



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**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: “EXTRACCIÓN DE AZUFRE DE LA GASOLINA  
COMERCIALIZADA EN EL ECUADOR CON TETRAFLUOROBORATO  
DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM] [BF<sub>4</sub>] COMO SOLVENTE  
DE EXTRACCIÓN”**

**AUTOR: VALENZUELA CHANATASIG, CRISTIAN DENNYS**

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

**LATACUNGA**

**2018**



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**  
**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**CERTIFICACIÓN**

Certifico que el trabajo de titulación, **“EXTRACCIÓN DE AZUFRE DE LA GASOLINA COMERCIALIZADA EN EL ECUADOR CON TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM] [BF<sub>4</sub>] COMO SOLVENTE DE EXTRACCIÓN”** realizado por **Valenzuela Chanatasig, Cristian Dennys** 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 Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, diciembre de 2018

Una firma manuscrita en tinta azul que dice "Caterine Donoso".

**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, **Valenzuela Chanatasig, Cristian Dennys** declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **“Extracción de azufre de la gasolina comercializada en el Ecuador con tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM] [BF<sub>4</sub>] como solvente de extracción”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Latacunga, diciembre de 2018

**Valenzuela Chanatasig, Cristian Dennys**

C. C.: 050311396-1



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**  
**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**AUTORIZACIÓN**

*Yo, Valenzuela Chanatasig, Cristian Dennys autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: “Extracción de azufre de la gasolina comercializada en el Ecuador con tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM] [BF<sub>4</sub>] como solvente de extracción” en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.*

Latacunga, diciembre de 2018

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Cristian Dennys', is written over a horizontal dotted line.

**Valenzuela Chanatasig, Cristian Dennys**

C. C.: 050311396-1



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**  
**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**DEDICATORIA**

A mis padres Simón y María Emma que son mis guías de vida para enfrentarla con ánimos y con actitud positiva y por ser ellos, el apoyo incondicional durante toda mi carrera estudiantil a fin de cumplir mis sueños.

A mis hermanos Fabricio, William y Jhonatan, quienes me han hecho una persona fuerte y me han dado una razón por la cual luchar.

A mis abuelitos, papito Antonio y mamita Julia, papito Alejo y mamita Ramona, a quienes Dios me ha dado la bendición de tenerlos hasta esta etapa de mi vida y siempre han estado pendientes de mi regalándome sus consejos de bien.

A todos mis tíos, primos y amigos que de una u otra manera estuvieron conmigo y mi familia en las situaciones más difíciles, de las cuales con su inmensa ayuda se logró salir adelante.



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**  
**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a Dios por darme la vida y confianza para realizar este trabajo, a mis padres por ser las personas que siempre brindaron su apoyo para que pueda cumplir esta etapa de mi vida, a mis hermanos por todo ese cariño y comprensión que me brindan, y a mis amigos por su apoyo y ánimos siempre.

Un agradecimiento especial a la Ing. Caterine Donoso, al Dr. Trino Romero, los cuales con su apoyo, conocimiento y tiempo brindado permitieron que este trabajo se realice. Así como a la Ing. Liliana Guzmán por abrirme las puertas de los laboratorios de Petróleos de la Escuela Politécnica Nacional.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>CARÁTULA</b>	
<b>CERTIFICACIÓN</b> .....	<b>i</b>
<b>AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD</b> .....	<b>ii</b>
<b>AUTORIZACIÓN</b> .....	<b>iii</b>
<b>DEDICATORIA</b> .....	<b>iv</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>v</b>
<b>ÍNDICE DE CONTENIDOS</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>ix</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÍNDICE DE ECUACIONES</b> .....	<b>xi</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>xiv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xv</b>

### 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

### CAPÍTULO II

#### FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1 Procesos de tratamiento convencional, el hidrotamiento (HDT) .....	9
2.1.1 Hidrodesulfuración (HDS) .....	11
2.1.2 Hidrodesnitrogenación (HDN).....	13
2.2 Métodos alternativos de desulfuración.....	14
2.2.1 Desulfuración adsorbente (ADS) .....	15
2.2.2 Biodesulfurización (BDS) .....	16
2.2.3 Desulfuración oxidativa (ODS).....	16
2.2.4 Desulfuración extractiva (EDS) .....	17

2.3	Extracción líquida .....	19
2.3.1	Equilibrio de extracción líquido-líquido (ELL) .....	21
2.3.2	Métodos de contacto para la extracción líquida .....	27
2.4	Líquidos Iónicos .....	34
2.4.1	Nomenclatura y composición .....	34
2.4.2	Propiedades fisicoquímicas .....	38
2.4.3	Aplicaciones .....	40
2.4.4	Los líquidos iónicos como disolventes de extracción .....	42

### **CAPÍTULO III**

#### **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y MÉTODOS DE ANÁLISIS**

3.1	Descripción de materiales, equipos y reactivos .....	48
3.1.1	Materiales .....	48
3.1.2	Equipos.....	49
3.1.3	Reactivos .....	50
3.2	Recolección de muestras de gasolina .....	50
3.3	Selección de las condiciones de operación.....	51
3.4	Diseño experimental para el tratamiento de los factores de extracción .....	52
3.5	Procedimiento experimental para los ensayos de extracción líquida .....	54
3.5.1	Desulfuración extractiva mediante el líquido iónico.....	55
3.5.2	Desulfuración extractiva por extracciones múltiples .....	56
3.5.3	Reúso de líquido iónico saturado .....	57
3.5.4	Regeneración con reciclado de líquido iónico saturado.....	58
3.5.5	Solubilidad de la gasolina en el líquido iónico .....	59
3.6	Métodos de análisis .....	60
3.6.1	Espectrometría de fluorescencia de rayos X .....	61
3.6.2	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).....	62

**CAPÍTULO IV****ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS**

4.1	Caracterización inicial de la alimentación y el solvente de extracción.....	64
4.1.1	Caracterización de la mezcla de gasolina.....	64
4.1.2	Caracterización del [BMIM] [BF <sub>4</sub> ] .....	66
4.2	Análisis del diseño experimental aplicado a la desulfuración.....	69
4.3	Capacidad en la extracción e influencia de las especies de azufre.....	78
4.4	Efecto del reúso y reciclado del líquido iónico saturado .....	84
4.5	Efecto de la regeneración y reciclado del líquido iónico saturado.....	85
4.6	Efecto de la solubilidad de la gasolina en el líquido iónico .....	89
4.7	Evaluación de las propiedades de la gasolina .....	92
4.8	Análisis de la factibilidad económica.....	95
4.9	Análisis de la factibilidad ambiental .....	98

**CAPÍTULO V****CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

5.1	Conclusiones .....	102
5.2	Recomendaciones.....	106
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>108</b>
<b>ANEXOS .....</b>		<b>115</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Nomenclatura para la extracción .....	21
<b>Tabla 2.</b> Nombre y acrónimo de las combinaciones catión-anión en IL .....	38
<b>Tabla 3.</b> Procedencia de las muestras de gasolina extra .....	51
<b>Tabla 4.</b> Valores bajos y altos de los factores influyentes en la extracción para el diseño factorial fraccional $2^k$ .....	53
<b>Tabla 5.</b> Matriz del diseño factorial estándar $2^k$ con una réplica.....	53
<b>Tabla 6.</b> Mediciones de la densidad de la mezcla de gasolina a diferentes temperaturas .....	64
<b>Tabla 7.</b> Prueba de significancia e intervalos de confianza para las mediciones de densidad de la gasolina.....	65
<b>Tabla 8.</b> Características de las bandas identificadas en el espectro IR del [BMIM] [BF <sub>4</sub> ] .....	68
<b>Tabla 9.</b> Corridas experimentales del diseño factorial $2^3$ y sus respectivos contenidos de azufre total en la fase del refinado.....	70
<b>Tabla 10.</b> Resultados del ANOVA para el diseño factorial propuesto en la desulfuración extractiva de la gasolina .....	71
<b>Tabla 11.</b> Resumen de los parámetros optimizados aplicados a la desulfuración extractiva de gasolina con [BMIM] [BF <sub>4</sub> ] .....	77
<b>Tabla 12.</b> Eficiencias de desulfuración y coeficientes de distribución para los tratamientos del diseño $2^3$ .....	79
<b>Tabla 13.</b> Características de las bandas identificadas en el espectro IR de los compuestos extraídos .....	82
<b>Tabla 14.</b> Reúso y reciclado de [BMIM] [BF <sub>4</sub> ] saturado .....	84
<b>Tabla 15.</b> Regeneración y reciclado de [BMIM] [BF <sub>4</sub> ] saturado .....	86
<b>Tabla 16.</b> Porcentaje másico de solubilidad de la gasolina en [BMIM] [BF <sub>4</sub> ], a relación másica gasolina/IL de 1:1 .....	90
<b>Tabla 17.</b> Mediciones de la densidad a 20 °C de gasolina desulfurada.....	92

<b>Tabla 18.</b> Prueba de significancia e intervalo de confianza para la medición de densidad de la gasolina desulfurada .....	93
<b>Tabla 19.</b> Propiedades calculadas para la gasolina antes y después de la desulfuración extractiva .....	94
<b>Tabla 20.</b> Costos unitarios de los equipos e insumos empleados.....	95
<b>Tabla 21.</b> Costo total unitario de gasolina desulfurada por tratamiento del diseño factorial .....	96
<b>Tabla 22.</b> Costo total unitario de gasolina desulfurada por ciclo de regeneración.....	97
<b>Tabla 24.</b> Información ecológica entre de los principales solventes orgánicos utilizados en EDS y el [BMIM] [BF <sub>4</sub> ].....	99
<b>Tabla 23.</b> Evaluación de la formación de HF por formación de humos blancos después del proceso de regeneración .....	100

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Componentes de azufre aromáticos (izquierda) y nitrógeno (derecha) presentes en la gasolina y el combustible diésel .....	8
<b>Figura 2.</b> Esquema de refinación de petróleo .....	11
<b>Figura 3.</b> Desulfuración por adsorción reactiva .....	15
<b>Figura 4.</b> Reacción de desulfuración oxidativa general .....	17
<b>Figura 5.</b> Proceso de extracción líquido-líquido .....	19
<b>Figura 6.</b> Diagrama de ELL triangular equilátero .....	23
<b>Figura 7.</b> Clases comunes de sistemas ternarios: (a) Tipo I, un par inmiscible; (b) Tipo II, dos pares inmiscibles .....	25
<b>Figura 8.</b> Efecto de la temperatura en un sistema ternario .....	26
<b>Figura 9.</b> Desarrollo de otros sistemas de coordenadas del diagrama triángulo equilátero: (a) al diagrama de triángulo rectángulo; (b) diagrama de distribución de equilibrio ..	27
<b>Figura 10.</b> Extracción a una etapa .....	28
<b>Figura 11.</b> Sistema de extracción en corriente cruzada de N-etapas de equilibrio.....	30
<b>Figura 12.</b> Diagrama triangular de la extracción a corriente cruzada .....	30
<b>Figura 13.</b> Extracción a corriente cruzada un disolvente insoluble .....	31
<b>Figura 14.</b> Sistema de extracción en contracorriente de N-etapas de equilibrio .....	32
<b>Figura 15.</b> Diagrama triangular de la extracción a contracorriente.....	33
<b>Figura 16.</b> Representación y abreviatura para el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio	35
<b>Figura 17.</b> Estructura química de cada catión y anión de ILs comunes .....	37
<b>Figura 18.</b> Representación esquemática de las posibles interacciones presentes en el IL de la forma [BMIM] [A <sup>-</sup> ].....	44
<b>Figura 19.</b> Estructuras propuestas de varios sistemas de tiofeno / líquido iónico.....	46
<b>Figura 20.</b> Esquema del proceso de EDS multi-etapas a corriente cruzada.....	56
<b>Figura 21.</b> Esquema del proceso de reúso del líquido iónico.....	57

<b>Figura 22.</b> Esquema del proceso de regeneración del líquido iónico.....	58
<b>Figura 23.</b> Espectro ATR-IR corregido del [BMIM] [BF <sub>4</sub> ] .....	67
<b>Figura 24.</b> Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados obtenidos de las variables y sus interacciones en la respuesta del proceso .....	71
<b>Figura 25.</b> Valores observados ( $S_{exp}$ ) vs valores predichos ( $S_{cal}$ ) del contenido de azufre en refinado después de la desulfuración extractiva de gasolina.....	73
<b>Figura 26.</b> Gráficas de superficies de respuesta y de contorno de las interacciones entre los factores del proceso de desulfuración extractiva.....	75
<b>Figura 27.</b> Perfiles de respuesta predictores de cada factor en la optimización del modelo ajustado.....	77
<b>Figura 28.</b> Espectros ATR-IR corregidos del [BMIM] [BF <sub>4</sub> ] antes y después del proceso EDS y de los compuestos extraídos.....	81
<b>Figura 29.</b> Reúso y recicló de [BMIM] [BF <sub>4</sub> ] saturado .....	84
<b>Figura 30.</b> Regeneración y recicló de [BMIM] [BF <sub>4</sub> ] saturado.....	86
<b>Figura 31.</b> Espectros ATR-IR corregidos del [BMIM] [BF <sub>4</sub> ] después del proceso de regeneración. ....	88
<b>Figura 32.</b> Curva de solubilidad de la gasolina en [BMIM] [BF <sub>4</sub> ] a una relación másica 1:1 .....	90
<b>Figura 33.</b> Remoción de azufre del combustible modelo usando [BMIM] [BF <sub>4</sub> ] a diferentes temperaturas de extracción. ....	91

## ÍNDICE DE ECUACIONES

<b>Ecuación 1.</b> Ley de Nernst.....	21
<b>Ecuación 2.</b> Selectividad.....	22
<b>Ecuación 3.</b> Regla de la palanca .....	24
<b>Ecuación 4.</b> Cantidad de extracto en contacto sencillo.....	28
<b>Ecuación 5.</b> Cantidad de extracto en contacto múltiple a corriente cruzada .....	30
<b>Ecuación 6.</b> Balance de masa con líquidos totalmente inmiscibles.....	31
<b>Ecuación 7.</b> Cantidad de extracto en contacto múltiple a contracorriente.....	33
<b>Ecuación 8.</b> Modelo de regresión en unidades codificadas para valores observados.....	72
<b>Ecuación 9.</b> Modelo de regresión en unidades reales para valores calculados.....	73
<b>Ecuación 10.</b> Eficiencia de desulfuración.....	78
<b>Ecuación 11.</b> Coeficiente de distribución .....	78
<b>Ecuación 12.</b> Solubilidad de la gasolina en el IL.....	89
<b>Ecuación 13.</b> Gravedad API .....	94
<b>Ecuación 14.</b> Valor calorífico superior (HHV, higher heating value).....	94

## RESUMEN

En el presente trabajo se pretende demostrar la importancia que tiene el uso del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM] [BF<sub>4</sub>] como un solvente verde en la desulfuración extractiva de gasolina comercializada en el Ecuador, como una alternativa a la desulfuración convencional (HDS) debido a su limitada capacidad de eliminar compuestos aromáticos sulfurados. La desulfuración extractiva de la gasolina fue evaluada por medio de un diseño factorial 2<sup>3</sup> para encontrar las mejores condiciones de extracción en base a temperatura (25 y 35 °C), relación másica alimentación/solvente (3:1 y 1:1) y número de etapas de extracción (1 y 3 etapas), obteniéndose como máximo una eficiencia de remoción de azufre del 40%. Los valores bajo de solubilidad de la gasolina en el IL, la determinación de la densidad y el HHV de la gasolina desulfurada indican que conserva sus propiedades después de la extracción. Además, se investigó la capacidad de extracción del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] en la eliminación de compuestos aromáticos de azufre de la gasolina extra, su mecanismo de extracción, los efectos de reuso del IL saturado y su regeneración mediante ciclos de lavado con agua y/o éter dietílico. Un análisis de la factibilidad económica y ambiental de su implementación industrial también fue tratado.

### **PALABRAS CLAVE:**

- **GASOLINA - DESULFURACIÓN EXTRACTIVA**
- **LÍQUIDO IÓNICO - REGENERACIÓN**
- **LÍQUIDO IÓNICO - REÚSO**
- **SOLUBILIDAD DE LA GASOLINA**

## ABSTRACT

In this work, we intend to demonstrate the importance of the use of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [BMIM] [BF<sub>4</sub>] as a green solvent in the extractive desulfurization of gasoline commercialized in Ecuador, as an alternative to conventional desulfurization (HDS) due to its limited ability to remove sulfur-containing aromatic compounds. The extractive desulfurization of gasoline was evaluated by means of a factorial design 2<sup>3</sup> to find the best extraction conditions based on temperature (25 and 35 ° C), feed/solvent mass ratio (3:1 and 1:1) and number of extraction stages (1 and 3 stages), obtaining a maximum sulfur removal efficiency of 40%. The low solubility values of gasoline in the IL and the determination of the density and HHV of the desulfurized gasoline indicate that it retains its properties after extraction. In addition, the extraction capacity of [BMIM] [BF<sub>4</sub>] in the removal of aromatic sulfur compounds from the extra gasoline, its extraction mechanism, the reuse effects of saturated IL and its regeneration by means of water and/or diethyl ether washing cycles were investigated. An analysis of the economic and environmental feasibility of its industrial implementation was also addressed.

### KEYWORDS:

- **GASOLINE-EXTRACTIVE DESULFURATION**
- **IONIC LIQUID-REGENERATION**
- **IONIC LIQUID-REUSE**
- **SOLUBILITY OF GASOLINE**

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Antecedentes

La extracción líquida es una operación unitaria de transferencia de masa que consiste en poner una mezcla líquida en contacto con un segundo líquido miscible, que selectivamente extrae uno o más de los componentes de la mezcla (Treybal, 1998). Las dos fases líquidas deben ser: totalmente inmiscibles (insolubles entre sí) o parcialmente inmiscibles para que ocurra el proceso de extracción (Wankat, 2008).

En la actualidad, las refinerías poseen diferentes procesos comerciales cuyo principio de separación es la extracción líquido-líquido, por ejemplo, en la remoción de azufre y nitrógeno de sus corrientes hidrocarburíferas, obtención de ceras parafínicas, refinación de aceites lubricantes y disolventes, etc. (EcuRed, 2013). Las principales diferencias entre estas tecnologías radican en el disolvente empleado, por ejemplo, de acuerdo a Wankat (2008), los hidrocarburos aromáticos, como benceno, tolueno y los xilenos se separan de las parafinas mediante extracción con un solvente tal como el sulfolano.

La presencia de compuestos que contienen azufre y nitrógeno actúan como inhibidores del catalizador en los procesos de refinación de crudo (Meyers, 2004), por ello, Barbosa (2014) menciona que el desarrollo de los procesos de desulfuración y su importancia en la refinación de petróleo ha hecho que se realicen varios estudios con el uso de solventes, zeolitas y por vía catalítica, siendo este último el motor principal del hidrotratamiento (HDT), el cual consiste principalmente en acondicionar la corriente de destilados a las unidades de reforming catalítico e

isomerización en presencia de hidrógeno y un catalizador. Los procesos de HDT se pueden subdividir en hidrodesaromatización (HDA), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesulfuración (HDS) dependiendo de los compuestos a saturar o elementos a remover.

Otra alternativa para la HDS es la desulfuración extractiva (EDS) que es un método de extracción operada en condiciones suaves y simples, sin alterar la estructura química de los compuestos en aceites combustibles (Abro et al., 2014). Así varios disolventes moleculares, tales como el polialquilenglicol, imidazolidinona, pirimidinona y dimetilsulfóxido se han probado para EDS; sin embargo, la naturaleza volátil de tales disolventes moleculares junto con el número limitado de extractantes adecuados impidió la aplicación final de EDS en las industrias debido a la pérdida volátil de disolvente y la difícil regeneración del extractante (Gates & Topsøe, 1997).

En las últimas décadas, se ha estudiado intensamente la desulfuración extractiva utilizando líquidos iónicos como disolvente (IL-EDS) donde los resultados de la investigación indican un buen futuro para IL-EDS como una posible alternativa o complemento a HDS (Abro et al., 2014). La posibilidad de regeneración y reciclaje de los líquidos iónicos (IL) para la extracción ha demostrado su potencial aplicación para la comercialización por lo que siguen siendo una clase de solventes ideales para obtener combustible líquido limpio en un futuro. De acuerdo a Anugwom, Mäki-Arvela y Salmi (2011) y Zhang, Zhang y Zhang (2004) durante la regeneración, los compuestos de azufre en las proximidades de las moléculas del disolvente son repelidos; después de la regeneración, las estructuras originales de las IL permanecen inalteradas por lo que los IL se reutilizan sin ninguna disminución notable en la eficiencia de los combustibles.

## 1.2 Planteamiento del problema

Las corrientes petroquímicas contienen, además de componentes mono y/o poliaromáticos, componentes heterocíclicos que comprenden compuestos de azufre y nitrógeno. Por ejemplo, la gasolina contiene componentes mono-aromáticos de azufre y nitrógeno presentes como tiofeno y pirrol; mientras que el diésel comprende poli-aromáticos y, por lo tanto, contiene compuestos aromáticos de azufre y nitrógeno superiores tales como benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), indol y carbazol y similares (Hansmeier, Meindersma, & de Haan, 2011). Dado que estos compuestos son responsables de la formación de smog, gases ácidos, lluvia ácida y emisiones de óxido de nitrógeno (NOx), los componentes heterocíclicos deben eliminarse. Adicionalmente, numerosos procesos de refinería se ven afectados por la presencia de componentes que contienen azufre y nitrógeno; en particular, los compuestos de nitrógeno actúan como veneno del catalizador en el proceso de desulfuración (Meyers, 2004).

La gasolina es una mezcla de diferentes corrientes de refinería de las cuales, la nafta de la unidad de fraccionamiento catalítico fluidizado (FCC) es la fuente principal de azufre para combustibles carburantes aportando generalmente hasta un 90% del azufre que la gasolina comercial contiene puesto que, de acuerdo al estudio realizado para International Council on Clean Transportation (ICCT) (2011), el contenido de azufre de la nafta de FCC es alrededor de 1/10 del contenido de azufre en el crudo refinado. Por ello, el petróleo crudo que contiene 2% de azufre (20000 ppm) podría producir una nafta de FCC con contenido de azufre de aproximadamente 0,2% (2000 ppm). La nafta del proceso de coquización y de destilación directa aporta la mayor parte del azufre restante en la mezcla de gasolina.

En Ecuador, la Refinería Estatal de Esmeraldas (REE) cuenta con una unidad de FCC, una unidad hidrodesulfuradora de diésel, una unidad de reformación catalítica de nafta pesada de destilación primaria con regeneración continua (CCR) y una unidad hidrodesulfuradora de nafta pesada, cada una con sus respectivos catalizadores que en sus procesos químicos son susceptibles de ser envenenados por compuestos nitrogenados y de azufre presentes en las corrientes de alimentación de acuerdo a la información de la Empresa Pública de Hidrocarburos del Ecuador (EP PETROECUADOR, 2013). Además, se están introduciendo regulaciones cada vez más estrictas para limitar el contenido de azufre y nitrógeno en los fuel oil, por ejemplo, el contenido máximo de azufre en todos los combustibles de transporte en muchos países europeos se estableció en 10 ppm en 2010, en comparación con 150 ppm y 350 ppm límite en 2003 para la gasolina y el diésel respectivamente. Mientras que el límite de contenido de nitrógeno para el combustible diésel se redujo de  $> 70$  ppm en 2003 a  $< 0.1$  ppm en 2010 (Chen et al., 2014). Para nuestro país, los límites permisibles de azufre en gasolinas son de 650 ppm y 500 ppm para el diésel mientras que los límites permisibles para el contenido de nitrógeno no está normado por el Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN, 2016).

### **1.3 Justificación e Importancia**

Actualmente en el Ecuador se ha aumentado la explotación de petróleo crudo pesado trayendo consigo a más de una producción desproporcionada de fuel oil, un nivel excepcionalmente alto de azufre en las corrientes de refinados. Este problema no sólo es propio de nuestro país sino también es un inconveniente creciente en las reservas mundiales de petróleo crudo por lo que en busca de tener una flexibilidad en el futuro se trata de extraer con mayor

efectividad los compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno presentes en el crudo, compuestos que pueden envenenar y desactivar los catalizadores utilizados en los procesos de conversión de destilados causando grandes pérdidas económicas. Desde el punto de vista ambiental, los rigurosos reglamentos hacen que el Estado proporcione combustibles con bajo contenido de azufre, es por ello que de acuerdo al Plan Operativo Anual del 2017 se busca mejorar tecnologías de restauración ambiental para la eliminación de pasivos ambientales teniendo como meta para el 2017, reducir el contenido de azufre en diésel premium a máximo 500 ppm y el contenido de azufre en gasolinas a máximo 650 ppm (EP PETROECUADOR, 2016).

Para cumplir con estos estrictos reglamentos se requieren catalizadores nuevos y más activos, así como condiciones de operación más severas. Para alcanzar estas concentraciones tan bajas de azufre, el catalizador debe ser capaz de eliminar las especies sulfuradas más difíciles por ejemplo, los dibenzotiofenos (Meyers, 2004), los cuales son compuestos que el HDS no es capaz de eliminarlos debido a la adsorción estéricamente impedida en la superficie del catalizador, a menos que se opere a altas condiciones de temperatura y presión (Abro et al., 2014) que supondría mayor control y gasto energético y económico.

