



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERO PETROQUÍMICO**

**TEMA: “OBTENCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS BENCENO,
TOLUENO Y XILENOS PRESENTES EN LA NAFTA REFORMADA
DE LA REFINERÍA ESTATAL ESMERALDAS POR EXTRACCIÓN
LÍQUIDO-LÍQUIDO UTILIZANDO COMO DISOLVENTE
SULFOLANO”**

AUTOR: VILLACRÉS CHIRIBOGA, GABRIEL NICOLAY

DIRECTOR: ING. DONOSO QUIMBITA, CATERINE ISABEL, MSC.

LATACUNGA

2019



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, “**OBTENCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS BENCENO, TOLUENO Y XILENOS PRESENTES EN LA NAFTA REFORMADA DE LA REFINERÍA ESTATAL ESMERALDAS POR EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO UTILIZANDO COMO DISOLVENTE SULFOLANO**” realizado por el señor **Villacrés Chiriboga, Gabriel Nicolay** el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, junio del 2019

Ing. Donoso Quimbita, Caterine Isabel, MSc.
C.C: 050250753-6



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **Villacrés Chiriboga, Gabriel Nicolay** declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **“Obtención de compuestos aromáticos benceno, tolueno y xilenos presentes en la nafta reformada de la Refinería Estatal Esmeraldas por extracción líquido-líquido utilizando como disolvente sulfolano”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Latacunga, julio 02 del 2019



Gabriel Nicolay Villacrés Chiriboga

C.C.: 0503641037



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN

Yo, Villacrés Chiriboga, Gabriel Nicolay autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación “Obtención de compuestos aromáticos benceno, tolueno y xilenos presentes en la nafta reformada de la Refinería Estatal Esmeraldas por extracción líquido-líquido utilizando como disolvente sulfolano” en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, julio 02 del 2019

Gabriel Villacrés

Gabriel Nicolay Villacrés Chiriboga

C.C.: 0503641037

DEDICATORIA

A mis padres, Miguel Ángel y Olga Graciela, mis hermanos Alexa, Luis, Diego, Liliana y a mis sobrinos Iskra, Ricardo y Héctor.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres quienes me han brindado todo su amor y apoyo incondicional durante mi etapa universitaria, a mis hermanos por sus enseñanzas y lecciones de vida, a mis sobrinos por su cariño y afecto, a mis amigos por sus ánimos.

Un agradecimiento especial a la Ing. Caterine Donoso que con su conocimiento, tiempo y apoyo, permitió que este trabajo se realice.

INDICE DE CONTENIDOS

CARÁTULA	
CERTIFICACIÓN	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD	ii
AUTORIZACIÓN	iii
DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTOS	v
INDICE DE CONTENIDOS	vi
INDICE DE TABLAS	ix
INDICE DE FIGURAS	x
INDICE DE ECUACIONES	xii
RESUMEN	xiii
ABSTRACT	xiv

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes	1
1.2 Planteamiento del problema	3
1.3 Justificación e Importancia	4
1.4 Objetivos	6
1.4.1 Objetivo General	6
1.4.2 Objetivos Específicos	6
1.5 Hipótesis	7

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Hidrocarburos aromáticos BTX	8
2.1.1 Aspectos generales	8
2.1.2 Principales fuentes de obtención	10
a) Gasolina de reformado	10
b) Gasolina de pirólisis	11

c)	Nafta reformada de la Refinería Estatal Esmeraldas	11
2.1.3	Producción a nivel mundial	12
2.2	Procesos convencionales para la obtención de BTX	15
2.2.1	Extracción líquido-líquido	15
a)	Proceso Udex	16
b)	Proceso Sulfolane	17
c)	Proceso Arosolvan	20
d)	Proceso IFP	21
2.2.2	Destilación Extractiva	22
2.2.3	Destilación azeotrópica	23
2.3	Extracción líquido-líquido	24
2.3.1	Propiedades que deben presentar los solventes para ser empleados en la extracción de BTX	24
2.3.2	Solventes para la extracción de BTX	25
a)	Sulfolano	25
b)	Comparación de solventes	28
2.3.3	Coefficientes de distribución y selectividad	30
2.3.4	Diagrama triangular equilátero	31
2.3.5	Diagrama triangular rectangular	33
2.3.6	Métodos de contacto para la ELL	34
a)	Extracción a contacto sencillo	35
b)	Extracción en varias etapas a corriente cruzada	37
2.4	Cromatografía de gases – Espectrometría de masas (GC-MS)	39

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1	Introducción	41
3.1.1	Equipos	41
3.1.2	Materiales	42
3.1.3	Reactivos	43
3.2	Obtención de nafta reformada	43
3.3	Caracterización de nafta reformada	44
3.4	Diseño experimental para la extracción líquido-líquido	46

3.5	Acondicionamiento de nafta reformada	47
3.6	Proceso para la extracción de BTX de la nafta reformada	49
3.6.1	Extracción liquido-liquido.....	49
3.6.2	Fase de extracto	50

CAPÍTULO V

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.1	Caracterización de nafta reformada.....	53
4.1.1	Curvas de calibración	53
4.1.2	Cálculo de los porcentajes en masa de los BTX.....	55
4.1.3	Contenido de aromáticos en la nafta reformada	59
4.2	Efecto del proceso de acondicionamiento en la nafta reformada	61
4.3	Recuperación de BTX de la fase de extracto.....	64
4.3.1	Interacción entre la relación solvente/alimentación y temperatura	66
4.3.2	Validación del modelo.....	67
4.3.3	Efecto de la solubilidad de la nafta acondicionada en sulfolano	68

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1	Conclusiones.....	71
5.2	Recomendaciones	72
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		74
ANEXOS		82

INDICE DE TABLAS

Tabla 1	<i>Características generales de compuestos aromáticos</i>	9
Tabla 2	<i>Tecnologías de ELL de aromáticos a escala industrial</i>	16
Tabla 3	<i>Propiedades del sulfolano</i>	27
Tabla 4	<i>Condiciones cromatográficas para la determinación de BTX</i>	44
Tabla 5	<i>Matriz del diseño factorial para la ELL</i>	47
Tabla 6	<i>Determinación del % m/m de BTX</i>	59
Tabla 7	<i>Contenido de aromáticos en nafta reformada % (v/v)</i>	59
Tabla 8	<i>Porcentaje en masa % (m/m) de BTX en nafta reformada</i>	61
Tabla 9	<i>Acondicionamiento nafta reformada</i>	62
Tabla 10	<i>Porcentaje en masa % (m /m) de BTX en nafta reformada y nafta acondicionada</i>	62
Tabla 11	<i>Recuperación de BTX en nafta reformada y nafta acondicionada</i>	63
Tabla 12	<i>Recuperación de BTX usando nafta acondicionada</i>	64
Tabla 13	<i>Porcentaje másico de solubilidad de nafta acondicionada en sulfolano a diferentes condiciones</i>	69

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Demanda mundial de benceno (♦), tolueno (Δ) y xilenos (o) 2004 y 2012	12
Figura 2.	Principales productos obtenidos a partir de tolueno	14
Figura 3.	Principales productos obtenidos a partir de benceno.....	14
Figura 4.	Principales productos obtenidos a partir de xilenos	15
Figura 5.	Diagrama del proceso Udex.....	17
Figura 6.	Diagrama del proceso Sulfolane	19
Figura 7.	Diagrama del proceso Arosolvan.....	21
Figura 8.	Diagrama del proceso IFP	22
Figura 9.	Estructura química del Sulfolano.....	26
Figura 10.	Diagrama triangular equilátero para el equilibrio liquido-liquido.....	32
Figura 11.	Diagrama triangular rectangular para el equilibrio liquido-liquido.....	34
Figura 12.	Extracción en una sola etapa.....	35
Figura 13.	Extracción en una sola etapa.....	36
Figura 14.	Sistema de extracción en varias etapas a corriente cruzada	38
Figura 15.	Diagrama triangular de la extracción en varias etapas a corriente cruzada.....	38
Figura 16.	Esquema de un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas.....	40
Figura 17.	Acondicionamiento de nafta reformada.....	48
Figura 18.	Proceso de ELL.....	50
Figura 19.	Decantación de las fases de refinado y extracto	50
Figura 20.	Equipo de destilación simple.....	51
Figura 21.	Recuperación de compuestos BTX.....	51
Figura 22.	Proceso de ELL para recuperar BTX de nafta reformada	52
Figura 23.	Curva de calibración de benceno	544
Figura 24.	Curva de calibración del tolueno	54
Figura 25.	Curva de calibración del m-xileno.....	55
Figura 26.	Cromatograma de nafta reformada	56

Figura 27. Cromatograma de una mezcla de hidrocarburos utilizando una columna DB-624 (60m x 25mm x 1.4 μ m).....	57
Figura 28. Cromatograma de BTX usando un detector de espectrometría de masas	57
Figura 29. Reporte del porcentaje de áreas	58
Figura 30. Gráfico de dispersión del % de Recuperación vs Temperatura	65
Figura 31. Gráfico de la superficie de respuesta de la interacción entre la Relación S/F – Temperatura del proceso de extracción de BTX	67
Figura 32. Valores predichos vs valores observados del porcentaje de recuperación de BTX ...	68
Figura 33. Solubilidad de nafta acondicionada vs relación S/F	70

INDICE DE ECUACIONES

Ecuacion 1.	Coeficiente de distribución.....	30
Ecuacion 2.	Selectividad	30
Ecuacion 3.	Regla de la palanca.....	33
Ecuacion 4.	Balance de masa total en la extracción de una sola etapa	36
Ecuacion 5.	Porcentaje de recuperación de BTX	51
Ecuacion 6.	Porcentaje en masa de benceno	54
Ecuacion 7.	Porcentaje en masa de tolueno	54
Ecuacion 8.	Porcentaje en masa de m-xileno	55
Ecuacion 9.	Modelo que describe el porcentaje de recuperación de BTX.....	66
Ecuacion 10.	Solubilidad de la nafta reformada en sulfolano.....	68

RESUMEN

El propósito del presente trabajo de titulación es obtener compuestos aromáticos: benceno, tolueno y xilenos, conocidos como BTX, de nafta reformada de la Refinería Estatal Esmeraldas (REE), mediante extracción líquido-líquido (ELL) utilizando sulfolano como disolvente selectivo. El proceso de extracción fue evaluado por los dos factores más influyentes como son: la temperatura (50 y 75 °C) y la relación solvente/alimentación (3:1, 4:1 y 5:1), para así poder determinar las mejores condiciones de extracción y lograr un máximo de recuperación del 75%. También se evaluó la influencia en el porcentaje de recuperación, al separar la fracción de parafinas de bajo peso molecular (C₃-C₅) de la nafta reformada. Además, se utilizó la técnica analítica cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas que cualifican y cuantifican los compuestos BTX, para que los resultados obtenidos sean confiables y que proporcionen la información apropiada para futuros estudios. Por último, este proyecto generará bases experimentales para la Industria Petroquímica en el Ecuador, para dejar a un lado el esquema tradicional de producción de crudo actual.

PALABRAS CLAVE:

- **NAFTA REFORMADA**
- **REFINERÍA ESTATAL ESMERALDAS**
- **SULFOLANO**
- **COMPUESTOS AROMÁTICOS**

ABSTRACT

The goal of the following Final Work Degree is to obtain aromatic compounds such as: benzene, toluene and xylenes, which are known as BTX, of reformed naphtha from the Refinería Estatal Esmeraldas (REE), by means of liquid - liquid extraction (LLE) and using sulfolane as a selective solvent. The extraction process was evaluated by two significant factors which were: the temperature (50° and 75°C) and the solvent/feeding relation (3:1, 4:1 y 5:1), in order to determine the ideal extraction conditions and achieve a 75 percentage of maximum recovery. Another aspect which was evaluated, consisted on the influence in the recovery percentage. This was done by separating the low weight molecular fraction paraffins (C₃-C₅) of the reformed naphtha. In addition, the technique used was the analytical gas chromatography coupled to mass spectrometry which quantify and qualify the BTX compounds, in order to obtain reliable results that will provide the appropriate information for upcoming studies. Ultimately, this work would develop experimental givens for the Petrochemical Industry in Ecuador, so the traditional scheme of crude production can be left aside.

KEYWORDS:

- **REFORMED NAPHTHA**
- **REFINERÍA ESTATAL ESMERALDAS**
- **SULFOLANE**
- **AROMATIC COMPOUNDS**

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Los hidrocarburos aromáticos más ligeros como el benceno, tolueno y xilenos conocidos como BTX, son ampliamente utilizados en la industria química y petroquímica, ya sean como materias primas para la fabricación de resinas, poliésteres, poliamidas, colorantes y detergentes, así también como disolventes, entre otros (García, 2012). Los compuestos BTX provienen de dos corrientes de refinería: la gasolina de reformado o nafta reformada y la gasolina de pirólisis (Larriba, 2015).

La unidad de reformado catalítico utiliza mezclas de nafta pesada para producir una gasolina de reformado de alto octano y rica en compuestos aromáticos, con un rendimiento de obtención entre el 50 a 60%, ésta gasolina suele alimentarse a un complejo petroquímico para recuperar BTX. (Meyers, 2014)

La gasolina de pirólisis es un subproducto obtenido en la elaboración de etileno y propileno mediante craqueo con vapor de naftas u otros cortes ligeros. Presenta alrededor de un 50% de contenido de aromáticos, pero se trata de un líquido inestable debido a la presencia de olefinas, diolefinas y algunos compuestos de azufre que deben ser eliminados mediante hidrotratamiento. (De Medeiros, Araújo, Gaspar, Silva, & Britto, 2007)

Antes del uso petroquímico de los BTX, éstos son separados de las n-parafinas, iso-parafinas, olefinas y naftenos, presentes en la mezcla de hidrocarburos, mediante técnicas de

extracción con solvente. Por esta razón los procesos convencionales se diferencian por el tipo de técnica que utilizan, las cuales son: extracción líquido-líquido, destilación extractiva y destilación azeotrópica, cuyas alimentaciones deben presentar un porcentaje en masa de aromáticos del 20-65%, 65-90% y mayor a 90% respectivamente. (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007; Meindersma & de Haan, 2008)

Las tecnologías convencionales de extracción líquido- líquido (ELL) se diferencian por el disolvente empleado, algunos de los solventes utilizados son: dietilenglicol, tetraetilenglicol, sulfolano, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, N-formilmorfolina, N-metilformamida (Weissermel, K. & Arpe, 2003). El sulfolano o 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno, es el solvente más utilizado a escala industrial para la extracción de aromáticos BTX, ya que se obtienen altos porcentajes de recuperación y bajos valores de relación solvente/alimentación (S/F) con respecto al resto de disolventes orgánicos. El porcentaje de recuperación es de un 99% de BTX, mientras que la relación (S/F) que se utiliza es de 3 a 6 (García, 2012; Hamid & Ali, 1996; Meyers, 2014). El proceso industrial donde se emplea este solvente es conocido como, Sulfolane de Shell-UOP, que se ha implementado a nivel mundial un total de 155 unidades de este proceso (UOP, 2019).

Cuando el contenido en aromáticos de la corriente de refinería oscila entre el 65 a 90% en masa, la extracción líquido-líquido (ELL) deja de ser viable económicamente frente a los procesos de destilación extractiva (DE) ya que implica mayores costos de capital (Larriba, 2015). Esto se debe a que el proceso de DE requiere de dos unidades principales las cuales son: una torre de DE y un stripper para la separación del solvente, mientras que el proceso de ELL requiere de cuatro unidades las cuales son: una torre de ELL, un stripper extractivo, una columna de recuperación de solvente y la torre de lavado de refinado (Lee, 2000). La empresa GTC-Technologies, ha

desarrollado un proceso de DE conocido como: GT-BTX Select, para separar BTX de corrientes de reformado catalítico o gasolina de pirólisis que contengan 65 a 90% en masa de aromáticos. El proceso utiliza una mezcla de solventes patentada basada en sulfolano, que produce purezas aromáticas muy altas, alrededor del 99,99% en peso y recuperaciones del 99,9% (GTC, 2019; Lee, 2000; Linnavuori, 2016).

Por último la destilación azeotrópica es una opción de menor relevancia para la obtención de BTX, ya que esta técnica de extracción requiere una alimentación de aromáticos del 90% en masa, lo cual no es factible en la mayoría de refinerías obtener una concentración elevada de aromáticos (Navarro, 2012). En esta técnica se adiciona agentes másicos polares como: aminas, alcoholes, cetonas y agua, que facilitan la eliminación de alcanos y cicloalcanos como azeótropos de bajo punto de ebullición (Weissermel, K. & Arpe, 2003).

1.2 Planteamiento del problema

En el Ecuador existen tres refinerías las cuales son: Refinería Estatal Esmeraldas (REE), La Libertad y Shushufindi. En dichas refinerías no existen tecnologías implementadas que se encarguen de la producción de productos petroquímicos, peor aún compuestos aromáticos BTX, que son una de las principales materias primas utilizadas en la Industria Petroquímica. Es decir que en el Ecuador, solo se producen derivados básicos del petróleo como: GLP, gasolina, diesel, fuel oil, entre otros, que abastecen el mercado nacional. Además la falta de interés por parte del sector petrolero y la falta de profesionales en el área de petroquímica, han ocasionado que esta industria se encuentre en un panorama inexplorable e incipiente en nuestro país.

De esta manera se puede comprender que en el Ecuador el petróleo transformado como combustible se quema en los motores de los autos, dejando a un lado la importancia de la Industria Petroquímica, ya que del crudo se puede obtener más de 600 mil productos que pueden ser utilizados en forma intensiva y diaria en la industria (CEPE, 1975). El esquema tradicional de producción de crudo del Ecuador, ha provocado que los requerimientos de las materias primas petroquímicas por parte de las diferentes industrias sean satisfechas mediante importaciones de: polipropileno, polietileno DB, polietileno DA, benceno, xileno, urea y GLP. Debido a esto la economía ecuatoriana ha contribuido a incrementar su vulnerabilidad frente a las variaciones de los precios de estas materias primas en el mercado internacional (CIG, 2012).

Por lo cual es necesario una transformación en la matriz productiva basada en el desarrollo de la Industria Petroquímica, lo cual resulta una táctica para la sustitución de importaciones y en consecuencia, se desarrollarán ventajas competitivas en la industria nacional. Además esto permitirá la generación de empleo y será un componente importante para la atracción de inversión extranjera directa, lo que le permitirá al Ecuador ubicarse como una de las economías más prominentes de América Latina (Muyulema, 2018; SENPLADES, 2014).

1.3 Justificación e Importancia

La Industria Petroquímica (IP) es un pilar fundamental para el crecimiento y desarrollo de importantes cadenas industriales como son la textil, plásticos, fertilizantes, automotriz, construcción, farmacéutica y química, entre otras. En 2014, el valor del mercado global de los productos petroquímicos fue de 514500 millones de dólares, se pronostica que esto aumentará a

758300 millones de dólares para el 2022 (Processing, 2019). De esta manera se comprende la importancia que tiene la IP en el desarrollo económico de los países.

El Ecuador ha puesto interés por esta industria desde el año 1975 en donde la Corporación Estatal Petrolera Ecuatoriana (CEPE) conocida ahora como EP PETROECUADOR, realizó un estudio para el desarrollo de un complejo petroquímico, donde se proyectaba obtener etileno, propileno, butadieno, benceno, tolueno y xilenos. En la actualidad se ha pretendido construir la Refinería del Pacífico con proyección hacia la Industria Petroquímica para producir benceno, mezcla de xilenos y azufre (RDP, 2019). Pero hasta el momento no se han puesto en marcha tales proyectos, por lo cual esta industria es incipiente, provocando que el mercado industrial se abastezca de materias primas importadas a precios sobrevalorados.

Por lo tanto el país debe hacer énfasis en la producción de materias primas petroquímicas, para abastecer el mercado interno y ayudar al cambio de la matriz productiva, generando nuevo conocimiento que será beneficioso para los profesionales ecuatorianos en la rama de la Industria Petroquímica.

