:3	52.27	1.34
	1:2	65.75	1.14
	1:1	79.71	0.70
[BMIM][Tf <sub>2</sub> N]	1:5	31.38	1.38
	1:4	33.82	1.17
	1:3	42.47	1.08
	1:2	56.63	0.96
	1:1	76.75	0.65



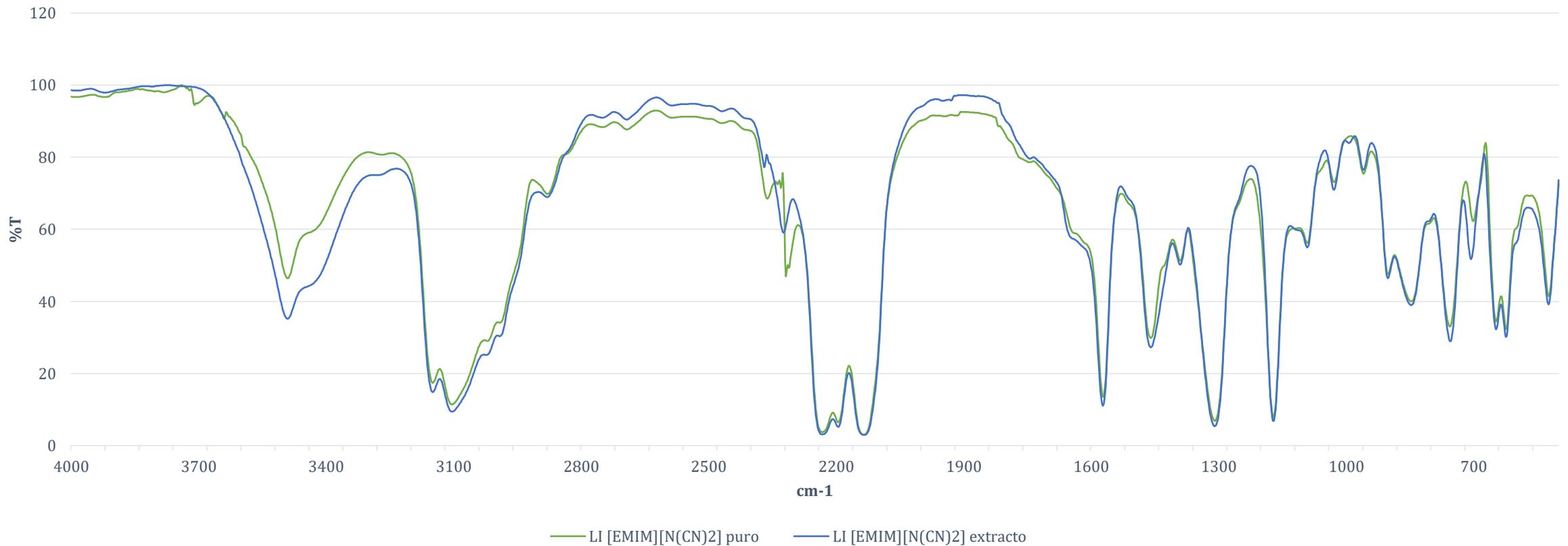
Eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados y coeficientes de partición de [BMIM][N(CN)<sub>2</sub>] para nafta pesada a diferentes proporciones de LI: nafta pesada (—○— eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados, —○—  $K_d$ ; temperatura: 25 °C, tiempo de extracción: 5 horas, tiempo de separación 8 horas).