Por lo tanto, el presente trabajo busca investigar una alternativa para la desulfuración de las gasolinas comercializados en el Ecuador mediante la extracción líquido-líquido de compuestos de azufre mono y poliaromáticos empleando líquidos iónicos que a diferencia de los disolventes moleculares tradicionales, los IL están completamente compuestas de cationes y aniones dando como resultado una presión de vapor insignificante, facilitando su regeneración del extracto mediante una destilación simple, confiriéndole a este método una operación en condiciones bajas y simples, sin alterar la estructura química de los compuestos en los fueloil y por ende, los compuestos de azufre extraídos se pueden reutilizar como materias primas (Abro

et al., 2014), por ejemplo, los tiofenos y benzotiofenos pueden ser usados en la síntesis de tintes, fármacos y pesticidas. Así mismo, la evaluación económica realizada por Meindersma, et al. (2008) indica que un proceso de extracción basado en líquido iónico es beneficioso en términos de inversión y costos operacionales. Por lo tanto, en particular para compuestos aromáticos con alto contenido de azufre, la extracción puede ser una posibilidad económicamente atractiva.

## **1.4 Objetivos**

### **1.4.1 Objetivo General**

Desulfurar extractivamente la gasolina comercializada en el Ecuador empleando tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM] [BF<sub>4</sub>] como solvente de extracción.

### **1.4.2 Objetivos Específicos**

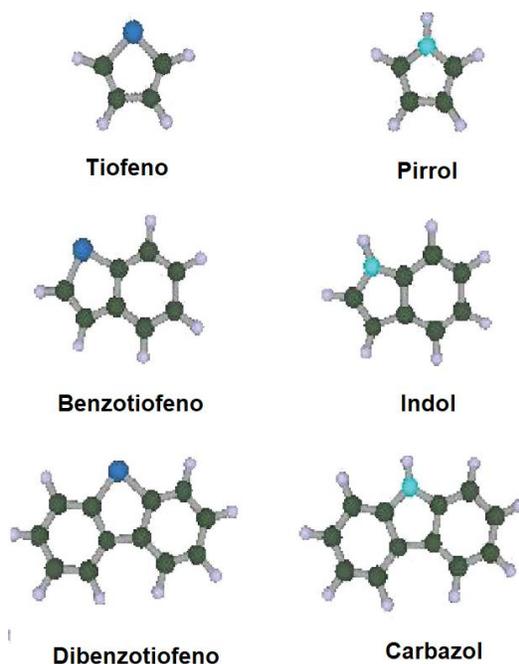
- Determinar la concentración de azufre total inicial en la gasolina comercial.
- Determinar la mejor combinación de factores experimentales tales como la relación IL-gasolina en la alimentación, la temperatura y el número de etapas de extracción que favorecen la remoción de azufre.
- Evaluar la factibilidad de implementar a nivel industrial la mejor combinación de desulfuración extractiva obtenida en el laboratorio.

## CAPÍTULO II

### FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Con el rápido desarrollo de la petroquímica y la industria del automóvil, la contaminación del aire causada por las emisiones de óxido de azufre (SO<sub>x</sub>) se ha convertido en uno de los problemas cada vez más graves en el mundo. En los últimos años, se ha prestado considerable atención a la desulfuración profunda de gasolina y diésel debido a los efectos ambientales adversos asociados al proceso de combustión de los combustibles obligando a las autoridades gubernamentales a establecer límites de contenido de azufre en los combustibles a niveles ultrabajos (<10 ppm) (Chu et al., 2008).

Además, numerosos procesos de refinería se ven afectados por la presencia de componentes que contienen azufre y nitrógeno ya que actúan como veneno del catalizador en el proceso de desulfuración. En la Figura 1, se muestran los aromáticos típicos de azufre y nitrógeno presentes en la gasolina y el combustible diésel.



**Figura 1.** Componentes de azufre aromáticos (izquierda) y nitrógeno (derecha) presentes en la gasolina y el combustible diésel

Fuente: (Hansmeier et al., 2011)

De acuerdo a Hansmeier et al., (2011) la gasolina contiene componentes mono-aromáticos junto con componentes de azufre y nitrógeno como los mercaptanos, tiofeno y pirrol; mientras que el diésel comprende poli-aromáticos y, por lo tanto, contiene compuestos aromáticos de azufre y nitrógeno superiores tales como benzotiofeno, dibenzotiofeno, indol y carbazol y similares.

Debido a ello, la industria de las refinerías utiliza procesos catalíticos para la desulfuración de combustibles de transporte mediante el hidroprocesamiento o hidrotratamiento. Si bien el rendimiento de los catalizadores convencionales de hidroprocesamiento han sido altamente efectivos para la reducción de altos niveles de azufre, alcanzar una mayor eliminación del azufre residual en forma de compuestos aromáticos de los combustibles procesados aumenta significativamente el costo del hidroprocesamiento (Zhang et al., 2004).

## 2.1 Procesos de tratamiento convencional, el hidrotratamiento (HDT)

El hidrotratamiento (HDT) es un proceso utilizado para eliminar impurezas tales como azufre, nitrógeno, haluros e impurezas de trazas de metales que pueden desactivar catalizadores de proceso. El hidrotratamiento también mejora la calidad de la conversión de olefinas y diolefinas a parafinas con el fin de reducir la formación de compuestos insolubles en los combustibles (Speight, 2006).

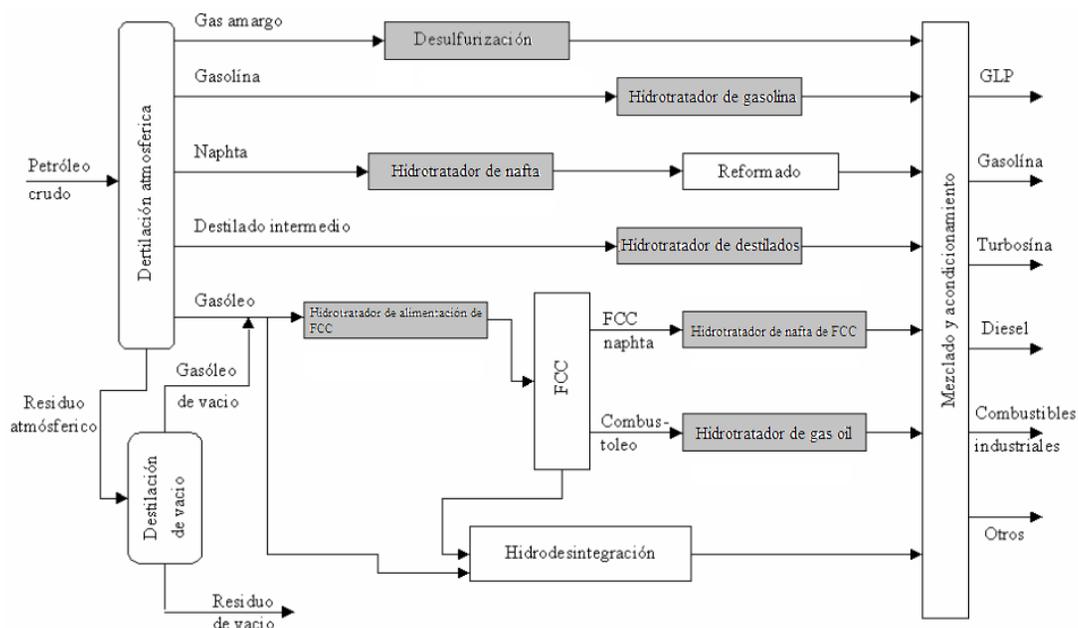
Los procesos de hidrotratamiento varían según la materia prima disponible y los catalizadores utilizados, en donde Jones & Pujadó, (2006) indica que por lo general operan a altas presiones de hidrógeno de entre 200 y 2000 psia y temperaturas que oscilan entre 290 y 370 °C en las cuales los límites inferiores representan las condiciones mínimas de operación para el hidrotratamiento de nafta y los valores más altos muestran las condiciones de operación utilizadas para hidrotratamiento de los residuos atmosféricos. Por otra parte, los catalizadores más utilizados son el sulfuro de tungsteno-níquel, cobalto-molibdeno-alúmina, óxido de níquel-sílice-alúmina y platino-alúmina.

La reacción generalmente tiene lugar en la fase de vapor mediante el hidrógeno proveniente de un reformador catalítico pero, dependiendo de la aplicación puede ser también una reacción de fase mixta. Esta reacción es llevada a cabo habitualmente en reactores de lecho fijo con regeneración de catalizador a altas condiciones de presión y temperatura. Los productos de reacción se enfrían en un intercambiador de calor y se conducen a un separador de alta presión, donde se separa el gas de hidrógeno para su reciclado. Además de los productos tratados, el proceso produce una corriente de gases combustibles livianos, sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) y

amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) que son separados del gas de reciclaje en una unidad por medio de una inyección de agua bajo condiciones de alta presión empleadas. (Speight, 2006).

A través de una investigación, Rosales, (2004) señala que la mayoría de las refinerías que elaboran productos livianos tienen muchas unidades de hidrotratamiento las cuales operan en diferentes fracciones de petróleo crudo que varían de las naftas livianas al crudo pesado, flujos de refinería intermedios, materias primas, componentes de mezcla y cumplen diferentes propósitos (ver Figura 2). Por ejemplo:

- Todos los reformadores catalíticos tienen hidrotratadores de nafta que reducen el contenido de azufre de la alimentación del reformador para proteger el catalizador.
- En las muchas refinerías que producen un tipo de crudo sulfurado para refinación tienen hidrotratadores de la alimentación para las unidades de FCC destinados a reducir las emisiones de óxidos de azufre, proteger el catalizador de la contaminación por nitrógeno y metales, mejorar los rendimientos del craqueo y reducir el contenido de azufre de los productos obtenidos en el proceso de FCC incluidos aquellos que se incorporan a la gasolina y las mezclas de diésel (ICCT, 2011).
- Los hidrotratadores también eliminan el azufre de las fracciones de destilado intermedio individual o de las mezclas de las mismas, como así también de otros flujos de refinación, para cumplir con las especificaciones sobre el contenido de azufre final en los productos terminados.



**Figura 2.** Esquema de refinación de petróleo

Fuente: (Rosales, 2004)

Los procesos de HDT dependiendo de los compuestos a saturar o elementos a remover tienen diferentes denominaciones, por ejemplo, el destinado a eliminar el azufre se define usualmente como hidrodeshulfuración (HDS), mientras que el proceso por el cual se elimina el nitrógeno se denomina hidrodeshnitrogenación (HDN), y así sucesivamente tales como la hidrodesharomatización (HDA), hidrodeshmetalización (HDM), hidrodeshoxigenación (HDO), etc.

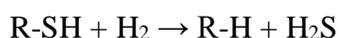
### 2.1.1 Hidrodeshulfuración (HDS)

La eliminación de azufre es uno de los procesos más importantes en la refinación de petróleo logrado convencionalmente mediante la hidrodeshulfuración. Esta tecnología está basada en la reacción catalítica de los compuestos orgánicos de azufre presentes en la materia prima para producir sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos no azufrados (Rosales, 2004) que posteriormente son separados, el  $H_2S$  es enviado a un proceso Claus para la recuperación de azufre elemental

mientras que, los hidrocarburos desulfurados continúan en el proceso de refinado. El azufre se encuentra en todo el rango de ebullición de las fracciones de petróleo en forma de los siguientes seis tipos de azufre: mercaptanos, sulfuros, di-sulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos (Jones & Pujadó, 2006).

La reacción de hidrodesulfuración tiene lugar en un reactor de lecho fijo que se carga mediante la alimentación del combustible y el exceso de gas hidrógeno entre 300 y 345 °C y 30 y 100 bares. Los catalizadores son alúmina porosa cargada con sulfuro de molibdeno y aditivos de níquel Ni/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o cobalto Co/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kareem, 2017; Speight, 2006). Las reacciones típicas para cada tipo de compuesto de azufre se muestran a continuación.

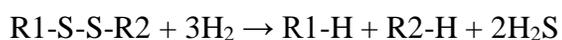
#### Mercaptanos



#### Sulfuros



#### Di-sulfuros



#### Tiofenos



Los compuestos alifáticos de organosulfuro son muy reactivos en procesos de hidrotratamiento convencionales, y pueden eliminarse sin mucha dificultad. Sin embargo, por lo expuesto por Zhang et al. (2004), los compuestos de azufre aromáticos que incluyen tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofeno y derivados, tales como metildibenzotiofenos y similares, son difíciles de convertir ya que la adsorción en la superficie del catalizador está estéricamente

impedida. Por lo tanto, los compuestos de azufre aromáticos presentan los desafíos más difíciles para los procesos de HDS.

La mejora adicional del proceso HDS para la desulfuración profunda se limita a condiciones de operación cada vez más severas a un alto costo. Además, el proceso de HDS profundo requerirá un aumento considerable en el consumo de energía e hidrógeno, que puede mejorar sustancialmente la reactividad y la selectividad del catalizador pero dando como resultado reacciones secundarias indeseables. Tales reacciones secundarias pueden conducir a una disminución en el número de octano de la gasolina (Chu et al., 2008) y, en el caso de los combustibles diésel, debido a las severas condiciones HDS que son necesarias para producir diésel ultra bajo en azufre, el número de cetano también se ve afectado (Hansmeier et al., 2011).

### **2.1.2 Hidrodesnitrogenación (HDN)**

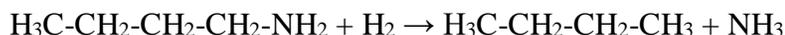
Además de los compuestos azufre (compuestos S), los compuestos de nitrógeno (compuestos N) en los aceites combustibles también deben eliminarse debido a que éstos últimos son considerados como fuertes inhibidores del proceso de hidrodesulfuración y pueden afectar la estabilidad del aceite combustible y conducir a la emisión de NO<sub>x</sub> (Chen et al., 2014). La eliminación de nitrógeno, es conocida como desnitrogenación o hidrodesnitrogenación (HDN) en la que los compuestos orgánicos de nitrógeno se convierten en amoníaco (Speight, 2006).

El nitrógeno se encuentra principalmente en el extremo más pesado de las fracciones de petróleo en estructuras de anillos aromáticos de cinco y seis miembros. Así mismo, Zhang, et al. (2004) mencionan que la hidrogenación de las estructuras aromáticas de nitrógeno es muy dependiente de la presión parcial de hidrógeno convirtiéndola en la etapa de reacción limitante en

la velocidad de eliminación de nitrógeno. Por lo tanto, la complejidad molecular como la cantidad de moléculas que contienen nitrógeno consume más hidrógeno durante el proceso de HDN al momento de la eliminación de compuestos cíclicos tales como carbazol, piridina y sus derivados.

La reacción de desnitrogenación procede a través de un camino diferente del de la desulfuración, mientras que en la desulfuración el azufre se elimina primero y la olefina creada como un intermedio se satura, en la desnitrogenación el aromático se satura primero y luego se elimina el nitrógeno (Jones & Pujadó, 2006). Algunos ejemplos típicos de reacciones de desnitrogenación se muestran a continuación.

Amina



Pirrol



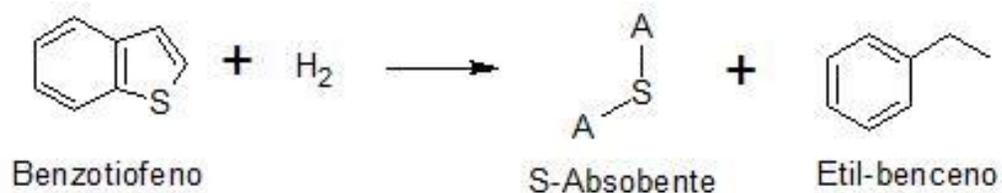
## 2.2 Métodos alternativos de desulfuración

Con el fin de mejorar, complementar o reemplazar la tecnología de los procesos convencionales de HDS, las tecnologías alternativas son de particular interés en proporcionar soluciones potenciales para combustibles libres de azufre. Para ello, se ha investigado algunos métodos como la extracción, oxidación, adsorción y el bioprocesamiento del combustible (Chen et al., 2014), entre los cuales se prefiere la desulfuración extractiva porque opera en condiciones

suaves y simples, no altera la estructura química de los compuestos en el combustible y los compuestos de azufre y nitrógeno extraídos se pueden reutilizar como materias primas.

### 2.2.1 Desulfuración adsorbente (ADS)

En la desulfuración adsorbente (ADS), los compuestos de azufre de la fracción de petróleo se eliminan por su adsorción en un adsorbente y una recuperación de la parte orgánica (ver Figura 3). La ADS puede ser reactiva o directa y el tipo de adsorbente tiene un efecto pronunciado sobre la eficiencia de adsorción (Kareem, 2017). La elección del adsorbente es uno de los principales factores que influyen en la eficiencia de la adsorción por lo que Abro, et al. (2014) recopiló en su investigación diferentes tipos de adsorbentes, por ejemplo, carbón activado, alúmina, zeolitas, zirconia y gel de sílice, entre los cuales, el carbón activado es el más estudiado debido a su área superficial efectiva y buena porosidad. Sin embargo, la ADS tiene algunas desventajas, por ejemplo, un requisito previo importante es que no adsorba olefinas e hidrocarburos, sino que debe ser específico para adsorber compuestos de azufre así como también es la dificultad en la regeneración de adsorbente (Rosales, 2004).



**Figura 3.** Desulfuración por adsorción reactiva

Fuente: (Rosales, 2004)

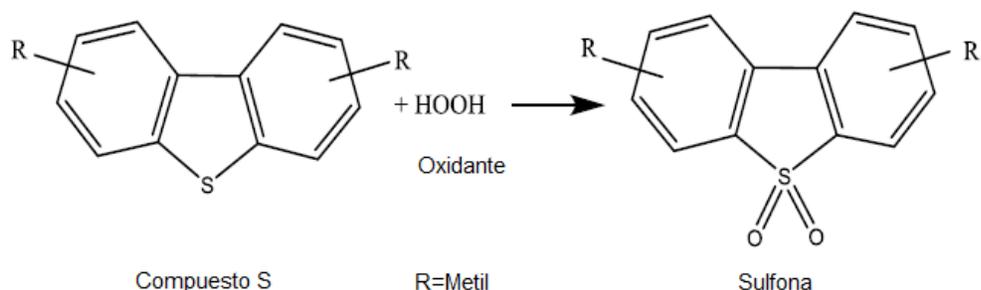
### **2.2.2 Biodesulfurización (BDS)**

La biodesulfuración (BDS) se considera un proceso verde en el que se utilizan microorganismos para eliminar los átomos azufre de los compuestos orgánicos. Los microorganismos tienen la capacidad natural de consumir compuestos de azufre aromáticos como fuente de energía y metabolizar los compuestos orgánicos mediante la ruptura oxidativa del enlace C-C y C-S o por ruptura reductiva del enlace C-S (Abro et al., 2014). Sin embargo, la biodegradación lenta, la idoneidad del biocatalizador y debido a la sensibilidad de los microbios vivos en la naturaleza, el almacenamiento, el transporte, el tratamiento y el almacenamiento sanos de microorganismos en el entorno de la refinería son problemáticos (Kareem, 2017).

### **2.2.3 Desulfuración oxidativa (ODS)**

La desulfuración oxidativa (ODS) es capaz de eliminar los compuestos de azufre sin requerir el consumo de hidrógeno ni alterar la composición del combustible procesado en condiciones manejables de alrededor de 366 K y 1 bar (Rosales, 2004). Generalmente, los ODS incluyen dos pasos. En el primer paso, los sulfuros se oxidan en sulfóxidos o sulfonas mediante un oxidante como el peróxido de hidrógeno. (Ver Figura 4). En el segundo paso, estos sulfóxidos o sulfonas se separan del fuel oil por extracción con disolvente en función de su mayor polaridad. El solvente usado luego se recupera por destilación (Kareem, 2017). Muchos otros ácidos orgánicos e inorgánicos, como el ácido fórmico, acético y perfórmico, se usan como catalizadores en la tecnología de ODS, mientras que el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) se usa comúnmente en ODS como oxidante. La selección del oxidante y el disolvente de extracción son dos desafíos en

ODS puesto que un solvente incorrecto puede causar la eliminación de hidrocarburos como compuestos aromáticos y olefinas (Abro et al., 2014).



**Figura 4.** Reacción de desulfuración oxidativa general

Fuente: (Kareem, 2017)

#### 2.2.4 Desulfuración extractiva (EDS)

La desulfuración extractiva (EDS) se basa en las operaciones de separación por medio de una destilación extractiva o la extracción líquido-líquido de los compuestos aromáticos de azufre sin la necesidad de un catalizador e hidrógeno con el fin de no alterar la composición del combustible procesado.

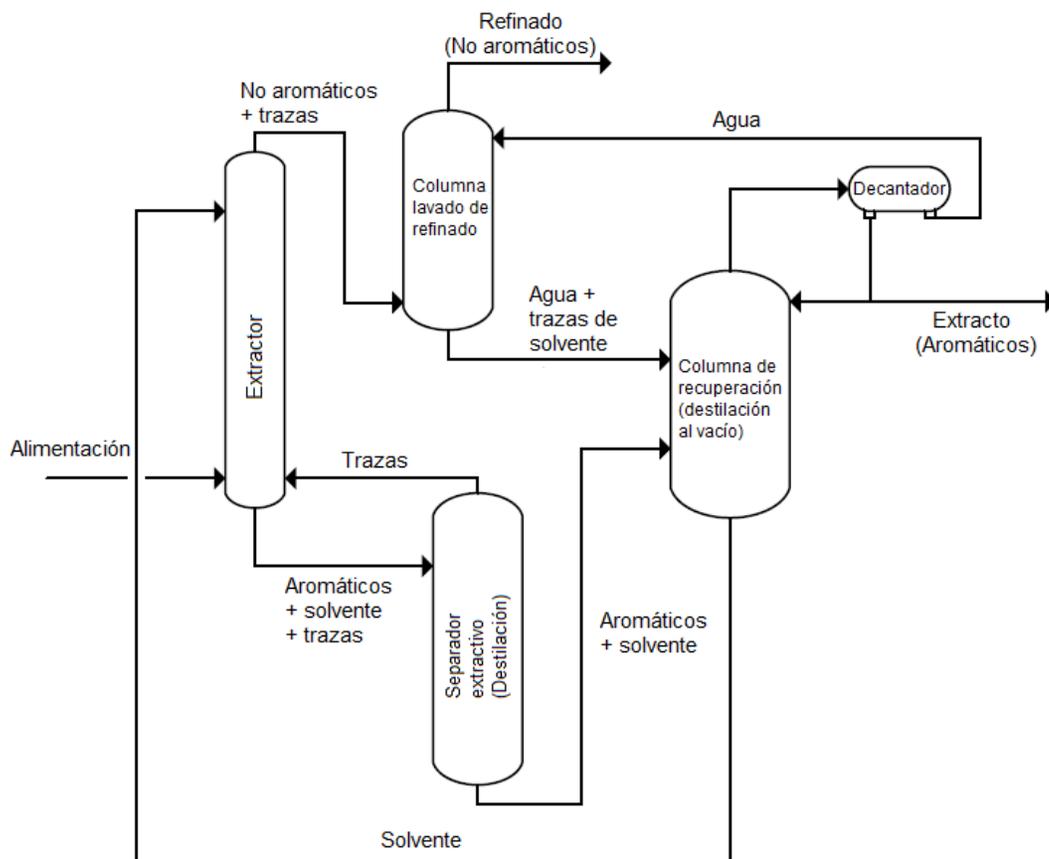
La destilación extractiva se utiliza ampliamente en las industrias química y petroquímica para separar mezclas azeotrópicas, de bajo punto de ebullición y baja volatilidad relativa con el uso de un compuesto adicional para interactuar con los componentes de diferentes estructuras químicas dentro de la mezcla. La principal ventaja del proceso de destilación extractiva es que puede utilizar dos variables clave: la solubilidad o afinidad del disolvente y las diferencias de punto de ebullición de los componentes clave que se van a separar (Gutiérrez-Hernández, 2013).

Por el contrario, la extracción líquido-líquido se basa en la separación de componentes de una mezcla líquida poniéndolo en contacto con una fase líquida llamada disolvente (Huang,

Chen, Zhang, Liu, & Li, 2004) a condiciones suaves y simples, es decir, a baja temperatura y presión (Abro et al., 2014). Este proceso aprovecha las diferencias en las propiedades químicas de los componentes de alimentación, tales como las diferencias en la polaridad y el carácter hidrófilo o hidrofóbico (Gutiérrez-Hernández, 2013).

La elección del disolvente de extracción es un factor principal en EDS debido a que existen algunos problemas cuando se usan disolventes volátiles, tales como polialquilenglicol, imidazolidinona, pirimidinona y dimetilsulfóxido. La idealidad del solvente depende de su eficiencia, reciclabilidad y reutilización, y por lo tanto, la tarea más importante para los investigadores es descubrir una técnica para sustituir los compuestos orgánicos volátiles por solventes verdes (Nie, Li, Sun, Meng, & Wang, 2006).