La Refinería Estatal de Esmeraldas (REE) procesa la mayor cantidad de crudo en el país, alrededor del 63,5% del total de petróleo que en las otras refinerías (BCE, 2018). Además cuenta con una unidad de reformado catalítico de nafta con regeneración continua (CCR), donde se obtiene una corriente rica en compuestos aromáticos de entre un 35 a 48% en volumen de nafta CCR (Sinche, 2012). Esta corriente podría ser utilizada como alimentación a un complejo petroquímico para obtener compuestos BTX de alta pureza, que a su vez son materias primas para la elaboración de productos petroquímicos como: poliestireno, resinas, poliamidas, poliésteres, disolventes,

colorantes, entre otros; que dan como resultado un precio final de 20 a 30 veces el valor de crudo por barril (CEPE, 1975).

En los repositorios digitales de varias universidades del Ecuador no se ha encontrado estudios para la obtención de compuestos aromáticos BTX a partir de nafta reformada de la REE. Por ello es necesario realizar una investigación en este campo, para poder determinar las condiciones óptimas de operación en la extracción líquido-líquido, empleando como materia prima la nafta reformada de la Refinería Estatal Esmeraldas (REE) que es rica en compuestos aromáticos, y como disolvente sulfolano que es el más utilizado a escala industrial. A partir de los BTX se fabricarán productos de alto valor agregado, promoviendo el consumo interno y disminución en las importaciones de los mismos. Por último, este tipo de investigación generará bases experimentales para la Industria Petroquímica en el Ecuador.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Obtener compuestos aromáticos benceno, tolueno y xilenos presentes en la nafta reformada de la Refinería Estatal de Esmeraldas por extracción líquido-líquido utilizando sulfolano como disolvente selectivo.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Evaluar la influencia en el porcentaje de recuperación de BTX, al separar la fracción de parafinas de bajo peso molecular (C_3-C_5) de la nafta reformada.
- Determinar las condiciones óptimas de temperatura y relación solvente /alimentación (SF), para una recuperación del 75% de BTX por extracción líquido-líquido con sulfolano.

- Cuantificar el contenido de BTX utilizando cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.

1.5 Hipótesis

¿Se podrá recuperar el 75% de compuestos aromáticos al realizar la extracción de nafta reformada con sulfolano?

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Hidrocarburos aromáticos BTX

2.1.1 Aspectos generales

Los compuestos aromáticos están presentes en el crudo de petróleo en diferentes concentraciones y son hidrocarburos cíclicos insaturados, constituidos principalmente por un anillo de benceno con uno o más de los átomos de hidrógeno sustituidos por otro átomo o grupos alquilo. Los dobles enlaces conjugados con arreglos únicos de electrones del benceno lo hacen estable químicamente. (Fahim, Al-Sahhaf, & Elkilani, 2010; Wade, 2012)

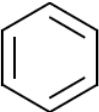
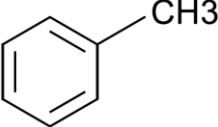
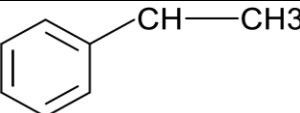
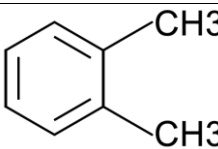
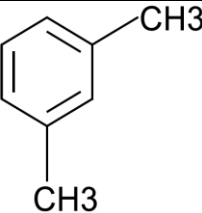
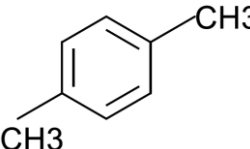
Entre los principales compuestos aromáticos tenemos el benceno, tolueno y xilenos conocidos como BTX, la mezcla de BTX como tal no es un producto comercial, además la separación de los mismos de los destilados de petróleo crudo no es factible porque están presentes en bajas concentraciones. Por lo cual se realizan procesos de separación y purificación en un complejo industrial de aromáticos, para obtener componentes individuales que generan nuevos productos con mayor valor agregado. (Fahim et al., 2010; Fonfría, 2015; Matar & Hatch, 1994)

Entre sus principales usos son: la síntesis química de plásticos, caucho sintético, disolventes, pinturas, pigmentos, explosivos, pesticidas, detergentes, perfumes y fármacos. También aumentan el índice de octano de la gasolina y son importantes materias primas para la Industria Petroquímica. (Fahim et al., 2010; Stellman, Osinsky, & Markkanen, 1998; Wauquier, 2004)

Además son compuestos no polares, que se disuelven en solventes orgánicos como el hexano y el éter dietílico (Matar & Hatch, 1994). A continuación se detallan algunas características de los compuestos aromáticos.

Tabla 1

Características generales de compuestos aromáticos

Compuesto	Fórmula empírica	Fórmula desarrollada	Peso molecular (g/mol)	Temperatura ebullición (°C) a 1atm
Benceno	C ₆ H ₆		78,1	80,1
Tolueno	C ₇ H ₈		92,1	110,6
Etilbenceno	C ₈ H ₁₀		106,2	136,2
o-Xileno	C ₈ H ₁₀		106,2	144,4
m-Xileno	C ₈ H ₁₀		106,2	139,1
p-xileno	C ₈ H ₁₀		106,2	138,4

Fuente: (Wauquier, 2004)

2.1.2 Principales fuentes de obtención

Los hidrocarburos aromáticos BTX se obtienen de dos corrientes de refinería, la gasolina de reformado y la gasolina de pirólisis. Y una pequeña cantidad también se obtiene del aceite ligero de los hornos de coque (Larriba, 2015). De igual manera como lo menciona ThyssenKrupp (2014), los BTX provienen de un 68% de la gasolina de reformado, un 29% de la gasolina de pirolisis y un 3% del aceite ligero de los hornos de coque.

a) Gasolina de reformado

El principal objetivo de la unidad de reformado catalítico es transformar la nafta de bajo octanaje en gasolina de alto octanaje. Esto se realiza mediante la conversión de parafinas y cicloparafinas en aromáticos, utilizando reacciones de isomerización, hidrogenación, deshidrogenación y deshidrociclación. Este proceso representa una gran parte de la producción mundial de gasolina y es la fuente más importante de aromáticos para la industria petroquímica. (Hsu & Robinson, 2017; Meyers, 2005)

El rendimiento de obtención de hidrocarburos aromáticos en el reformado catalítico suele estar entre el 50 al 60%, mientras que el rendimiento de no aromáticos con un número de carbonos superior a cinco se sitúa habitualmente en torno al 25% (Meyers, 2014). La composición de la gasolina de reformado obtenida depende de las condiciones de operación del reformado y de la composición de la corriente que es alimentada a la unidad (Larriba, 2015).

b) Gasolina de pirólisis

La gasolina de pirólisis o PyGas es un subproducto obtenido en la elaboración de etileno y propileno mediante craqueo con vapor de naftas u otros cortes ligeros. En función de la severidad del proceso de craqueo, se obtienen gasolinas de pirólisis de craqueo suave o severo (Navarro, 2012). Esta gasolina contiene cantidades considerables de aromáticos, normalmente entre 40 y 80% de hidrocarburos BTX, junto con parafinas, olefinas y diolefinas. Además se emplea para la obtención de hidrocarburos aromáticos que incrementan el octanaje del pool de gasolinas (Ali, 2012).

c) Nafta reformada de la Refinería Estatal Esmeraldas

La Refinería Estatal de Esmeraldas cuenta con la unidad de hidrotratamiento que produce una nafta pesada que sirve como alimentación a la unidad de reformado catalítico con regeneración continua de catalizador CCR o unidad CCR. La misma que produce una nafta reformada o gasolina aromática de alto octano, y una pequeña cantidad de GLP. Esta gasolina se mezcla con gasolinas de otros procesos para producir la gasolina comercializada en el país. (Acosta, 2012)

La unidad CCR se compone de tres reactores en serie los cuales son: P2-R1, P2-R2 y P2-R3, que operan a temperaturas aproximadas a 522 °C, en el rango de 450 a 340 kPa de presión. Los flujos nominales de los productos obtenidos de la Unidad de Reformado Catalítico son: H₂ neto 3237 kg/h, fuel gas 105 kg/h, GLP 986 kg/h, Nafta Reformada o Nafta CCR 46352 kg/h, total 50680 kg/h. (Montesdeoca, 2013)

La composición de Nafta CCR de la REE oscila entre 35 a 48% en volumen (v/v) en contenido de aromáticos, según el estudio realizado por Sinche (2012). Mientras que el estudio

realizado por Montesdeoca (2013), reporta que la composición de aromáticos oscila entre 41 a 42% en masa (m/m).

2.1.3 Producción a nivel mundial

La producción anual de compuestos aromáticos BTX es aproximadamente de 110 millones de toneladas. El benceno presenta una mayor demanda, con una producción anual mundial cercana a 50 millones de toneladas en 2012. La demanda de benceno y xilenos se ha visto incrementada considerablemente durante la última década. Por el contrario, la demanda de tolueno ha permanecido constante en ese periodo, como se indica en la figura 1 (Thyssenkrupp, 2014).

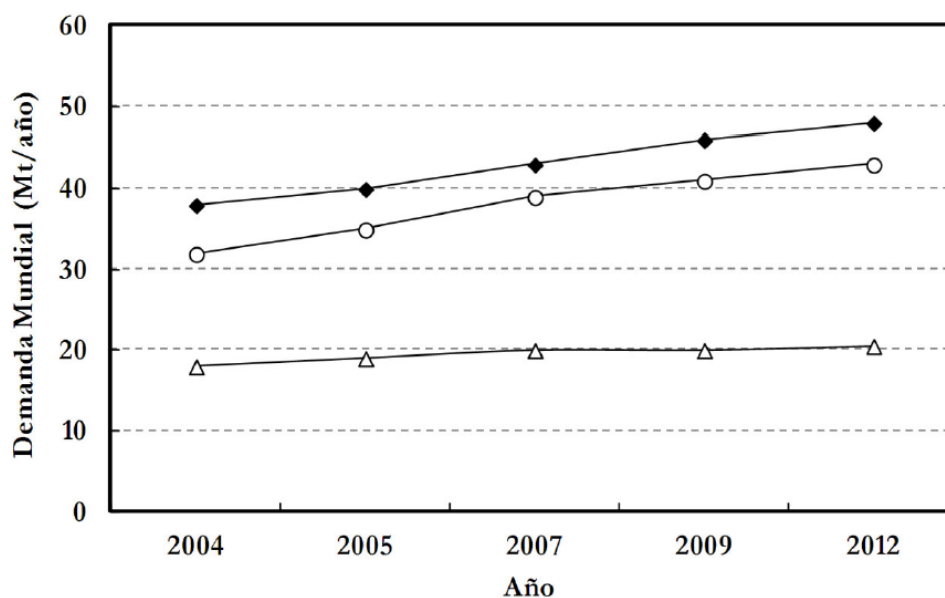


Figura 1. Demanda mundial de benceno (◆), tolueno (Δ) y xilenos (○) 2004 y 2012

Fuente: (Larriba, 2015)

El benceno es una materia prima petroquímica versátil que se usa en la obtención de más de 250 productos diferentes. Los derivados más importantes del benceno son etilbenceno, cumeno y ciclohexano (Meyers, 2014). Aproximadamente el 50% de la producción mundial de benceno, al

99,9% en peso de pureza, se usa para producir Etilbenceno (EB) un precursor del estireno. Un 23-25% se usa para producir cumeno, un precursor del fenol. El cumeno y EB se producen a través de la alquilación de benceno con propileno y etileno, respectivamente. Además, alrededor del 13-15% se usa para fabricar ciclohexano, un precursor del ciclohexanol, que a su vez es un precursor del ácido adípico (Netzer & Ghalayini, 2002).

El tolueno y los xilenos tienen características químicas similares al benceno, pero estas características se modifican por la presencia de los sustituyentes metilo. A pesar de esto, el tolueno y los xilenos tienen menor cantidad de productos elaborados a comparación del benceno, ya que actualmente, el tolueno es convertido en benceno y una pequeña parte se utiliza para productos acabados con poliuretanos (Matar & Hatch, 1994; Speight, 2006).

Los tres isómeros del xileno, o-xileno, m-xileno y p-xileno, se mezclan para ser utilizados como solventes. Pero la mayor parte de los xilenos se procesan para producir p-xileno, ya que es el compuesto más versátil de los tres isómeros. Se usa casi exclusivamente para producir fibras de poliéster, plásticos y películas. (Meyers, 2014)

A continuación se presentan los principales productos obtenidos a partir del tolueno, benceno y xileno:

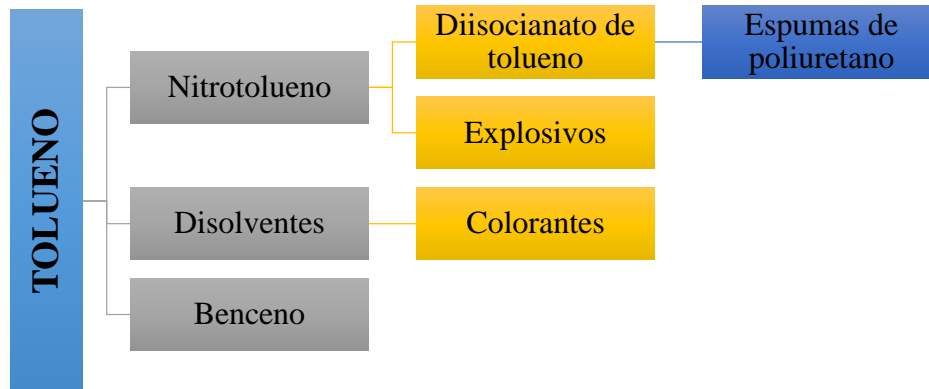


Figura 2. Principales productos obtenidos a partir de tolueno

Fuente: (Thyssenkrupp, 2014)

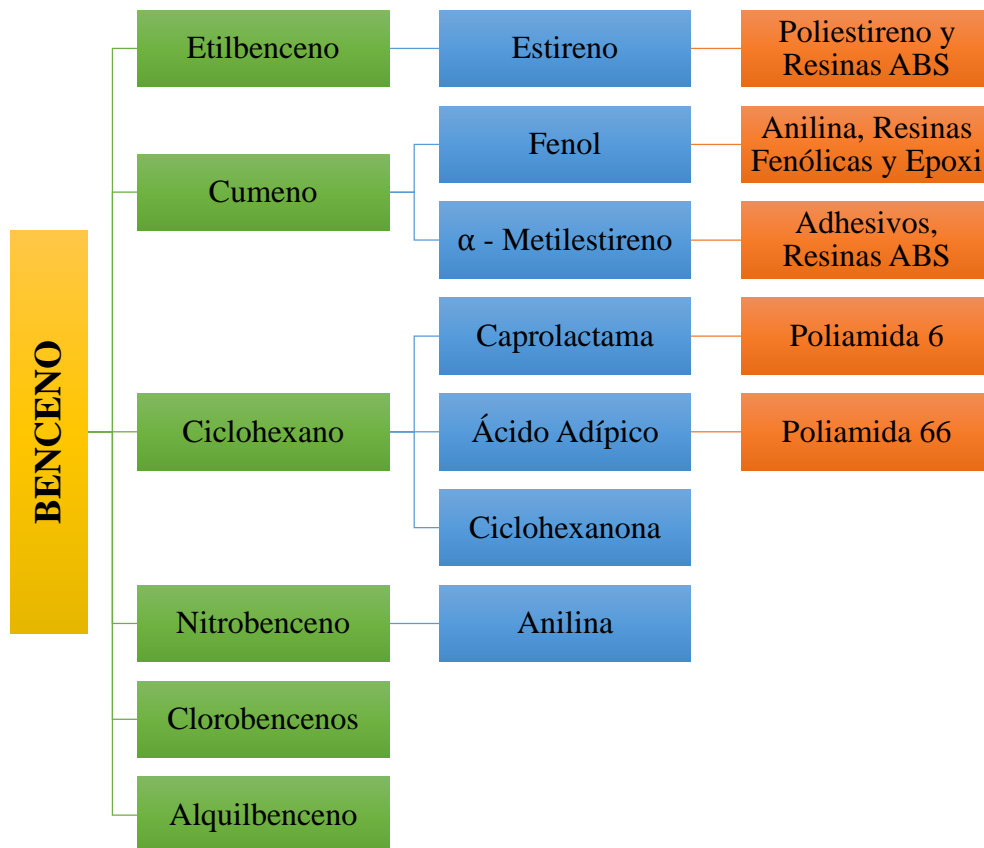


Figura 3. Principales productos obtenidos a partir de benceno

Fuente: (Thyssenkrupp, 2014)

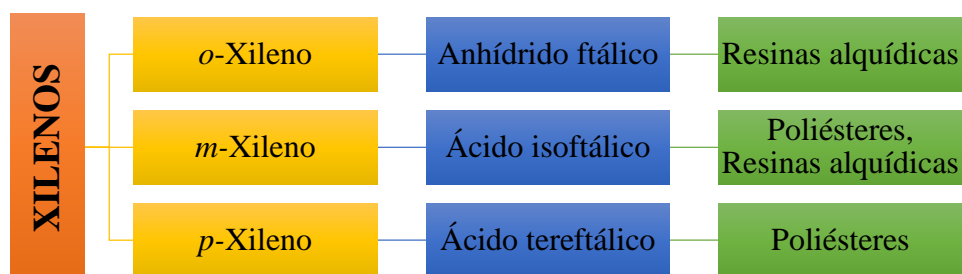


Figura 4. Principales productos obtenidos a partir de xilenos

Fuente: (Thyssenkrupp, 2014)

2.2 Procesos convencionales para la obtención de BTX

Las tecnologías más empleadas para la obtención de hidrocarburos aromáticos BTX, se basan en las técnicas de separación como: extracción líquido-líquido (ELL), adecuada para el intervalo de 20-65% en peso de contenido aromático, destilación extractiva (DE) para el intervalo de 65-90% en peso de compuestos aromáticos y destilación azeotrópica para compuestos aromáticos mayor a 90% en peso de aromáticos (Gary et al., 2007; Meindersma & de Haan, 2008).

2.2.1 Extracción líquido-líquido

Las principales características de los procesos de extracción líquido-líquido de aromáticos, se recopilan en la tabla 2, ordenados en forma cronológica. Las tecnologías han ido evolucionando hacia condiciones de operación a presión atmosférica, temperaturas bajas y menores relaciones S/F, ya que con ello se reducen los costes de operación del proceso. (Navarro, 2012)

Entre todas estas tecnologías el más usado a escala industrial es el proceso Sulfolane de Shell UOP, ya que las propiedades extractivas del sulfolano son las que producen una recuperación

de aromáticos de alta pureza (Larriba, Navarro, González, García, & Rodríguez, 2015b, 2015a; Larriba, Navarro, & Rodríguez, 2014)

Además el éxito de este proceso se demuestra por el hecho de que desde 1965 se han licenciado más de 65 unidades, que representan más de 430000 barriles/día de capacidad de diseño de productos aromáticos (Fandary, Aly, Fahim, & Mumford, 1989). Mientras que desde el 2014 se han puesto en funcionamiento 155 unidades de este proceso en todo el mundo (UOP, 2019).