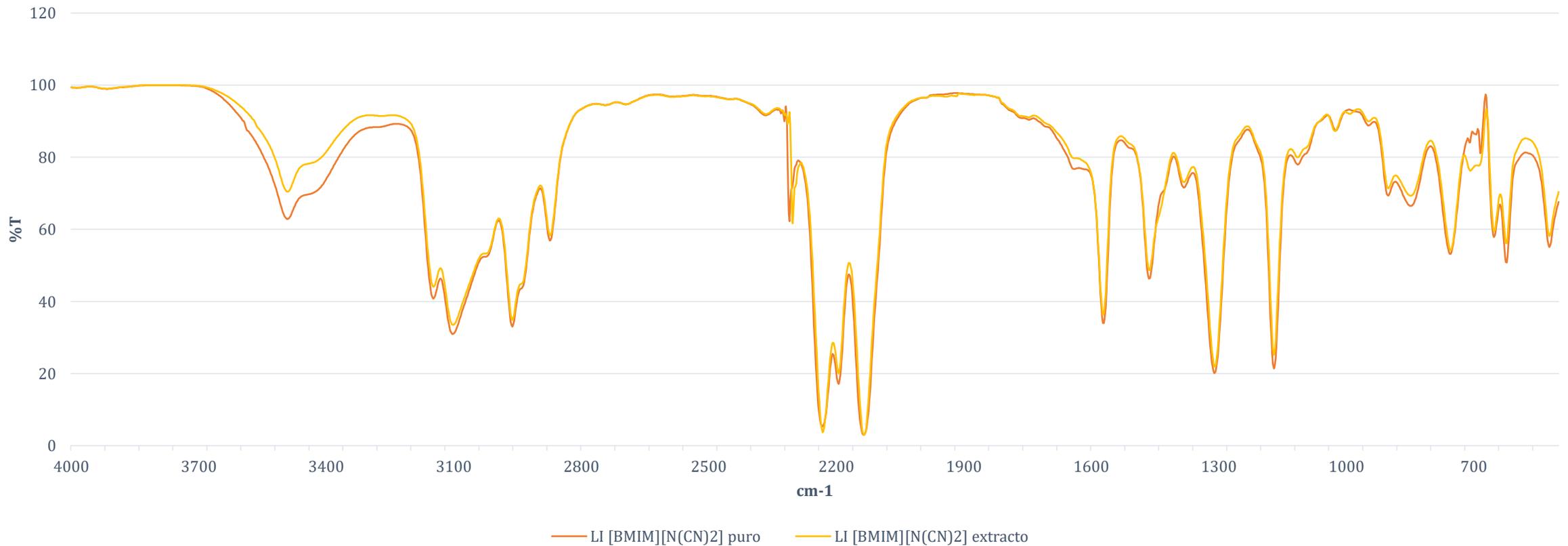
# SOLUBILIDAD DE LA NAFTA PESADA EN LOS LIs



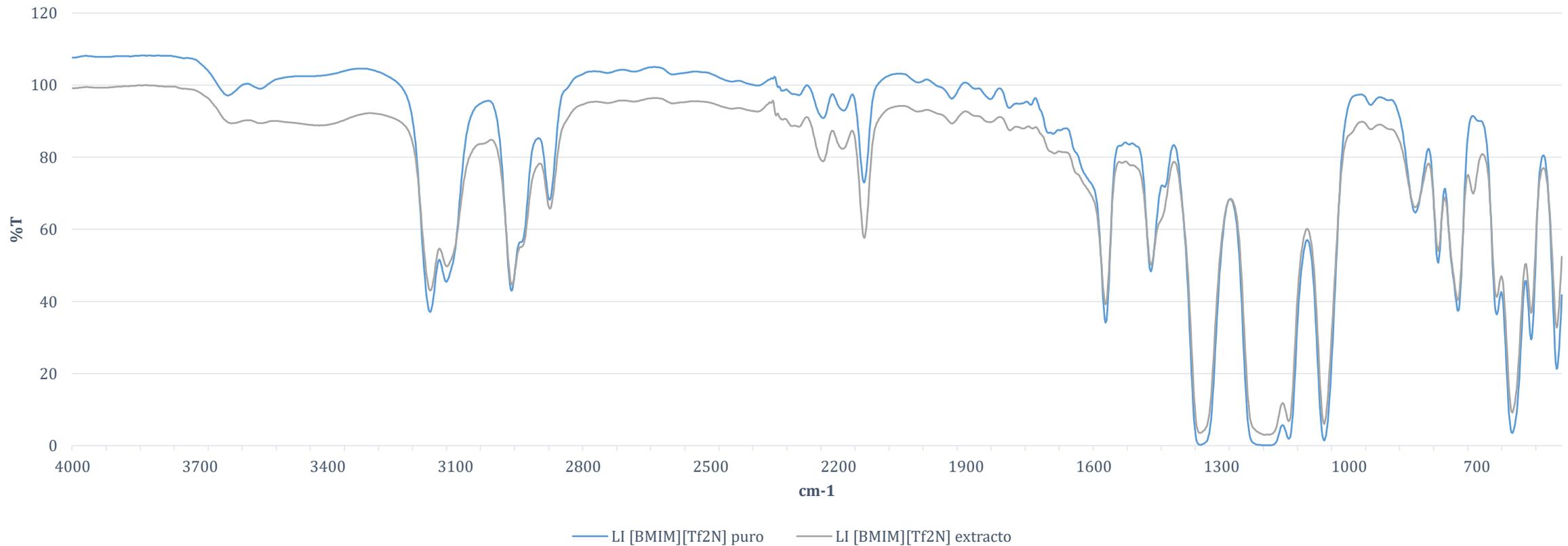
# ANÁLISIS DE IR DE LOS LIs PUROS Y EXTRACTO (LIs USADO)