Un proceso comercial de extracción casi siempre incluye dos o más unidades adicionales a la columna de extracción, las cuales son necesarias para purificar las corrientes de extracto y refinado, y aislar los productos deseados. En la Figura 5 se presenta el proceso de extracción líquido-líquido que utiliza sulfolano como disolvente afín a los compuestos aromáticos y los separa de las mezclas no aromáticas.



**Figura 5.** Proceso de extracción líquido-líquido

Fuente: (Gutiérrez-Hernández, 2013)

### 2.3 Extracción líquida

La extracción es una de las operaciones básicas que tienen como fundamento la difusión de materia. La materia a extraer puede estar contenida en un líquido o en un sólido, distinguiéndose así entre extracción líquido-líquido y la extracción sólido-líquido (Vian & Ocón, 1976). La extracción tiene grandes analogías con el resto de las operaciones de transferencia de masa (absorción, destilación, humidificación, secado, adsorción y cristalización). Actualmente se han desarrollado procesos mixtos, tales como la destilación extractiva en que la adición de un disolvente modifica las volatilidades de dos sustancias en el sentido de mejorar su separación.

La extracción líquido-líquido o también llamada extracción líquida es un proceso en el que se eliminan uno o más solutos de una mezcla líquida llamada alimentación por su transferencia hacia una segunda fase líquida denominada disolvente, después de ponerlos en contacto. De acuerdo a Wankat (2008), las dos fases líquidas deben ser totalmente inmiscibles (insolubles entre sí) o parcialmente inmiscibles. El disolvente puede ser un compuesto puro pero también se utiliza una mezcla parcialmente miscible para separar los componentes de otra recibiendo en este caso el nombre de extracción fraccionada (Vian & Ocón, 1976). El producto de la operación, rico en disolvente se llama extracto mientras que la corriente residual de donde se separó el soluto es el refinado (Treybal, 1998).

El proceso extracción líquida se basa principalmente en las distintas solubilidades del soluto en las dos fases líquidas para su separación y, además, aprovecha las diferencias en las propiedades químicas de los componentes de alimentación, tales como la polaridad y el carácter hidrófilo o hidrofóbico (Gutiérrez-Hernández, 2013).

La extracción es una operación unitaria común en el laboratorio y la industria donde el proceso comprende la unidad de extracción y el proceso de recuperación de solvente. Sin embargo, en muchas aplicaciones, el paso posterior de recuperación de solvente es más costoso que la misma extracción. En la actualidad, la extracción aumenta cada día más su campo de aplicación y la mayoría de los procesos de extracción en la industria del petróleo se al endulzamiento de naftas ligeras, la separación de hidrocarburos en el tratamiento de aceites lubricantes del petróleo y la desulfuración de productos del petróleo.

### 2.3.1 Equilibrio de extracción líquido-líquido (ELL)

Un proceso de extracción cuenta por lo menos de un sistema de tres componentes existentes en cierta concentración en dos fases. Con el fin de analizar el equilibrio de las fases como los balances de masa de estas mezclas ternarias, la Tabla 1 denota la nomenclatura a utilizar.

**Tabla 1.**

*Nomenclatura para la extracción*

<b>Nombres:</b>	
<b>A</b>	Soluto. Material que se va extraer
<b>B</b>	Diluyente. Líquido donde esta disuelto el soluto en la alimentación
<b>S</b>	Solvente. Líquido que va a extraer el soluto del diluyente
<b>Unidades de relación en pesos (A y B inmiscibles)</b>	
$x'_n$	Relación de pesos de soluto en el diluyente que sale de la etapa n, kg A/kg B
$y'_n$	Relación de pesos de soluto en el disolvente que sale de la etapa n, kg A/kg S
<b>Unidades de fracción en peso</b>	
$x_n$	Fracción en peso de soluto A en el refinado que sale de la etapa n
$x_F$	Fracción en peso de soluto A en las corrientes de alimentación
$y_n$	Fracción en peso de soluto A en el extracto que sale de la etapa n
$y_S$	Fracción en peso de soluto A en la corriente del disolvente
$R_n$	Tasa de flujo de refinado que sale de la etapa n, kg/h
$E_n$	Tasa de flujo de extracto que sale de la etapa n, kg/h
$S_n$	Tasa de flujo de disolvente que entra a la etapa n (no necesariamente puro), kg/h
$F$	Tasa de alimentación que entra al extractor, kg/h

Fuente: (Wankat, 2008)

La relación más sencilla, dada en el caso de una extracción de A en dos fases inmiscibles B y S, a una temperatura determinada, es conocida como ley de Nernst (Ecuación 1):

$$y_A = K_d x_A \quad (1)$$

Donde, en sistemas diluidos,  $K_d$  es una constante llamada coeficiente de distribución o reparto, que a concentraciones elevadas,  $K_d$  se vuelve una función de la temperatura (Vian & Ocón, 1976; Wankat, 2008). De la misma manera, en este sistema puede considerarse que la concentración del compuesto A en cada fase se correlaciona con la solubilidad de dicho compuesto en el disolvente puro. Por tanto, cuanto mayor sea la solubilidad de A en S a la solubilidad de A en B, mayor éxito tendrá la extracción.

El uso de la extracción para fraccionar componentes requiere de una buena selectividad del disolvente, por ende, éste debe ser muy selectivo hacia el soluto que se quiere y no muy selectivo para los contaminantes, por tanto, la selectividad  $\beta$  (Ecuación 2) así como el  $K_{\text{deseado}}$  deben ser grandes (Wankat, 2008).

$$\beta = \frac{K_{\text{deseado}}}{K_{\text{no deseado}}} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (2)$$

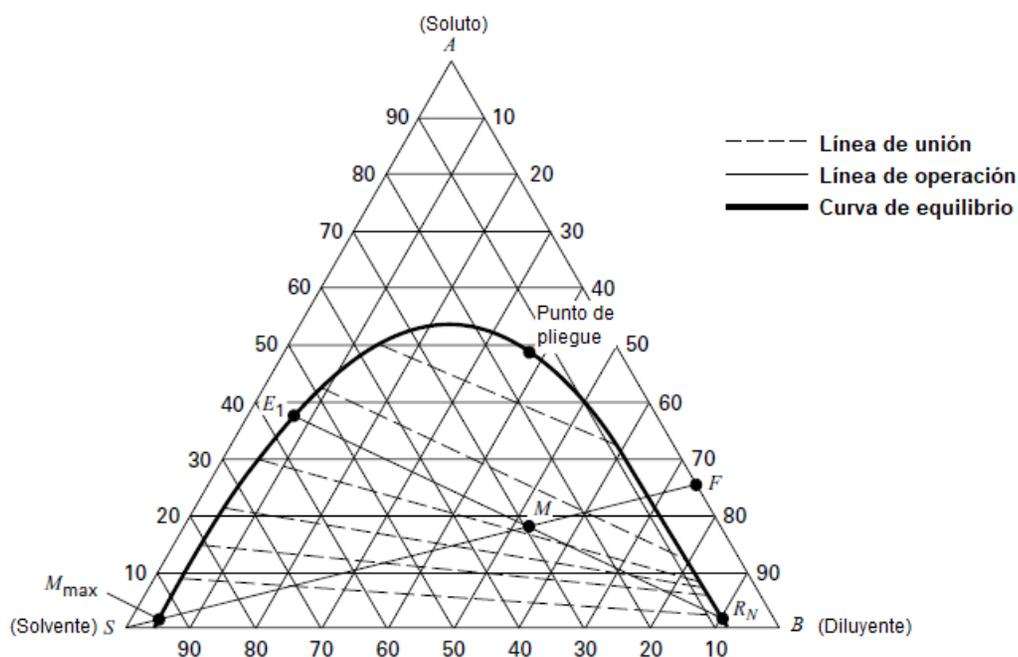
El solvente no debe ser fácil de separar del diluyente tanto si es un sistema totalmente inmisible como si se trata de un sistema parcialmente miscible donde sea fácil la separación por destilación. Además, el solvente debe ser no tóxico, no corrosivo, fácilmente asequible, químicamente estable, amigable con el ambiente y poco costoso (Treybal, 1998).

Por otro lado, muchas de los procesos de extracción poseen componentes que son miscibles entre sí en diversas proporciones, de modo que la ecuación de Nernst no es directamente aplicable. Por ello se ha recurrido a la representación gráfica de los ELL por medio del diagrama de triángulo equilátero introducido por Hunter y Nash o en un diagrama de triángulo rectángulo, como lo propuso por Kinney. En este trabajo los diagramas antes

mencionados se explicarán suponiendo un efecto de la presión despreciable y el efecto de la temperatura será representado por diversas isotermas en lugar de emplear otra coordenada.

### 2.3.1.1 Diagrama triangular equilátero

Este diagrama constituye un sistema ternario a una temperatura  $T$  por medio de un triángulo equilátero tal que los datos de ELL son como se muestran en la Figura 6, donde cada uno de sus vértices representa los componentes puros de soluto, diluyente y disolvente mientras que sus lados opuestos representan una composición de 0%; los lados del triángulo señalan las mezclas binarias correspondientes. (Treybal, 1998; Vian & Ocón, 1976).



**Figura 6.** Diagrama de ELL triangular equilátero

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

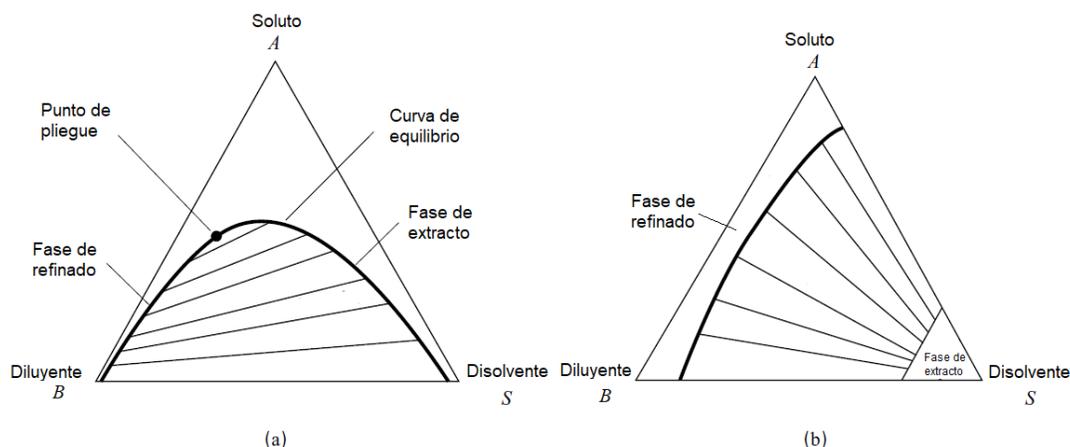
Dentro del diagrama se encuentra una línea en negrillas llamada curva de equilibrio o curva binodal porque el punto de pliegue separa la curva en un extracto a la izquierda y un refinado a la derecha (Vian & Ocón, 1976); de acuerdo a (Treybal, 1998), cualquier punto debajo de esta curva, tal como M, forma una mezcla ternaria de dos fases líquidas insolubles saturadas de composiciones en el equilibrio, indicadas por R (rico en B) y E (rico en S) y, la mezcla fuera de esta curva será una solución homogénea de una sola fase líquida. Las líneas discontinuas son líneas de unión o rectas de reparto que conectan las composiciones de las fases de equilibrio. Debido a que las líneas de unión se inclinan hacia arriba desde el lado B hacia el lado S, A tiene una concentración mayor en S que en B. Por lo tanto, en el gráfico, S es un disolvente efectivo para extraer A (Seader et al., 2006).

Una propiedad interesante de este diagrama es que cuando se agrega o se sustrae de una mezcla un componente u otra mezcla, el punto representativo M de la composición final está en línea recta con los puntos representativos de los otros dos R y E, cumpliéndose la regla de la palanca (Ecuación 3) tal que, de acuerdo a la Figura 6:

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

En este caso, el punto M son los kg de la nueva mezcla, así como  $x_M$  la composición de A en M.

Dichos diagramas están disponibles para una gran cantidad de sistemas, sin embargo, el común es el Tipo I, que se muestra en la Figura 7a; mucho menos comunes son los sistemas de tipo II, en la Figura 7b, que incluyen: (1) n-heptano / anilina / metilciclohexano, (2) estireno / etilbenceno / dietilenglicol, y (3) clorobenceno / agua / metiletiletona.

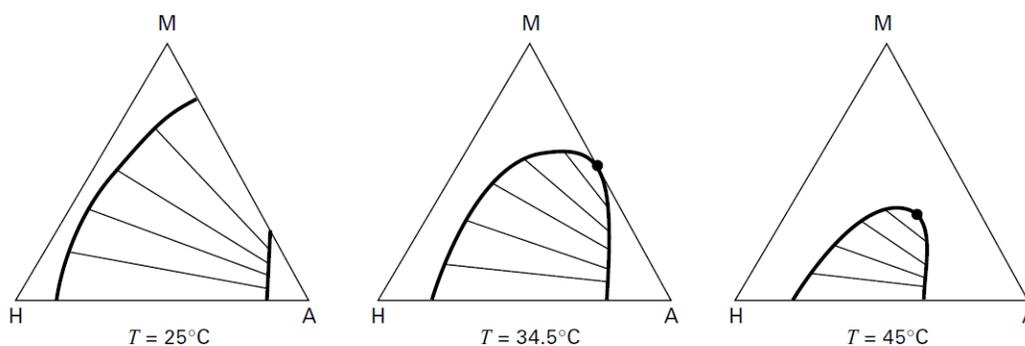


**Figura 7.** Clases comunes de sistemas ternarios: (a) Tipo I, un par inmisible; (b) Tipo II, dos pares inmiscibles

Fuente: (Seader et al., 2006)

Para el Tipo I existe solamente un sistema ternario de tres líquidos con un par parcialmente soluble, es decir, el soluto se disuelve completamente en el diluyente y el disolvente, mientras que éstos sólo lo son parcialmente y, el en Tipo II no lo son. Según (Seader et al., 2006) para los sistemas de Tipo I, cuanto mayor sea la región de dos fases en la línea BS, mayor será la inmiscibilidad del diluyente y el disolvente. Cuanto más cerca esté la cima de la región de dos fases del ápice A, mayor será el rango de composición de alimentación, a lo largo de la línea AB, que puede separarse con el disolvente S.

La temperatura ejerce un efecto apreciable sobre la forma de los diagramas, ya que el mismo sistema puede presentar varios tipos de diagrama a distintas temperaturas. En el caso de dos pares de componentes parcialmente miscibles, lo más usual es que se pase del diagrama representado en la Figura 7a al de la Figura 7b al disminuir la temperatura tal y como se muestra en la Figura 8. Aun así, la influencia de la temperatura sobre la forma del diagrama no puede ser predicha de antemano, y es preciso determinarla experimentalmente (Vian & Ocón, 1976).



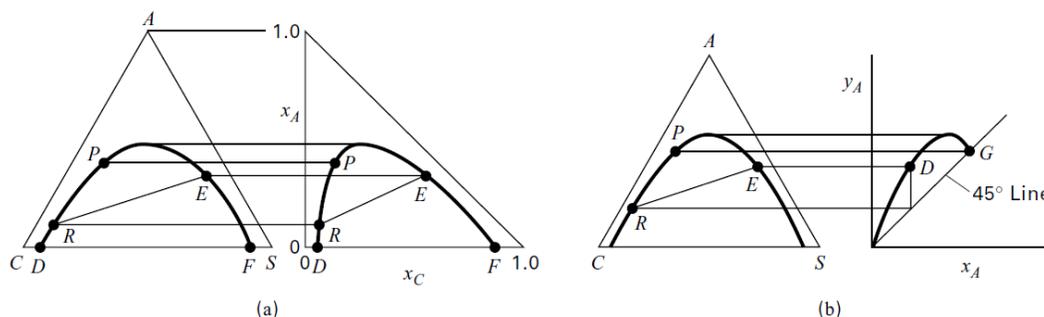
**Figura 8.** Efecto de la temperatura en un sistema ternario

Fuente: (Seader et al., 2006)

Por otro lado, la presión tiene poco efecto sobre el equilibrio líquido-líquido porque tiene poco efecto sobre los coeficientes de actividad de la fase líquida. La presión de operación solo necesita ser mayor que la presión del punto de burbujeo.

### 2.3.1.2 Diagrama triangular rectangular

Los cálculos ternarios de extracción también se pueden hacer en un diagrama de triángulo rectángulo. La desventaja es que se representan gráficamente las composiciones en porcentaje en masa de solo dos de los componentes; el tercero se determina, cuando sea necesario, por diferencia del 100%. Se puede desarrollar un diagrama de triángulo rectángulo a partir de un diagrama de triángulo equilátero, como se muestra en la Figura 9a. El punto P en la curva de equilibrio y la línea de unión RE en el triángulo equilátero se convierten en el punto P y la línea de unión RE en el diagrama del triángulo rectángulo, que usa coordenadas rectangulares  $x_A$  y  $x_C$ , donde A es el soluto y C es el diluyente.



**Figura 9.** Desarrollo de otros sistemas de coordenadas del diagrama triángulo equilátero: (a) al diagrama de triángulo rectángulo; (b) diagrama de distribución de equilibrio

Fuente: (Seader et al., 2006)

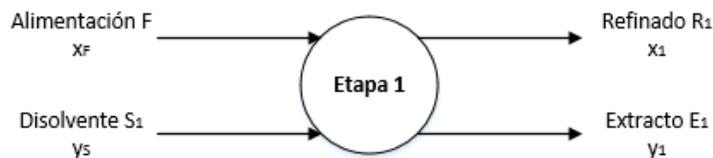
Al graficar las concentraciones de A en el refinado y extracto de las líneas de unión, dan lugar a la curva de distribución que se muestra en la Figura 9b. Estas composiciones pueden ser tomadas de las rectas de reparto del diagrama triangular. Si el porcentaje de A en la solución E es claramente mayor que en R; se dice que en este caso la distribución de A favorece la fase rica en S. Esto se muestra convenientemente en el diagrama de distribución, en donde los punto de la recta de unión ER cae sobre en el punto D de la diagonal  $y = x$ . La relación  $y^*/x$  (punto D) es el coeficiente de distribución que en este caso mayor de uno (Treybal, 1998).

### 2.3.2 Métodos de contacto para la extracción líquida

Como el proceso de extracción tiene su base en la difusión, sus métodos de cálculo tienen una estrecha analogía con las operaciones gas-líquido, llevándose así a cabo en equipo por etapas, que pueden arreglarse en cascadas de multi-etapas. En el análisis se considera que cada etapa es una etapa teórica o ideal por lo que, el extracto y el refinado están en equilibrio, una con respecto a la otra.

### 2.3.2.1 Contacto sencillo

Esta operación formada por una unidad de extracción que puede ser continua (masa/tiempo) o por lotes (masa). En él, el disolvente y la alimentación se ponen juntos en las cantidades convenientes y se separan las dos fases formadas (ver Figura 10).



**Figura 10.** Extracción a una etapa

Fuente: (Treybal, 1998)

La alimentación  $F$  contiene a las sustancias  $A$  y  $B$  a  $x_F$ , fracción peso de  $A$ . Ésta se pone en contacto con una cantidad  $S_1$  de un disolvente  $S$ , que contiene  $y_S$ , fracción peso de  $A$ , produciéndose en la etapa de extracción una mezcla  $M_1$  que forma las fases en el equilibrio  $E_1$  y  $R_1$ , unidas por la línea de unión a través de  $M_1$  (ver Figura 6). Un balance de materia total es:

$$F + S_1 = M_1 = R_1 + E_1$$

Balance de  $A$ :

$$F x_F + S_1 y_S = M_1 x_{M1}$$

La cantidad de extracto se puede calcular mediante la regla de mezclado:

$$E_1 y_1 + R_1 x_1 = M_1 x_{M1}$$

$$E_1 = \frac{M_1(x_{M1} - x_1)}{y_1 - x_1} \quad (4)$$

La cantidad de refinado puede determinarse mediante el balance de masa total.

Los cálculos para los sistemas de dos pares líquidos insolubles se hacen exactamente de la misma forma; se aplican todas las ecuaciones anteriores.

También se incluye en la Figura 6 el punto Mmax, que se encuentra en la curva de equilibrio a lo largo de la línea recta que conecta F a S. Mmax corresponde a la máxima adición de disolvente posible si deben existir dos fases líquidas (Seader et al., 2006).

### 2.3.2.2 *Contacto múltiple a corriente cruzada*

La operación a corriente cruzada está formada por varias unidades de extracción análogas al contacto sencillo que puede ser continua o por lotes. Consiste en poner en contacto el refinado sucesivamente con disolvente fresco (Treybal, 1998). En la Figura 11 se representa un sistema a corriente cruzada del cual, en la Figura 12 se muestra las coordenadas triangulares representativa para el cálculo de las composiciones, siendo aplicables las ecuaciones deducidas para el contacto sencillo. Para la etapa n, por aplicación de balances de materia total y para el componente A son las respectivas expresiones siguientes:

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

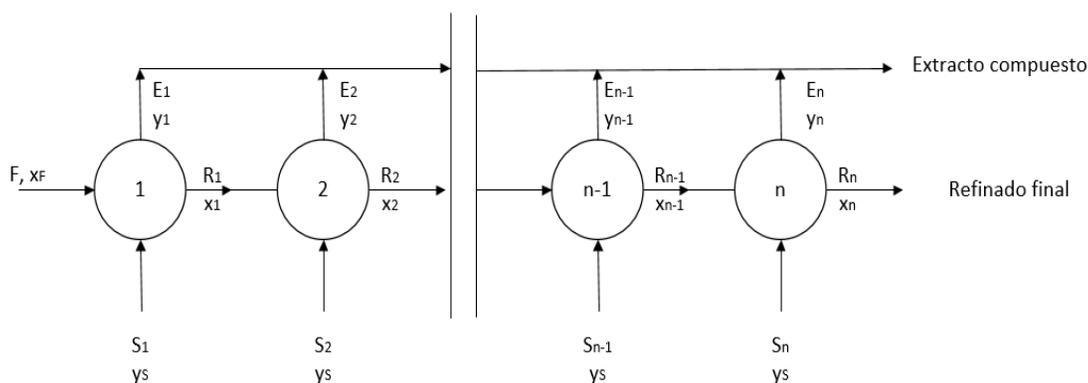
$$R_{n-1}x_{n-1} + S_n y_S = M_n x_{Mn} = E_n y_n + R_n x_n$$

Los mejores resultados se consiguen cuando se usa en cada unidad la misma cantidad de disolvente puro, por lo que (Ocón & Tojo, 1986) define las siguientes ecuaciones:

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

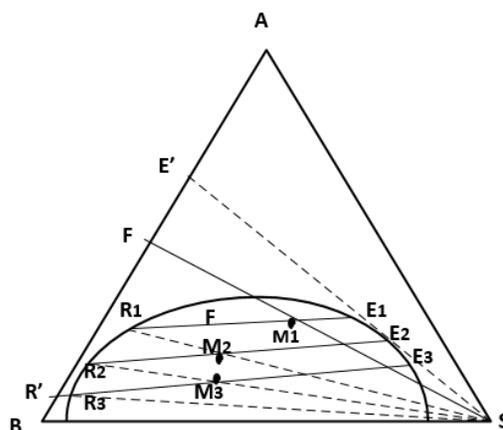
$$S_n = \frac{R_{n-1}(x_{n-1} - x_{Mn})}{x_{Mn}}$$

$$E_n = \frac{M_n(x_{Mn} - x_n)}{y_n - x_n} \quad (5)$$



**Figura 11.** Sistema de extracción en corriente cruzada de N-etapas de equilibrio

Fuente: (Ocón & Tojo, 1986)



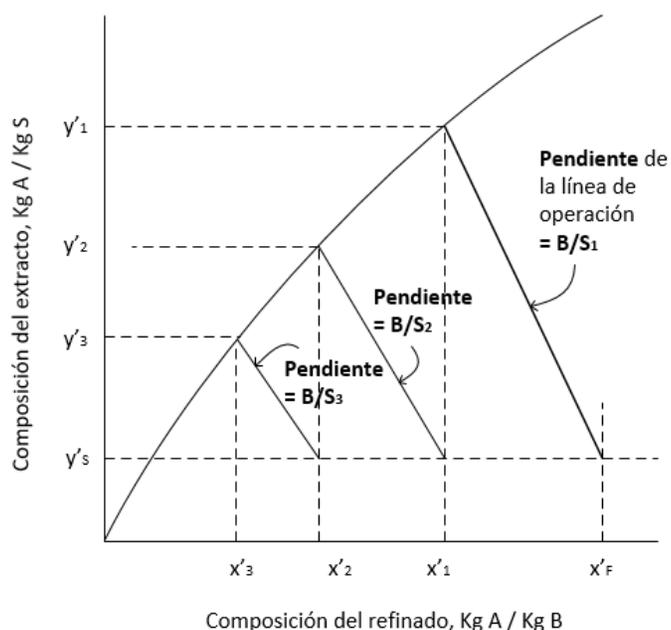
**Figura 12.** Diagrama triangular de la extracción a corriente cruzada

Fuente: (Ocón & Tojo, 1986)

Cuando el disolvente de extracción y la alimentación son inmiscibles, (Treybal, 1998) indica que las concentraciones en el equilibrio se grafican como  $x' = x/(1 - x)$  contra  $y' = y/(1 - y)$  (ver Figura 13). Puesto que habrá B kg de esta sustancia en cada refinado y todo el disolvente S alimentado en el extracto, un balance de soluto A en cualquier etapa n es:

$$Bx'_{n-1} + S_n y'_S = S_n y'_n + Bx'_n$$

$$-\frac{B}{S_n} = \frac{y'_s - y'_n}{x'_{n-1} - x'_n} \quad (6)$$



**Figura 13.** Extracción a corriente cruzada un disolvente insoluble

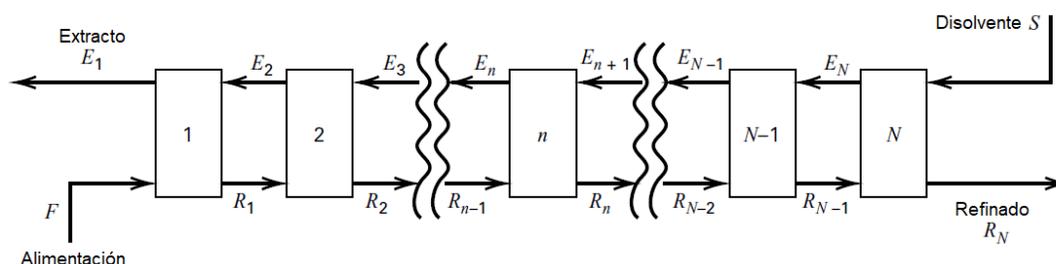
Fuente: (Treybal, 1998)

Donde  $A / B_n$  es la pendiente de la línea de operación para la etapa  $n$  e interseca a la curva en el equilibrio en las composiciones del extracto y del refinado.