Tabla 2

Tecnologías de ELL de aromáticos a escala industrial

Proceso	Disolvente	T ebullición (K)	Condiciones		S/F
			P (kPa)	T (k)	
Udex	Dietilenglicol	518	506-810	403-423	6-8
Sulfolane	Sulfolano	560	203	373	3-6
Arosolvan	N-metilpirrolidona	479	101	293-313	4-5
IFP	Dimetilsulfóxido	462	101	293-303	3-5
Morphylex	N-formilmorfolina	517	101	453-473	5-6

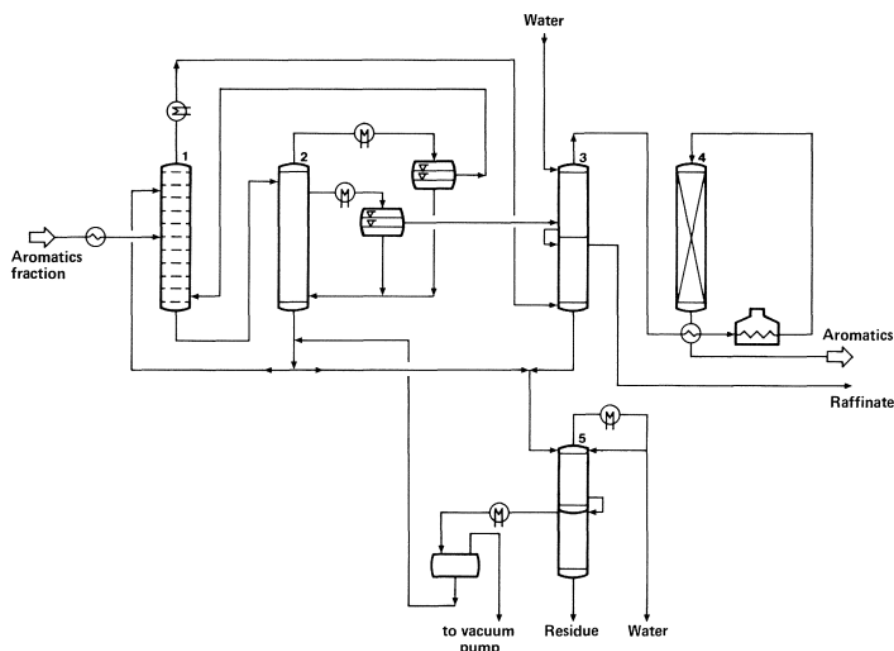
Fuente: (Navarro, 2012)

a) **Proceso Udex**

El primer proceso para la extracción de aromáticos fue el proceso Udex, desarrollado por Dow y UOP, que fue puesto en marcha en 1951. Se utilizaron como solventes dietilenglicol y trietilenglicol con pequeñas adiciones de agua. (Larriba, 2015)

El inconveniente de este proceso fue la baja capacidad de extracción de aromáticos del etilenglicol, esto provocaba la necesidad de utilizar una alta relación másica

disolvente/alimentación, que era de 6-8:1 y en casos hasta 20:1. Además los costos de operación del proceso de extracción eran muy elevados debido a las altas condiciones de temperatura (150°C) y presión (9 bar), por esta razón las unidades del proceso Udex fueron reemplazadas por el proceso Sulfonale a partir del año 1963 (Franck & Staldelhofer, 1988; Gary et al., 2007). El porcentaje de recuperación de este proceso es de un 97% de BTX (Gonza, 2014).



1 Columna de extracción; 2 Stripper extractivo; 3 Depuradores de agua; 4 Tratamiento de tierra activa; 5 Destilación agua y disolventes.

Figura 5. Diagrama del proceso Udex

Fuente: (Franck & Staldelhofer, 1988)

b) Proceso Sulfolane

En 1959 Shell introdujo un nuevo proceso de extracción Sulfolane, basado en el disolvente sulfolano. Al ser un solvente polar, tiene un grado de selectividad muy alto y es aplicable a las materias primas que tienen un punto de ebullición final de 250 °C. (Hamid, S. H., & Ali, 1996)

Además el sulfolano presenta unas propiedades físicas que permiten minimizar los costes de operación como (Meyers, 2014):

- Alta densidad $1,26 \text{ g cm}^{-3}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, esto permite minimizar las dimensiones del extractor.
- Bajo calor específico $1,52 \text{ J g}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, esto reduce los costos energéticos en la sección de purificación y de los intercambiadores de calor.
- Alto punto de ebullición $287 \text{ }^\circ\text{C}$ a 1 atm , este valor es más alto que el que presenta el o-xileno ($144,4 \text{ }^\circ\text{C}$) que es el más pesado de los BTX, este hecho facilita la regeneración del disolvente.

El proceso Sulfolane de Shell UOP utiliza como corriente de alimentación mezclas de hidrocarburos, como: nafta reformada de petróleo, gasolina de pirólisis o aceite ligero de horno de coque. Este proceso consta principalmente de tres operaciones: una extracción líquido-líquido, un stripping extractivo para lograr la separación de los aromáticos del resto de hidrocarburos presentes en la corriente de alimentación y una destilación para separar solutos y disolvente (Meyers, 2014). En la figura 6 se puede visualizar el esquema del proceso Sulfolane.

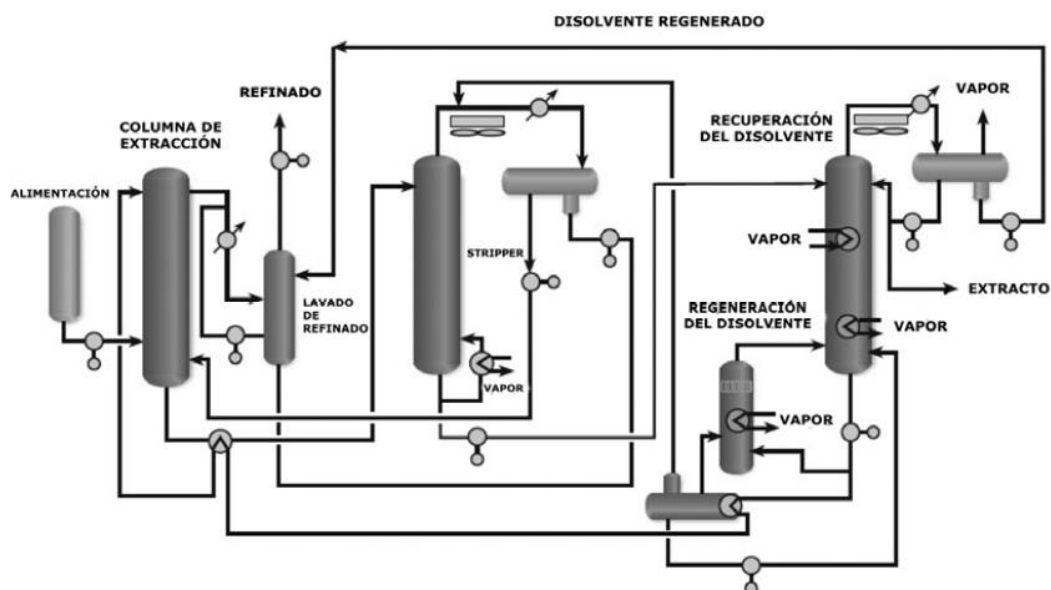


Figura 6. Diagrama del proceso Sulfolane

Fuente: (García, 2012)

La corriente de alimentación se calienta a 100-115 °C para que ingrese a la columna de extracción, que generalmente suele tratarse de una columna de discos rotatorios en contracorriente (RDC). En ella se produce el proceso de extracción líquido-líquido con una relación másica solvente /alimentación (S/F) de entre 3:1 y 6:1. En esta columna se obtiene por cabeza la corriente de refinado y por fondo la corriente de extracto. Debido a la alta afinidad del sulfolano por el agua y a las bajas solubilidades en los hidrocarburos no aromáticos, el sulfolano se recupera de la fase de refinado mediante una columna de lavado con agua. (Larriba, 2015)

En la columna de lavado, el refinado libre de disolvente sale por la parte superior de la columna, que suele ser enviada a la mezcla de gasolina o puede ser usado como solvente alifático. El agua contenida en el sulfolano es evaporada por destilación, recuperando así el disolvente. (Meyers, 2014)

La corriente de extracto es alimentada al stripper extractivo o destilación extractiva que opera a 180°C y 300-400 mmHg. Permite obtener por la parte superior una corriente rica en hidrocarburos alifáticos, que es recirculada al extractor para provocar el desplazamiento de los hidrocarburos no aromáticos más pesados de la fase rica en disolvente. Por el fondo del stripper se obtiene un extracto purificado que se calienta hasta 190 °C antes de ser introducido en una columna de destilación. Por la parte superior de la columna de destilación se obtienen los BTX, que son enviados a procesos de separación individuales. Y por la parte inferior se extrae una corriente rica en sulfolano que se recircula a la columna de extracción líquido-líquido. (Larriba, 2015)

Los porcentajes de recuperación de los hidrocarburos aromáticos del proceso Sulfolane suelen estar en un 99% de BTX (Gary et al., 2007).

c) **Proceso Arosolvan**

El proceso de Lurgi Arosolvan para extraer compuestos aromáticos utiliza el solvente N-metilpirrolidona (NMP), con una pequeña adición de entre 12 a 14% de agua, su primera aplicación a gran escala fue en 1963. El proceso combina la ELL con un stripper extractivo, análogo al proceso Sulfolane, y con una relación S/F entre 4:1 y 5:1. Las condiciones de operación son de 20 y 40 °C y a presión atmosférica debido a la baja viscosidad del solvente (Franck & Staldelhofer, 1988). En estas condiciones se recupera un 95% de BTX (U.S Patent No. 3,639,497, 1972).

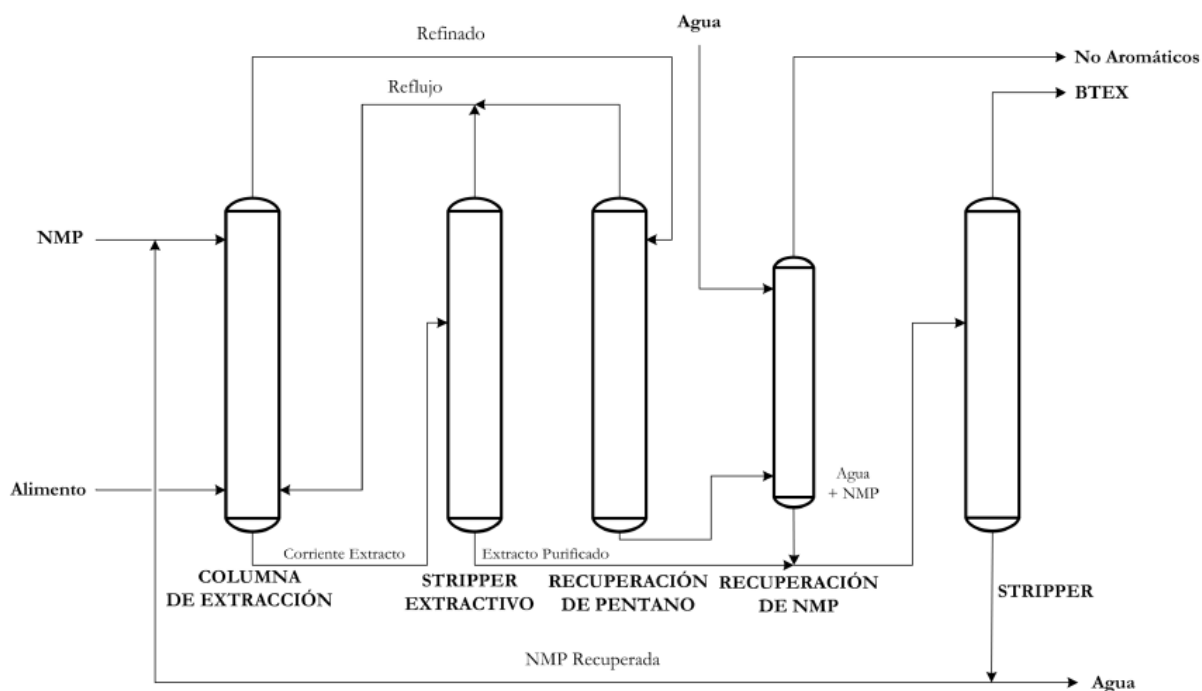


Figura 7. Diagrama del proceso Arosolvan
Fuente: (Larriba, 2015)

d) **Proceso IFP**

El Istitut Francais du Pétrole (IFP) desarrollo otro método para la extracción de compuestos aromáticos utilizando dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente, con una pequeña adición de 10% de agua. La ELL se realiza en dos columnas que operan a 20 o 30 °C a la presión de 1 bar. La relación solvente alimentación que se utiliza es similar a la del proceso Sulfolane, 3:1 y 5:1. La recuperación del DMSO se realiza en una tercera columna utilizando un disolvente auxiliar parafínico con un bajo punto de ebullición como el butano (Franck & Staldelhofer, 1988). Los porcentajes de recuperación en este proceso son de un al 98% de BTX (Larriba, 2015).

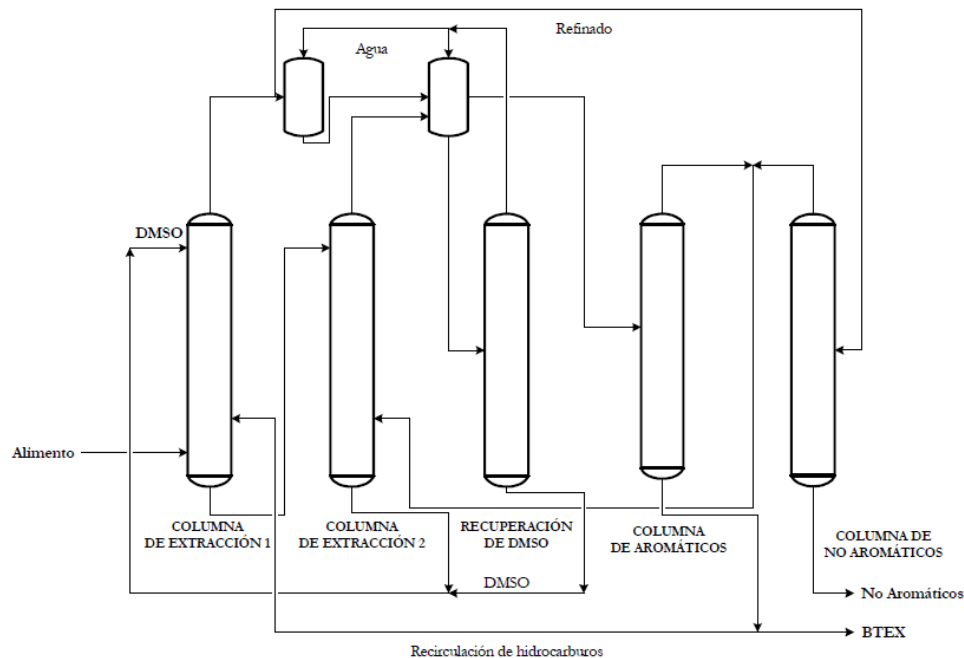


Figura 8. Diagrama del proceso IFP

Fuente: (Larriba, 2015)

2.2.2 Destilación Extractiva

En la destilación extractiva (DE) se adiciona un agente másico para modificar la volatilidad relativa de los componentes originales, para facilitar su separación por destilación. El componente añadido puede ser un líquido de elevada temperatura de ebullición o un solvente miscible con ambos componentes clave, pero químicamente más semejante a uno de ellos (McCabe, Smith, & Harriot, 2007).

Como lo menciona Lee (2000), una de las tecnologías líderes en el mundo que utiliza DE es el proceso Morphylane de ThyssenKrupp Industrial Solutions, que emplea como agente másico N-formilmorfolina (NFM). Este proceso es útil en aplicaciones comerciales para recuperar benceno de alta pureza a partir de la fracción C₆ o benceno puro y tolueno de la fracción C₆-C₇ del reformado o la gasolina de pirólisis. Aproximadamente se obtiene una recuperación de benceno del 98% con

99,9% de pureza. Este proceso, sin embargo, no se ha aplicado a la recuperación de compuestos aromáticos de mayor punto de ebullición, tales como xilenos mixtos o C_9^+ y aromáticos superiores, probablemente debido al punto de ebullición relativamente bajo de NFM.

Por otra parte existe el proceso GT-BTXSM de GTC Technology Corporation, que recupera no solo benceno y benceno/tolueno, sino también una gama completa de compuestos aromáticos BTX, con purzas aromáticas muy altas, alrededor del 99.99% en peso y recuperaciones del 99.9%. El proceso utiliza una mezcla patentada de solventes basada en sulfolano, cuyo alto punto de ebullición hace posible la recuperación de aromáticos de mayor punto de ebullición, como xilenos y C_9^+ y compuestos aromáticos superiores. A diferencia del proceso de Morphylane, la corriente no aromática superior de la torre ED en el proceso GT-BTXSM no contiene esencialmente ningún disolvente, y no requiere una torre de recuperación de disolvente separada. (GTC, 2019; Lee, 2000)

2.2.3 Destilación azeotrópica

La separación de ciertos compuestos de una mezcla también se facilita añadiendo un solvente que forme un azeótropo con uno de los componentes clave, este proceso recibe el nombre de destilación azeotrópica. El azeótropo sale de la columna como destilado y después se separa en el solvente y el componente clave. Por lo general el solvente que se adiciona forma un azeótropo de temperatura de ebullición mínima y recibe el nombre de agente másico. (McCabe et al., 2007)

La destilación azeotrópica no es muy usada para la obtención de compuestos aromáticos BTX, ya que esta técnica requiere una alimentación de aromáticos del 90% en masa, lo cual no es factible en la mayoría de refinerías obtener una corriente de hidrocarburos con estas características. Estos procesos utilizan como agentes másicos metiletilcetona y el metanol. (Navarro, 2012)

2.3 Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido (ELL) o extracción con disolventes, es la separación de uno o más solutos de una solución líquida por medio del contacto con otro líquido inmiscible o parcialmente miscible (Casado, 2014). La solución que se va a extraer se llama alimentación, mientras que el disolvente es el líquido con el cual se pone en contacto la alimentación, el producto de la operación rico en disolvente se llama extracto y el líquido residual de donde se separó el soluto es el refinado (Treybal, 1980).

El proceso de ELL comprende el contacto del soluto a extraer con el disolvente, separación de las fases formadas y recuperación del disolvente, esto constituye una unidad de extracción. Es de gran importancia realizar una mezcla adecuada de la alimentación y el disolvente, ya que los resultados que se obtengan son los que determinan la viabilidad del proceso. Mientras que, en la separación del extracto y refinado, es favorable que las dos fases tengan densidad diferentes para facilitar su separación. Por último, para la separación del disolvente del soluto extraído (fase de extracto), se puede emplear un proceso de evaporación o destilación, según sea la volatilidad de los componentes, en algunos casos suele realizarse otra extracción con un segundo disolvente cuya evaporización exija un consumo menor de energía. (Vian & Ocón, 1976)

2.3.1 Propiedades que deben presentar los solventes para ser empleados en la extracción de BTX

Al seleccionar un solvente para un proceso de extracción hay varios principios que pueden utilizarse como guía, pero estos pueden ser conflictivos ya que, es poco probable que cualquier solvente pueda exhibir todas las propiedades que se consideran deseables para la extracción.

Por lo expuesto anteriormente, Gary et al. (2007), menciona que los requerimientos principales que debe presentar un solvente para la extracción de aromáticos son:

- Altos valores de coeficientes de distribución de los aromáticos.
- Altos valores de selectividad aromáticos/alifáticos.
- Capacidad para formar dos fases a temperaturas moderadas.
- Capacidad para facilitar una separación rápida de las fases.
- Buena estabilidad térmica, ser no corrosivo y no reactivo.

Por último, como lo señala Meyers (2014), también hay que tomar en cuenta que los solventes polares más usados en la extracción de aromáticos presentan semejanzas cualitativas, las cuales son:

- La selectividad de un solvente disminuye al aumentar el contenido de hidrocarburos de la fase solvente.
- Las solubilidades decrecen en el orden aromáticos > naftenos > olefinas > parafinas, cuando se comparan hidrocarburos con la misma cantidad de átomos de carbono.
- La solubilidad disminuye al aumentar el peso molecular, cuando se comparan hidrocarburos de la misma serie homóloga.

2.3.2 Solventes para la extracción de BTX

a) Sulfolano

La fórmula química del sulfolano es $C_4H_8O_2S$, se trata de un compuesto organosulfurado que contiene un grupo sulfonilo con un átomo de azufre con doble enlace a dos átomos de oxígeno,

la estructura se muestra en la figura 9. El doble enlace es altamente polar, pero el anillo de carbono tiene una alta estabilidad no polar. Se sintetiza mediante la hidrogenación de sulfoleno, que es el producto de una reacción entre el butadieno y el dióxido de azufre. (Stewart, 2010)

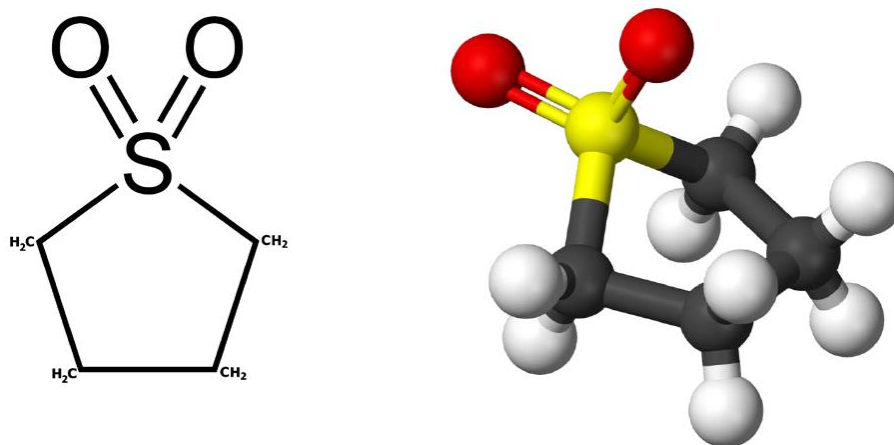


Figura 9. Estructura química del Sulfolano
Fuente: (Stewart, 2010)

El sulfolano en forma pura es un líquido transparente e incoloro, pero en la industria a menudo adquiere un color amarillo claro debido a la interacción con el aire. Es térmicamente estable hasta aproximadamente 220°C, cuando comienza a descomponerse en dióxido de azufre y un material polimérico. Es químicamente estable en presencia de muchas sustancias químicas, excepto azufre y cloruro de aluminio (Stewart, 2010). A continuación se detallan algunas propiedades en la Tabla 3.