# ANÁLISIS DE IR DE LOS LIs PUROS Y EXTRACTO (LIs USADO)



# ANÁLISIS DE IR DE LOS LIs PUROS Y EXTRACTO (LIs USADO)



# ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD ECONÓMICA

COSTOS		
<b>EQUIPOS</b>	<b>Potencia(W)</b>	
Agitador magnético	750.00	
<b>INSUMOS</b>	<b>Costo unitario (\$/unidad)</b>	
Nafta pesada (galones)	1.679	
LI(kg)	[EMIM][N(CN) <sub>2</sub> ]	5360.0
	[BMIM][N(CN) <sub>2</sub> ]	3934.6
	[BMIM][Tf <sub>2</sub> N]	4153.2
Agua potable (m <sup>3</sup> )	3.45	
Tarifa de energia eléctrica (KWh)	0.0933	

	Tratamiento	Proporción másica LI: nafta pesada	% Eficiencia	CTU (USD/kg)	CTU (USD/gal)
[EMIM][N(CN) <sub>2</sub> ]	1	1:5	31,21	1072,95	3071,36
	2	1:4	37,33	1339,39	3834,05
	3	1:3	49,42	1793,87	5135,00
	4	1:2	62,01	2689,97	7700,11
	5	1:1	78,44	5332,37	15264,06
[BMIM][N(CN) <sub>2</sub> ]	6	1:5	31,52	793,33	2270,92
	7	1:4	39,67	985,50	2821,03
	8	1:3	52,27	1312,12	3755,99
	9	1:2	65,75	1965,38	5625,97
	10	1:1	79,71	3954,85	11320,87
[BMIM][Tf <sub>2</sub> N]	11	1:5	31,38	838,23	2399,45
	12	1:4	33,82	1040,22	2977,67
	13	1:3	42,47	1394,14	3990,78
	14	1:2	56,63	2082,26	5960,54
	15	1:1	76,75	4153,79	11890,34



# ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD AMBIENTAL

	Salud	El fuego puede provocar emanaciones de :	Ambiente	Biodegradable
[EMIM][N(CN) <sub>2</sub> ]	Esta sustancia no es clasificada como peligrosa según la legislación de la Unión Europea.	Óxidos de nitrógeno, ácido cianhídrico.	La descarga en el ambiente debe ser evitada, contamina aguas superficiales o subterráneas.	No
[BMIM][N(CN) <sub>2</sub> ]	Esta sustancia no es clasificada como peligrosa según la legislación de la Unión Europea.	Óxidos de nitrógeno, ácido cianhídrico.	La descarga en el ambiente debe ser evitada, contamina aguas superficiales o subterráneas.	No
[BMIM][Tf <sub>2</sub> N]	Toxico al ser ingerido, categoría 3 de toxicidad.	Fluoruro de hidrógeno, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre.	La descarga en el ambiente debe ser evitada, contamina aguas superficiales o subterráneas.	No