### 2.3.2.3 Contacto múltiple a contracorriente

El contacto múltiple a contracorriente únicamente puede ser una operación continua. El método está basado en poner la alimentación, rica en soluto, en contacto con el disolvente concentrado de éste o los refinados pobres en contacto con otros extractos aún menos concentrados en soluto, cuanto menor es la concentración de aquellos. Un esquema de flujo para este sistema de extracción fue presentado (Seader et al., 2006) y es indicado en la Figura 14. En éste, la alimentación y el disolvente entran por extremos opuestos del sistema extractor, de esta

manera, el refinado se va empobreciendo en soluto desde la primera hasta la última etapa, mientras que el extracto (en dirección contraria) se va concentrando en soluto desde la última hasta la primera etapa, con lo cual la cantidad de disolvente a emplear se hace menor que en el método de extracción en corriente directa (Ocón & Tojo, 1986).



**Figura 14.** Sistema de extracción en contracorriente de N-etapas de equilibrio

Fuente: (Seader et al., 2006)

Por medio del diagrama triangular equilátero (ver Figura 15) se analizará el método de cálculo. El tratamiento gráfico sobre coordenadas rectangulares es idéntica al de equilátero. El balance de materia aplicado a todo el sistema conduce a la expresión:

$$F + S = E_1 + R_N = M$$

El punto M puede ubicarse sobre la línea FS a través de un balance para la sustancia A:

$$F x_F + S y_S = M x_M = E_1 y_1 + R_N x_N$$

$$x_{Mn} = \frac{F x_F + S y_S}{F + S}$$

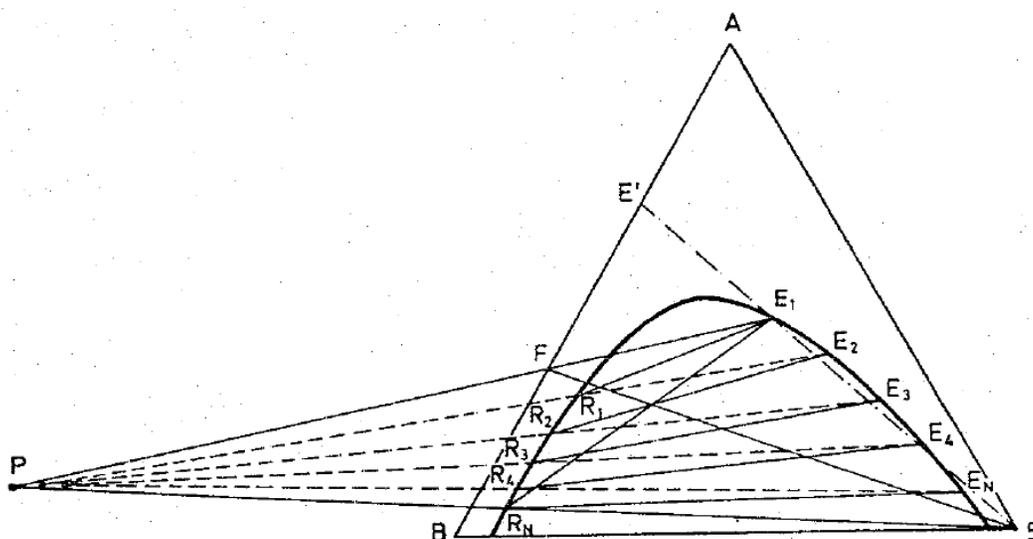
A partir de la ecuación del balance total también se deduce las ecuaciones para el cálculo de las cantidades de extracto y refinado que salen del sistema ( $E_1$  y  $R_N$ ):

$$E_1 y_1 + (M - S_1) x_N = M_n x_M$$

$$E_1 = \frac{M(x_M - x_N)}{y_1 - x_N} \quad (7)$$

Reordenando la ecuación del balance general además se obtiene:

$$F - E_1 = R_N - S = P$$



**Figura 15.** Diagrama triangular de la extracción a contracorriente

Fuente: (Ocón & Tojo, 1986)

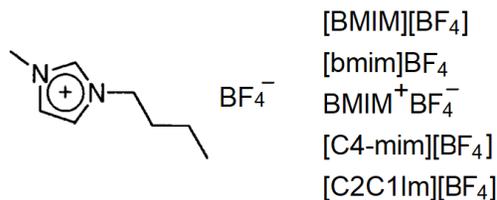
El punto P es un punto de diferencia constante entre los flujos de entrada y salida en la última etapa N. Las ecuaciones correspondientes a ella deducidas de balances de materia sobre el diagrama triangular nos indican que las rectas que unen F con E<sub>1</sub> y R<sub>N</sub> con S han de tener un punto común P que nos ayuda a determinar gráficamente el número de etapas del sistema una vez situados los puntos F, E<sub>1</sub>, R<sub>N</sub>, M y P.

## 2.4 Líquidos Iónicos

El término líquido iónico (IL, por sus siglas en inglés) se utiliza para una clase de químico, compuesto enteramente de iones con una temperatura de fusión por debajo de 100 °C (Gutiérrez-Hernández, 2013). Estas sales generalmente están compuestas por un catión orgánico grande y un anión orgánico o inorgánico, y generalmente se describen como "solventes de diseño" ya que existe un alto grado de combinaciones de catión / anión que les otorga la posibilidad de ajustar sus propiedades para optimizar sus propiedades fisicoquímicas y satisfacer demandas específicas (Chu et al., 2008; Passos, Freire, & Coutinho, 2014). Además, su aplicación para procesos de extracción es prometedora debido a su naturaleza no volátil lo que facilita la recuperación del solvente usando técnicas tan simples como la destilación flash o el stripping (Meindersma, Podt, & De Haan, 2005).

### 2.4.1 Nomenclatura y composición

Los líquidos iónicos son un grupo de sales orgánicas con un intervalo de punto de fusión por debajo del punto de ebullición del agua, y cercano a la temperatura ambiente. Normalmente, los ILs están formados por cationes orgánicos que se encuentran unidos con un anión orgánico o inorgánico (Franco-Vega, Palou, Ramírez-Corona, & López-Malo, 2014). Aunque la mayoría de los líquidos iónicos pueden identificarse simplemente nombrando los componentes catiónicos y aniónicos de acuerdo con la nomenclatura de IUPAC, es útil un enfoque de abreviación por sus largos nombres y su representación puede o no estar dentro de corchetes llegando a tener un mismo IL varias abreviaciones en especial al tratar de representar los grupos alquílicos del catión. (Ver Figura 16).



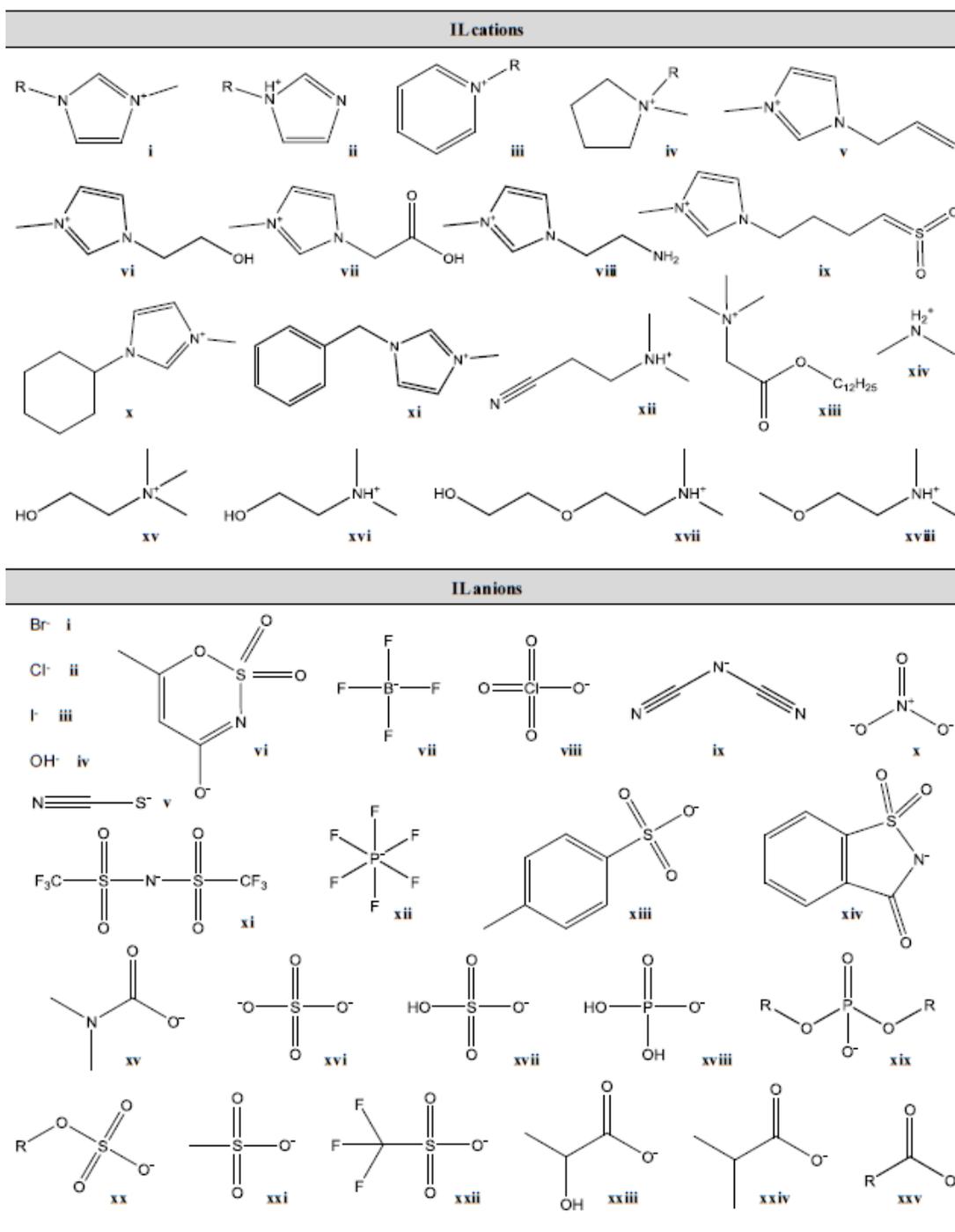
**Figura 16.** Representación y abreviatura para el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio

Sobre la base del anión, los ILs se pueden dividir en cuatro grupos y se nombran de acuerdo principios generales: (a) sistemas basados en sales inorgánicas tales como el cloruro [Cl<sup>-</sup>], bromuro [Br<sup>-</sup>] y similares; (b) sistemas basados en aniones como el hexafluorofosfato [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, el tetrafluoroborato [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, hexafluoroantimoniato [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> y similares; (c) sistemas basados en aniones como el trifluorometilsulfonato [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, trifluoroetanoato [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, bis(trifluorometilsulfonyl)imida [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> ≡ [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, etc. y (d) sistemas basados en aniones tales como alquilsulfatos y alquilsulfonatos (Chiappe & Pieraccini, 2005; Meindersma et al., 2005). Generalmente, para describir el grupo catiónico se usa una abreviatura alfabética; por ejemplo, la abreviatura “Im” se emplea para referirse a cationes de tipo imidazolio, “Py” para referirse a cationes de tipo piridinio, “Pyr” para cationes de tipo pirrolidinio, etc.

Para los sistemas más comúnmente estudiados (cationes citados anteriormente) se utiliza las abreviaturas de tipo acrónimo en el cual, las cadenas alquílicas del heteroátomo se describe con las iniciales de su nombre de acuerdo a la longitud del mismo seguidas por el nombre del grupo catiónico. Por ejemplo, un catión 1-butil-3-metil-imidazolio se abrevia como [BMIM] o [bmim]. A lo largo de este trabajo, se usará la notación [BMIM].

Para las abreviaturas de tipo acrónimo, surgen ciertas complicaciones cuando se usan otros imidazoles sustituidos y grupos alquilo. En el caso de 1-pentilimidazolio, la abreviatura será la misma que para 1-propilimidazolio. Para ello, Welton y Hallet propusieron una forma

esquemática de describir los ILs en el que emplea un sistema alfanumérico donde la letra C se usa para referir a las diferentes cadenas alquílicas enlazadas tanto al catión y un subíndice numérico indica el número de átomos de carbono. Asumiendo que las cadenas alquílicas son lineales y saturadas su posición se indicará con un superíndice, entendiéndose que se encuentran unidas al heteroátomo del catión (Verdía, 2012). De esta forma, el catión 1-etil-3-metilimidazolio se denotará como  $[C_2C_1Im]^+$  y el catión 1-etil-3,5-dimetil-2-pentilpiridinio se denotará como  $[C_2^1C_1^3C_1^5C_5^2Py]^+$ . En los casos en los que la cadena lateral esté funcionalizada, se indicará el tipo y posición del grupo funcional; por ejemplo, la abreviatura de 1-(4-sulfonilbutil)-3-metilpirrolidinio es  $[(HSO_3)C_4C_1Pyr]^+$  (Rodríguez, 2017). Esta es una forma bastante conveniente de nombrar los líquidos iónicos y se ha utilizado en varios casos.



**Figura 17.** Estructura química de cada catión y anión de ILs comunes

Fuente: (Passos et al., 2014)

La nomenclatura de cada ion presente en la Figura 17 se presenta en la Tabla 2.

**Tabla 2.***Nombre y acrónimo de las combinaciones catión-anión en IL*

<b>Cationes</b>			<b>Aniones</b>		
<b>Nombre</b>	<b>Acrónimo</b>		<b>Nombre</b>	<b>Acrónimo</b>	
<b>i</b> 1-alkil-3-metilimidazolio	$[C_nC_1im]^+$		<b>i</b> bromuro	$Br^-$	
<b>ii</b> 1-alkilimidazolio	$[C_nim]^+$		<b>ii</b> cloruro	$Cl^-$	
<b>iii</b> 1-alkilpiridinio	$[C_npy]^+$		<b>iii</b> yoduro	$I^-$	
<b>iv</b> 1-alkil-1-metilpirrolidinio	$[C_nC_1pyr]^+$		<b>iv</b> hidróxido	$[OH]^-$	
<b>v</b> 1-alil-3-metilimidazolio	$[aC_1im]^+$		<b>v</b> tiocianato	$[SCN]^-$	
<b>vi</b> 1-hidroxietil-3-metilimidazolio	$[(OH)C_2C_1im]^+$		<b>vi</b> acesulfamato	$[Ace]^-$	
<b>vii</b> 1-carboximetil-3-metilimidazolio	$[(HOOC)C_1C_1im]^+$		<b>vii</b> tetrafluoroborato	$[BF_4]^-$	
<b>viii</b> 1-propilamina-3-metilimidazolio	$[(NH_2)C_3C_1im]^+$		<b>viii</b> perclorato	$[ClO_4]^-$	
<b>ix</b> 1-(4-sulfonilbutil)-3-metilimidazolio	$[(HSO_3)C_4C_1im]^+$		<b>ix</b> dicianamida	$[N(CN)_2]^-$	
<b>x</b> 1-ciclohexil-3-metilimidazolio	$[C_6H_{11}C_1im]^+$		<b>x</b> nitrato	$[NO_3]^-$	
<b>xi</b> 1-bencil-3-metilimidazolio	$[C_7H_7C_1im]^+$		<b>xi</b> bis-(trifluorometil sulfonil) imida	$[Tf_2N]^-$	
			<b>xii</b> hexafluorofosfato	$[PF_6]^-$	
			<b>xvi</b> sulfato	$[SO_4]^-$	
			<b>xviii</b> dihidrogeno fosfato	$[H_2PO_4]^-$	
			<b>xix</b> dialquilsulfato	$[(C_n)_2PO_4]^-$	
			<b>xx</b> alquilsulfato	$[C_nSO_4]^-$	
			<b>xxi</b> metilsulfonato	$[C_1SO_3]^-$	
			<b>xxii</b> Trifluorometano sulfonato	$[CF_3SO_3]^-$	

Fuente: (Passos et al., 2014)

## 2.4.2 Propiedades fisicoquímicas

Desde el punto de vista de sus propiedades, lo que los convierte en realmente valiosos es la posibilidad de modular sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras específicas. Algunas de estas propiedades y la relación con su estructura se exponen a continuación.

- *Baja presión de vapor.*- Los ILs son sales formadas por iones muy asimétricos y de gran tamaño cuyas fuerzas atractivas catión-anión son más débiles que en las sales convencionales, por lo que estas sustancias presentan presión de vapor muy baja o indetectable (Rodríguez, 2017). Esta característica los convierte en solventes alternativos de baja volatilidad a temperatura ambiente comparados con los disolventes orgánicos tradicionales que producen contaminación por evaporación (Verdía, 2012).
- *Alta estabilidad térmica.*- Las temperaturas de descomposición presentadas en literatura se encuentra entre 350 °C y 400 °C dependiendo siempre de la naturaleza de los iones que conforman el IL (García et al., 2011).
- *Estabilidad química.*- Son compuestos no inflamables y químicamente inertes (Franco-Vega et al., 2014).
- *Bajo punto de fusión.*- Normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de -100 °C. De acuerdo a Franco, et al. (2014), depende en gran medida del tamaño del IL, de su simetría, de su carga y de la distribución de la misma. Así, el punto de fusión disminuye cuando aumentan el tamaño y la asimetría del catión. Además, un aumento en la ramificación en la cadena de alquilo aumenta el punto de fusión (Chiappe & Pieraccini, 2005).
- *Densidad superior al agua.*- Los valores medidos hasta el momento varían entre 1.12 g.cm<sup>-3</sup> y 2.24 g.cm<sup>-3</sup>.
- *Alta viscosidad.*- Una de las mayores barreras para la aplicación de IL surge de su alta viscosidad lo que puede producir una reducción en la velocidad de muchas reacciones orgánicas y en la difusión de las especies redox. La viscosidad de IL es normalmente más

alta que la del agua, similar a la de los aceites comprendida entre 450 y 1680 cP y disminuye con el aumento de la temperatura (Chiappe & Pieraccini, 2005).

- *Excelentes propiedades electroquímicas.*- Entre las que destacan su gran estabilidad a las reacciones de oxidación y reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales y su buena conductividad eléctrica.
- *Elevada capacidad de disolución.*- Son considerados disolventes polares pero también algunos IL pueden disolver solutos no polares, por tanto, debido a sus complejas interacciones por su naturaleza iónica y su composición orgánica, les permite disolver compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos (Rodríguez, 2017). Además, son solubles en gases como hidrógeno, monóxido de carbono y oxígeno (Verdía, 2012).

### 2.4.3 Aplicaciones

Los ILs han tenido éxito en una variedad de aplicaciones en distintos campos de la química. Además, en la última década ha habido un creciente uso como disolventes en la industria de procesos. Otros campos en los que han encontrado aplicación recientemente son los siguientes:

- *Aplicaciones energéticas.*- Los ILs presentan multitud de aplicaciones tanto en la producción, como en el almacenamiento y el uso de la energía debido a su alta conductividad, amplio rango de temperaturas de operación, baja inflamabilidad, escasa volatilidad y su alta estabilidad térmica con las que pueden competir con los fluidos orgánicos o sintéticos (Wishart, 2009). También han sido probados con éxito en el área

de electrolitos y celdas de combustible, supercondensadores, células solares y dispositivos basados en polímeros conductores (García et al., 2011; Verdía, 2012).

- *Procesos de separación.*- Los IL son una alternativa interesante en la separación de azeótropos por ser térmicamente estables, ofrecer altas selectividades variando sus constituyentes y al tener bajas volatilidades pueden regenerarse y con posibilidad de reutilizarse (García et al., 2011). Experimentalmente, han sido empleados satisfactoriamente en la separación de mezclas azeotrópicas de metilciclohexano/tolueno, acetona/metanol, etanol/agua y ácido acético/tolueno.
- *Lubricantes.*- Presentan buenas conductividades térmica y eléctricas permitiéndoles disipar del calor generado en la fricción y el desgaste en contactos metal-metal, metal-cerámica y cerámica/cerámica. Además, es posible su uso como lubricantes en ciertas aplicaciones eléctricas (Rodríguez, 2017; Verdía, 2012).
- *Membranas líquidas soportadas.*- El uso de IL a temperatura ambiente como fase líquida, baja volatilidad, la alta conductividad iónica y la capacidad para disolver compuestos orgánicos e inorgánicos posibilita la obtención de membranas líquidas soportadas muy estables.
- *Dispersantes y tensoactivos.*- Los cationes de algunos líquidos iónicos pueden actuar como tensoactivos ya que tienen estructuras similares a los tensoactivos catiónicos utilizados convencionalmente, tales como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (García, et al., 2011 citado en Baker y Pandey, 2005).

- *Síntesis química.*- En muchas reacciones como por ejemplo reacciones de hidrogenación, isomerización, alquilación, nitración, entre otras, el empleo de ILs ha conseguido aumentar velocidades de reacción, rendimientos y selectividades (Verdía, 2012).
- *Catalizadores.*- Pueden actuar como catalizadores ácido-base o de transferencia, co-catalizadores o bien activando al catalizador de la reacción. Los ILs se pueden sintetizar con el fin de que alguno de sus iones pueda actuar como catalizador, pudiendo ser recuperados y reutilizados en varias ocasiones (Rodríguez, 2017).
- *Principios Activos Farmacéuticos.*- En la industria farmacéutica predominan los Principios Activos Farmacéuticos (APIs) en estado sólido. El concepto de principio activo se emplea para nombrar al componente que porta las cualidades farmacológicas presentes en una sustancia y pueden existir como sales, disolventes o co-cristales. Los ILs pueden considerarse como las formas iónicas líquidas de los principios activos farmacéuticos (API-ILs) debido a que son sales que están en estado líquido por debajo de la temperatura corporal (37 °C). Los API-ILs pueden vencer los problemas como el polimorfismo, la solubilidad y tamaño que se dan en los principios activos sólidos (Rodríguez, 2017).

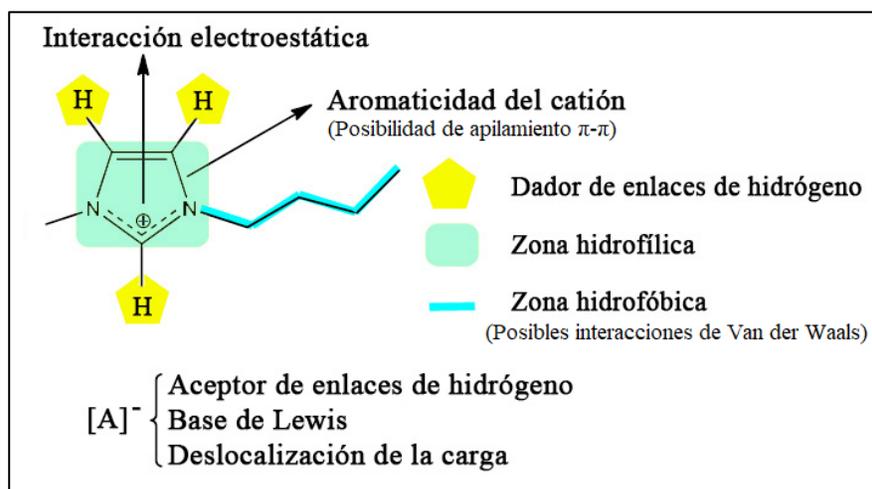
#### **2.4.4 Los líquidos iónicos como disolventes de extracción**

Los líquidos iónicos son empleados en la extracción de metales, moléculas orgánicas y biomoléculas, desulfuración de combustibles, extracciones líquido iónico/dióxido de carbono supercrítico y separación de gases (García et al., 2011).