Tabla 3*Propiedades del sulfolano*

PROPIEDADES	UNIDADES	VALOR
Peso molecular	g/mol	120,17
Punto de fusión	°C	27,5
Punto de ebullición	°C	285
Gravedad específica	g/mL	1.261
Temperatura de autoignición	°C	528
Punto de inflamación	°C	165

Fuente: (Canadian Council of Ministers of the Environment, 2006)

La toxicidad del sulfolano es aguda, la exposición por vía oral y respiratoria, puede ser rápidamente distribuida por todo el cuerpo. Aún no se ha evaluado como carcinógeno humano, pero se han realizado algunas pruebas de bioacumulación y toxicidad crónica en animales y hay una evidencia mínima de toxicidad aguda en los mismos (Maxxam, 2017).

El sulfolano es fácilmente soluble en agua debido a los enlaces dobles altamente polares de azufre y oxígeno. Por lo que este puede entrar en contacto con el agua subterránea, pero posee baja afinidad por la materia orgánica. (Diaz, 2015)

Los estudios de biorremediación han demostrado que el sulfolano es biodegradable en microcosmos aeróbicos. También se ha demostrado que el persulfato junto con UVC y UVC/O₃ puede degradar de manera eficiente el sulfolano en el agua (Izadifard, Achari, & Langford, 2017).

Las principales aplicaciones de este solvente son:

- En el proceso de extracción de Sulfolane de Shell UOP, se usa sulfolano para recuperar componentes aromáticos de alta pureza de mezclas de hidrocarburos (Tilstam, 2012).

- En el proceso Sulfinol se usa sulfolano para purificar corrientes de gas ácido mediante la eliminación de compuestos de azufre y dióxido de carbono para proporcionar gas que cumpla con las especificaciones comerciales (Tilstam, 2012).
- También se usa como: solvente de polímero, plastificante de polímero, en la producción de pesticidas, solvente de polimerización y en aplicaciones electrónicas (Yu, Achari, Langford, & Keir, 2016).

b) Comparación de solventes

En el transcurso de los años se ha propuesto, seleccionado y estudiado una serie de disolventes orgánicos para la extracción de compuestos aromáticos. Por lo que es necesario conocer cuáles son los solventes que fueron estudiados en la extracción de BTX, como se presenta a continuación:

En la investigación de Fandary et al. (1989), se utilizó sulfolano para la extracción de BTX a partir de nafta reformada sintetizada, que contenía un 55% en peso de aromáticos. Se obtuvo una recuperación del 99% de BTX en 4 etapas, con las siguientes condiciones: temperatura (30 °C), S/F (3:1) y una velocidad de agitación de 1050 rpm.

En 1992 Khanna M. y Rawat B, estudiaron la extracción de compuestos aromáticos de nafta y queroseno utilizando varios disolventes. Los parámetros estudiados fueron: el contenido de aromáticos en la alimentación, la temperatura, la relación solvente /alimentación y el contacto con el agua en el disolvente. Este estudio reveló que el sulfolano es el mejor disolvente para la

extracción líquido-líquido de compuestos aromáticos de materias primas de nafta como de queroseno. (Hamid, S. H., & Ali, 1996)

En el estudio realizado por Hamid & Ali (1996), se utilizó: nitrobenzeno, fenol, etilenglicol, dimetilsulfóxido (DMS), sulfolano, 3-metoxipropionitrilo (3-MOPN) y n-metilpirrolidona (NMP) como solventes de extracción de BTX, para un petróleo crudo ligero de Arabia Saudita que contenía 12% en volumen de aromáticos. Se determinó que el sulfolano tiene la mejor capacidad de solvente y bastante buena selectividad a comparación de los otros solventes utilizados. Además, tiene características deseables de baja capacidad de calor, alta densidad y un punto de ebullición que permite separar fácilmente el disolvente del extracto.

Por otro lado también existe la extracción de benceno de un corte de nafta realizado por Mahmoudi & Lotfollahi (2010), que usaron sulfolano y una mezcla de sulfolano con 7% en peso de propanol, a 40,45 y 50 °C con una relación S/F de 1, 2, 3 y 4. En donde pudieron determinar que a 40 °C y S/F=4 el disolvente mixto es recomendado para la extracción de benceno a comparación del sulfolano puro.

Estudios recientes elaborados por Larriba et al. (2014), han realizado la ELL de BTX de una gasolina sintetizada utilizando sulfolano puro y una mezcla de líquidos iónicos (IL). La mezcla de IL consideró al 1-etil-4-metilpiridinio bis (trifluorometilsulfonil) imida ([4empy] [Tf₂N]) y dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio ([emim] [DCA]). A partir de este estudio se concluyó que la mezcla de IL presenta valores más altos de selectividades aromáticas/alifáticas y pureza de aromáticos extraídos, sin embargo el rendimiento de extracción de BTX es bajo en comparación al sulfolano.

De acuerdo a los estudios mencionados y con el apartado 2.2.1 de esta investigación, se puede concluir que el sulfolano presenta buenas propiedades extractivas a comparación de los otros solventes. Estas propiedades han hecho posible obtener una óptima recuperación de aromáticos de alta pureza.

2.3.3 Coeficientes de distribución y selectividad

El coeficiente de distribución o coeficiente de reparto K_i de un componente i entre las dos fases líquidas separadas (extracto E y refinado R) es la relación entre las concentraciones que alcanza ese componente en ambas fases en equilibrio (Ecuación 1). Este coeficiente depende del disolvente empleado, de la composición de la mezcla y de la temperatura de operación. (Ocon & Tojo, 1986)

$$K_i = \frac{\text{Concentración del componente } i \text{ en la fase E}}{\text{Concentración del componente } i \text{ en la fase R}} = \frac{C_{iE}}{C_{iR}} \quad (1)$$

La selectividad $\beta_{1,2}$ del disolvente para separar los componentes uno y dos de una solución, se mide comparando la relación entre los coeficientes de distribución de los componentes uno y dos, sabiendo que el componente clave es el compuesto uno (Ecuación 2). (Treybal, 1980)

$$\beta_{1,2} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{C_{1E}}{C_{1R}}}{\frac{C_{2E}}{C_{2R}}} = \frac{C_{1E} C_{2R}}{C_{2E} C_{1R}} \quad (2)$$

La selectividad también es conocida como un factor de separación SF y que cuanto mayor sea su valor, más factible es la operación de separación. Además la expresión C_i puede ser

expresada como fracción molar, fracción másica o concentración. (Seader, Seider, Lewin, & Widagdo, 2009).

La ecuación del coeficiente de distribución también es conocida como ley de Nernst que es aplicable entre dos líquidos inmiscibles. Pero en la mayoría de procesos de extracción los componentes son miscibles entre sí, y la ley de Nernst deja de ser aplicable. Por ello se ha recurrido a la representación gráfica del equilibrio líquido-líquido por medio del diagrama de triángulo equilátero o en un diagrama de triángulo rectángulo, en los cuales se ha supuesto que la presión y temperatura sean constantes. (Vian & Ocón, 1976)

2.3.4 Diagrama triangular equilátero

Este tipo de diagrama utiliza un triángulo equilátero en donde los vértices representan los componentes puros (soluto=A, solvente=S, diluyente=B), los lados corresponden a las mezclas binarias correspondientes y los puntos del interior las mezclas ternarias. Las unidades de concentración que se utilizan en este diagrama suelen ser las fracciones en peso o las fracciones molares. (Vian & Ocón, 1976)

Para colocar una composición determinada, el diagrama está trazado teniendo en cuenta que el vértice representa el 100% de componente y el lado opuesto el 0% y que las paralelas a este son rectas con las mismas composiciones de este componente, como se indica en la figura 10, la distancia de SC representa el porcentaje de A en la mezcla, la distancia SA representa el porcentaje de C y la distancia de AC representa el porcentaje de S. (Treybal, 1980; Vian & Ocón, 1976)

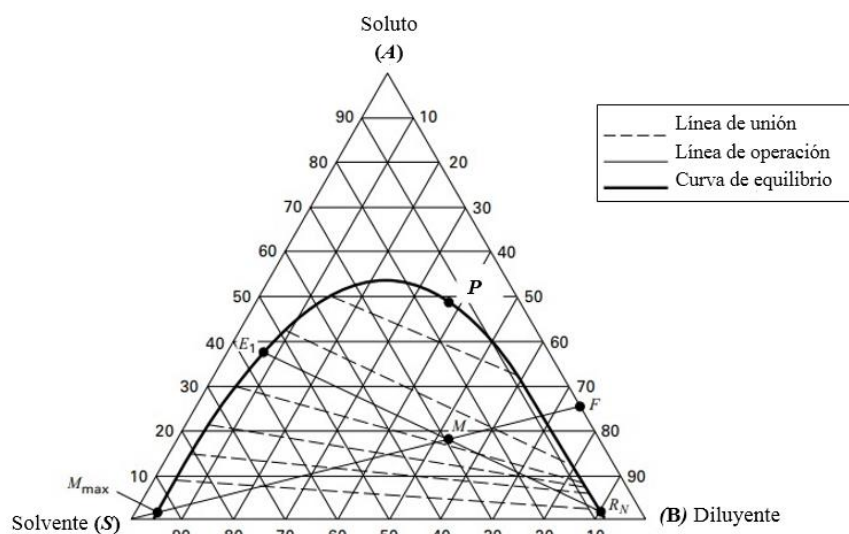


Figura 10. Diagrama triangular equilátero para el equilibrio líquido-líquido

Fuente: (Seader, Henley, & Roper, 2006)

En el diagrama se puede visualizar una curva en negrita que pertenece a la curva de equilibrio llamada también curva binodal, debido a que el punto P (punto de pliegue) separa la curva en un extracto a la izquierda y en un refinado a la derecha, además en este punto el coeficiente de reparto entre las dos fases es igual a la unidad (Ocon & Tojo, 1986; Seader et al., 2006).

Una mezcla fuera de la curva de equilibrio será una solución homogénea de una fase líquida, mientras que una mezcla ternaria por debajo de la curva, como M , forma dos fases líquidas insolubles saturadas de composiciones en el equilibrio, señaladas por R para refinado (rico en B) y E para extracto (rico en S). La línea de operación ER que une estas composiciones en el equilibrio necesariamente debe pasar a través del punto M que representa la mezcla como un todo (Treybal, 1980).

Las líneas discontinuas son líneas de unión o rectas de reparto que conectan las composiciones de las fases en equilibrio. Debido a que las líneas de enlace se inclinan hacia arriba

desde el lado B hacia el lado S, en el equilibrio, A tiene una concentración más alta en S que en B. Así, en este ejemplo, S es un solvente efectivo para extraer A. (Seader et al., 2006)

Una propiedad que tiene este diagrama es que cuando se sustrae o se agrega de una mezcla un componente u otra mezcla, el punto representativo de la composición final está en línea recta con los puntos representativos de los otros dos, en este caso se cumple la llamada regla de la palanca (Vian & Ocón, 1976). Como lo indica la Ecuación 3.

$$\frac{R}{E} = \frac{\text{línea } ME}{\text{línea } RM} = \frac{x_E - x_M}{x_M - x_r} \quad (3)$$

2.3.5 Diagrama triangular rectangular

En este diagrama se representa en el eje de las abscisas la concentración (fracción molar o porcentaje en peso) del componente B (Diluyente) y en el eje de las ordenadas la concentración del componente A (Soluta). La composición del tercer componente S (Solvente) se determina cuando sea necesario por diferencia del 100%. (Ocon & Tojo, 1986; Seader et al., 2006)

Con el diagrama de triángulo equilátero de la sección anterior se puede realizar un diagrama de triángulo rectángulo, como se muestra en la Figura 11, en donde el punto P en la curva de equilibrio y la línea de enlace RE del triángulo equilátero se convierten en el punto P y la línea de enlace RE en el diagrama del triángulo rectángulo, el mismo que utiliza las coordenadas rectangulares x_A y x_B , donde A es el soluto y B es el diluyente. (Seader et al., 2006)

La ventaja de este diagrama es que pueden cambiarse las escalas de los ejes de abscisas y ordenadas, ya que muchas veces es conveniente operar con una escala muy ampliada en uno de los lados y otra más reducida en el otro (Ocon & Tojo, 1986; Vian & Ocón, 1976).

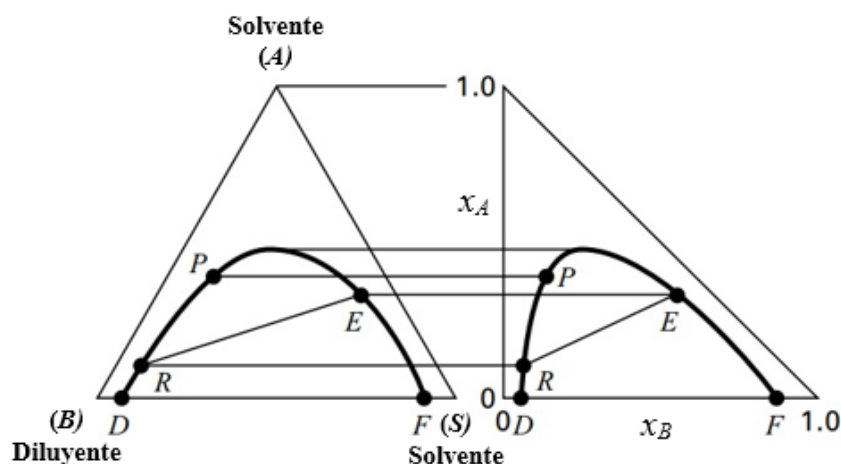


Figura 11. Diagrama triangular rectangular para el equilibrio liquido-liquido
Fuente: (Seader et al., 2006)

2.3.6 Métodos de contacto para la ELL

Los procesos de ELL se llevan a cabo en equipos por etapas, que pueden arreglarse en cascadas de multi-etapas o según la naturaleza del sistema y la separación deseada. En el análisis se considera que cada etapa es una etapa teórica o ideal, por tanto el extracto y refinado están en equilibrio, una con respecto a la otra. Hay que tomar en cuenta que, cada etapa debe incluir medios para facilitar el contacto de la alimentación y el disolvente, para que la separación de las corrientes de los productos sea posible. (Treybal, 1980)

Existen varios arreglos para la extracción como: contacto sencillo, contacto múltiple a corriente cruzada, contacto múltiple a contracorriente, etc. A continuación se explicará de manera sencilla algunos de los arreglos mencionados.

a) **Extracción a contacto sencillo**

La extracción en una sola etapa o extracción a contacto sencillo está formada por una unidad de extracción que puede ser por lotes (masa) o continua (masa/tiempo). En donde la alimentación (F) y el disolvente (S_1) se colocan juntos con las cantidades convenientes para que formen y se separen en las fases de extracto y refinado (ver Figura 12). (Treybal, 1980)

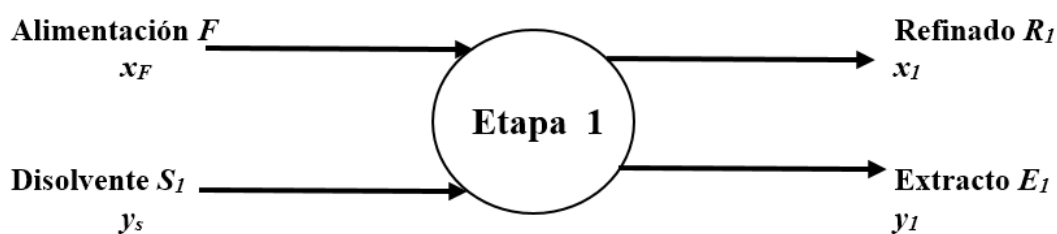


Figura 12. Extracción en una sola etapa
Fuente: (Treybal, 1980)

La alimentación (F) que contiene al soluto (A) y al disolvente (B) a x_F fracción en peso de A, se pone en contacto con una cantidad S_1 de un disolvente (S) que contiene y_s fracción en peso de A, para producir en la etapa de extracción una mezcla M_1 que forma las fases de extracto E_1 y refinado R_1 en equilibrio, unidas por la línea de unión que pasa a través de M_1 (ver Figura 13). (Ocon & Tojo, 1986; Treybal, 1980)

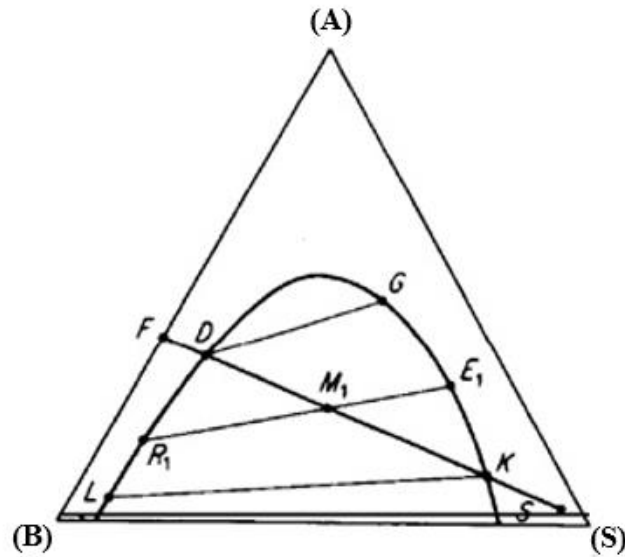


Figura 13. Extracción en una sola etapa
Fuente: (Treybal, 1980)

Según Treybal (1980), mediante un balance de masa total se tiene:

$$F + S_1 = M_1 = E_1 + R_1 \quad (4)$$

Del balance de materia del soluto C que se presenta a continuación, se puede calcular x_{M1} .

$$F x_F + S_1 y_s = M_1 x_{M1} = E_1 y_1 + R_1 x_1$$

También se puede calcular la cantidad de disolvente S_1 para proporcionar cierta ubicación de M_1 sobre la línea FS.

$$\frac{S_1}{F} = \frac{x_F - x_{M1}}{x_{M1} - y_s}$$

La cantidad de extracto se puede calcular mediante el balance de masa del soluto, así:

$$E_1 = \frac{M_1(x_{M1} - x_1)}{y_1 - x_1}$$

Mientras que el refinado se puede calcular con la ecuación de material total (Ecuación 4).

$$R_1 = \frac{M_1(y_1 - x_{M1})}{y_1 - x_1}$$

La cantidad mínima de disolvente se encuentra ubicando M_1 en D que proporcionará una cantidad infinitesimal de extracto en G. La cantidad máxima de disolvente se encuentra ubicando M_1 en K la cual proporciona una cantidad infinitesimal de refinado en L (Treybal, 1980). Para los cálculos de sistemas de dos pares líquidos se aplican las mismas ecuaciones anteriores.

b) Extracción en varias etapas a corriente cruzada

Este tipo de proceso consiste en la repetición de la extracción a contacto sencillo, en donde el refinado se pone sucesivamente en contacto con disolvente fresco según el número de etapas, ya sea por lotes o de forma continua (ver Figura 14). Se pueden aplicar las ecuaciones utilizadas para contacto sencillo, tomando en cuenta que la alimentación en cualquier etapa es el refinado de la etapa anterior, en la Figura 15 se indica el diagrama triangular para el cálculo de las composiciones. (Ocon & Tojo, 1986; Treybal, 1980).