INTRODUCCIÓN

DESARROLLO EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS

**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**



# CONCLUSIONES

- La concentración inicial de nitrógeno total en la muestra de nafta pesada de la Refinería Estatal de Esmeraldas, fue de 200 ppm.
- El diseño factorial  $axb$  determinó que con los tres LIs estudiados en este trabajo es posible extraer compuestos nitrogenados de nafta pesada de la Refinería Estatal de Esmeraldas con eficiencia superior al 60%.
- A 25 °C, con una proporción másica LI: nafta pesada 1:1, cinco horas de extracción con una agitación de 1100 rpm, ocho horas de separación; para los LIs [EMIM] [N(CN)<sub>2</sub>] , [BMIM][N(CN)<sub>2</sub>], [BMIM][Tf<sub>2</sub>N] se obtuvo una eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados de nafta pesada de 78.44%, 79.71%, 76.75% respectivamente, siendo el LI [BMIM][N(CN)<sub>2</sub>] el que presenta el mejor resultado.
- El aumento del tamaño del catión mediante la sustitución de un grupo alquilo más largo en el anillo imidazolio incrementa la eficiencia de extracción de nitrógeno, esto se corrobora ya que el LI [BMIM][N(CN)<sub>2</sub>] presenta mejor eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados de nafta pesada que el [EMIM] [N(CN)<sub>2</sub>].



# CONCLUSIONES

- Los LIs con anión dicianamida son más eficientes en la extracción de compuestos nitrogenados en nafta pesada que los LI con e anión bis (trifluorometilsulfonil) imida, esto se evidencia en la Figura 32. Siendo el LI [BMIM][Tf<sub>2</sub>N] el que presenta las menores eficiencias en todas las proporciones másicas LI: nafta pesada.
- Para todos los LIs estudiados en el presente trabajo de titulación se concluye que a medida que se incrementa la proporción másica LI: nafta pesada desde 1:5 a 1:1, la eficiencia también incrementa, es decir la eficiencia es directamente proporcional a la proporción másica LI: nafta pesada. Siendo la proporción másica de 1:1 donde se obtiene los mejores resultados, y la proporción másica de 1:5 la que presenta las eficiencias más bajas de extracción de compuestos nitrogenados de nafta pesada.
- La solubilidad de los LIs a 25 °C en proporción másica LI: nafta pesada 1:1 de [EMIM] [N(CN)<sub>2</sub>], [BMIM][N(CN)<sub>2</sub>], [BMIM][Tf<sub>2</sub>N], fue de 5.85, 6.90 y 7.62 respectivamente. Estos valores bajos de solubilidad, conllevan a una pérdida mínima de nafta pesada, mejora del rendimiento y no se incrementan costos de proceso.



# CONCLUSIONES

- En los espectros IR de los LIs después del proceso de extracción de compuestos nitrogenados no aparecieron nuevas bandas de absorción con respecto a los LIs puros, esto indica que no existe interacción química fuerte entre los compuestos aromáticos de la nafta pesada y los LIs, sin embargo existen deltas de intensidad en algunos picos, por lo cual se cree que los compuestos nitrogenados se encuentra en mayor proporción en dichos picos en el LI usado.
- El costo de desnitrogenar nafta pesada a una eficiencia del 79.71% es de 11320.87 USD/galón, a 25°C, proporción másica LI: nafta pesada de 1:1, el costo más económico del proceso es de 2270.092 USD/galón con una eficiencia de 32.52%, a 25 °C, proporción másica LI:nafta pesada 1:5, el costo se redujo significativamente al igual que la eficiencia, los costos del proceso son realmente elevados al compararlos con datos reportados en bibliografía, debido al alto costo de los LIs.
- El costo de la extracción de compuestos nitrogenados con una eficiencia de 79.71% es de 1120.87 USD/galón por lo que no es factible económicamente a pesar de los bajos costos energéticos que presenta la extracción líquido – líquido, debido a los altos costos de los LIs.