El uso de líquidos iónicos en separaciones se realiza principalmente en la extracción de iones metálicos con [Bmim]PF<sub>6</sub>, [Hmim]PF<sub>6</sub>, separación de alcoholes y alcanos o alquenos con [Omim]Cl, [Hmim]BF<sub>4</sub> o [Hmim]PF<sub>6</sub>, desulfurización de destilados con [EPy]AlCl<sub>4</sub>, [BPyr]AlCl<sub>4</sub>, [Bmim]BF<sub>4</sub>, [Bmim]PF<sub>6</sub> y [Bmim] octilsulfato, éteres de etanol con [Omim]Cl y [Bmim] [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (Franco-Vega et al., 2014). Los contaminantes ambientales, como los hidrocarburos aromáticos y aromáticos policíclicos, se pueden extraer de soluciones acuosas con líquidos iónicos [Bmim]PF<sub>6</sub> y [Omim]PF<sub>6</sub> (Meindersma et al., 2005). También se han utilizado en la extracción de compuestos naturales como alcaloides, flavonoides, terpenoides, ácidos fenólicos, lignanos, lípidos, aceites esenciales, suberina y saponinas por medio de [Emim]Cl, [Emim][CO<sub>2</sub>], [Bmim]Br, [Bmim][NO<sub>3</sub>], [Hmim]PF<sub>6</sub>, [Bmim][HSO<sub>4</sub>], [Bpyr]Cl (Passos et al., 2014).

La tecnología IL se ha empleado en varios estudios recientes como disolventes de extracción siendo indispensable la elección del IL más adecuado y para ello es necesario conocer su estructura y las interacciones producidas entre sus diferentes componentes (catión, anión y sustituyentes) y las producidas con los solutos.

Los ILs principalmente aquellos con cationes aromáticos (ver Figura 18) poseen cadenas alquílicas que a medida que aumentan de longitud, su estructura se divide en zonas hidrofílicas (aniones y los grupos cargados de los cationes), y zonas hidrofóbicas (cadenas alquílicas), razón por la cual pueden comportarse como disolventes polares como apolares. La estructura de los ILs influye en la interacción con las especies del soluto, especialmente en la reorientación alrededor del soluto, dando lugar a una gran cantidad de interacciones tales como las interacciones coulombicas, enlaces de hidrógeno, apilamientos  $\pi$ - $\pi$  y fuerzas de Van der Waals (Rodríguez, 2017).



**Figura 18.** Representación esquemática de las posibles interacciones presentes en el IL de la forma [BMIM] [A<sup>-</sup>]

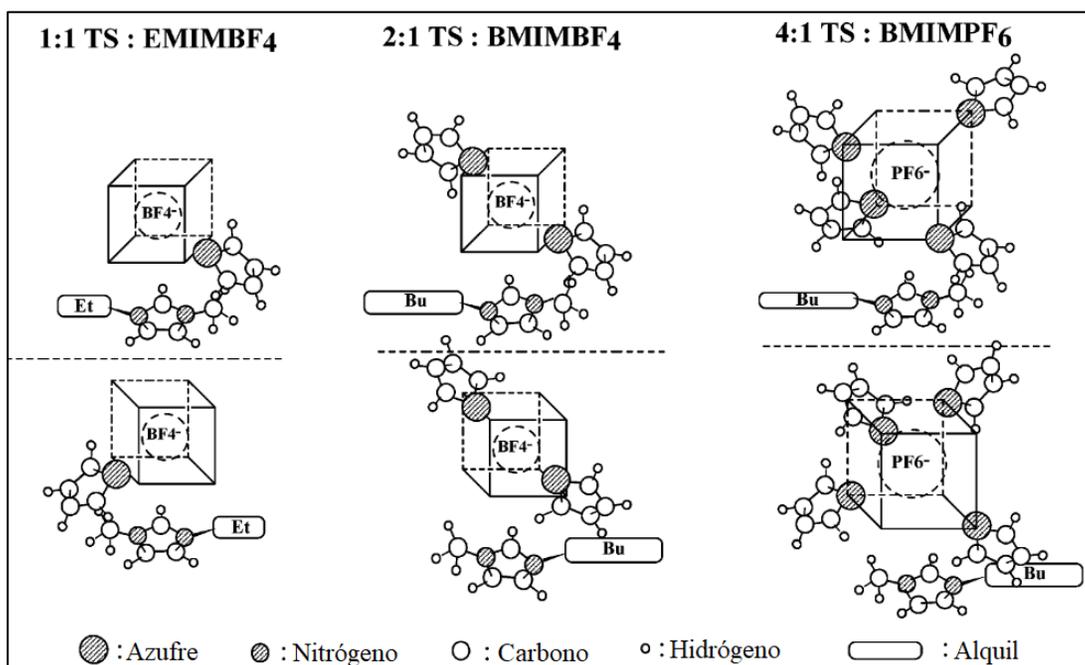
Fuente: (Rodríguez, 2017)

En la molécula del IL, los cationes de imidazolio forman una cadena en zigzag débilmente unido por puentes de hidrógeno C-H... $\pi$  a través del grupo CH<sub>3</sub> y el sistema  $\pi$  del imidazolio. De la misma manera, los iones [A]<sup>-</sup> se ubican entre estas cadenas y establecen los contactos más cercanos con los hidrógenos del metilo. Además, debido a la naturaleza en zigzag de las cadenas con imidazolio los aniones [A]<sup>-</sup> también están asociados con el sistema  $\pi$  de los cationes (Holbrey et al., 2003). Del mismo modo, Verdía (2012) menciona que los cationes del IL pueden interactuar con las moléculas de los solutos a través de enlaces de hidrógeno y como aceptores o dadores de pares de electrones, sin embargo, su efecto en las interacciones entre el IL y el soluto es pequeño comparado con las del anión que influye aún más en la capacidad aceptora o dadora de enlaces de hidrógeno por parte del IL.

En el campo petroquímico, el mecanismo para la EDS de combustibles con los ILs con cationes aromáticos, tales como los cationes imidazolio, se basa en la formación de clatrato líquido debido a la interacción por apilamientos  $\pi$ - $\pi$  entre enlaces insaturados de compuestos

aromáticos y el anillo imidazol del IL, de manera que el soluto aromático queda enclaustrado entre los cationes del IL en una estructura de tipo sándwich (Holbrey et al., 2003).

Dentro de este estudio, Su, Zhang & Zhang (2004) propusieron estructuras de varios sistemas de tiofeno (TS)/IL mostradas en la Figura 19, para los cuales los ILs [BMIM][PF<sub>6</sub>], [BMIM][BF<sub>4</sub>] y [EMIM][BF<sub>4</sub>] tienden a formar patrones donde las proporciones TS/IL son 4/1, 2/1 y 1/1 respectivamente, dado que la capacidad máxima de absorción de tiofeno por ILs está determinada principalmente por la estructura de sus cationes y el tamaño de sus aniones (es decir, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> o BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) así como la longitud de cadena del grupo alquilo (es decir, n-butilo o etilo). Específicamente, en el sistema TS/[BMIM][BF<sub>4</sub>], dos moléculas de tiofeno, una encima y otra debajo rodean el catión BMIM<sup>+</sup> formando una estructura lineal inclinada. Los planos de ambas moléculas de tiofeno también están enfrentando al catión BMIM<sup>+</sup> con el azufre apuntando hacia el anión de BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. También hay dos moléculas de tiofeno que rodean el anión BF<sub>4</sub><sup>-</sup> desarrollándose de esta manera estructuras globales simétricas en zigzag con unidades repetitivas de 2/1 debido a la ubicación alterna de las moléculas de tiofeno entre cationes y aniones.



**Figura 19.** Estructuras propuestas de varios sistemas de tiofeno / líquido iónico

Fuente: (Su et al., 2004)

Adicionalmente desde el punto de vista operacional, para que un IL sea elegido como disolvente de extracción, Larriba (2015) y Treybal (1998) coinciden en que el líquido debe poseer las siguientes características:

- Alta solubilidad de los compuestos aromáticos en el IL.
- Mayor selectividad del IL hacia compuestos aromáticos de azufre. Para todas las operaciones de extracción útiles la selectividad debe ser mayor de uno.
- Alto coeficiente de distribución con el fin de requerir menos disolvente para la extracción.
- La diferencia entre las densidades de las fases líquidas saturadas debe ser elevada para una mejor y rápida separación de fases.
- Fácil recuperabilidad del IL de los compuestos orgánicos que se encuentran disueltos en la fase de extracto y la fase de refinado.

- Propiedades termofísicas adecuadas para ser empleado en un proceso a escala industrial tales como una alta tensión superficial, baja viscosidad, presión de vapor y punto de fusión y además, ser químicamente estable e inerte, no tóxico, no inflamable y de bajo costo.

## **CAPÍTULO III**

### **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y MÉTODOS DE ANÁLISIS**

Previa una descripción de los materiales, equipos y reactivos empleados en el presente trabajo, este capítulo estará dividido en tres partes importantes, entre las cuales inicialmente se describe el proceso de muestreo de la gasolina comercializada en el Ecuador, la selección de las condiciones de operación y el diseño experimental a seguir; posteriormente se detalla el procedimiento experimental seguida antes y durante los procesos de extracción líquido de azufre a partir de la gasolina y por último, serán descritos los procedimientos de análisis para la caracterización y determinación de las composiciones en la gasolina de alimentación, el refinado y el extracto obtenidas en las pruebas de extracción.

#### **3.1 Descripción de materiales, equipos y reactivos**

En este trabajo de desulfuración extractiva de gasolina se empleó materiales y equipos pertenecientes a los laboratorios de Petroquímica de la Universidad de la Fuerzas Armadas ESPE extensión Latacunga. Los reactivos fueron importados y suministrados por SIGMA-ALDRICH, mientras que la gasolina fue muestreada de diferentes provincias del Ecuador.

##### **3.1.1 Materiales**

- Pipetas graduadas de 5mL y 10 mL.
- Pipeta pasteur de 1mL.
- Matraz aforado de 50 mL.

- Matraz Erlenmeyer de 25 mL.
- Vasos de precipitación de vidrio de 50 mL y 250 mL.
- Embudos de separación de 50 mL.
- Termómetro de mercurio de -10 – 110 °C.
- Tubos de ensayo de 10 mL.
- Agitadores magnéticos.
- Corchos de caucho.
- Frascos de vidrio ámbar con contratapa de 20 mL, 30 mL y 1 L.

### 3.1.2 Equipos

- Balanza analítica digital, marca BOECO, modelo BPS 40 plus. Máx 750 g, min 20 mg. Precisión del 0,001 g.
- Placas calefactoras con agitador magnético, marca BOECO, rango de velocidad 60-1100 rpm, Máx. Temp. 450 °C, serial COE 8054100.
- Densímetro, marca Mettler Toledo Densito 30PX, resolución de 0,0001 g.cm<sup>-3</sup> y rango de medición de 0-2 g.cm<sup>-3</sup> y 5-35 °C
- Rotavapor, marca BOECO, modelo RVO 400 SD acoplado una bomba de vacío, marca BOECO, modelo R-400.
- Espectrómetro de fluorescencia de rayos X, marca Oxford Instruments, modelo Supreme-X8000, perteneciente al Laboratorio de Petróleos de la Escuela Politécnica Nacional.

- Espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR), marca PerkinElmer con un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR), modelo Frontier, rango de barrido 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , perteneciente al Laboratorio de Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE extensión Latacunga.

### 3.1.3 Reactivos

- Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM] [BF<sub>4</sub>], pureza >98%, suministrado por Sigma-Aldrich.
- Éter dietílico al 99.9%.
- Agua destilada.

## 3.2 Recolección de muestras de gasolina

Para el presente trabajo, la alimentación al proceso de desulfuración extractiva es la gasolina extra comercializada en el Ecuador la cual, dentro de los estándares ecuatorianos es el combustible de menor calidad y por ende, el de mayor porcentaje de azufre. La Tabla 3 describe la procedencia de las muestras de gasolina adquiridas de diferentes empresas distribuidoras y comercializadas de combustible a nivel nacional de nueve diferentes provincias con el fin de abarcar tres regiones naturales del Ecuador.

**Tabla 3.***Procedencia de las muestras de gasolina extra*

<b>PROVINCIA</b>	<b>COMERCIALIZADORA</b>
Guayas	PDV
Los Ríos	Petrolríos
Santo Domingo	Tecpetrol
Pichincha	Móvil
Cotopaxi	MasGas
Tungurahua	MasGas
Chimborazo	Petroecuador
Azuay	Primax
Pastaza	Petróleos y Servicios

La recolección de las muestras se realizó en base a la norma ASTM D4057-12 que detalla la práctica estándar para el muestreo manual de petróleo y productos derivados del petróleo. Las muestras fueron recogidas y rotuladas en envases de vidrio color ámbar y selladas herméticamente con tapas y contratapas; transportadas en cajas térmicas con hielo y posteriormente almacenadas en refrigeración para evitar la volatilización de los compuestos más ligeros de las muestras.

### **3.3 Selección de las condiciones de operación**

En base a la revisión hecha por Abro, et al., (2014) el efecto de la temperatura en la eficiencia de remoción de azufre está influenciada por la viscosidad, por ejemplo, para ILs de baja viscosidad existe un insignificante incremento en la eficiencia y del coeficiente de distribución de azufre con un aumento de temperatura mientras que para ILs de alta viscosidad, un aumento de temperatura genera un incremento en el coeficiente de distribución de azufre y por

ende, su eficiencia. De la misma manera, Verdía Barbará (2012) señala que la viscosidad de los ILs aumenta con el tipo de anión siguiendo la tendencia  $[NTf_2] < [(FCn)_3PF_3] < [(C_2F_5SO_2)N] < [CF_3SO_3] < [BF_4] < [C_2SO_4] < [C_1SO_4] < [PF_6] < [CH_3COO] < [Cl] < [Br]$  mientras que con respecto al catión las cadenas alquílicas más largas hacen que los ILs sean más viscosos. De acuerdo con lo anterior se puede deducir que la viscosidad del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] influye en la eficiencia de la extracción, sin embargo, las condiciones de operación está restringida a la volatilidad de la gasolina que según la investigación hecha por Aguirre & Vaca (2017) en la gasolina extra del Ecuador, cantidades significativas de componentes volátiles se evaporan a más de 35°C.

Adicionalmente Abro et al., (2014) junto a la investigación ejecutada por Dharaskar, et al. (2013), indican que en una extracción en cuatro etapas se alcanza hasta un 72.4% de remoción de azufre. De la misma manera Chu et al., (2008) menciona la variación de la relación IL/gasolina mayor a 1:3 no produce ningún cambio apreciable en la capacidad de desulfuración de [BMIM] [BF<sub>4</sub>].

### **3.4 Diseño experimental para el tratamiento de los factores de extracción**

El diseño experimental es de tipo factorial y permite diseñar tratamientos en función del número de factores y niveles. La desulfuración extractiva de los combustibles se investigó por medio de la variación de tres factores influyentes en el proceso de extracción: la temperatura ( $X_1$ , °C), la relación másica gasolina/IL como el factor alimentación/disolvente ( $X_2$ ) y el número de etapas de extracción ( $X_3$ ), cada variable en dos niveles de máximo y mínimo. (Ver Tabla 4).

**Tabla 4.**

Valores bajos y altos de los factores influyentes en la extracción para el diseño factorial fraccional  $2^k$

FACTOR	SÍMBOLO	NIVEL	
		BAJO (-)	ALTO (+)
Temperatura de extracción (°C)	X <sub>1</sub>	25	35
Relación másica alimentación/disolvente	X <sub>2</sub>	1:1	3:1
Etapas de extracción	X <sub>3</sub>	1	3

En este trabajo se realizará un diseño factorial  $2^3$  con una repetición que consta de 16 ejecuciones experimentales. La matriz del diseño estándar está representada por la Tabla 5. Los niveles máximos y mínimos de cada factor se eligieron de acuerdo a experimentos preliminares y revisión bibliográfica expuestos en el apartado anterior.

**Tabla 5.**

Matriz del diseño factorial estándar  $2^k$  con una réplica

Orden Estándar	Valores codificados			Valores reales		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Temperatura	Relación Gasol/IL	Etapas
1	-1	-1	-1	25	1	1
2	1	-1	-1	35	1	1
3	-1	1	-1	25	3	1
4	1	1	-1	35	3	1
5	-1	-1	1	25	1	3
6	1	-1	1	35	1	3
7	-1	1	1	25	3	3
8	1	1	1	35	3	3
9	-1	-1	-1	25	1	1
10	1	-1	-1	35	1	1
11	-1	1	-1	25	3	1
12	1	1	-1	35	3	1
13	-1	-1	1	25	1	3
14	1	-1	1	35	1	3
15	-1	1	1	25	3	3
16	1	1	1	35	3	3

### 3.5 Procedimiento experimental para los ensayos de extracción líquida

El líquido iónico utilizado como disolvente de extracción es el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM] [BF<sub>4</sub>] fue almacenado en un desecador para evitar su contacto con la humedad del ambiente. Los líquidos iónicos no recibieron ningún tratamiento de purificación adicional previa a su aplicación en la desulfuración.

Por otra parte, las muestras de gasolina obtenidas durante el muestreo fueron mezcladas volumétricamente en proporciones iguales para preparar la mezcla representativa de alimentación de los ensayos de desulfuración extractiva y a partir de la cual se realizaron las caracterizaciones físicas y químicas.

Inicialmente, con el fin de analizar la influencia de la relación másica gasolina/IL se determinó la densidad de la mezcla de gasolina siguiendo la norma ASTM D7777 la cual cubre la determinación de la densidad, densidad relativa o gravedad API de productos de petróleo líquido utilizando medidores portátiles de densidad digital a temperaturas de prueba entre 0 y 40 °C (32 a 104 °F). Como medidor portátil se empleó el densímetro Densito 30PX a la cual, en primer lugar antes de utilizarlo, se comprobó su calibración mediante una medición de control con agua destilada; luego, la muestra se coloca en un vaso de precipitados en baño maría a la temperatura requerida según el diseño experimental. Finalmente, asegurándose que el tubo de muestras esté dentro de la muestra, se cargó la celda de medida por la succión de una alícuota y el densímetro realizó la medición de densidad automáticamente. Para el reporte de datos la norma señala que se debe realizar dos mediciones consecutivas de cada muestra y posteriormente se determinará la densidad promedio de las mediciones, cada medición de densidad debe estar reportada en Kg.m<sup>-3</sup>.

En este trabajo se determinó las densidades a las temperaturas de 12, 15 y 20 °C tomando cinco mediciones consecutivas para asegurar una menor desviación de los resultados.

### **3.5.1 Desulfuración extractiva mediante el líquido iónico**

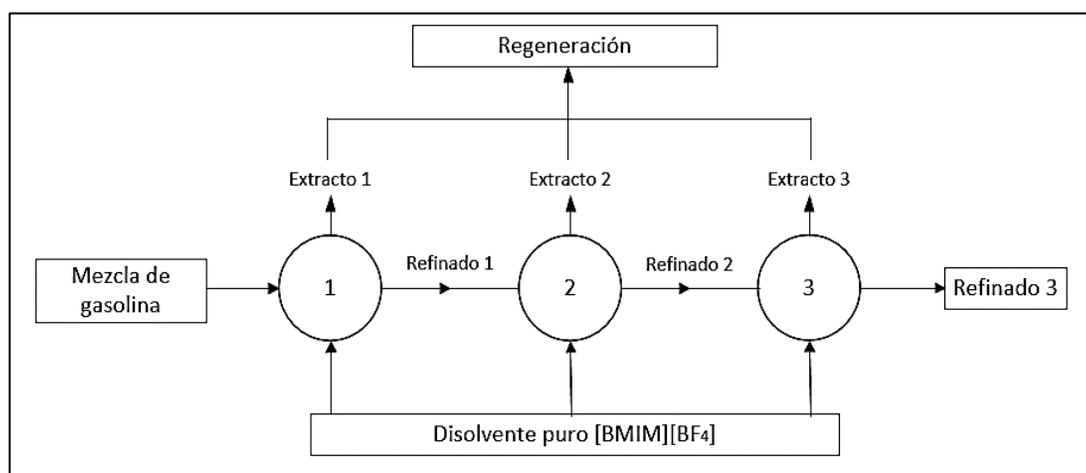
Para cada prueba de extracción es necesario agregar correctamente la cantidad másica de la mezcla de alimentación así como del disolvente, para ello se empleó la técnica gravimétrica para preparar las mezclas en matraces aforados de 50 mL. La técnica gravimétrica consistió en emplear una balanza analítica para determinar la masa del matraz vacío junto con dos agitadores magnéticos y además, la masa del matraz después de la adición de un volumen determinado de IL. Finalmente para completar la relación másica gasolina/IL, la masa de la gasolina se agregó gravimétricamente de acuerdo a la diferencia de masas entre el matraz vacío y el matraz con el IL añadido, así como también en función de las proporciones másicas requeridas (3:1 y 1:1). La mezcla final fue sellada para evitar las pérdidas por evaporación como contaminación por la humedad atmosférica.

Durante los ensayos de extracción líquida se mantuvo la temperatura constante mediante un baño maría a la temperatura requerida (25 °C o 35 °C) acoplado y regulado con una placa calefactora. Las mezclas fueron agitadas vigorosamente durante cuarenta y cinco minutos con dos barras agitadoras magnéticas a una velocidad de agitación de 1000 rpm; estos últimos factores de extracción adicionales permanecieron constantes durante las pruebas de extracción y fueron seleccionados con el fin de garantizar al alcance de equilibrio entre las fases de refinado y extracto.

Al cumplir el tiempo de agitación, la disolución de extracción se vertió en un embudo de separación, dejándolo reposar durante una hora y media para asegurar una completa separación de las fases. Por último, las fases de refinado y extracto se separan y son recogidas en viales de vidrio para su posterior análisis.

### 3.5.2 Desulfuración extractiva por extracciones múltiples

Las pruebas de diseño experimental incluye la influencia de la extracción multi-etapas por lo que, para el presente trabajo se experimentó con tres etapas de extracción de tal manera como se muestra en la Figura 20.



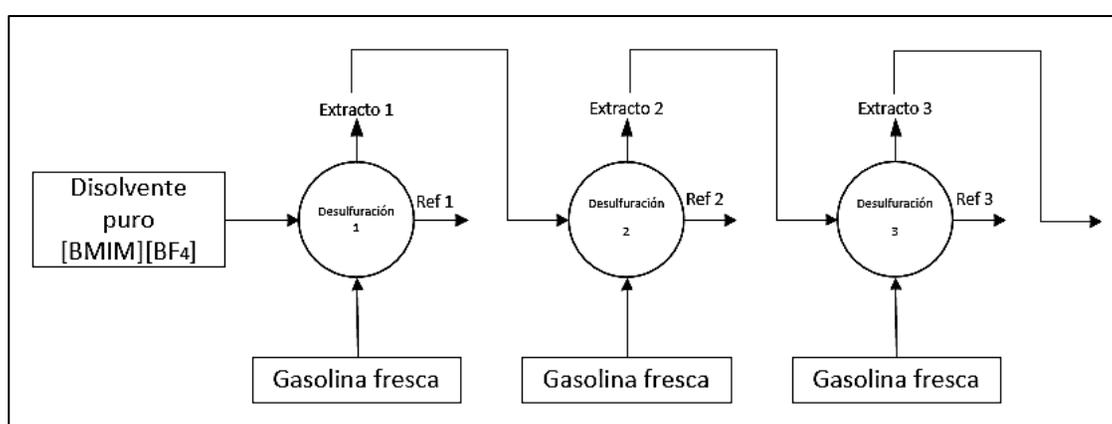
**Figura 20.** Esquema del proceso de EDS multi-etapas a corriente cruzada

Los ensayos de desulfuración multietapas se desarrolló como un proceso batch con un contacto de etapas a corriente cruzada, empleando la misma metodología de extracción para cada una de las etapas como lo explicado en el apartado anterior. La diferencia radica en que la alimentación a la segunda y tercera etapa es la fase de refinado obtenida de la extracción a su etapa anterior; en cada etapa, la alimentación fue desulfurada con una misma cantidad de líquido

iónico fresco. Las fases del extracto de cada una de las etapas fueron recogidas como una sola muestra para su posterior análisis y recuperación, mientras que la fase del refinado de la última etapa fue llevada a los análisis de azufre.