Entonces para cualquier etapa n , se tiene:

$$R_{n-1} + S_n = M_n = E_n + R_n$$

$$R_{n-1}x_{n-1} + S_n y_n = M_n x_{Mn} = E_n y_n + R_n x_n$$

También se puede calcular la cantidad de extracto y refinado de la etapa n , con las siguientes expresiones:

$$x_{Mn} = \frac{R_{n-1}x_{n-1}}{M_n} = \frac{R_{n-1}x_{n-1}}{R_{n-1} + S_n}$$

$$E_n = \frac{M_n(x_{Mn} - x_n)}{y_n + x_n}$$

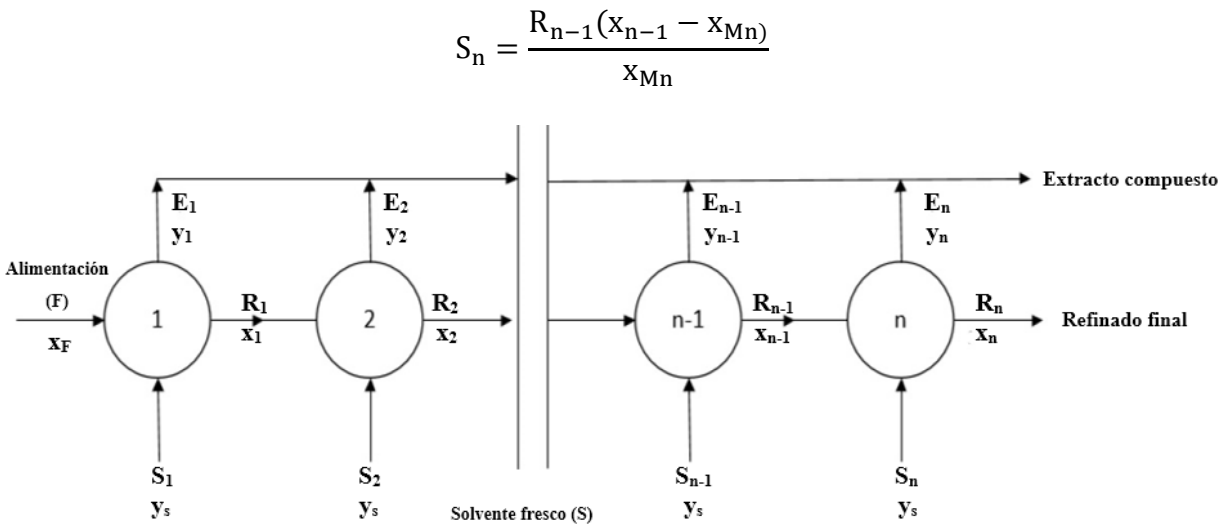


Figura 14. Sistema de extracción en varias etapas a corriente cruzada
Fuente: (Ocon & Tojo, 1986)

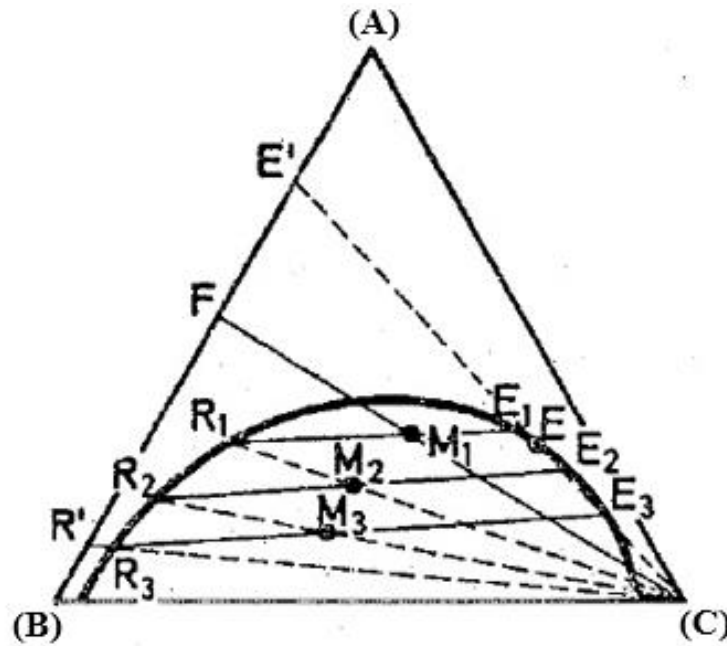


Figura 15. Diagrama triangular de la extracción en varias etapas a corriente cruzada
Fuente: (Ocon & Tojo, 1986)

2.4 Cromatografía de gases – Espectrometría de masas (GC-MS)

La asociación de las dos técnicas analíticas la cromatografía de gases (GS) y la espectrometría de masas (MS), dan lugar a una técnica combinada que permite determinar la separar y cuantificar los componentes de una mezcla compleja (Gutiérrez & Droguet, 2002).

El principio de esta técnica es la siguiente: la muestra es volatilizada cuando es inyectada por el puerto del cromatógrafo de gases y es transportada a través de la columna capilar por una fase móvil gaseosa inerte, llamada gas portador (He, N₂ o H₂). La fase móvil atraviesa una fase estacionaria que es inmisible y que se encuentra fijada a la columna. Los componentes que se encuentran fuertemente retenidos en la fase estacionaria se moverán lentamente conforme la fase móvil fluya, mientras que los componentes que se encuentre débilmente retenidos en la fase estacionaria se moverán con mayor velocidad hacia el espectrómetro de masas en diferentes momentos (tiempo de retención). El mismo que captura, ioniza, acelera y desvía las moléculas ionizadas por separado. Cada uno de los componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas. (Gutiérrez & Droguet, 2002; Lisintuña, 2018)

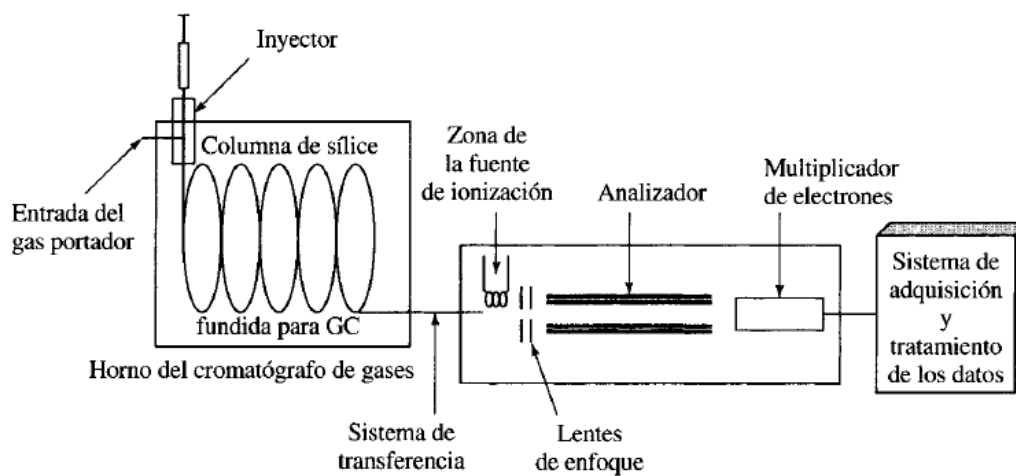


Figura 16. Esquema de un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas
Fuente: (Skoog, Holler, & Nieman, 2001)

CAPITULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

Este capítulo empieza con una descripción previa de los equipos, materiales y reactivos que fueron utilizados en el presente trabajo de titulación. Seguido del proceso de la toma de muestra de nafta reformada, el diseño factorial de la investigación, la metodología experimental para el acondicionamiento de la muestra, el proceso de extracción liquido-liquido, y por último el procedimiento para la determinación de la composición de BTX en la fase de extracto empleando cromatografía de gases.

Cabe recalcar que el presente trabajo fue realizado en el Laboratorio 3: Ingeniería y Separaciones, de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE -Latacunga. Excepto los análisis de cromatografía de gases (GC/MS) que fueron realizados en el Departamento de Petróleos, Energía y Contaminación (DPEC) de la Universidad Central de Ecuador.

A continuación se detallan los equipos, materiales y reactivos que fueron utilizados:

3.1.1 Equipos

- Balanza analítica digital, marca BOECO, modelo BPS 40 plus. Máx 750 g, Mín 20 mg. Precisión de 0,0001g.
- Placas calefactoras con agitador magnético, marca BOECO, modelo MSH-420 110V, rango de velocidad 80-1100 rpm, Máx. Temp. 450°C, serie 1404004959.

- Rotavapor modelo RVO-400 SD marca BOECO.
- Cromatógrafo de gases, Marca: Agilent Technologies, modelo: 7820^a
- Espectrómetro de masas, Marca: Agilent Technologies, modelo: 5977E MSD.

3.1.2 Materiales

- Vasos de precipitación de 250 y 500 mL.
- Matraz aforado de 500 mL
- Probetas de vidrio de: 10, 25 y 250 mL.
- Embudos de separación de 250 y 500 mL.
- Balón de fondo plano de 500 mL NS 29/32.
- Cabeza de destilación NS 29/32.
- Condensador de bolas NS 29/32.
- Balón de fondo redondo de 75 mL NS 29/32.
- Agitadores magnéticos pequeños y medianos.
- Termómetro de mercurio de -10 a 100 °C.
- Termómetro de mercurio de -20 a 300 °C
- Mangueras de plástico para agua.
- Frascos de vidrio como ámbar con contratapa de 50 mL, 75 mL y 1 L.
- Pinzas de tres dedos.
- Soportes universales.
- Papel aluminio.

3.1.3 Reactivos

- Sulfolano 99% CAS: 126-33-0, suministrado por Sigma-Aldrich.
- Nafta reformada de la Refinería Esmeraldas.
- Agua destilada.

3.2 Obtención de nafta reformada

Para la obtención de nafta reformada de la Unidad CCR de la REE, se utilizó el Convenio Marco de Cooperación Interinstitucional entre EP PETROECUADOR y la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, de esta manera la empresa facilitó la recolección de nafta reformada en las instalaciones de la REE. Procedimiento que garantiza que la muestra recolectada es nafta reformada (ver Anexos).

La recolección de la muestra se realizó siguiendo la norma NTE INEN 0930, en la cual se indica el procedimiento para la obtención de muestras de petróleo crudo y/o productos derivados. La toma de muestra se realizó en el tanque de almacenamiento Y-T8050 de nafta reformada, en donde se introdujo un saca muestras tubo ladrón de un litro, a tres niveles de altura: superior, media e inferior, para obtener una muestra compuesta de seis litros. La misma que fue colocada en botellas de vidrio color ámbar oscuro, el saca muestras y los envases de vidrio fueron enjuagados y drenados con el mismo producto, para homogenizar la muestra, según lo especificado en la norma.

Debido a que la muestra contiene compuestos volátiles, es necesario que los envases se coloquen en contenedores con hielo o algún tipo de refrigerante, que garantice el enfriamiento de la muestra para que no existan pérdidas por evaporación al momento de ser transportados. Por

último la muestra se almacenó en un refrigerador a una temperatura de 0 a 5 °C, durante todo el proceso de investigación.

3.3 Caracterización de nafta reformada

Como se mencionó al principio de este capítulo, la determinación de compuestos aromáticos BTX fueron realizados por el Departamento de Petróleos, Energía y Contaminación (DPEC) de la Universidad Central de Ecuador, donde se utilizó cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS), con una columna de polaridad media DB-624 (60m x 25mm x 1.4µm de espesor de película) de cianopropilfenilo al 6% y dimetilpolisiloxano al 94%.

El cromatógrafo de gases que se utilizó es de la marca Agilent Technologies, modelo: 7820^a y como detector un espectrómetro de masas marca: Agilent Technologies, modelo: 5977E MSD. Las condiciones cromatográficas que fueron utilizadas se detallan en la siguiente tabla.

Tabla 4
Condiciones cromatográficas para la determinación de BTX

Parámetros	Condiciones
Gas portador	Helio Caudal 70 mL min ⁻¹
Temperatura del horno	50°C mantenida por 1 minuto Subir en rampa 10°C/min hasta 180°C
Volumen de la muestra	1µL prepara en un vial de 10 µL

Previo a los ensayos de cromatografía de gases es necesario verificar que la concentración de BTX en la nafta se encuentre dentro de los rangos de calibración del equipo. Para lo cual se trabajará con estándares referenciales de benceno, tolueno y m-xileno.

El procedimiento que realizó el DPEC para determinar BTX por GC/MS fue el siguiente:

Encendido

- Realizar una limpieza externa de los equipos.
- Verificar que la presión del tanque de helio (Carrier) no esté por debajo de los 200 psi, y ajustar la presión de salida del gas al valor recomendado para el funcionamiento.
- Una vez que se verifique que no hay fugas de gas, se debe encender los equipos con el botón de on/off. Primero del cromatógrafo de gases y luego el espectrómetro de masas.
- Prender la computadora y abrir “Remote Controller” y el software MassHunter Workstation en modo on line.
- Esperar hasta que la bomba del espectrómetro de masas se encuentre lista. Se visualizará en la pantalla del equipo “Ready”.
- En el software cargar el método correspondiente al análisis de BTX. Esperar a que el cromatógrafo llegue a las condiciones del método. Cuando esté listo se visualiza en la pantalla del software la palabra “Idle”.

Preparación de muestras para análisis de BTX

- Como la muestra de nafta tiene alto contenido de compuestos livianos se debe mantener en refrigeración. Además poner en un baño frío de 0-4°C el vial en donde se va a colocar la muestra al igual que la pipeta Pasteur que se vaya a utilizar.
- Una vez que se tenga el vial y la pipeta refrigerados por aproximadamente 10 min, sacar junto con la muestra. Llenar el vial con muestra y tapar inmediatamente.

Preparación de una secuencia en el MassHunter Workstation

- Una vez que las muestras están preparadas. Poner en marcha el programa de MassHunter Workstation.
- A partir del primer puerto poner las muestras que se van a analizar.
- Poner en el vial A y B solvente sobre el nivel mínimo, el vial W debe estar vacío para la colocación de desechos.
- En el menú del software escoger “Sequence” y escoger “Edit Sequence”
- Guardar la secuencia y empezar con el análisis.

Procedimiento de apagado

- Una vez terminados los análisis, en el menú del software escoger “View”, se abrirá otra ventana en el nuevo menú escoger “Vacum” y elegir “MSVacum Control”.
- Se abrirá una ventana donde se debe realizar un “Vent”, esperar que los criterios de apagado para el horno (oven) y para el inlet se cumplan.
- Una vez alcanzada los criterios, apagar primero el espectrómetro de masas y luego el cromatógrafo de gases.
- Cerrar la válvula de los suministros de gas.
- Ajustar la presión de salida de helio a 0 psi.

3.4 Diseño experimental para la extracción líquido-líquido

La recuperación de BTX de nafta reformada se investigó por medio de la variación de dos factores influyentes en el proceso de ELL: la temperatura (X_1 , °C) con dos niveles y la relación másica solvente alimentación (X_2 , S/F) con tres niveles, como se indica en la Tabla 5. Este diseño

experimental es de tipo factorial 2x3 que comprende dos factores, el primero con dos niveles y el segundo con tres niveles.

Tabla 5

Matriz del diseño factorial para la ELL

Tratamiento	Factores	
	Temperatura (°C)	Relación (S/F)
1	50	3:1
2	75	3:1
3	50	4:1
4	75	4:1
5	50	5:1
6	75	5:1

La matriz de diseño presenta cada factor con su respectivo nivel, de acuerdo a experimentos preliminares y revisión bibliográfica expuestos en el apartado 2.3.2.

3.5 Acondicionamiento de nafta reformada

La nafta reformada posee compuestos no aromáticos ligeros como n-parafinas e iso-parafinas que son más solubles en el sulfolano a comparación de los compuestos no aromáticos pesados como los naftenos o cicloalcanos, esto ha ocasionada que la ELL sea más efectiva para separar aromáticos de los contaminantes pesados que de los ligeros (Meyers, 2014). Además en los estudios realizados por Fandary et al. (1989) y Larriba et al. (2014), se ha utilizado nafta reformada sintetizada que no contiene compuestos no aromáticos ligeros, ayudando de esta manera a obtener una alta recuperación de BTX.

Por lo mencionado anteriormente se ha optado en realizar un acondicionamiento de la nafta mediante una evaporación, la cual tiene como objetivo remover los compuestos ligeros para obtener un alto porcentaje de recuperación.

En este proceso se utilizó un balón de 500 mL, en donde se colocó: un agitador magnético y 250 mL de nafta reformada previamente enfriada. En seguida se ubicó un termómetro de mercurio de escala $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, a continuación se ubica el balón sobre una placa calefactora y se ajusta la temperatura a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 165 rpm, durante 20 minutos, como se indica en la Figura 17, se repite este proceso hasta obtener la cantidad necesaria de nafta reformada acondicionada.

El benceno al ser el componente más volátil de los BTX tiene una temperatura de ebullición de $80,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 1 atm, por esta razón se decidió ajustar la temperatura de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, ya que de esta manera se evita la pérdida de este compuesto deseado.



Figura 17. Acondicionamiento de nafta reformada

3.6 Proceso para la extracción de BTX de la nafta reformada

3.6.1 Extracción líquido-líquido

Para los ensayos de extracción líquido-líquido es necesario agregar correctamente la cantidad másica de la mezcla de alimentación (nafta reformada acondicionada) así como del disolvente (sulfolano), para esto se empleó la técnica gravimétrica que ayudó a preparar la composición de la mezcla. A continuación se describe el proceso.

Primero se determina la masa del matraz aforado de 250 mL vacío junto con un agitador magnético mediano utilizando una balanza analítica. Luego se añade al matraz un volumen determinado de sulfolano y se determina su masa. En seguida se agrega gravimétricamente la masa de nafta reformada para completar la relación solvente/alimentación (S/F) de 3, 4 y 5 respectivamente a cada ensayo (Hamid, S. H., & Ali, 1996; Larriba, 2015; Mahmoudi & Lotfollahi, 2010). Para ello se hace la diferencia de masas entre el matraz vacío y el matraz con el sulfolano añadido. La mezcla final fue sellada para evitar pérdidas por evaporación y contaminación por la humedad del ambiente.

La mezcla final fue llevada a un baño maría acoplado y regulado con una placa calefactora, en donde la temperatura permaneció constante a 50 °C y 75 °C, respectivamente a cada ensayo (Fandary et al., 1989; Larriba, 2015).

Según el estudio realizado por Fandary et al. (1989) se determinó que a una velocidad de agitación menor o igual a 1050 rpm y durante 30 minutos de agitación se puede obtener una recuperación superior al 75% de compuestos aromáticos, pero si se utiliza una velocidad mayor a 1050 rpm se puede generar un flujo turbulento, lo cual no ayuda al proceso de extracción. Es por

esto que se reguló la agitación a una velocidad de 1000 rpm durante cuatro horas, con el fin de garantizar el contacto entre el solvente y la alimentación para que alcancen el equilibrio entre las fases de extracto y refinado (ver Figura 18).

Al finalizar el tiempo de agitación, la solución de extracción se vertió en un embudo de separación de 250 mL de capacidad, dejándolo reposar durante ocho horas para asegurar una completa separación de las fases (ver Figura 19). Por último, las fases de extracto y refinado son recogidas en viales de vidrio color ámbar y almacenadas en un refrigerador, para el posterior proceso.

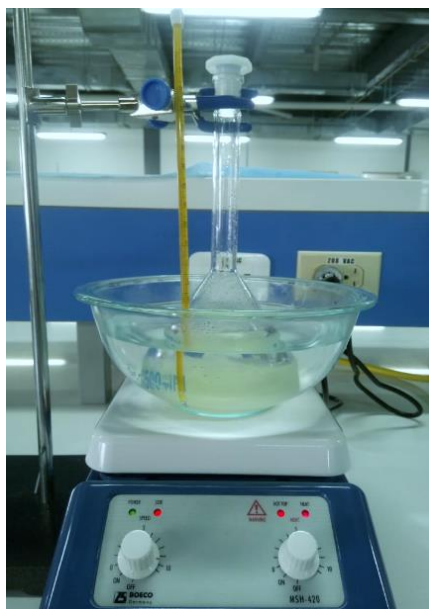


Figura 18. Proceso de ELL

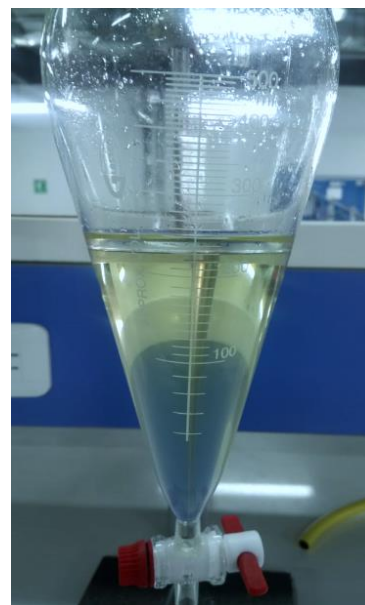


Figura 19. Decantación de las fases de refinado y extracto

3.6.2 Fase de extracto

La fase de extracto que es rica en compuestos aromáticos BTX es separada del disolvente sulfolano, mediante una destilación simple. Para ello se utiliza un balón de 500 mL, en donde se

coloca la fase de extracto previamente enfriada. Luego la mezcla se lleva a un baño maría de aceite mineral para garantizar un calentamiento homogéneo en todo el balón. A continuación se ubica un termómetro de escala -20 °C a 300 °C con el bulbo dentro de la mezcla, para obtener una lectura de temperatura adecuada. Por último se ubica el condensador con sus respectivas mangueras de entrada y salida de agua, y se ubica un balón a la salida del condensador para almacenar la fracción de destilado para luego pesar su contenido (ver Figura 20 y 21). El calentamiento que se realizó al aceite en el baño maría del rotavapor fue de 20 °C cada 10 minutos, hasta alcanzar los 180 °C en la lectura del panel de control del rotavapor.