# CONCLUSIONES

- Los tres LIs estudiados poseen presiones de vapor insignificantes disminuyendo así el riesgo de contaminación del aire y haciéndolos medioambientalmente factibles, tienen solubilidad una significativa en el agua, este es el medio más probable a través del cual los LIs se liberaran al medio ambiente, contaminando así a los receptores ambientales como suelos, sedimentos, aguas superficiales y subterráneas, su alta resistencia química, estabilidad térmica y no volatilidad los hacen no biodegradables. Los LIs se pueden adaptar mediante el acoplamiento de grupos funcionales adecuados a su estructura, cambio de aniones o cationes, incremento de la cadena alquilo del catión, obteniendo así un compuesto más respetuoso con el medio ambiente.
- Al implementar el proceso de extracción líquido-líquido con LIs a nivel industrial, específicamente al extraer compuestos nitrogenados de la nafta pesada proveniente de la destilación atmosférica 1 y 2 de la Refinería Estatal Esmeraldas previa a su alimentación al HDT como propuesto en esta investigación; se disminuirá el envenenamiento del catalizador debido a compuestos de nitrógeno, se incrementará la vida útil del catalizador y más importante aún se incrementará la eficiencia de desulfuración de la nafta pesada, que aguas abajo en el proceso de refinación influirá de manera directa en el proceso de reformado catalítico y la calidad de los combustibles comercializados en el país.



# RECOMENDACIONES

- Realizar ensayos de extracción de compuestos nitrogenados a diversas temperaturas como por ejemplo a 30 °C, 40 °C, 60 °C, esta última simula la temperatura de la corriente a nivel industrial, y de esta manera determinar si la temperatura es un factor clave en el proceso de desnitrogenación de nafta pesada.
- Realizar el reusó, regeneración y recicló de los LIs en la desnitrogenación de nafta pesada, y así poder evaluar después de cuantas etapas cada LI se satura y deja de ser eficiente para la extracción de compuestos nitrogenados, también de esta manera disminuir los costos del proceso y evaluar la eficiencia de los LIs estudiados después de su regeneración.
- Usar cromatografía de gases como método de análisis de nitrógeno en la nafta pesada, de esta manera discriminar los diversos compuestos nitrogenados presentes en la nafta pesada como pirrol, indol, carbazol, piridina; y determinar la concentración de estos compuestos nitrogenados y la eficiencia de cada LI para su extracción en la nafta pesada.



# RECOMENDACIONES

- Los LIs estudiados son selectivos tanto para compuestos aromáticos nitrogenados y sulfurados, los aromáticos son de gran importancia para la industria petroquímica, por lo que se recomienda investigar y aplicar un método que permita la recuperación de los mismos luego de su extracción del combustible.
- Reducir la viscosidad del LI usado como solvente para la desnitrogenación, ya que, al disminuir la viscosidad del LI conduce a una transferencia de masa más efectiva, y evaluar si mejora la eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados
- Agregar una pequeña cantidad de agua a la extracción de nitrógeno, y evaluar el cambio en su eficiencia, el mismo que debería incrementar según la revisión bibliográfica. Por ejemplo proporción másica LI: nafta pesada de 1:1, proporción másica de LI: agua de 1:0.5.



# RECOMENDACIONES

- Realizar la desnitrogenación con los LIs estudiados en este trabajo de titulación en diversas corrientes de la Refinería Estatal de Esmeraldas, de esta manera determinar si son eficientes para estas corrientes y evaluar su factibilidad de usarlo como tratamiento previo a procesos HDT, de esta manera incrementar la desulfuración de las corrientes y alargar la vida útil del catalizar al eliminar de las alimentaciones los venenos nitrogenados.
- Investigar otros LIs en la desnitrogenación y desulfuración de la nafta pesada de la Refinería Estatal de Esmeraldas, de esta manera a largo plazo determinar que LI es el adecuado para la nafta pesada y pensar su implementación a nivel industrial.
- Asegurar que mezcla de reactivos se mantenga libre de humedad, ya que los LI son higroscópicos, y su manejo realizarlo en una atmosfera inerte, especialmente cuando los sustituyentes alquílicos son de cadena corta.
- Evaluar la calidad de la nafta pesada desnitrogenada, para corroborar que la extracción con LI no produjo cambios en su composición.



**GRACIAS POR SU ATENCIÓN**