### 3.5.3 Reúso de líquido iónico saturado

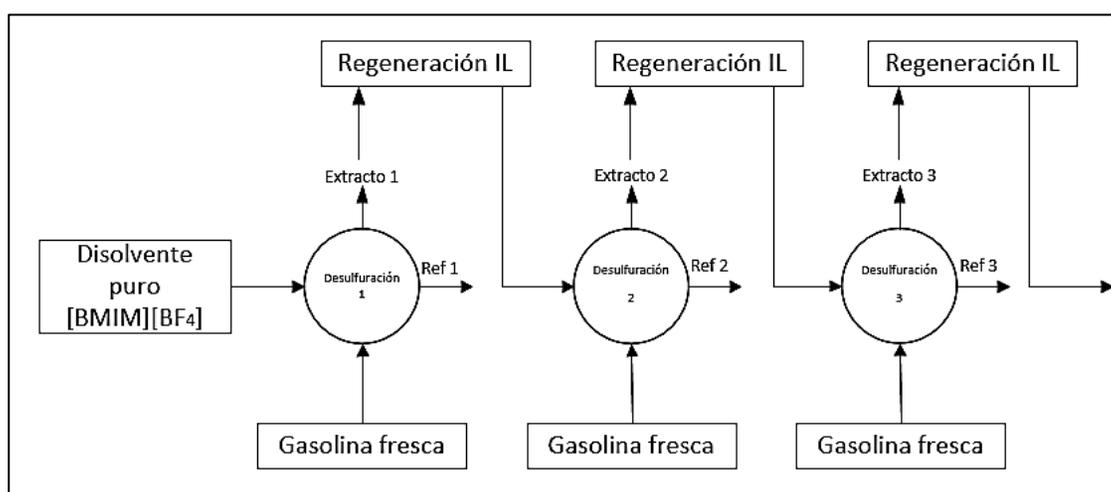
Para la desulfuración extractiva en la mezcla de combustible se hizo un uso repetido de [BMIM] [BF<sub>4</sub>] para conocer el número de etapas de extracción que un mismo IL puede ser reutilizado hasta que se sature completamente por medio de la disminución de su eficiencia en la desulfuración. Para ello, el IL saturado con los compuestos extraídos fue reusado para la siguiente etapa de extracción después de haber sido separado, tal como se muestra en Figura 21. La metodología empleada para la desulfuración es la misma que la explicada en el apartado 3.5.1 a las mejores condiciones encontradas por el diseño factorial, una hora de agitación a 1000 rpm y un tiempo de decantación de 2 horas.



**Figura 21.** Esquema del proceso de reúso del líquido iónico

### 3.5.4 Regeneración con reciclo de líquido iónico saturado

El uso excesivo de líquido iónico como solvente de extracción se puede compensar con la buena reciclabilidad por lo que para analizar esta característica de los disolventes de extracción se desarrolló un proceso por ciclos, comprendido cada uno por tres etapas: extracción de azufre, regeneración del IL y su posterior reciclo, como se puede apreciar en la Figura 22. El proceso de extracción de azufre se realizó de manera similar a la metodología empleada en el apartado 3.5.1 a las mejores condiciones encontradas por el diseño factorial; para cada ciclo se empleó gasolina fresca con el IL regenerado del anterior ciclo.



**Figura 22.** Esquema del proceso de regeneración del líquido iónico

Inicialmente, a la fase de extracto comprendida de líquido iónico saturado y compuestos aromáticos de azufre se le añadió agua destilada a la misma cantidad másica. La mezcla producida se agitó por 10 minutos a 1000 rpm a una temperatura en baño maría de 35 °C. A partir de entonces, se observaron dos fases distintas, a saber: la fase hidrófila formada de IL + agua y la fase hidrófoba, esto debido a las diferencias de sus solubilidades en el agua. Después se decantó

en un embudo de separación durante dos horas para garantizar que los compuestos aromáticos sean completamente separados del IL; la fase de agua + IL se separó fácilmente de la fase oleosa. La fase de agua + IL se trató a 115 °C mediante un evaporador rotatorio a un vacío de 60 mbar durante tres horas para eliminar el agua. El residuo obtenido, es decir, el IL regenerado fue reciclado a la siguiente extracción.

Al final de los ciclos de regeneración con agua, el IL regenerado presenta una limitada capacidad de extracción de azufre por lo que se experimentó una re-extracción adicional del azufre contenido en el IL por adición de éter dietílico, la cual es inmiscible en el IL empleado, seguida de la separación por destilación del medio de re-extracción (Zhang et al., 2004). Por tanto, a la fase acuosa IL+agua se lavó tres veces con éter dietílico con un volumen igual al del extracto obtenido, para posteriormente realizar la separación por roto evaporación y recuperar el IL para su reciclo.

### **3.5.5 Solubilidad de la gasolina en el líquido iónico**

La solubilidad mutua entre el IL basado en imidazolio y el combustible es un factor importante a considerar cuando se elige un extractante en un proceso de desulfuración extractiva debido a que valores altos de solubilidad mutua tiene dos influencias potenciales sobre el combustible, en este caso, la gasolina. De acuerdo a Asumana, Haque, Yu, Wu, & Chen (2013) y Gao, Guo, Xing, & Liu (2012), por un lado, la solubilidad del IL en la gasolina puede dar lugar a una contaminación por NOx mientras se intenta eliminar el SOx; por otro lado, la solubilidad de la gasolina en el IL conlleva a un probable cambio en la composición de la gasolina a causa de la

extracción selectiva de algunos componentes específicos y por ende varía la calidad del combustible.

El método gravimétrico utilizado para determinar la solubilidad de la gasolina en el IL fue el siguiente. Primero, se mezcló una proporción de IL y gasolina siguiendo la metodología empleada para desulfurar explicada en el apartado 3.5.1, con la diferencia de que el proceso de extracción tuvo una agitación magnética de una hora y una posterior decantación de 24 horas para asegurar una separación completa de las fases. En segundo lugar, la gasolina desulfurada de la fase de refinado se separó cuidadosamente con una pipeta pasteur de la fase del extracto; finalmente, el matraz y el IL saturado se pesaron en una balanza con una precisión de 0,001. La solubilidad fue definida a una relación másica de uno entre gasolina y el IL a las temperaturas de 25, 30, 35 y 40°C. Para cada prueba hubo una repetición y el resultado fue el promedio de los dos experimentos; la solubilidad de la gasolina en el IL se calculó en porcentaje másico registrando la diferencia de masa de una cierta cantidad de IL saturada antes y después de la desulfuración.

### **3.6 Métodos de análisis**

El contenido total de azufre en la gasolina de alimentación, la fase de refinado y la fase del extracto fueron analizados por espectrometría de fluorescencia de rayos X.

De la misma manera, con el objetivo de explicar la interacción entre líquido iónico y los compuestos absorbidos así como de su capacidad de regeneración se empleó la técnica de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

### 3.6.1 Espectrometría de fluorescencia de rayos X

El contenido inicial de azufre total en la mezcla de gasolina y en el líquido iónico puro, además de los contenidos de azufre obtenidos en cada tratamiento en las fases de refinado y extracto; y en los refinados obtenidos en cada ciclo de regeneración y reúso de líquido iónico fueron determinados de acuerdo a la norma ASTM-D4294 que rige el método de prueba estándar para azufre en petróleo y productos derivados del petróleo mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X con dispersión de energía (ED-XRF) por medio del espectrómetro Oxford Instruments Supreme-X8000.

La curva de calibración fue levantada para la medición de azufre total en porcentaje en peso entre un rango de 5 a 500 ppm por medio de estándares de calibración de azufre sobre una matriz de gasolina.

El equipo empleado nos permite su fácil manipulación para las mediciones así como también requiere de una mínima preparación de las muestras tal y como se describe a continuación:

- Inicialmente se coloca una película protectora llamada “Poly-S” en el conjunto externo secundario de la celda con fin de crear una ventana protectora y evitar derrames de muestra sobre el equipo. Es imprescindible dejar la película totalmente estirada y lisa sobre la celda ya que pequeñas arrugas pueden interferir en las mediciones.
- Insertar el conjunto externo en la celda de muestras y verter la muestra en ella. Para muestras líquidas este equipo no requiere de mediciones máxicas o volumétricas previas de la muestra.

- El conjunto externo secundario y la celda de muestra ahora se colocan en el carrusel de muestra en el cual pueden incorporarse hasta 10 muestras.
- Finalmente, de acuerdo a la ubicación de cada celda, se etiquetan las muestras por medio del uso del teclado y se procede a la medición.

### **3.6.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)**

La caracterización del líquido iónico puro [BMIM] [BF<sub>4</sub>] y su interacción entre los compuestos absorbidos en éste, así como su capacidad de regeneración fue analizada por la técnica de espectroscopia FT-IR usando un espectrómetro Perkin-Elmer Frontier con un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR), en el rango de 4000 y 600 cm<sup>-1</sup> y resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Las muestras analizadas corresponden a las pruebas de regeneración del apartado 3.5.4, en las que constan los ILs regenerados durante el primer y último ciclo. Mientras que, las interacciones fueron analizadas con el espectro del IL saturado obtenido después de la última etapa de reúso del apartado 3.5.3, y el espectro de la fase hidrofóbica recuperada durante la regeneración del IL. Las muestras líquidas no tuvieron un tratamiento previo debido a las características del equipo, por lo que con la ayuda del software PerkinElmer Spectrum los espectros IR-ATR fueron medidos de la siguiente manera:

- Inicialmente se realiza la limpieza con algodón y alcohol el área de muestra en el ATR.
- En seguida se obtiene el espectro del blanco por lo que se realiza un background al equipo para obtener el espectro del medio (aire) a las condiciones de barrido antes mencionadas.

- Posteriormente, se coloca una mínima cantidad de muestra líquida en el área de muestra del ATR, tratando de cubrirlo en su totalidad, y por medio del software se realiza el escaneo de la muestra a las condiciones de barrido.
- Por último, si se desea al espectro obtenido se puede realizar: la corrección de la línea base, eliminación de ruido, corrección de ATR y normalización.
- Para la obtención de los espectros de las demás muestras se repite el procedimiento desde el inicio.

## CAPITULO IV

### ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

#### 4.1 Caracterización inicial de la alimentación y el solvente de extracción

##### 4.1.1 Caracterización de la mezcla de gasolina

Las propiedades caracterizadas de la mezcla de gasolina extra fueron su contenido de azufre total inicial y su densidad, propiedades que nos servirán para realizar los posteriores análisis.

##### 4.1.1.1 Densidad

La densidad es una propiedad clave en la extracción y fue determinada a tres temperaturas diferentes siguiendo la metodología presentada en el apartado 3.5. En la *Tabla 6* se presentan los resultados obtenidos de las mediciones de densidad de la mezcla de gasolina.

**Tabla 6.**

*Mediciones de la densidad de la mezcla de gasolina a diferentes temperaturas*

MUEST/TEMP	12 °C	15 °C	20 °C
1	0,7427	0,7407	0,7357
2	0,7424	0,7395	0,7355
3	0,7422	0,741	0,7359
4	0,7429	0,7414	0,7354
5	0,7432	0,7397	0,7354

Mediante el software de análisis estadístico “Statistica”, se realizó la prueba de significancia para rechazar o aceptar la hipótesis nula de que a 15 °C la densidad de la gasolina

extra es  $0,74 \text{ g.cm}^{-3}$ , valor reportado por (Aguirre & Vaca, 2017). Mientras que para las densidades observadas a las temperaturas de  $12 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  se planteó un intervalo de confianza para la media puesto que no existen estudios de tales valores a esas temperaturas. Los resultados de la prueba y los intervalos de confianza se detallan en la *Tabla 7*.

**Tabla 7.**

*Prueba de significancia e intervalos de confianza para las mediciones de densidad de la gasolina*

<b>T de una muestra: <math>15 \text{ }^{\circ}\text{C}</math></b>							
<b>Prueba de <math>\mu = 0,74</math> vs. <math>\neq 0,74</math></b>							
<b>Variable</b>	<b>N</b>	<b>Media</b>	<b>Desv.Est.</b>	<b>Error Est. media</b>	<b>IC de 95%</b>	<b>T</b>	<b>P</b>
15 $^{\circ}\text{C}$	5	0,7405	0,000826	0,00037	(0,7394; 0,7415)	1,24	0,281
<b>T de una muestra: <math>12 \text{ }^{\circ}\text{C}</math>; <math>20 \text{ }^{\circ}\text{C}</math></b>							
<b>Variable</b>	<b>N</b>	<b>Media</b>	<b>Desv.Est.</b>	<b>Error Est. Media</b>	<b>IC de 95%</b>		
12 $^{\circ}\text{C}$	5	0,7427	0,000396	0,000177	(0,7422; 0,7432)		
20 $^{\circ}\text{C}$	5	0,7356	0,000217	0,000097	(0,7353; 0,7358)		

Los resultados expuestos afirman entonces que con una confianza de 95%, la media de la densidad de la mezcla de gasolinas extra a  $12 \text{ }^{\circ}\text{C}$  se encuentra en el intervalo de  $[0,7422; 0,7432]$   $\text{g.cm}^{-3}$  con una media de  $0,7427 \text{ g.cm}^{-3}$  mientras que, a  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  la densidad está en el intervalo de  $[0,7353; 0,7358]$   $\text{g.cm}^{-3}$  con una media de  $0,7356 \text{ g.cm}^{-3}$ . Por otro lado, a una temperatura de  $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$  la significancia observada es mayor que la significancia dada, o sea, el valor-p de  $0,281 > 0,05$  por lo que acepta la hipótesis nula, es decir, la media de la densidad a  $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$  de la gasolina extra es igual a la reportada en bibliografía con una media de  $0,7405 \text{ g.cm}^{-3}$ .

#### **4.1.1.2 Contenido inicial de azufre total**

El contenido total de azufre en gasolina es una propiedad normada en bajo estándares internacionales y nacionales, en nuestro país, de acuerdo a las INEN 935 (2016), la gasolina de 87 octanos debe tener un máximo de 650 ppm. En nuestro trabajo, el contenido inicial de azufre total determinado bajo el estándar ASTM D4294 fue de 344,79 ppm, la misma que está por debajo del máximo exigido en las normas ecuatorianas.

#### **4.1.2 Caracterización del [BMIM] [BF<sub>4</sub>]**

La espectroscopia infrarroja FT-IR acoplado a un ATR fue el empleado para el estudio de la composición del IL y la interacción entre sus cationes y aniones. El espectro ATR-IR corregido del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] puro se muestra en la Figura 23 y en la *Tabla 8* se detalla las características del espectro mencionado.

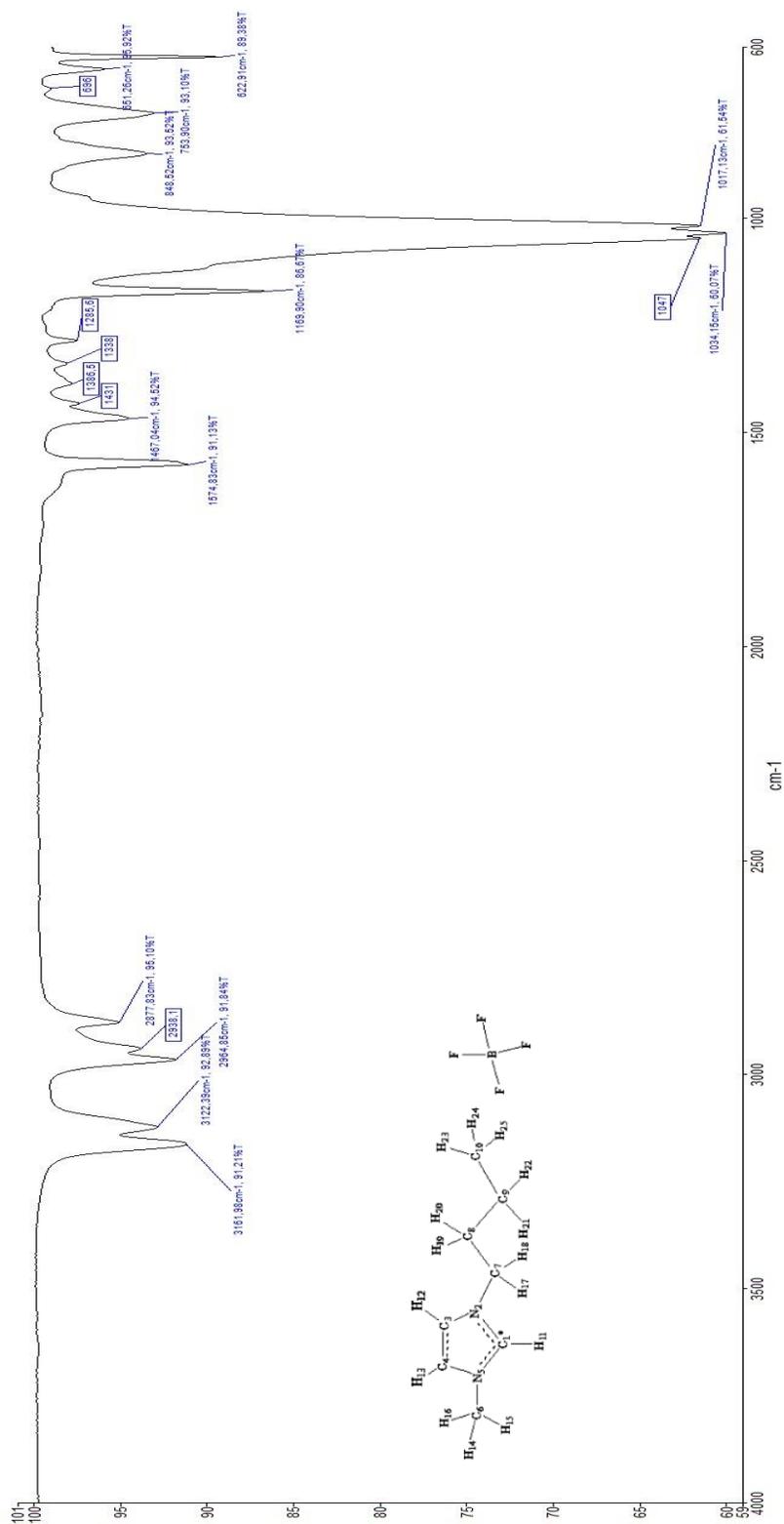


Figura 23. Espectro ATR-IR corregido del [BMIM][BF<sub>4</sub>]

**Tabla 8.**

*Características de las bandas identificadas en el espectro IR del [BMIM] [BF<sub>4</sub>]*

<b>Enlace</b>	<b>Frecuencia cm<sup>-1</sup></b>	<b>Modo de vibración</b>
C-N	622,91; 651,23	Mezcla de vibraciones de flexión fuera del plano y de estiramiento simétrico
C-N	696	Estiramiento asimétrico
C-H	753,9	Flexión fuera del plano
C-H	848,52	Flexión del anillo fuera del plano
Anión [BF <sub>4</sub> ]	1017,13; 1034,15; 1047	Estiramiento B – F
Grupos metilo	1169,9	Flexión dentro del plano
C=C y C=N del grupo imidazol	1467,04; 1574,83	Estiramiento simétrico
C-H <sub>x</sub> de la cadena de butilo y el grupo metil	2877-2965	Estiramientos simétricos y asimétricos
C-H <sub>x</sub> del grupo imidazol	3120-3160	Estiramiento simétrico y asimétrico

En la Figura 23 es posible identificar bandas estrechas de intensidad media a 622,91 y 651,23 cm<sup>-1</sup> pertenecientes a una mezcla de vibraciones C–N de flexión fuera del plano del anillo y de estiramiento simétrico en los enlaces, así como una banda de intensidad baja a 696 cm<sup>-1</sup> que puede ser asignado a un estiramiento asimétrico C–N, todas ubicadas en los carbonos H<sub>2</sub>C(7)-N y H<sub>3</sub>C(6)-N. Otras características adicionales son encontradas en las bandas 753,9 y 848,52 cm<sup>-1</sup> debido a vibraciones de flexión C–H fuera del plano para los enlaces HC(3)C(4)H y NC(1)-H respectivamente. Se observa además una banda muy intensa dividida en tres picos a 1047, 1034,15 y 1017,13 cm<sup>-1</sup> que son debido a vibraciones de estiramiento B – F del anión [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>; mientras que, los enlaces C=C y C=N del grupo imidazol son identificados en las bandas 1467,04

y  $1574,83\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Las vibraciones de estiramiento C–H, por un lado de los grupos metilo y metileno dentro de las cadenas alquílicas unidas al anillo imidazol ocurren a 2877, 2938 y  $2964\text{ cm}^{-1}$ ; por otro lado, las vibraciones correspondientes a los enlaces C(1)-H y HC(3)C(4)H dentro del anillo imidazol se ubican a  $3122,39$  y  $3161,98\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Las asignaciones de las bandas del espectro IR del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] se realiza por revisión bibliográfica, debido a que el espectro encontrado es similar al de literatura (Cha et al., 2014; Dharaskar, Wasewar, Varma, Shende, & Yoo, 2016; Holomb et al., 2008; Sánchez et al., 2016).

La caracterización del líquido iónico en cuanto a propiedades como densidad y contenido de agua es presentado en la ficha del análisis químico, proporcionado por la empresa de acuerdo al número de lote adquirido y cuyos resultados se encuentran en los anexos del trabajo.

## **4.2 Análisis del diseño experimental aplicado a la desulfuración**

En el diseño factorial completo  $2^3$  con una réplica que contiene 16 experimentaciones se evaluó el contenido de azufre total de la gasolina desulfurada en la fase del refinado del proceso de extracción con líquido iónico, cuya incertidumbre de medición es de  $\pm 2,2$  ppm (ver Tabla 9). El propósito del análisis estadístico fue determinar los parámetros más significativos en el proceso por lotes de desulfuración extractiva como son temperatura, relación gasolina/líquido iónico y número de etapas, así como su interacción en la respuesta (contenido de azufre en el refinado). Los tratamientos y las repeticiones experimentales se realizaron de forma aleatoria para garantizar la reproducibilidad y reducir el error estándar.

**Tabla 9.**

*Corridas experimentales del diseño factorial  $2^3$  y sus respectivos contenidos de azufre total en la fase del refinado*

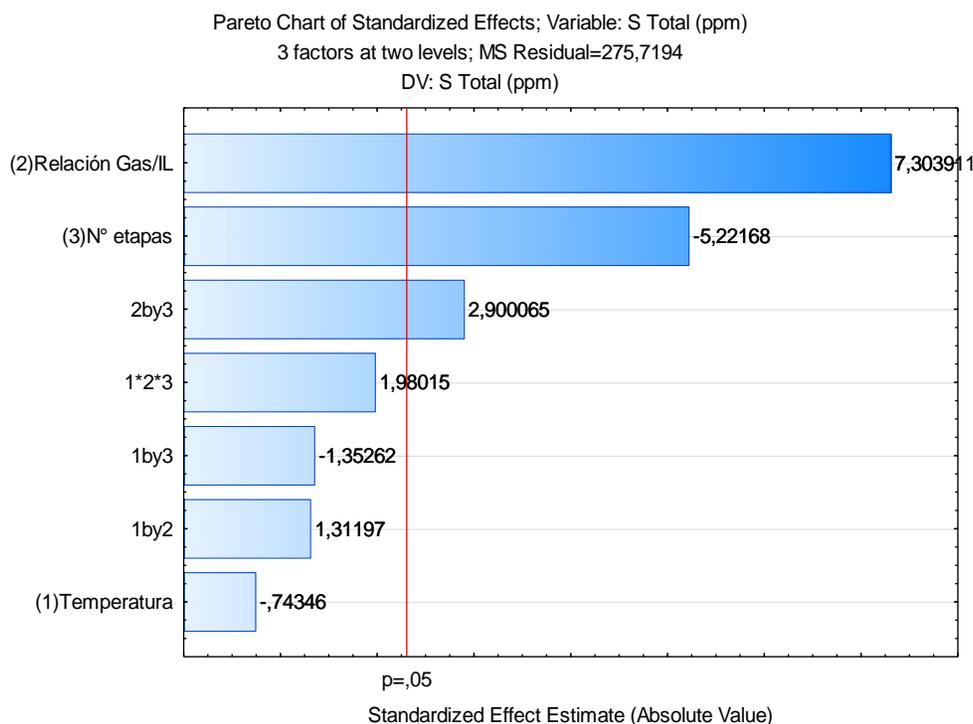
<b>Orden de Corrida</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Relación Gasolina/IL</b>	<b>Etapas</b>	<b>S Total (ppm)</b>
1	35	1	1	288,05
2	25	1	1	240,3
3	25	1	1	267,42
4	35	1	1	325,15
5	35	3	1	333,09
6	25	3	1	324,72
7	35	1	3	229,19
8	25	1	3	250,69
9	35	1	3	194,54
10	25	1	3	247,51
11	25	3	3	304,46
12	35	3	3	319,22
13	35	3	3	313,61
14	25	3	3	308,51
15	35	3	1	327,87
16	25	3	1	337,22

Con los datos obtenidos se realizó un análisis de varianza (ANOVA) (ver Tabla 10) en la que se detalla los grados de libertad (GL), suma de cuadrados (SC), cuadrados medios (MC), el valor F y el valor-p, para verificar la significancia de los efectos de las tres variables de extracción así como su interacción en la validación de un modelo matemático que represente la desulfuración extractiva, complementándose por medio del diagrama de Pareto en la Figura 24.

**Tabla 10.**

Resultados del ANOVA para el diseño factorial propuesto en la desulfuración extractiva de la gasolina

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	26758	3822,6	13,86	0,001
Lineal	3	22379	7459,7	27,06	0
Temperatura (X <sub>1</sub> )	1	152,4	152,4	0,55	0,478
Relación Gas/IL (X <sub>2</sub> )	1	14708,8	14708,8	53,35	0
N° etapas (X <sub>3</sub> )	1	7517,8	7517,8	27,27	0,001
Interacciones de 2 términos	3	3297,9	1099,3	3,99	0,052
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	1	474,6	474,6	1,72	0,226
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	1	504,5	504,5	1,83	0,213
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	1	2318,9	2318,9	8,41	0,02
Interacciones de 3 términos	1	1081,1	1081,1	3,92	0,083
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	1	1081,1	1081,1	3,92	0,083
Error	8	2205,8	275,7		
Total	15	28963,8			



**Figura 24.** Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados obtenidos de las variables y sus interacciones en la respuesta del proceso

Fuente: Statistica

El análisis de varianza del diseño mostró que dos parámetros fueron estadísticamente significativos para la respuesta del proceso tales como el número de etapas ( $X_3$ ) y la relación gasolina/IL ( $X_2$ ) siendo esta última la más efectiva. El otro factor, es decir, la temperatura de extracción ( $X_1$ ) no fue significativa en el rango estudiado con un nivel de confianza del 95%, corroborando la información presentada por Wang et al. (2007), en cuanto a que el efecto de la temperatura en la desulfuración extractiva con IL es muy limitado. Por otro lado, el valor F de  $13,86 > F_{crítico}$  implica que el modelo de tres interacciones es significativo así como su  $R^2$  igual a 0.93, mostrando que es aceptable el modelo ajustado.