Figura 20. Equipo de destilación simple

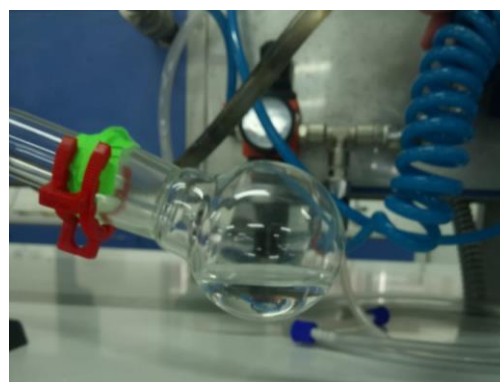


Figura 21. Recuperación de compuestos BTX

Para determinar el porcentaje de recuperación de BTX se va a utilizar la Ecuación 5, que tiene la siguiente expresión:

$$\%BTX = 100 \left(\frac{m_{benceno}^{II} + m_{tolueno}^{II} + m_{xilenos}^{II}}{m_{benceno}^{feed} + m_{tolueno}^{feed} + m_{xilenos}^{feed}} \right) \quad (5)$$

En donde m es la masa en gramos de benceno, tolueno y xilenos en la fase de extracto (II) y en la alimentación (feed), respectivamente. A continuación se presenta el diagrama de la metodología a utilizar en el proceso de recuperación de BTX usando sulfolano como solvente.

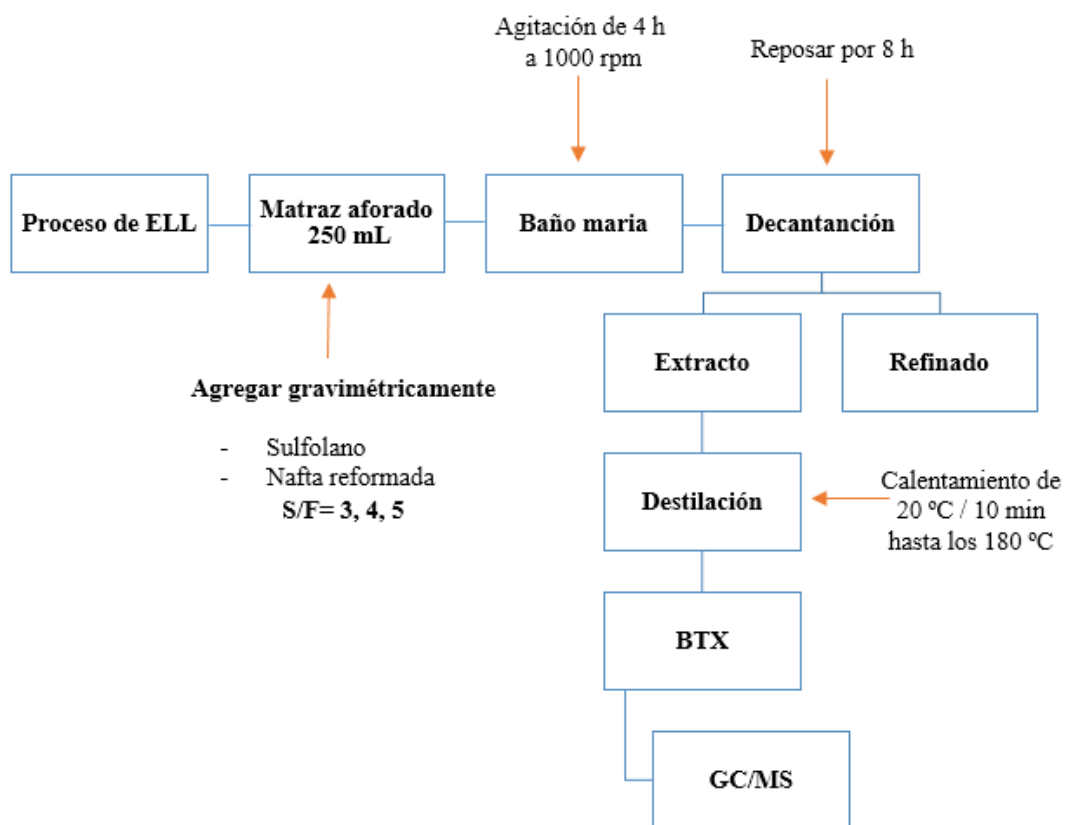


Figura 22. Proceso de ELL para recuperar BTX de nafta reformada

CAPITULO IV

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización de nafta reformada

4.1.1 Curvas de calibración

Las curvas de calibración fueron realizadas con estándares referenciales de benceno, tolueno y m-xileno en el cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas, lo que permitió la cuantificación de los BTX en porcentaje de masa (%m/m).

A continuación se presentan las respectivas curvas de calibración para cada compuesto en las figuras 23, 24 y 25, las mismas que fueron levantadas mediante el uso de cuatro diluciones del estándar referencial para cada compuesto y así generar las ecuaciones 6, 7 y 8 que representan el porcentaje en masa (%m/m) (eje x) en función de la abundancia (eje y), la misma que simboliza el área del pico correspondiente a cada compuesto en un tiempo de retención determinado.

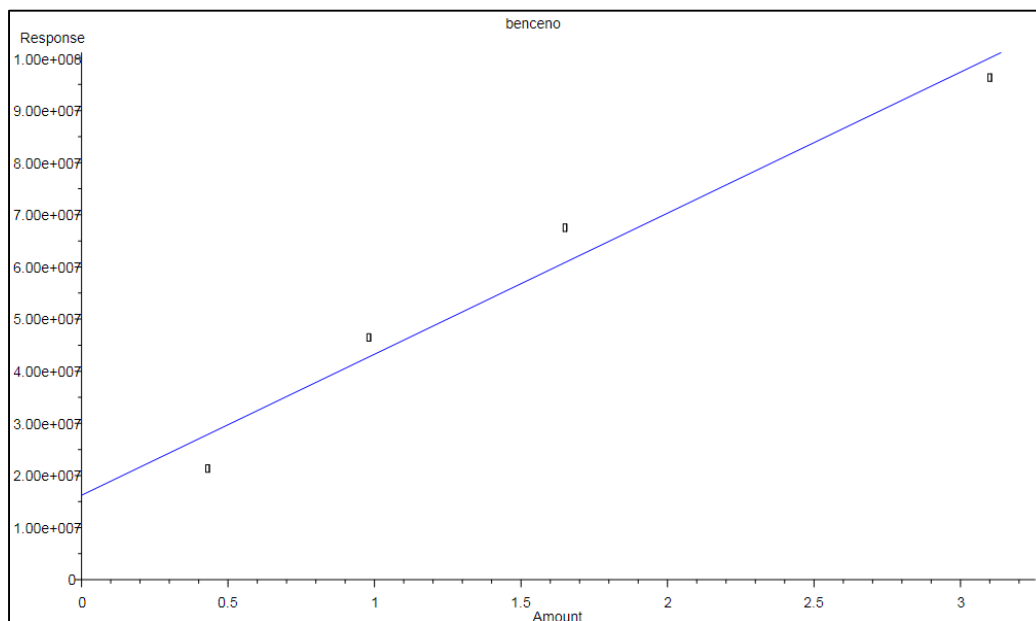


Figura 23. Curva de calibración de benceno

$$\% \text{ masa benceno} = \frac{\text{Área} - 1,624 \times 10^7}{2,705 \times 10^7} \quad (6)$$

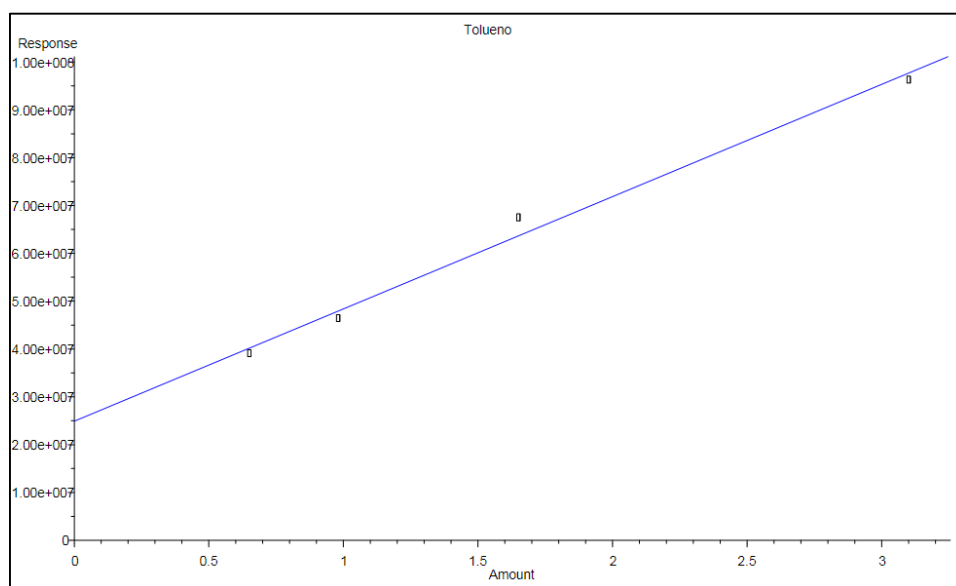


Figura 24. Curva de calibración del tolueno

$$\% \text{ masa tolueno} = \frac{\text{Área} - 2,488 \times 10^7}{2,349 \times 10^7} \quad (7)$$

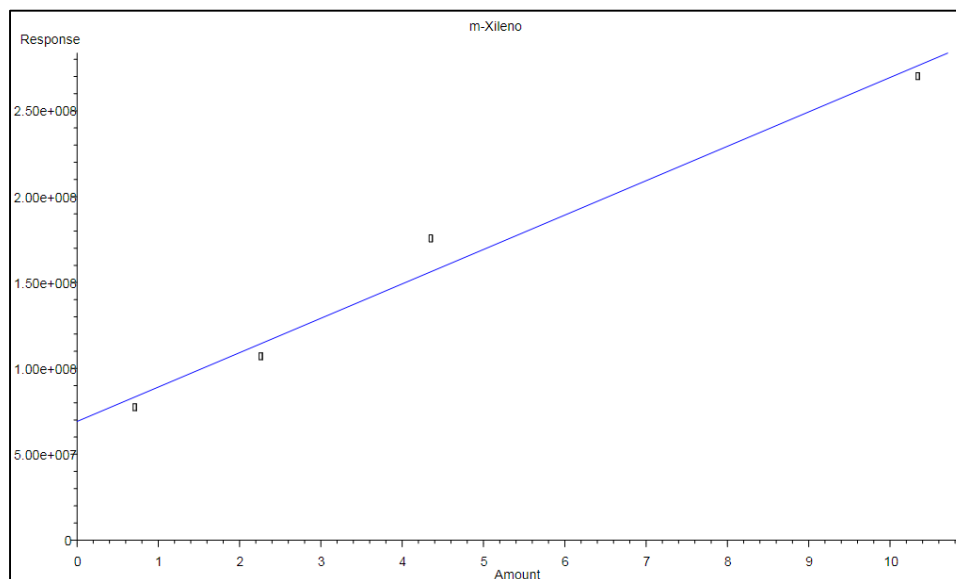


Figura 25. Curva de calibración del m-xileno

$$\% \text{ masa m - xileno} = \frac{\text{Área} - 6,909 \times 10^7}{2,004 \times 10^7} \quad (8)$$

4.1.2 Cálculo de los porcentajes en masa de los BTX

Para cuantificar los compuestos BTX de la nafta reformada se siguió el procedimiento del apartado 3.3 perteneciente a la cromatografía de gases, obteniendo de esta manera el cromatograma y el reporte del porcentaje de áreas (ver Figura 29), para luego calcular los porcentajes en masa de cada compuesto con las ecuaciones 6, 7 y 8 de las curvas de calibración.

A continuación en la Figura 26 se presenta un cromatograma de la nafta reformada tomada de la Refinería Estatal de Esmeraldas.

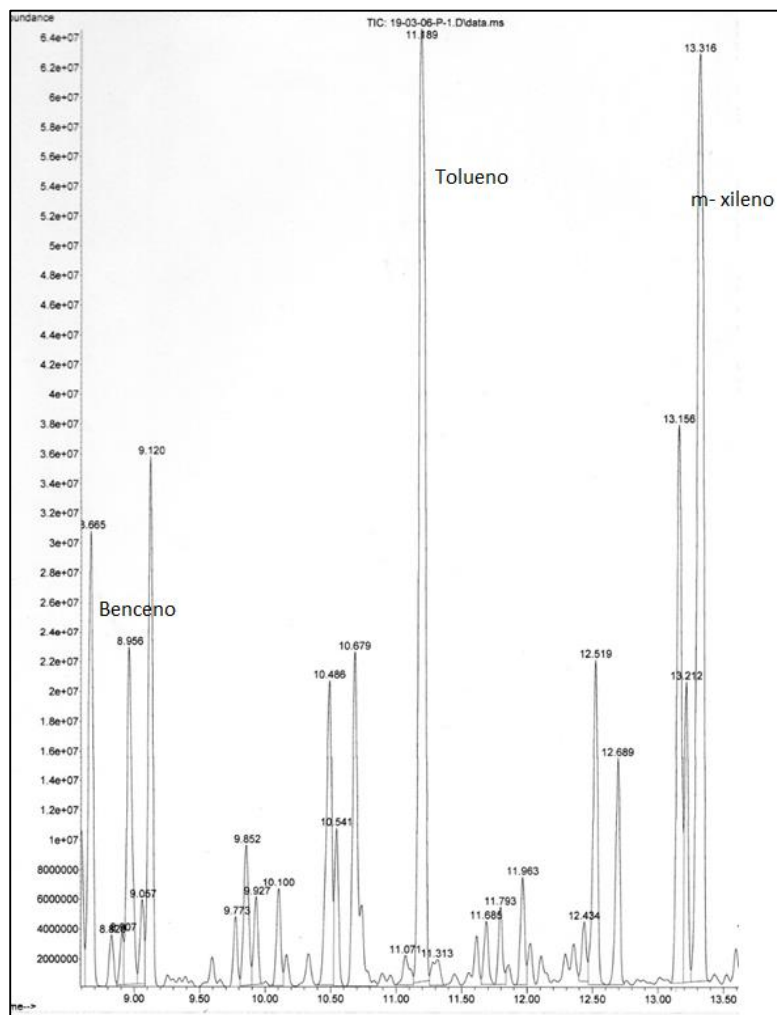


Figura 26. Cromatograma de nafta reformada

En la Figura 26 se aprecia el cromatograma correspondiente a la nafta reformada, en donde se observan los tiempos de retención en el eje x y el área de cada pico en el eje y , correspondiente a cada compuesto. Las condiciones cromatográficas y la utilización de la columna DB-624 (60m x 25mm x 1.4 μ m) permitieron separar los compuestos, facilitando la lectura y análisis de los picos correspondientes a los BTX, lo que es análogo al cromatograma de Technologies (2010), de una mezcla de hidrocarburos (ver Figura 27). Además en el cromatograma de nafta reformada no existe solapamiento entre picos y tampoco existe interferencia de ruido.

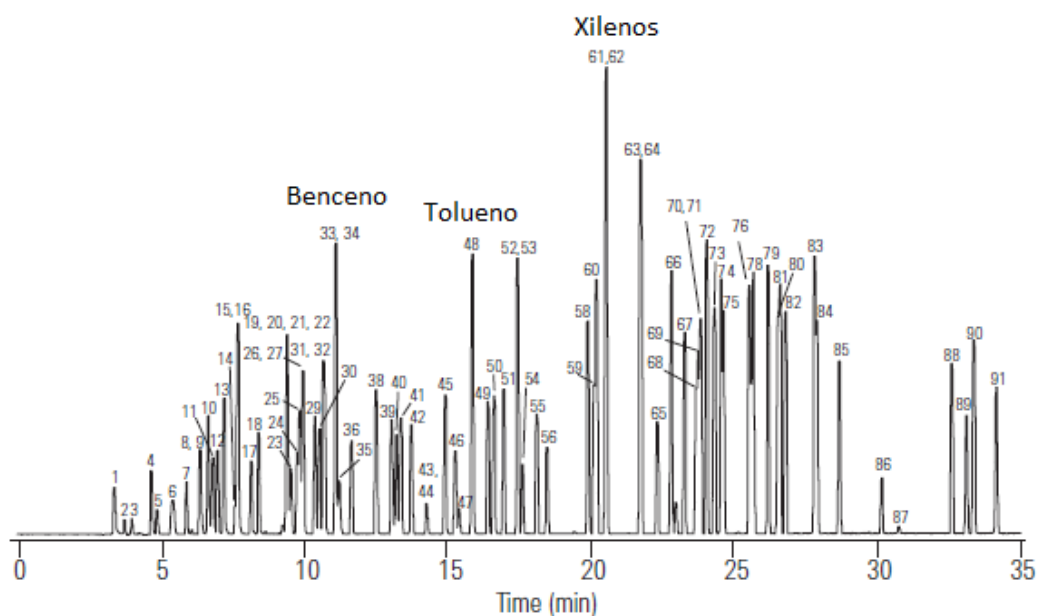


Figura 27. Cromatograma de una mezcla de hidrocarburos utilizando una columna DB-624 (60m x 25mm x 1.4 μ m)
Fuente: (Technologies, 2010)

Del mismo modo la utilización del detector de masas Agilent Technologies, modelo: 5977E MSD, ayudó a cuantificar los BTX, lo que es análogo al reporte de Harris (2010), que cuantifica los BTX con un detector de masas (ver Figura 28).

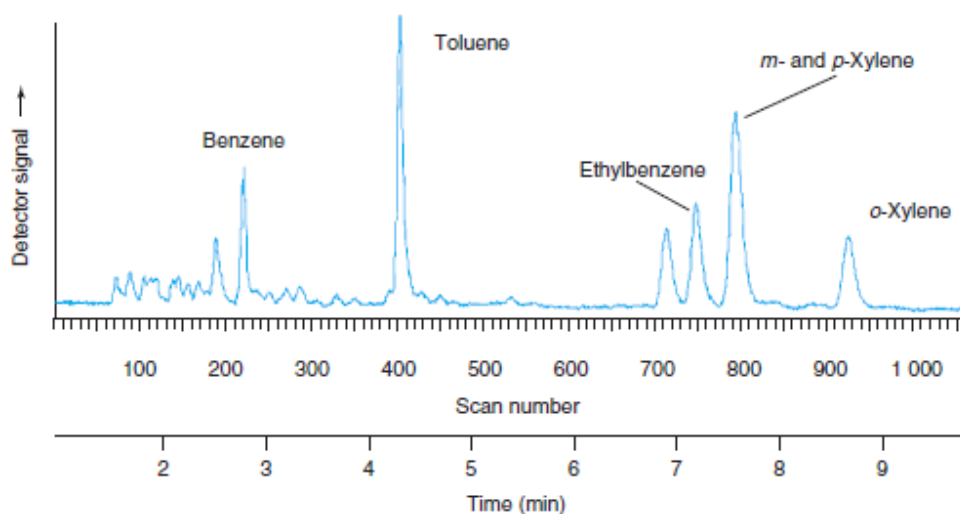


Figura 28. Cromatograma de BTX usando un detector de espectrometría de masas
Fuente: (Harris, 2010)

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total	
1	8.665	12	24	56	rVB	30646218	72748000	34.00%	5.530%	
2	8.825	56	73	86	rBV	3438808	8048432	3.76%	0.612%	
3	8.907	86	98	102	rVV	3459615	6444421	3.01%	0.490%	
4	8.956	102	113	134	rVV2	22675261	63144286	29.51%	4.800%	Benceno
5	9.057	134	144	152	rVV	5629358	12512205	5.85%	0.951%	
6	9.120	152	163	188	rVB	35674889	80859467	37.79%	6.146%	
7	9.773	345	363	374	rBV	4698622	10352651	4.84%	0.787%	
8	9.852	374	387	401	rVV3	9435291	25035685	11.70%	1.903%	
9	9.927	401	410	426	rVB	5852411	13130556	6.14%	0.998%	
10	10.100	446	463	475	rBV3	6522005	15091823	7.05%	1.147%	
11	10.486	553	581	592	rBV3	20468141	60754774	28.39%	4.618%	
12	10.541	592	598	620	rVB	10600618	21537097	10.07%	1.637%	
13	10.679	620	640	695	rBV	22431956	68518187	32.02%	5.208%	
14	11.071	738	760	779	rBV3	1982029	7214772	3.37%	0.548%	
15	11.189	779	796	816	rVV7	64068237	213976952	100.00%	16.265%	Tolueno
16	11.313	816	834	853	rVB7	1730869	7702723	3.60%	0.586%	
17	11.685	937	948	968	rVB3	4230248	9922232	4.64%	0.754%	
18	11.793	968	981	995	rBV	5166469	11735272	5.48%	0.892%	
19	11.963	1017	1033	1044	rBV	7238259	16200027	7.57%	1.231%	
20	12.434	1165	1177	1187	rVV3	3982495	9663090	4.52%	0.735%	
21	12.519	1187	1203	1233	rVB	21800477	54406776	25.43%	4.136%	
22	12.689	1233	1255	1271	rBV	15218194	34888502	16.30%	2.652%	
23	13.156	1380	1398	1409	rBV2	37451582	96855174	45.26%	7.362%	
24	13.212	1409	1415	1427	rVV	20144610	37339050	17.45%	2.838%	
25	13.316	1427	1447	1473	rVB5	62212920	211993207	99.07%	16.114%	m-xileno
26	13.722	1555	1571	1583	rVV4	3265277	9386017	4.39%	0.713%	
27	13.892	1603	1623	1651	rVB3	49364284	136103018	63.61%	10.346%	
Sum of corrected areas:							1315564396			

Figura 29. Reporte del porcentaje de áreas

En la Figura 29 se puede obtener el número de pico con el tiempo de retención y área, a los cuales se obtienen los BTX, para luego determinar el porcentaje en masa con las ecuaciones 6, 7 y 8 respectivamente, como se indica en la Tabla 6.

Tabla 6*Determinación del % m/m de BTX*

Compuesto	Nº pico	Tiempo de retención (min)	Área	% m/m
Benceno	4	8,956	63144286	1,73
Tolueno	15	11,189	213976952	8,08
m-xileno	25	13,316	211993207	7,21

Con los datos del porcentaje en masa de cada compuesto se puede determinar el porcentaje de recuperación de los BTX mediante la Ecuación 5. Todo este procedimiento de cálculos fue utilizado durante la investigación.

4.1.3 Contenido de aromáticos en la nafta reformada

A continuación en la Tabla 7 se indica el contenido de aromáticos de cuatro muestras de nafta reformada, para comparar la muestra de nafta tomada de la Refinería Estatal de Esmeraldas a la fecha 2018 (muestra 3) con otras muestras por otros autores (muestra 1 y 2) y una nafta reformada de PDVSA (muestra 4).

Tabla 7*Contenido de aromáticos en nafta reformada % (v/v)*

	Muestra 1 [†]	Muestra 2 [‡]	Muestra 3	Muestra 4 [¡]
Contenido de aromáticos	41,809	41,675	49,50	60

[†](Sinche, 2012)

[‡](Montesdeoca, 2013)

[¡](PDVSA, 2013)

Las muestras uno, dos y tres de la Tabla 6 fueron tomadas en la Refinería Esmeraldas en el año 2012, 2013 y 2018 respectivamente. Las muestras uno y dos presentan una diferencia

significativa con respecto a la muestra tres, ya que con una confianza del 95% la significancia observada es menor que la significancia dada, o sea, el valor p de $0,005 < 0,05$ por lo que se rechaza la hipótesis nula, es decir que el contenido de aromáticos de 49,50 % (v/v) es significativo a 41,809 y 41,675% (v/v). Este aumento en la composición, pudo ser provocado por la repotenciación que se ha realizado en la refinería durante los últimos años, en donde se han cambiado algunos equipos como: hornos de calentamiento de crudo, unidad de craqueo catalítico fluidizado FCC, compresores, intercambiadores de calor, etc. Que han ayudado a mejorar el proceso de refinación, ya que la eficiencia de la refinería paso del 72% al 92% luego de la repotenciación (VISTAZO, 2016). En cuanto al tipo de crudo de alimentación este ha permanecido en los 25 °API durante los años 2013 y 2018 (PETROECUADOR, 2013, 2019), dando a entender que la repotenciación si ha mejorado el proceso de refinación del crudo.

En la refinería “El Palito” de Venezuela existe un complejo petroquímico que produce BTX, por lo que la nafta reformada a ser utilizada como materia prima en este complejo debe poseer un alto contenido de aromáticos, por esta razón Venezuela produce una nafta reformada que contiene 60% v/v de aromáticos como se indica en la muestra cuatro de la Tabla 7. Mientras que en el Ecuador al no contar con una industria petroquímica la demanda de un alto contenido de aromáticos sería innecesaria, por lo que su contenido es menor a comparación de Venezuela.

Debido a que el contenido de aromáticos en la nafta reformada de la Refinería de Esmeraldas es mayor al 40% y tras la revisión bibliográfica, la técnica adecuada para obtener BTX de ésta corriente es la extracción líquido-líquido (ELL), ya que es adecuada para el intervalo de 20-65% de contenido aromáticos.

Los análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas cumplieron el procedimiento establecido en el apartado 3.3, obteniendo de esta manera los resultados para la muestra dos, mientras que la muestra uno fue realizada por otro autor (ver Tabla 8).

Tabla 8

Porcentaje en masa % (m/m) de BTX en nafta reformada

Compuesto	Muestra 1[‡]	Muestra 2
Benceno	1,5372	1,73
Tolueno	9,2072	8,08
Xilenos	11,824	7,31
Total	22,568	17,12

[‡](Montesdeoca, 2013)

Las muestras uno y dos de la Tabla 8 fueron tomadas en la Refinería Esmeraldas en el año 2013 y 2018 respectivamente. Se puede notar que existe un pequeño cambio en la composición de los BTX, que pudo ser ocasionado por una falla en los ensayos de cromatografía de gases. A pesar de esto la cantidad de BTX es considerable para poder realizar el proceso de ELL.

4.2 Efecto del proceso de acondicionamiento en la nafta reformada

El proceso de acondicionamiento de nafta cumplió el procedimiento establecido en el apartado 3.5, los resultados se presenta en la Tabla 9.

Tabla 9*Acondicionamiento nafta reformada*

Repeticiones	Volumen inicial (mL)	Volumen final (mL)
1	250	240
2	250	240
3	250	240
4	250	240
Total	1000	960

Al realizar el acondicionamiento el volumen inicial de nafta reformada pasó de 250 a 240 mL, como se indica en la Tabla 9, es decir que se removió 10 mL en forma de vapor pertenecientes a los compuestos ligeros. Para notar este cambio se realizó la comparación en la composición entre nafta reformada y nafta reformada acondicionada, que se presenta en la Tabla 10.

Tabla 10*Porcentaje en masa % (m/m) de BTX en nafta reformada y nafta acondicionada*

Compuesto	Nafta reformada	Nafta reformada acondicionada
Benceno	1,73	1,59
Tolueno	8,08	8,07
Xilenos	7,31	7,46

Como era de esperarse de la Tabla 10 el benceno al ser el componente clave más pesado de los compuestos ligeros su composición disminuyó de 1,73 a 1,59% (m/m), mientras que los xilenos al ser los componentes claves ligeros de los compuestos pesados su composición aumentó de 7,31 a 7,46 %p/p. En cambio el tolueno al ser el componente menos volátil que el benceno y más volátil que los xilenos, su composición no se ve tan afectada como los otros componentes ya que pasó de

8,08 a 8,07 %p/p. Por lo mencionado anteriormente, se puede aseverar que en el proceso de acondicionamiento sí se removieron los compuestos ligeros no deseados.

Para poder determinar si el acondicionamiento tiene influencia al realizar el proceso de ELL se optó en realizar una prueba para comparar el porcentaje de recuperación de BTX de nafta reformada con nafta acondicionada, para lo cual se siguió el procedimiento del apartado 3.6, además se utilizaron las siguientes condiciones: S/F 5:1 y temperatura 75 °C. Para determinar el porcentaje de recuperación se utilizó la Ecuación 5, a continuación se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 11

Recuperación de BTX en nafta reformada y nafta acondicionada

Compuesto	Nafta reformada	Nafta reformada acondicionada
% BTX	55,023	75,029

Como se puede evidenciar en la Tabla 11 el porcentaje de recuperación de BTX es mayor usando nafta acondicionada que nafta reformada. Lo que indica que la remoción de los compuestos ligeros de la nafta acondicionada beneficia a mejorar el proceso de ELL, tal y como observa en los resultados reportados por Fandary et al. (1989) y Larriba et al. (2014), quienes trabajaron con mezclas sintéticas libres de compuestos no aromáticos ligeros. Por esta razón se utilizó nafta acondicionada como materia prima para los siguientes ensayos de ELL, con sus respectivos tratamientos.

4.3 Recuperación de BTX de la fase de extracto

Los tratamientos para la recuperación de BTX siguieron el procedimiento de ELL del apartado 3.6 y para el cálculo del porcentaje de recuperación se utilizó los valores de porcentaje en masa obtenidos mediante los análisis de GC/MS del apartado 3.3 y la Ecuación 5. Obteniendo de esta manera los resultados de recuperación de BTX en la Tabla 12.

Tabla 12

Recuperación de BTX usando nafta acondicionada

Tratamiento	Factores		Recuperación de BTX %
	Temperatura (°C)	Relación (S/F)	
1	50	3	44,251
2	75	3	51,606
3	50	4	57,204
4	75	4	62,020
5	50	5	70,528
6	75	5	75,029

Como se puede apreciar en la Tabla 12 a medida que aumenta la temperatura y la relación solvente alimentación, también aumenta la recuperación de BTX (ver Figura 30). Lo que es coherente con los resultados reportados por Hamid & Ali (1996) y Larriba et al. (2014). Sin embargo la recuperación únicamente se ve favorecida hasta los 75°C, ya que al aumentar la temperatura el porcentaje de recuperación empieza a disminuir, debido a que la selectividad disminuye con el aumento de la temperatura, esto se puede evidenciar en la publicación de Hamid & Ali (1996).

De acuerdo a la metodología se realizó una réplica del mejor resultado correspondiente al tratamiento seis, esto es 75,029% a 75 °C y S/F=5, el resultado de la réplica fue de 75,022% de recuperación de BTX, corroborando así que la metodología empleada en el proceso de esta investigación es eficaz.

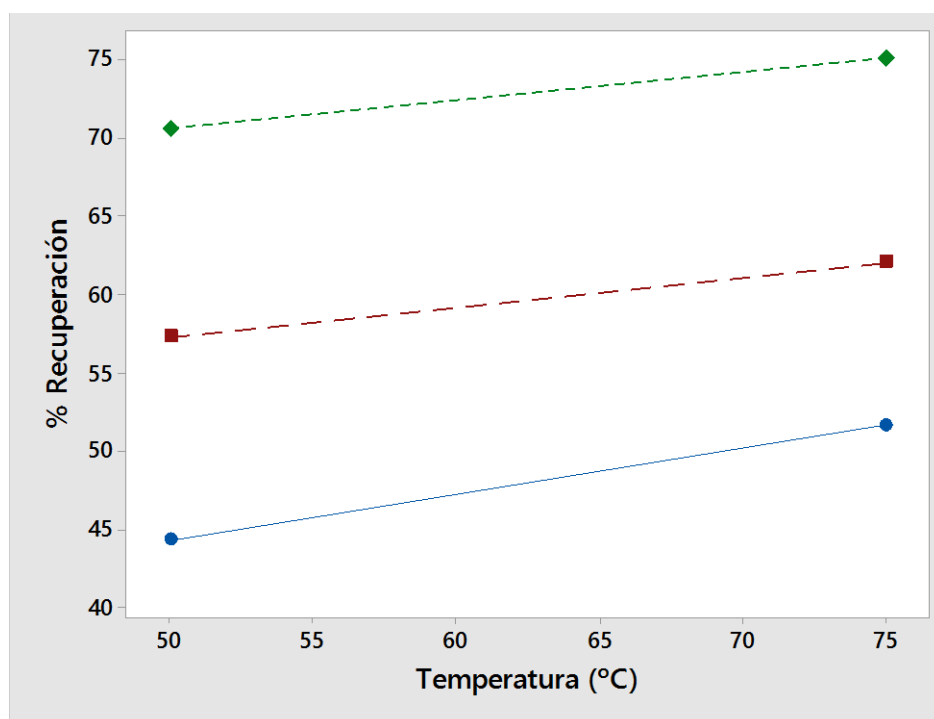


Figura 30. Gráfico de dispersión del % de Recuperación vs Temperatura
(Relación S/F: ● 3:1, ■ 4:1, ◆ 5:1)

Del mismo modo, el contenido de aromáticos en la nafta de alimentación es otra variable que influye en el porcentaje de recuperación, ya que para nuestro estudio la nafta reformada posee 49,50% (v/v) de aromáticos que al ser sometido al tratamiento cinco se obtiene 70,528% de recuperación, mientras que para los estudios de: Larriba et al. (2015b), de una mezcla sintética de 10% (m/m) de aromáticos se obtuvo 65,4%; Larriba et al. (2014), de una mezcla sintética de 51% (m/m) de aromáticos, se obtuvo 80,8% y en la publicación de Larriba et al. (2015a), de una mezcla

sintética de 66% (m/m) se obtuvo 88,1% de recuperación. Todos los datos de los estudios mencionados fueron realizados a las mismas condiciones de temperatura y relación S/F que el tratamiento cinco del presente trabajo.

Con todo lo mencionado anteriormente se deduce que el contenido de aromáticos en la nafta influye en el porcentaje de recuperación de BTX, mientras mayor sea su contenido mayor será su recuperación, debido a la fuerza motriz que gobierna el fenómeno de transferencia de masa.

4.3.1 Interacción entre la relación solvente/alimentación y temperatura

Con los datos de la Tabla 12 y utilizando un software estadístico, se realizó un análisis de regresión múltiple (ver Anexos), el cual indica que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables S/F y temperatura con un nivel de confianza del 95,0%. Además se generó un modelo matemático que presenta un R^2 igual a 99,523% que describe el porcentaje de recuperación de BTX en función de las dos variables estudiadas (Ecuación 9).

$$\% \text{Recuperación} = -3,487 + 12,425 * \text{Relación} \frac{S}{F} + 0,222293 * \text{Temperatura} \quad (9)$$

La interacción de los dos factores que se consideraron para el proceso de extracción se presenta en la Figura 31 por análisis de superficies de respuesta, que representan la interpretación gráfica del modelo matemático de la ecuación 9.

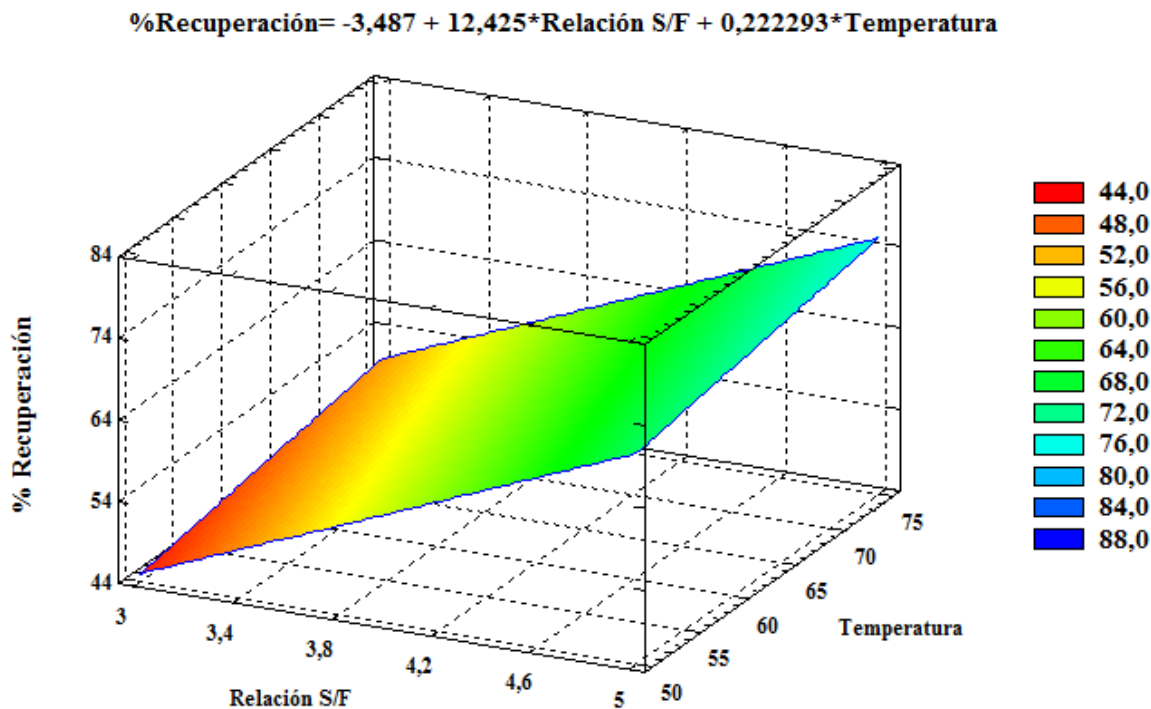


Figura 31. Gráfico de la superficie de respuesta de la interacción entre la Relación S/F-Temperatura del proceso de extracción de BTX

En la Figura 31 se puede apreciar la interacción entre estos dos factores en el proceso de extracción dentro las condiciones de borde planteadas en el diseño experimental, también se visualiza que, a medida que aumenta la temperatura y la relación S/F, también aumenta la recuperación de BTX.

4.3.2 Validación del modelo

Para verificar que la ecuación 6 representa la interacción de la relación S/F y la temperatura, durante el fenómeno de extracción se graficaron los valores observados vs valores predichos por el modelo.

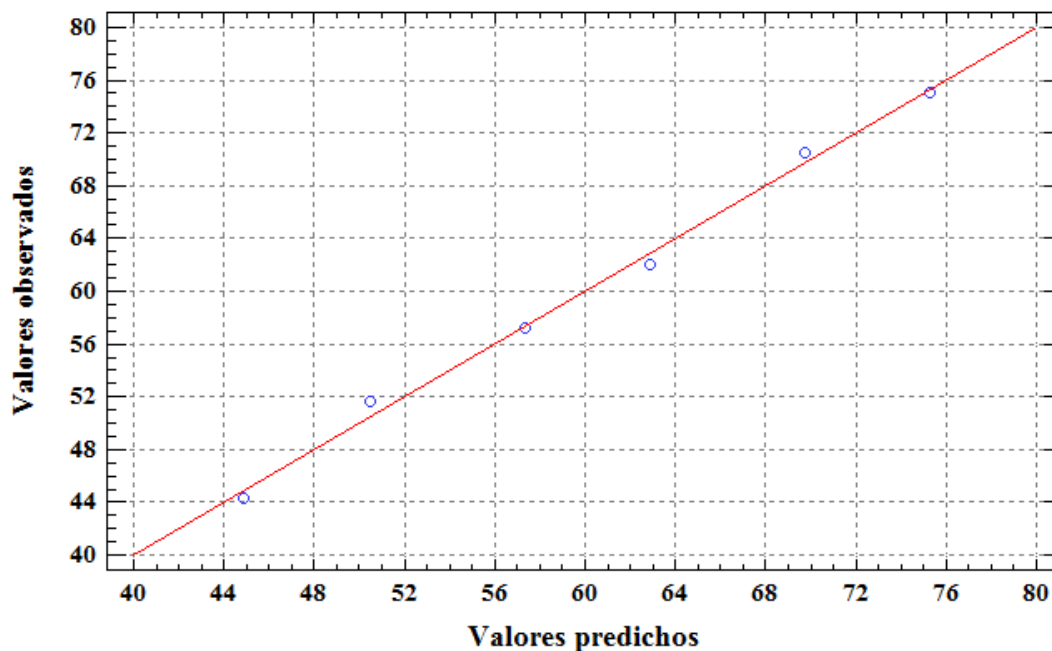


Figura 32. Valores predichos vs valores observados del porcentaje de recuperación de BTX

Como se observa en la Figura 32, los puntos que representan los valores observados se alejan tenuemente de la línea que representan los valores predichos, lo que significa que el modelo se puede ajustar a los resultados obtenidos y así predecir el porcentaje de recuperación de BTX en los rangos experimentados.