Además, el diagrama de Pareto nos muestra que la relación gasolina/IL ( $X_2$ ) tiene un efecto estandarizado positivo, es decir, cuando este factor cambia del nivel bajo al nivel alto refleja un incremento en la concentración de azufre en el refinado. Por otra parte, el número de etapas ( $X_3$ ) y aun cuando la temperatura ( $X_3$ ) no es significativa, tienen un efecto estandarizado negativo indicándonos que cuando estos parámetros aumentan, la concentración de azufre en el refinado disminuye.

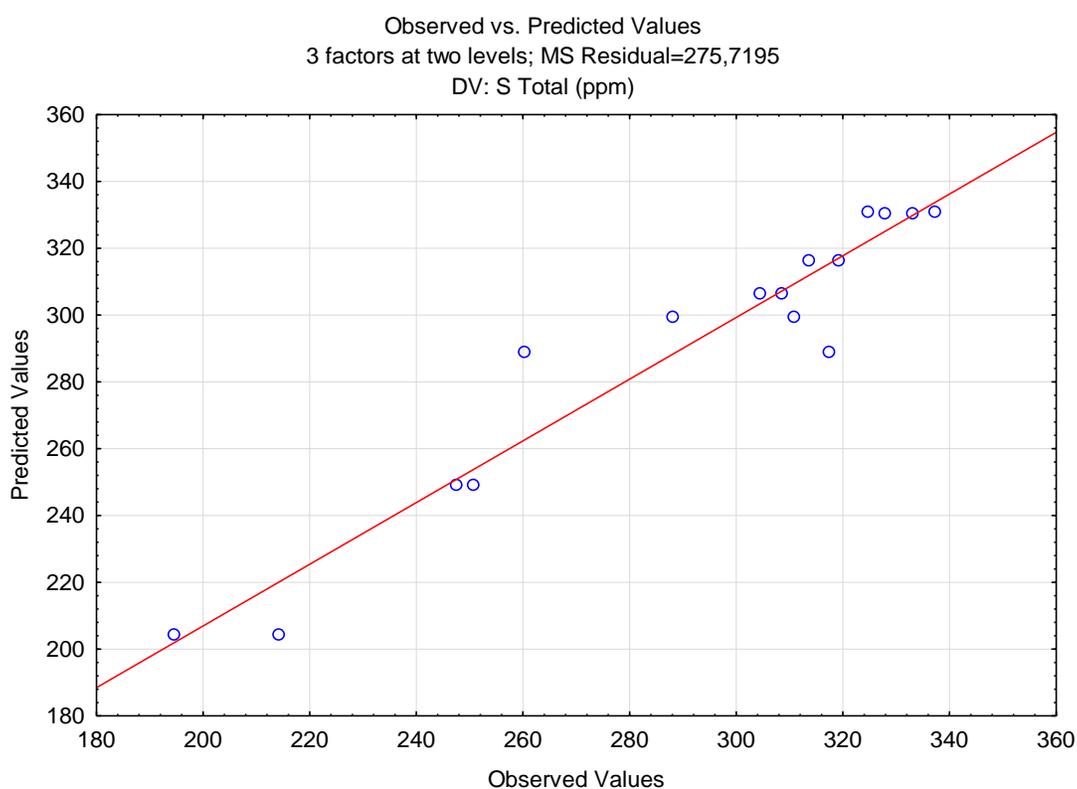
Con el análisis de regresión de los datos recopilados, el software generó dos modelos matemáticos que describen la desulfuración extractiva con [BMIM] [BF<sub>4</sub>] para un sistema por lotes; un primer modelo estadístico (Ecuación 8) obtenido a partir de valores codificados ( $S_{exp}$ ) y un modelo “tecnológico” (Ecuación 9) obtenido a partir de valores reales de los parámetros ( $S_{cal}$ ).

La capacidad del modelo para predecir la desulfuración extractiva de la gasolina con [BMIM] [BF<sub>4</sub>] se presenta en la Figura 25, donde se comparan los valores calculados o predichos versus los valores observados del contenido de azufre en el refinado.

$$S_{\text{exp}} \text{Total (ppm)} = 290,77 - 3,09 X_1 + 30,32 X_2 - 21,68 X_3 \\ + 5,44 X_1 X_2 - 5,61 X_1 X_3 + 12,04 X_2 X_3 + 8,22 X_1 X_2 X_3$$

**$S_{\text{cal}} \text{Total (ppm)}$**

$$= -140,85 + 6,03 \text{ Temperatura} + 72,2 \text{ Relación Gas/IL} \\ + 86,58 \text{ N}^\circ \text{ etapas} - 2,2 \text{ Temperatura} * \text{ Relación Gas/IL} \\ - 4,41 \text{ Temperatura} * \text{ N}^\circ \text{ etapas} - 37,28 \text{ Relación Gas/IL} \\ * \text{ N}^\circ \text{ etapas} + 1,64 \text{ Temperatura} * \text{ Relación Gas/IL} * \text{ N}^\circ \text{ etapa} \quad (9)$$



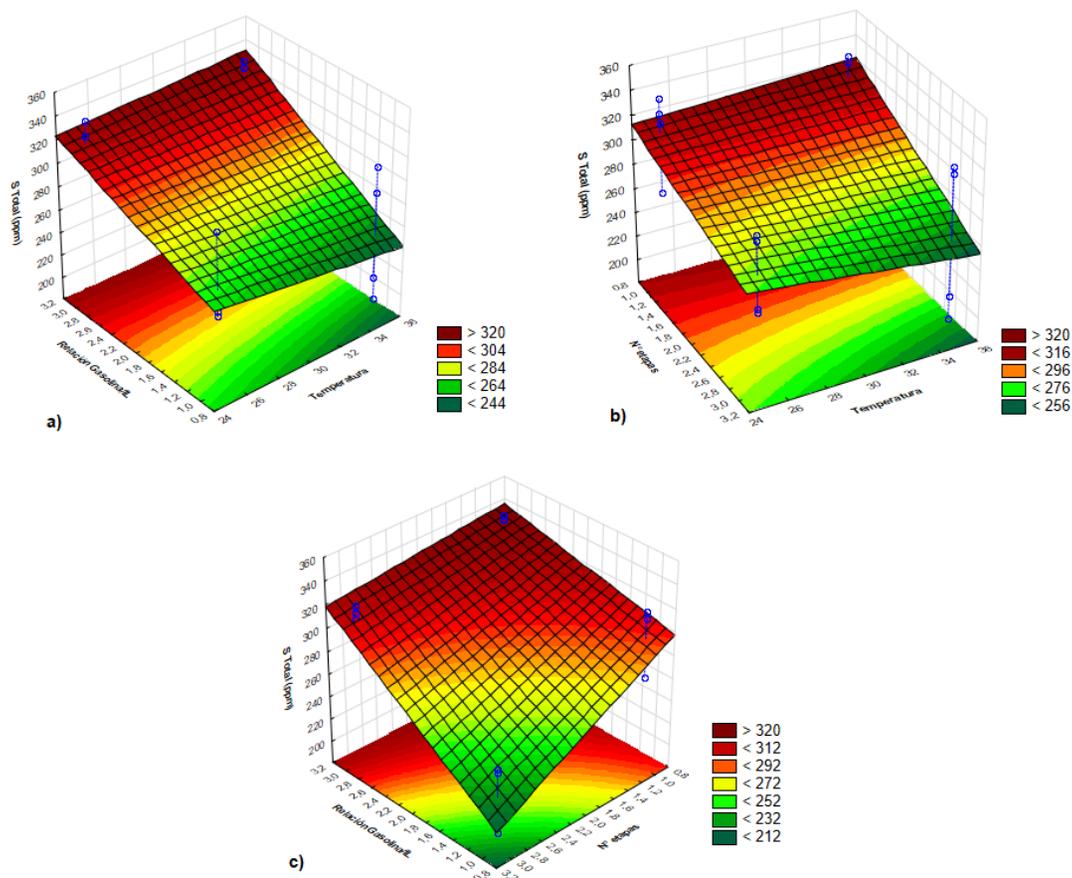
**Figura 25.** Valores observados ( $S_{\text{exp}}$ ) vs valores predichos ( $S_{\text{cal}}$ ) del contenido de azufre en refinado después de la desulfuración extractiva de gasolina

Fuente: Statistica

La Figura 25 muestra que los puntos que representan los valores observados se alejan levemente de la línea que representan los valores predichos, lo que significa que el modelo se puede usar para predecir el contenido de azufre en el refinado después del proceso de extracción

por lotes de la gasolina extra con el líquido iónico propuesto dentro de los rangos experimentados.

Los efectos de las interacciones de los factores significativos del proceso de extracción sobre el contenido de azufre en el refinado se presentan en la Figura 26 por análisis de superficies de respuesta, que representan la interpretación gráfica del modelo matemático obtenido. Cabe recalcar que cada una de las gráficas de las superficies de respuesta presentadas se realizó mediante la variación de dos parámetros, mientras que el tercero se mantuvo constante en el punto central, que son  $X_1 = 30$ ,  $X_2 = 2$  y  $X_3 = 2$ .



**Figura 26.** Gráficas de superficies de respuesta y de contorno de las interacciones entre los factores del proceso de desulfuración extractiva.

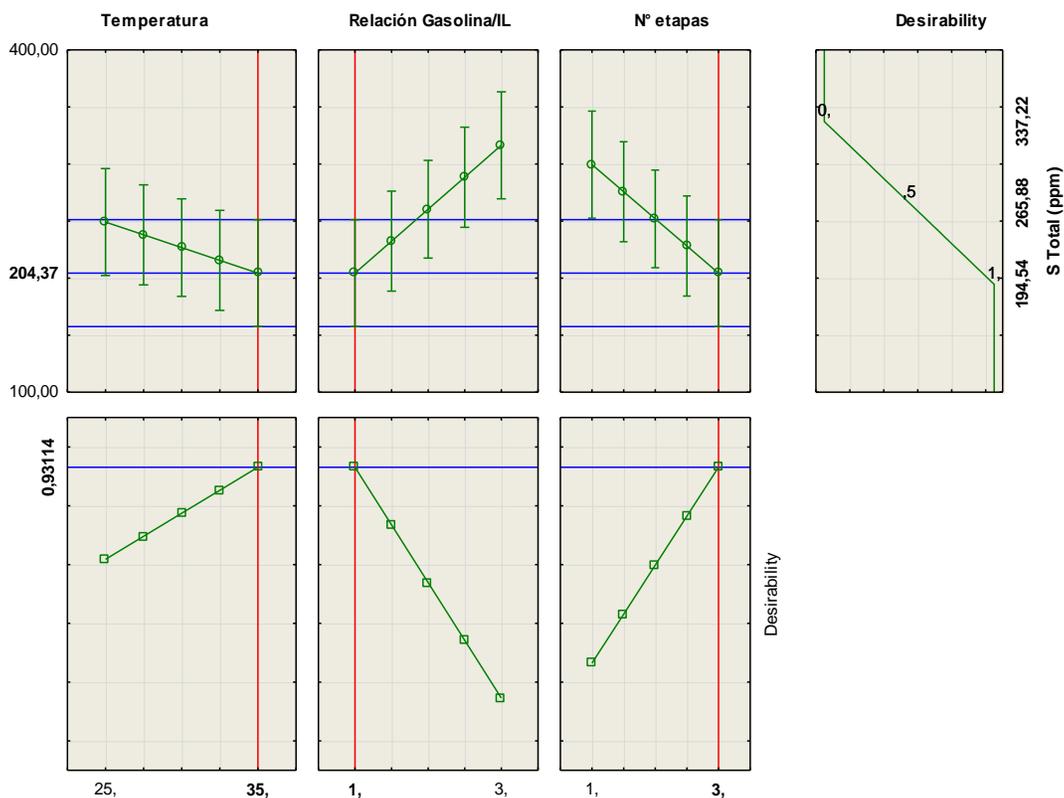
a) Interacción Relación Gasolina/IL - Temperatura b) Interacción N° etapas – Temperatura c) Interacción N° etapas – Relación Gasolina/IL

Fuente: Statistica

La Figura 26a muestra la gráfica de interacción de la relación gasolina/IL ( $X_2$ ) con la temperatura ( $X_1$ ) observándose de acuerdo a su gráfica de contorno que, independientemente del valor tomado dentro del rango de  $X_1$ , a niveles bajos de  $X_2$  existe una disminución de la concentración de azufre en el refinado, esto atribuido al factor relación alimentación/solvente, ya que a medida que ésta disminuye, existe mayor contenido de líquido iónico que ayuda a mejorar la extracción de azufre de la gasolina. De la misma forma, la Figura 26b muestra la gráfica de

interacción entre el número de etapas de extracción ( $X_3$ ) y la temperatura, en la que se aprecia que a valores altos de  $X_1$  y  $X_3$  se produce una alta eliminación de azufre de la gasolina. Por último, la Figura 26c indica que medida que el número de etapas de extracción aumenta, la desulfuración de gasolina incrementa y aún más esta eficiencia es mejorada con una disminución simultánea de la relación alimentación/solvente.

Al diseño factorial que representa la desulfuración extractiva de la gasolina con [BMIM][BF<sub>4</sub>] se aplicó un optimizador de respuesta mediante la función “response desirability profiling” de acuerdo al software utilizado, para identificar la mejor combinación de valores predictores que minimicen la operación de desulfuración de acuerdo al modelo ajustado y entre los rangos de estudio. (Ver Figura 27 y Tabla 11).



**Figura 27.** Perfiles de respuesta predictores de cada factor en la optimización del modelo ajustado

Fuente: Statistica

**Tabla 11.**

*Resumen de los parámetros optimizados aplicados a la desulfuración extractiva de gasolina con [BMIM] [BF<sub>4</sub>]*

Parámetro	Valor
Temperatura	35 °C
Relación Gasolina/IL	1:1 m/m
N° Etapas	3
S Total (Pronosticada)	204,37 ppm
S Total (Experimental)	194,54 ppm
Error	4,81%

Según el modelo generado y el perfil de respuesta deseable, se encontró que los mejores parámetros de operación para desulfuración extractiva de gasolina extra con [BMIM] [BF<sub>4</sub>] son:

una relación másica de gasolina/IL1:1, 35 °C de temperatura de extracción y a 3 etapas de extracción. La Tabla 11 también muestra la concentración de azufre prevista por el modelo en la gasolina refinada, a las mejores condiciones que es de 204,54 ppm, valor confirmado mediante el contenido de azufre en el refinado experimental a las mismas condiciones, la cual fue de 194,54 ppm con un error del 4,81%, comprobándose una vez más la validez del modelo.

### 4.3 Capacidad en la extracción y selectividad de las especies de azufre

Las eficiencias de la desulfuración (%Ef.) (Ecuación 10) para los ocho tratamientos del diseño 2<sup>3</sup> y los equilibrios de extracción líquida, identificados por los coeficientes de distribución ( $K_d$ ) (Ecuación 11) fueron calculados por el balance de masa a partir de las concentraciones inicial y final de la gasolina como se muestran a continuación:

$$\%Ef = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\% \quad (10)$$

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \times \frac{m_{ref}}{m_{extr}} \quad (11)$$

Donde  $C_i$  y  $C_f$  son las concentraciones antes y después de la desulfuración de la gasolina en ppm, respectivamente, mientras que,  $m_{ref}$  y  $m_{extr}$  son las masas en gramos de la fase de refinado y el extracto respectivamente. Los resultados de las eficiencias con sus respectivos coeficientes de distribución obtenidos para una sólo etapa de extracción son presentados en la Tabla 12.

**Tabla 12.**

*Eficiencias de desulfuración y coeficientes de distribución para los tratamientos del diseño 2<sup>3</sup>*

Temperatura	Relación Gasolina/IL	N° etapas	S Total (ppm)	%Eficiencia	K <sub>d</sub>
25	1	1	288,86	16,22	0,21
35	1	1	299,47	13,15	0,15
25	3	1	330,97	4,01	0,13
35	3	1	330,48	4,15	0,13
25	1	3	249,10	27,75	-
35	1	3	204,37	40,73	-
25	3	3	306,49	11,11	-
35	3	3	316,42	8,23	-

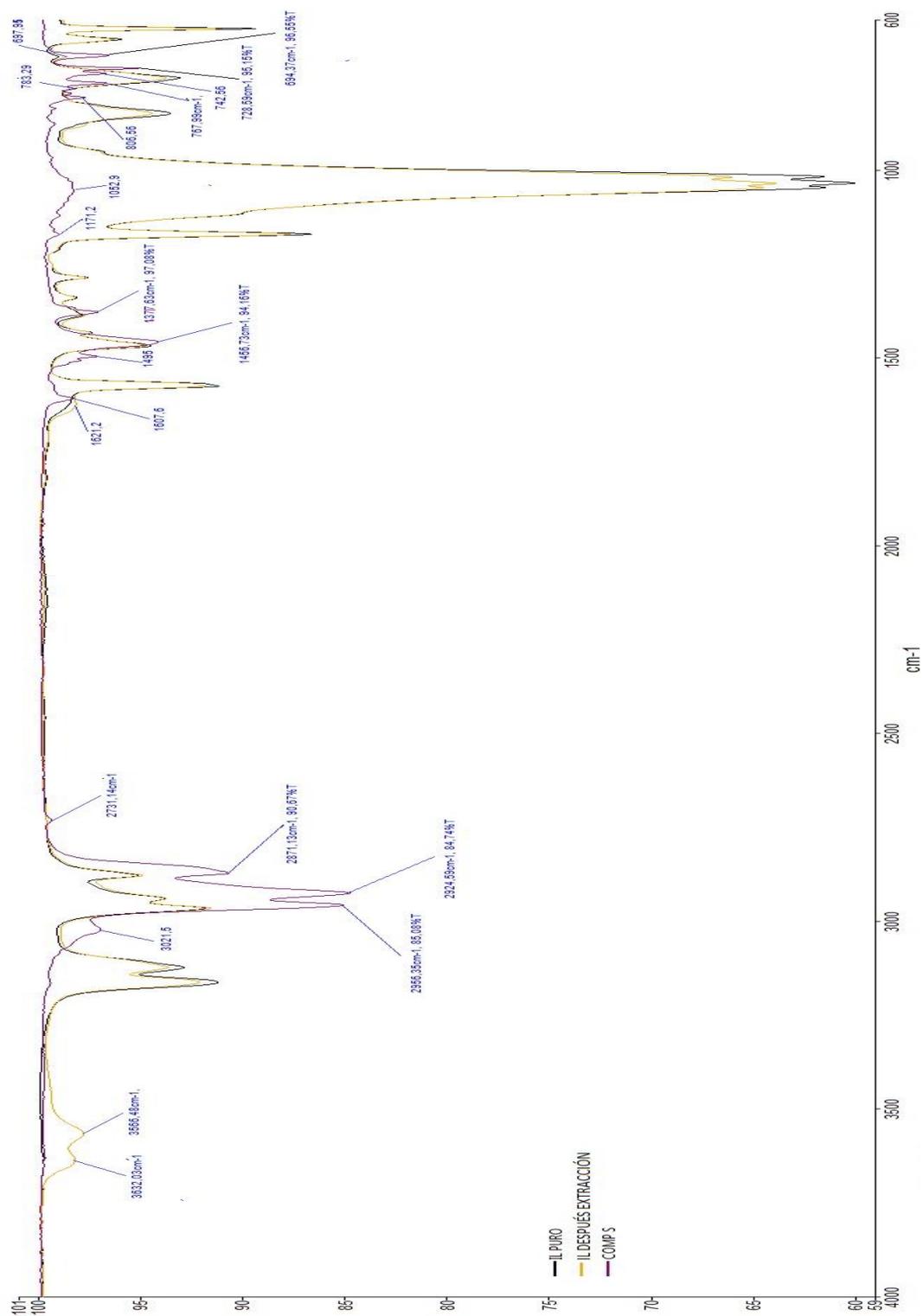
Como se puede apreciar, la mejor condición de desulfuración a una etapa de extracción fue encontrada a 25 °C, relación gasolina/IL de 1:1 con una eficiencia del 16,22%, la misma que es superior a las desulfuraciones de tiofenos y DBT en gasolinas modelo para algunos IL reportados en bibliografía, tales como: el [BMIM][PF<sub>6</sub>] y el [EMIM][BF<sub>4</sub>] con eficiencias del 13% y 15% respectivamente de acuerdo a Hansmeier et al., (2011); el [C5mim][Tf<sub>2</sub>N] con 14% para Gabrić, Sander, Cvjetko Bubalo, & Macut, (2013) y entre 17% y 12% en solventes eutécticos a base de cloruro de colina citado por Kareem (2017); por otro lado, en combustibles reales Hansmeier et al., (2011) reporta que existe un 12,1% para el [BMIM][N(CN)<sub>2</sub>]; Chu et al. (2008) menciona para el [C<sub>8</sub>Py][BF<sub>4</sub>] una eficiencia del 16,17%, mientras que Zhang & Zhang, (2002) y Lo, Yang, & Wei (2003) reportan un 16,67% y 7 % para el [BMIM] [BF<sub>4</sub>], respectivamente.

Sin embargo, la mayor eficiencia obtenida en los tratamientos del proceso de desulfuración es de 40,73% de remoción de azufre de la gasolina, coincidiendo con las mejores condiciones de extracción entregadas por el software de análisis estadístico: temperatura de 35 °C, relación gasolina/IL de 1:1 y tres etapas de extracción a corriente cruzada. Esta eficiencia

alcanzada en la desulfuración de la gasolina real es superior a las reportadas por Abro et al. (2014) para el [HMMPY] [NTf<sub>2</sub>], [EMIM] [OAc] y el [BMIM] [N(CN)<sub>2</sub>] con 26, 38 y 36% de eficiencia. A pesar de ello, existen otros IL reportados que incluso superan las estas eficiencias tales como: el [BPy][N(CN)<sub>2</sub>] con 41%, de acuerdo a Asumana et al., (2013) y Hansmeier et al., (2011); el [BMIM][DBP] con un 98% para extracción de DBT según Nie et al., (2006) y el mismo [BMIM] [BF<sub>4</sub>] que (Dharaskar et al., 2016) reporta una eficiencia del 63,6%. Estas diferencias existentes en la eficiencia de desulfuración puede deberse a las diferencias entre las composiciones de la gasolina a las cuales se realizó la extracción así como también a la selectividad de cada uno ellos.

Adicionalmente en la misma Tabla 12, se observa los valores de  $K_d$  que en todos los casos son prácticamente idénticos, lo que sugiere que la temperatura no influye en la capacidad de extracción del [BMIM] [BF<sub>4</sub>].

La interacción entre el IL y los compuestos extraídos durante la desulfuración extractiva de gasolina se estudió por comparación de espectros IR del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] antes (línea negro) y después (línea amarilla) de la extracción de azufre, tal como se muestra en la Figura 28. Adicionalmente, dentro de la misma figura está representado el espectro de la fase oleosa separada durante el proceso de regeneración, explicada en los apartados 3.5.4 y 3.6.2, con el fin de identificar cualitativamente los compuestos extraídos por el IL en el proceso de desulfuración (línea morada) cuyas bandas de absorción se detallan en la Tabla 13.



**Figura 28.** Espectros ATR-IR corregidos del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] antes y después del proceso EDS y de los compuestos de azufre extraídos

**Tabla 13.***Características de las bandas identificadas en el espectro IR de los compuestos extraídos*

Frecuencia $\text{cm}^{-1}$	Enlace	Modo de vibración
694,37	C-S	Estiramiento
805,56 – 728,59	C-H	Flexión fuera del plano
1615–1350	C=C	Estiramiento del anillo aromático
2731,14	S-H	Estiramiento
2871 - 2950	C-H <sub>x</sub> de	Estiramientos simétricos y asimétricos
3021	=C-H	Estiramiento C-H

La Tabla 13 se encuentran las principales bandas de absorción para el espectro IR de los compuestos extraídos separados del IL. Se puede observar que a  $694,37 \text{ cm}^{-1}$  aparece una banda de intensidad baja propia del estiramiento C-S de los tiofenos (Socrates, 2001); a 728, 742, 768, 783 y  $805 \text{ cm}^{-1}$  aparecen vibraciones de flexión C-H fuera del plano, correspondientes a disustituciones meta en el anillo de acuerdo a (Shurvell, 2002); varias bandas producto del acoplamiento de las vibraciones de los enlaces C=C del anillo aromático corresponden a los modos normales de  $1377$ ,  $1456$ ,  $1495$  y  $1607 \text{ cm}^{-1}$  donde este último es más intenso que la correspondiente (1680-1620) de alquenos (Rojo, 2011; Socrates, 2001). Adicionalmente, se observa una pequeñísima banda a  $2731 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a un estiramiento S-H del grupo mercaptano y a  $3021 \text{ cm}^{-1}$ , un estiramiento C-H debido a la hibridación  $\text{sp}^2$  de los carbonos aromáticos (Socrates, 2001). Por tanto, debido a las bandas halladas se puede concluir que la composición de la fase extraída (línea morada) pertenece en su mayoría a compuestos aromáticos de anillos bencénicos y sulfurados, sin embargo, además pueden existir compuestos olefínicos puesto sus bandas en algunos casos pueden superponerse con los doble enlace C=C de los aromáticos. No se encontraron bandas de intensidad significativa pertenecientes a los enlaces de di-sulfuro.