4.3.3 Efecto de la solubilidad de la nafta acondicionada en sulfolano

La solubilidad de la nafta acondicionada en el sulfolano se determinó a las condiciones de relación S/F y temperatura empleadas en este estudio y fueron calculadas de acuerdo a la Ecuación 10, los resultados se presentan en la Tabla 16.

$$\text{Solubilidad \%} = \frac{m_{\text{ext}} - m_{\text{sul}}}{m_{\text{ext}}} \times 100\% \quad (10)$$

En donde m_{ext} corresponde a la masa en gramos de la fase de extracto y m_{sul} es la masa en gramos inicial del sulfolano añadido.

Porcentaje másico de solubilidad de nafta acondicionada en sulfolano a diferentes condiciones

Relación (S/F)	Temperatura (°C)	Solubilidad
5	75	7,833
5	50	7,480
4	75	7,691
4	50	7,313
3	75	7,561
3	50	7,273

Los resultados de la Tabla 13 muestran que, a medida que se eleva la temperatura la solubilidad incrementa, debido a que la viscosidad de la mezcla disminuye, facilitando la interacción entre los dos líquidos. Así mismo se observa que, al aumentar la relación S/F la solubilidad se favorece, debido a que incrementa la posibilidad de extracción de compuestos BTX. En bibliografía no se reportan datos de solubilidad de nafta reformada en sulfolano, por lo que no se pudieron comparar estos resultados. Para representar el comportamiento mencionado se graficaron los datos en la Figura 33.

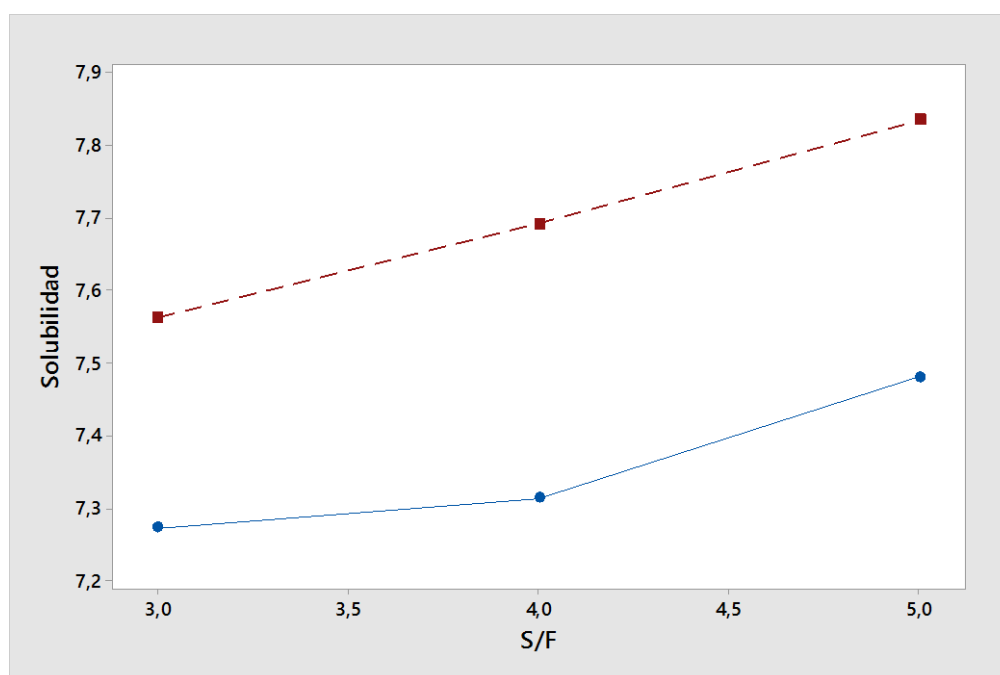


Figura 33. Solubilidad de nafta acondicionada vs relación S/F
(Temperatura: ● 50 °C; ■ 75 °C)

Para una misma relación S/F la solubilidad se ve favorecida con el incremento de la temperatura, lo que justifica que a escala industrial el proceso convencional de extracción de BTX se realice a 110 °C, mejorando el porcentaje de recuperación.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

El proceso de acondicionamiento de nafta reformada mediante la evaporación de los compuestos ligeros ayudó a incrementar el porcentaje de recuperación de BTX, ya que al realizar el proceso de ELL con sulfolano de la nafta reformada y nafta acondicionada, el porcentaje de recuperación pasó de 55,023 a 75,029%, respectivamente.

Las condiciones óptimas en el proceso de ELL utilizando sulfolano como solvente para obtener una recuperación del 75% de BTX fueron las del tratamiento seis, esto es: una relación solvente/alimentación de 5:1 a la temperatura de 75 °C en una sola etapa, cumpliendo de esta manera la hipótesis planteada.

El método utilizado en los ensayos de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS) y con el uso de la columna DB-624, permitieron la cuantificación de los BTX, ya que se obtuvieron cromatogramas con una separación óptima de los compuestos, sin solapamiento de picos y sin interferencia de ruido.

Con los resultados de este trabajo de investigación, la nafta reformada de la Refinería Estatal de Esmeraldas sirve como materia prima para recuperar altos porcentajes de BTX utilizando la ELL con sulfolano, ya que el contenido de aromáticos es del 49% (m/m) lo que corresponde a la técnica de separación utilizada.

La recuperación de BTX empleando sulfolano concuerda con estudios similares realizados en laboratorio, sin embargo esta recuperación resulta inferior a la obtenida en procesos a escala industrial, ya que las condiciones de operación son más severas, por ejemplo la temperatura de operación es de 110 °C y el proceso de ELL se realiza en multietapas.

Las variables que ayudan a incrementar el porcentaje de recuperación de BTX son: la temperatura, la relación solvente alimentación y el contenido de aromáticos en la nafta. Además las condiciones de agitación de cuatro horas a mil rpm durante el proceso de ELL ayudaron a conseguir una alta recuperación, lo que es análogo con los resultados reportados en bibliografía. Por último la solubilidad de nafta reformada en sulfolano aumenta a medida que la temperatura aumenta.

El modelo matemático indica que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables S/F y temperatura, lo que significa que el modelo se ajusta a los resultados obtenidos y así poder predecir el porcentaje de recuperación de BTX dentro de los rangos experimentados.

Para finalizar, el presente trabajo de investigación sirve como base experimental para la Industria Petroquímica en el Ecuador, ya que no existen estudios preliminares acerca de la recuperación de BTX en el país.

5.2 Recomendaciones

Es conveniente almacenar la nafta reformada en contenedores con hielo o algún tipo de refrigerante, para que no existan pérdidas por evaporación al momento de ser transportada y así preservar la muestra al momento de realizar algún tipo de análisis.

Para evitar inconvenientes en el proceso de ELL, es necesario que el sulfolano se encuentre a los 30 °C ya que su temperatura de fusión es de 26 °C.

Se recomienda realizar pruebas de regeneración de sulfolano empleando agua como solvente, para conocer su factibilidad de regeneración e incrementar las recuperaciones de BTX.

Realizar una simulación del proceso de ELL en un programa de procesos químicos, como: Aspen Hysys, ChemCad, Pro II, entre otros. Para obtener mayor información del comportamiento de la nafta reformada de la Refinería Esmeraldas con sulfolano a escala industrial.

Sería importante utilizar un sistema de columnas de destilación para poder separar los BTX en componentes individuales, ya que de esta manera se obtendrían sus derivados con mayor valor agregado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acosta, E. (2012). *Evaluación y descripción de las condiciones operacionales para procesar la gasolina de tipo aromático insaturado que se obtiene mediante el proceso de reformado catalítico continuo (CCR) en la Refinería Estatal de Esmeraldas*. Universidad Tecnológica Equinoccial.
- Ali, J. (2012). *The Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline (PyGas) Over Nickel and Palladium Catalysts*. School of Chemistry University of Glasgow.
- BCE. (2018). *Reporte del sector petrolero: IV Trimestre 2017*. Quito.
- Canadian Council of Ministers of the Environment. (2006). Canadian Environmental Quality Guidelines for Sulfolane: Water and Soil, Scientific Supporting Document. *Environment*, 96.
- Casado, S. G. (2014). *Apuntes de Operaciones de Separación por Transferencia de Masa I (Primera)*. Madrid.
- CEPE. (1975). *Estrategia de desarrollo del Complejo Petroquímico para el Ecuador*. Quito.
- CIG. (2012). *Desarrollo de industrias básicas en Ecuador*. Guayaquil.
- De Medeiros, J. L., Araújo, O. Q. F., Gaspar, A. B., Silva, M. A. P., & Britto, J. M. (2007). A kinetic model for the first stage of PYGAS upgrading. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 24(1), 119–133.
- Diaz, D. A. (2015). *Evaluating competitive sorption between sulfolane and organic carbon on powdered activated carbon*. Ghent Universit.

- Fahim, M., Al-Sahhaf, T., & Elkilani, A. (2010). *Fundamentals of Petroleum Refining*. (Elsevier, Ed.) (Primera). Gran Bretaña.
- Fandary, M. S. H., Aly, G. S., Fahim, M. A., & Mumford, C. J. (1989). Extraction of btx from naphtha reformato using a mixer-settler cascade. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 7(4)(January 2015), 667–703. <https://doi.org/10.1080/07360298908962331>
- Fonfría, B. M. (2015). *Aplicación de la metodología de diseño conceptual a una planta de obtención de BTX a partir de gas de esquisto*. Universidad de Cantabria.
- Franck, H. G., & Staldelhofer, J. W. (1988). *Industrial Aromatic Chemistry*. (Springer-Verlag, Ed.) (Primera). Berlin.
- García, S. (2012). *Extracción de hidrocarburos aromáticos de fracciones de petróleo utilizando mezclas de líquidos iónicos como disolvente*. Universidad Complutense de Madrid.
- Gary, J., Handwerk, G., & Kaiser, M. (2007). *Petroleum refining: technology and economics*. (Francis & Taylor, Eds.), *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* (Quinta). Boca Raton. [https://doi.org/10.1016/0923-0467\(95\)80014-x](https://doi.org/10.1016/0923-0467(95)80014-x)
- Gonza, B. D. la C. (2014). *INGENIERÍA*. Lima.
- GTC. (2019). Aromatics recovery using extractive distillation. Retrieved April 3, 2019, from <http://www.gtctech.com/technology-licensing/petrochemical-technology/gt-btx-aromatics-recovery-using-extractive-distillation/>
- Gutiérrez, M., & Droguet, M. (2002). *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: Identification*

of Off-Odours Compounds. *Boletín Intexter (UPC)*, 122, 35–41.
<https://doi.org/10.1002/cssc.200900123>

Hamid, S. H., & Ali, M. A. (1996). Comparative study of solvents for the extraction of aromatics from naphtha. *Energy Sources*, 18(May 2012), 37–41.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1080/00908319608908748>

Hamid, S. H., & Ali, M. A. (1996). Comparative study of solvents for the extraction of aromatics from naphtha. *Energy Sources*, 18(1), 65–84. <https://doi.org/10.1080/00908319608908748>

Harris, D. (2010). *Quantitative Chemical Analysis*. (W. H. F. and Company, Ed.), New York (Octava, Vol. 42). Estados Unidos. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2011.01.004>

Hsu, C. S., & Robinson, P. R. (2017). *Springer Handbook of Petroleum Technology*. (Springer, Ed.) (Primera). Gewerbestrasse.

Izadifard, M., Achari, G., & Langford, C. H. (2017). Degradation of sulfolane using activated persulfate with UV and UV-Ozone. *Water Research*, 125, 325–331.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.042>

Larriba, M. (2015). *Extracción de hidrocarburos aromáticos de naftas y gasolinas de reformado y pirólisis empleando una mezcla binaria de líquidos iónicos como disolvente*. Universidad Complutense de Madrid.

Larriba, M., Navarro, P., González, E. J., García, J., & Rodríguez, F. (2015a). Dearomatization of pyrolysis gasolines from mild and severe cracking by liquid-liquid extraction using a binary mixture of [4empy][Tf2N] and [emim][DCA] ionic liquids. *Fuel Processing Technology*, 137,

269–282. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.03.009>

Larriba, M., Navarro, P., González, E. J., García, J., & Rodríguez, F. (2015b). Separation of BTEX from a naphtha feed to ethylene crackers using a binary mixture of [4empy][Tf2N] and [emim][DCA] ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 144, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.021>

Larriba, M., Navarro, P., & Rodríguez, F. (2014). Liquid – Liquid Extraction of BTEX from Reformer Gasoline Using Binary Mixtures of [4empy][Tf 2 N] and [emim][DCA] Ionic Liquids. *Energy & Fuels*, 28, 6666–6676. <https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/ef501671d>

Lee, F. (2000). Extractive Distillation. *Academic Press*, 1013–1022.

Linnavuori, K. (2016). *Techno-economic assessment of the removal of benzene impurities*. Aalto University.

Lisintuña, D. (2018). *Implementación de una metodología en los Laboratorios de Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE para la caracterización de nafta virgen obtenida en varias torres de destilación atmosférica en el Ecuador*. Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE. Retrieved from <http://repositorio.espe.edu.ec/bitstream/21000/11886/1/T-ESPEL-MEC-0081.pdf>

Mahmoudi, J., & Lotfollahi, M. N. (2010). Extraction of benzene from a narrow cut of naphtha via liquid-liquid extraction using pure-sulfolane and 2-propanol-sulfolane-mixed solvents. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27(1), 214–217. <https://doi.org/10.1007/s11814-009-0328-y>

- Martel, E., & Schuch, G. (1972). *U.S Patent No. 3,639,497*. Cambridge.
- Matar, S., & Hatch, L. F. (1994). *Chemistry of Petrochemical Processes*. (Gulf Publishing Company, Ed.) (Segunda). Houston, TX.
- Maxxam. (2017). *Sulfolane in Environmental Samples: How to ensure reliable, representative, defensible results*. U.S.
- McCabe, W., Smith, J., & Harriot, P. (2007). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. (McGRAW-HILL, Ed.) (Séptima). México.
- Meindersma, G. W., & de Haan, A. B. (2008). Conceptual process design for aromatic/aliphatic separation with ionic liquids. *Chemical Engineering Research and Design*, 86(7), 745–752. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.02.016>
- Meyers, R. (2005). Encyclopedia of physical science and technology. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (Tercera).
- Meyers, R. (2014). *Manual de procesos de refinación de petróleo*. (McGraw-Hill, Ed.) (Tercera). México.
- Montesdeoca, D. (2013). *Simulación de la Unidad de Reformado Catalítico de la Refinería Estatal de Esmeraldas*. Universidad Politécnica de Madrid.
- Muyulema, J. (2018). La ecología industrial y la economía circular: retos actuales al desarrollo de industrias básicas en el Ecuador. *Revista Dilemas Contemporáneos: Educación, Política y Valores*, 2, 1–15.

- Navarro, P. (2012). *Fraccionamiento del extracto de la separación de aromáticos de gasolinas y naftas con líquidos iónicos*. Universidad Complutense de Madrid.
- Netzer, D., & Ghalayini, O. J. (2002). Improve benzene production from refinery sources. *Process Technology-Petrochemical*, 81(4), 71–78.
- Ocon, J., & Tojo, G. (1986). *Problemas de Ingeniería Química: Tomo II*. (Aguilar, Ed.). Madrid.
- PDVSA. (2013). *Refinación*. Venezuela.
- PETROECUADOR. (2013). *Informe estadístico 2013*. Quito.
- PETROECUADOR. (2019). *Informe Estadístico: Enero-Diciembre 2018*. Quito.
- Processing. (2019). Market value of petrochemicals worldwide in 2014 and 2022. Retrieved April 3, 2019, from <https://www.processingmagazine.com/petrochemical-market-worth-758-3-billion-2022/>
- RDP. (2019). Alcance y Objetivos. Retrieved April 3, 2019, from http://www.rdp.ec/?page_id=33
- Seader, Henley, E., & Roper, D. K. (2006). *Separation Process Principles: Chemical and biochemical operations*. (I. John Wiley & Sons, Ed.) (Tercera). United States of America.
- Seader, W., Seider, J., Lewin, D., & Widagdo, S. (2009). *PRODUCT AND PROCESS DESIGN PRINCIPLES: Synthesis, Analysis and Evaluation*. (I. John Wiley & Sons, Ed.) (Tercera). Estados Unidos.
- SENPLADES. (2014). *Transformación de la Matriz Productiva. Transformación de la Matriz*

Productiva. <https://doi.org/10.1017/s0022029900021889>

Sinche, D. (2012). *Caracterización físico-química de naftas producidas en la Refinería Estatal de Esmeraldas, mediante cromatografía de gases*. Universidad Central del Ecuador.

Skoog, D., Holler, J., & Nieman, T. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. (McGraw-Hill, Ed.) (Quinta). España.

Speight, J. (2006). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. (T. & F. Group, Ed.) (Cuarta). Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9781420008388>

Stellman, J. M., Osinsky, D., & Markkanen, P. (1998). Enciclopedia de Salud y Seguridad en el trabajo.

Stewart, O. (2010). *Sulfolane technical assistance and evaluation report*. Anchorage.

Technologies, A. (2010). *Guía de selección de columnas Agilent J&W para GC*. Estados Unidos.

Thyssenkrupp. (2014). *World Market Leader in Aromatics Extraction*. Dortmund.

Tilstam, U. (2012). Sulfolane: A versatile dipolar aprotic solvent. *Organic Process Research and Development*, 16(7), 1273–1278. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/op300108w>

Treybal, R. E. (1980). *Operaciones de transferencia de masa*. (McGraw-Hill, Ed.) (Segunda). México. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

UOP, H. (2019). Aromatics. Retrieved April 3, 2019, from <https://www.uop.com/processing-solutions/petrochemicals/benzene-para-xylene-production/>

- Vian, Á., & Ocón, J. (1976). *Elementos de Ingeniería Química*. (Aguilar, Ed.) (Quinta).
- VISTAZO. (2016). Refinería Esmeraldas.
- Wade, L. (2012). *Química Orgánica Volumen 2*. (Pearson, Ed.) (Séptima). México.
- Wauquier, J. (2004). *El refino del Petróleo*. (D. de Santos, Ed.) (Primera). Madrid.
- Weissermel, K. & Arpe, H. J. (2003). *Industrial Organic Chemistry*. (WILEY-VCH, Ed.) (Cuarta).
Darmstadt.
- Yu, L., Achari, G., Langford, C. H., & Keir, I. (2016). A feasibility study on Sulfolane Degradation in groundwater using neutral Fenton Catalysis. *Annual Conference of the Canadian Society for Civil Engineering (CSCE)*, 608, 1–8. Retrieved from <https://ir.lib.uwo.ca/cgi/viewcontent.cgi?referer=https://www.google.ca/&httpsredir=1&article=1047&context=csce2016>

ANEXOS



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por el señor **VILLACRÉS CHIRIBOGA, GABRIEL NICOLAY**.

En la ciudad de Latacunga, a los 3 días del mes de julio del 2019

Aprobado por:


Ing. Catherine Donoso, MSc.
DIRECTORA DEL PROYECTO

Certificado por:


PhD. Román Rodríguez
DIRECTOR DE CARRERA


Abg. Darwin Albán
SECRETARIO ACADÉMICO