Dada la Figura 28, al comparar los espectros IR del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] antes y después del proceso desulfuración (líneas negra y amarilla respectivamente) se puede observar que no aparecieron nuevas bandas de absorción ni desplazamientos considerables de las bandas existentes, indicándonos que no se produce ninguna interacción química fuerte entre el IL y los compuestos aromáticos de la gasolina.

La afirmación anterior sigue siendo sostenida a pesar que a 3566,48 cm<sup>-1</sup> aparece una nueva banda de estiramiento en el espectro del extracto, que debido a sus frecuencias altas son especies -NH libres en el disolvente no polar, productos de la degradación del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] por efectos de la temperatura de extracción a la que fue sometida, lo que explicaría también el efecto de la disminución de la solubilidad al aumentar la temperatura. Además, al ser un IL higroscópico también aparece la señal del agua en forma de -OH libre a 3632,03 cm<sup>-1</sup> tal como menciona Rojo, (2011).

Finalmente, debido a que no existe interacción química entre el IL y los compuestos extraídos, el mecanismo físico por el que ocurre la extracción es debido a fuerzas de Van der Waals entre las cargas negativas de los enlaces  $\pi$  de los anillos aromáticos y las cargas positivas del anillo imidazolio del [BMIM] [BF<sub>4</sub>], por lo que de acuerdo a las conclusiones también llegadas por Gao et al., (2012); Kulkarni & Afonso, (2010); Su et al., (2004) y Verdía, (2012) se traduciría en la formación de clatratos líquidos (ver Figura 19) mediante un posible apilamiento  $\pi$ - $\pi$  tipo sándwich entre la nube de electrones  $\pi$  fácilmente polarizada de tiofeno o DBT y el catión heterocíclico de IL.

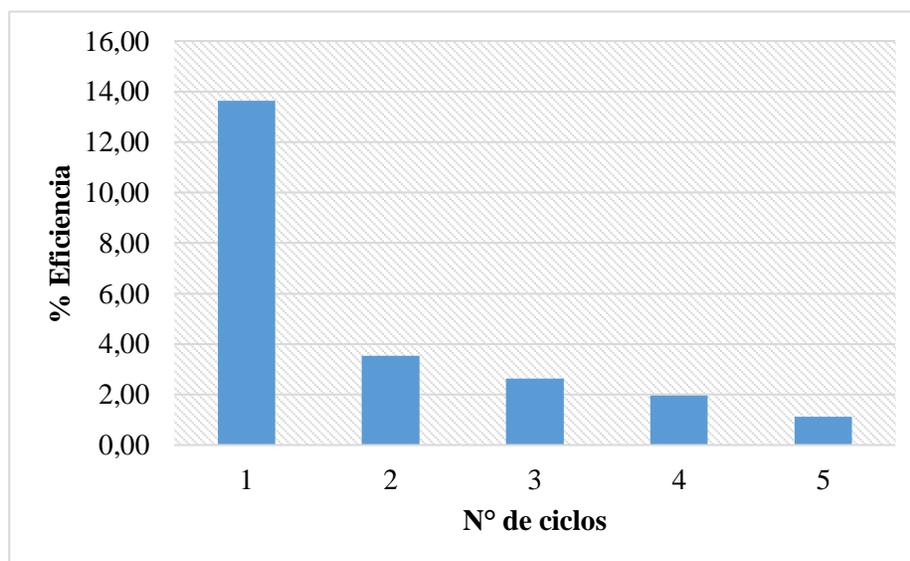
#### 4.4 Efecto del reuso y reciclaje del líquido iónico saturado

El efecto del reuso del solvente de extracción en un proceso de desulfuración extractiva por medio del líquido iónico [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado fue investigado bajo las mejores condiciones de extracción encontradas, es decir, a 35 °C y una relación másica gasolina/IL de 1:1 con una alimentación fresca de una mezcla de gasolina con un contenido inicial de azufre total de 344,79 ppm; los resultados de las eficiencias encontradas en los cuatro ciclos de reuso se muestran en la Tabla 14 y graficada en la Figura 29.

**Tabla 14.**

*Reuso y reciclaje de [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado*

N° de ciclo	Eficiencia de extracción (%)
0	13,64
1	3,53
2	2,63
3	1,97
4	1,12



**Figura 29.** Reuso y reciclaje de [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado

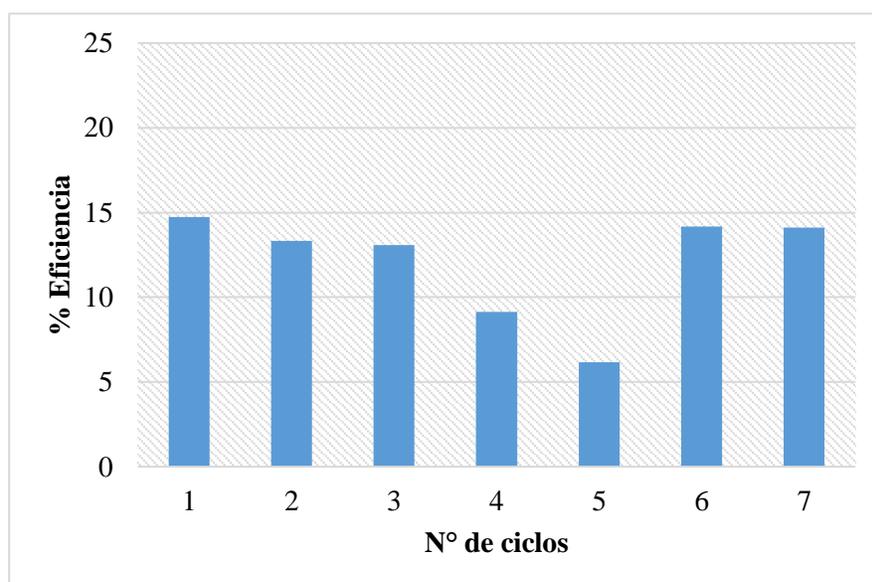
De acuerdo a la tabla y gráfica de reúso del IL saturado antes mencionadas, para la desulfuración extractiva de gasolina se obtuvo una eficiencia de 3,54% en el primer ciclo de reúso y 1,12% después de cuatro ciclos, a partir de una eficiencia de extracción inicial con IL puro del 13,64%; indicándonos que al [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado no es posible reciclarlo después de la primera etapa de extracción debido a que la eficiencia de extracción disminuye de manera abrupta a partir del primer ciclo de reúso. Estos resultados difieren mucho por los presentados por (Dharaskar et al., 2016) donde concluye que es posible reciclar el [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado sin regeneración por cuatro ciclos de extracción con eficiencias desde el 73% al 38,8% para una gasolina modelo (DBT en n-dodecano). Estas diferencias en las eficiencias pueden ser debidas a que el presente trabajo trata la desulfuración de una gasolina real, la cual contiene otros componentes aromáticos que también pueden ser absorbidos por el IL y causar su rápida saturación así como otros componentes que pueden interferir en una eficiente transferencia de masa durante la extracción líquida.

#### **4.5 Efecto de la regeneración y reciclaje del líquido iónico saturado**

El efecto de la regeneración del solvente de extracción [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado fue investigado considerando las mejores condiciones de extracción del diseño factorial, es decir, a 35 °C y una relación másica gasolina/IL de 1:1, con una alimentación fresca de contenido inicial de azufre total de 344,79 ppm; los resultados de las eficiencias se muestran en la *Tabla 15* así como graficadas en la *Figura 30*; los cuatro primeros ciclos pertenecen a la regeneración con agua mientras que los ciclos siguientes a una regeneración con éter dietílico.

**Tabla 15.***Regeneración y reciclo de [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado*

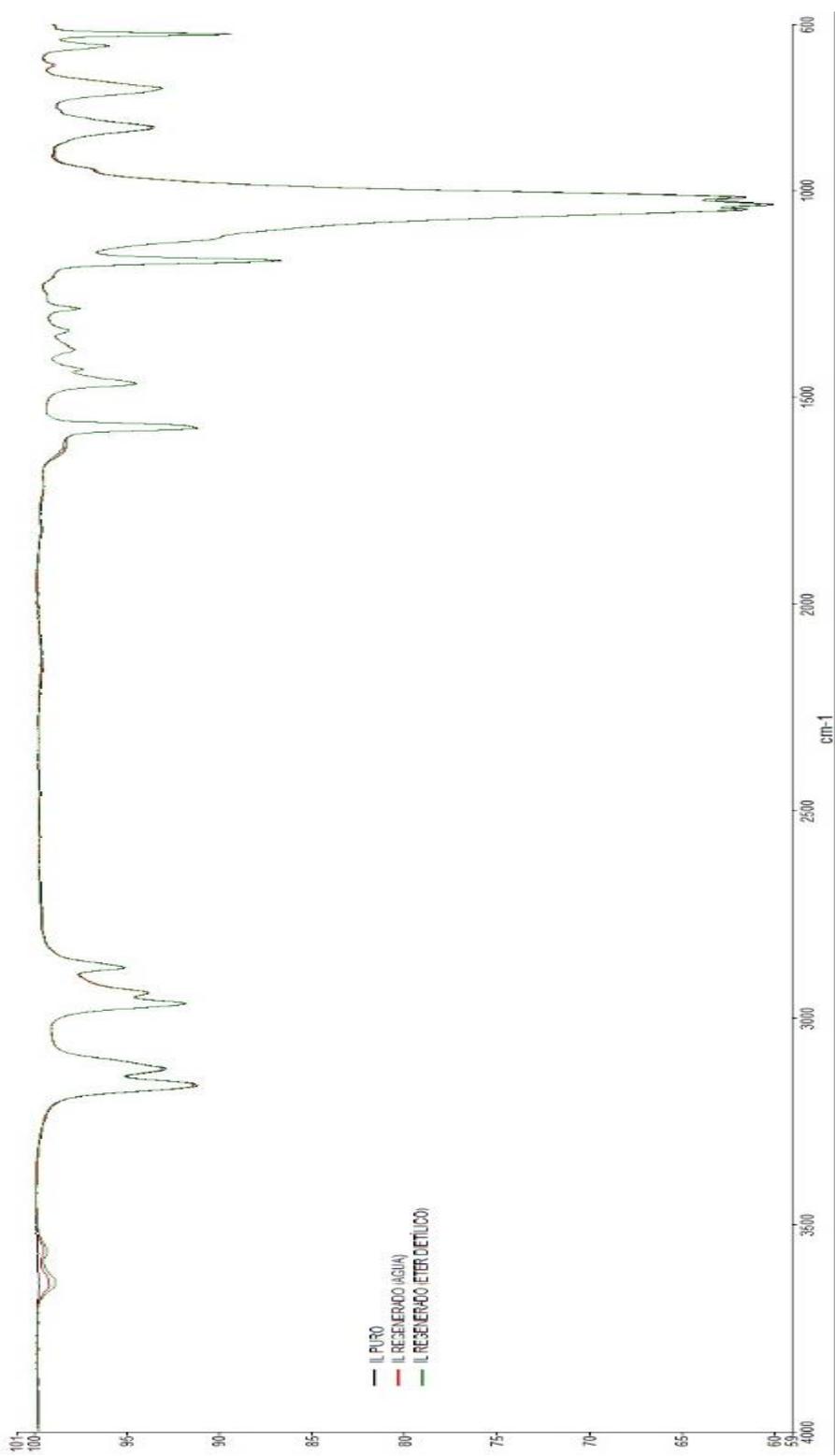
N° de ciclo	Eficiencia de extracción (%)
0	14,72
1	13,33
2	13,09
3	9,15
4	6,15
5	14,18
6	14,10

**Figura 30.** Regeneración y reciclo de [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado

De acuerdo a la tabla y gráfica de regeneración del IL saturado para la desulfuración extractiva de gasolina se obtuvo una eficiencia de 13,33% y 13,09% en el primer y segundo ciclo de regeneración respectivamente y un 9,15% y 6,15% para el tercer y cuarto ciclo de regeneración, a partir una eficiencia de extracción inicial con IL puro del 14,72%; indicándonos que al [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado es posible regenerarlo con agua y reciclarlo únicamente por dos ciclos sin que exista disminución considerable de la eficiencia de extracción de azufre de la gasolina, debido a que una próxima regeneración con agua produciría una extracción ineficiente.

Sin embargo, la regeneración del IL con éter dietílico tras cuatro ciclos de regeneración con agua, devuelve la capacidad extractiva de azufre al IL, tal y como se puede apreciar en el quinto y sexto ciclo de regeneración donde se observa nuevamente eficiencias de extracción de 14,18% y 14,10% respectivamente. Este aumento en las eficiencias podría explicarse debido a que el éter dietílico es un buen disolvente de grasas, aceites, azufre y diferentes impurezas que el agua no puede separar del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado y que su acumulación en el IL, tras los ciclos de regeneración con agua, inhibe la extracción de azufre del combustible. Estos resultados sugieren por lo tanto que una regeneración eficiente del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado, emplearía éter dietílico por cada dos ciclos de regeneración con agua.

La evaluación de la capacidad de regeneración y posterior reciclado del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] fue corroborado por la comparación de los espectros IR del IL puro con el de los IL regenerados con agua (rojo) y con éter dietílico (verde), tal y como se muestra en la Figura 31.



**Figura 31.** Espectros ATR-IR corregidos del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] después del proceso de regeneración.

En esta figura no se observa ningún cambio en las bandas ni en las intensidades de entre cada uno de los espectros IR; sin embargo, existen bandas sobre los 3550 y 3650  $\text{cm}^{-1}$  de baja intensidad que indican la presencia de agua no removida después del proceso de regeneración, lo que explicaría la reducción en la eficiencia de desulfuración de la gasolina con IL regenerado con agua después de dos ciclos. Además se observa que los espectros del IL regenerado poseen una disminución pronunciada en la banda del 3550  $\text{cm}^{-1}$  comparado al espectro del IL después de la extracción (línea amarilla) de la Figura 28, revelando la remoción de impurezas de IL degradado en formas de  $-\text{NH}$  libres, explicándose la mejora en las eficiencias tras la desulfuración extractiva con IL regenerado con éter dietílico, mencionando además que aun cuando en espectro no es posible su visualización esta mejora en la eficiencia se debe a la re-extracción de compuestos aromáticos de alto punto de ebullición tales como el DB y DBT que en un proceso de regeneración con agua no pueden ser removidos en su totalidad.

#### 4.6 Efecto de la solubilidad de la gasolina en el líquido iónico

La solubilidad de la gasolina en el [BMIM] [BF<sub>4</sub>] determinado a diferentes condiciones de temperatura se presenta en la Tabla 16 y fueron calculados de acuerdo a la Ecuación 12:

$$\text{Solubilidad (\%)} = \frac{m_{\text{extr}} - m_{\text{IL}}}{m_{\text{extr}}} \times 100\% \quad (12)$$

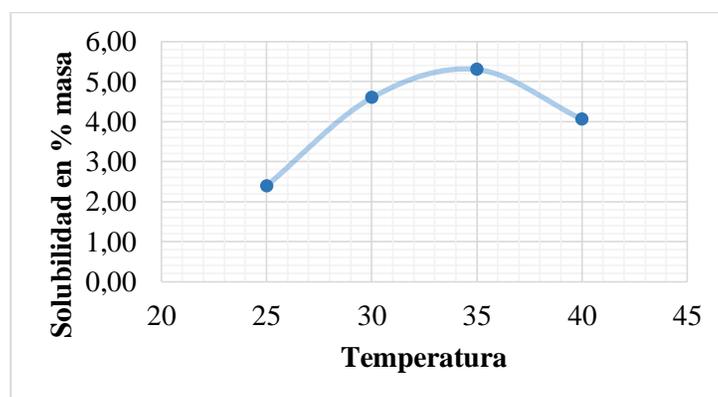
Donde  $m_{\text{IL}}$  es la masa en gramos del IL añadido y  $m_{\text{extr}}$  es la masa en gramos de la fase del extracto medido después de separar totalmente la fase del refinado.

**Tabla 16.**

*Porcentaje másico de solubilidad de la gasolina en [BMIM] [BF<sub>4</sub>], a relación másica gasolina/IL de 1:1*

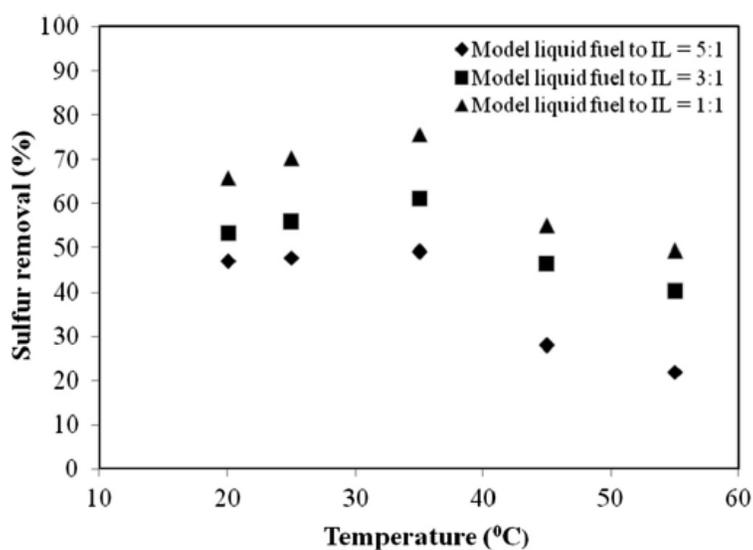
Temperatura (°C)	Solubilidad (%)	Media (%)
25	2,54	2,24
30	4,40	4,79
35	5,42	5,19
40	4,29	3,83

La Tabla 16 muestra la solubilidad de la gasolina en [BMIM] [BF<sub>4</sub>] a diferentes condiciones de temperatura y a una relación másica de gasolina/IL de 1:1 determinándose que la menor solubilidad es 2,39% en masa a 25 °C, la misma que está relativamente cercano a valores de solubilidad de la gasolina en ILs bajo las mismas condiciones, donde (Nie et al., 2006) y (Gao et al., 2012) reportan un 1,12% para el [MMIM][DMP] y 1,97% para el [OPy][BF<sub>4</sub>] respectivamente, y además, son mucho menores a otras solubilidades a 25 °C encontradas en literatura para diferentes IL tales como [BMIM] [N(CN)<sub>2</sub>] y [EMIM][N(CN)<sub>2</sub>] de 6,66 y 5,64% respectivamente reportado por (Asumana et al., 2013) y de 20,6% para el [BMIM][DBP] reportado por (Nie et al., 2006). Estos datos también se encuentran graficados en una curva de solubilidad a dichas condiciones (Figura 32).



**Figura 32.** Curva de solubilidad de la gasolina en [BMIM] [BF<sub>4</sub>] a una relación másica 1:1

La curva de solubilidad de la gasolina en [BMIM] [BF<sub>4</sub>] representada en la Figura 32 nos indica que la solubilidad aumenta conforme aumenta la temperatura de extracción hasta los 35 °C a una solubilidad de 5,3%, a partir de la cual disminuye conforme se aumenta la temperatura, sugiriendo que una mayor extracción de compuestos aromáticos, no necesariamente sulfurados, se obtendrá a los 35 °C. Esta disminución en la solubilidad a partir los 35 °C puede explicarse debido a la disminución del volumen de la gasolina por evaporación de los compuestos más volátiles al aumentar la temperatura de extracción, lo que produce la disminución de solutos a extraerse por el IL. La gráfica presentada anteriormente puede ser corroborada en forma analógica por medio de la Figura 33 presentada por Dharaskar, Wasewar, Varma, Shende, & Yoo (2016) para el porcentaje de remoción de azufre de un combustible modelo usando en [BMIM] [BF<sub>4</sub>].



**Figura 33.** Remoción de azufre del combustible modelo usando [BMIM] [BF<sub>4</sub>] a diferentes temperaturas de extracción.

Fuente: (Dharaskar et al., 2016)

En el presente trabajo, la solubilidad del IL en la gasolina no se determinó y se asumió, de acuerdo a estudios de solubilidad de los ILs basados en imidazolio en revisiones bibliográficas, que el líquido iónico [BMIM] [BF<sub>4</sub>] tiene una solubilidad insignificante en la gasolina y por ende, el combustible estará libre de contaminación por NO<sub>x</sub>.

#### 4.7 Evaluación de las propiedades de la gasolina

Aparte del contenido de azufre en la gasolina y su solubilidad en el IL, otra de las propiedades evaluadas fue la densidad luego de haber sido sometida a la desulfuración extractiva. Los resultados de esta propiedad después de la desulfuración extractiva son presentados en la Tabla 17.

**Tabla 17.**  
*Mediciones de la densidad a 15 °C de gasolina desulfurada*

Muestra	Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )
1	0,7361
2	0,7373
3	0,732
4	0,7331
5	0,7328
6	0,7221
7	0,7209
8	0,732
9	0,7327

Las muestras para el análisis de densidad fueron escogidas al azar de los refinados obtenidos de los tratamientos del diseño experimental, a cuyos resultados, mediante el software de análisis estadístico se realizó la prueba de significancia para rechazar o aceptar la hipótesis

nula de que a 20 °C, la densidad de la gasolina desulfurada es igual a la densidad de la densidad alimentada de 0,7404 g.cm<sup>-3</sup>, medido con anterioridad en la caracterización del combustible. Los resultados de la prueba y los intervalos de confianza se detallan en la *Tabla 18*.

**Tabla 18.**

*Prueba de significancia e intervalo de confianza para la medición de densidad de la gasolina desulfurada*

T de una muestra: 20 °C Gasolina desulfurada							
Prueba de $\mu = 0,7356$ vs. $\neq 0,7356$							
Variable	N	Media	Desv.Est.	Error Est. media	IC de 95%	T	P
20 °C	9	0,731	0,00569	0,0019	(0,72662; 0,73538)	-2,42	0,042

Los resultados expuestos con una confianza del 95%, permiten afirmar que a una temperatura de 20 °C, la significancia calculada es menor que la significancia dada, o sea, el valor-p de  $0,042 < 0,05$  permite rechazar la hipótesis nula, es decir, la media de la densidad a 20 °C de la gasolina desulfurada (0,731 g.cm<sup>-3</sup>) difiere de la alimentada (0,7356 g.cm<sup>-3</sup>).

Aunque la densidad de la gasolina desulfurada estaba por debajo del valor alimentado, aún está dentro de los rangos típicos de densidad para la gasolina de 0.720 a 0.740 g.cm<sup>-3</sup> de acuerdo a (Demirbas & Al-Ghamdi, 2015). Sin embargo, se puede decir que cuanto menos denso sea la gasolina, la cantidad de combustible por unidad de volumen disminuye. Adicionalmente, para Gildo, Dugos, Roces, & Wan, (2018) esta propiedad tiene una importancia limitada como indicador de calidad del combustible, a menos que esté relacionado con otras propiedades del combustible tales como la gravedad API y el calor de combustión o valor calorífico superior (HHV, higher heating value), que pueden ser correlacionados matemáticamente por las siguientes ecuaciones empíricas 13 y 14 respectivamente, presentadas a continuación (Annamalai & Puri,

2006), mientras que los valores de estas propiedades antes y después de la desulfuración son presentadas en la

Tabla 19.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{s. g.}} - 131,5 \quad (13)$$

$$\text{HHV} \left( \frac{\text{Kg}}{\text{KJ}} \right) = 42612 + 93(^{\circ}\text{API} - 10) \quad (14)$$

**Tabla 19.**

*Propiedades calculadas para la gasolina antes y después de la desulfuración extractiva*

<b>Propiedad</b>	<b>Antes desulfuración</b>	<b>Después desulfuración</b>
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	0,7356	0,731
Gravedad específica	0,7356	0,731
<sup>o</sup> API	60,86	62,07
HHV (MJ/Kg)	47,34	47,45

Una vez determinada la gravedad específica de la gasolina desulfurada, el grado <sup>o</sup>API se puede calcular inmediatamente seguido del cálculo del valor calorífico superior. El HHV de la gasolina inicial fue de 47,34 MJ/Kg, mientras que la gasolina desulfurada presenta un valor de 47,45 MJ/Kg, las cuales son valores caloríficos aproximados al HHV de 47,3 MJ/Kg presentado en bibliografía para muestras de gasolina presentadas por Demirbas & Al-Ghamdi (2015). Con la disminución de la densidad de la gasolina, el valor calorífico estimado aumentó ligeramente, aunque se debe realizar una determinación experimental para su verificación. Esto se debe a que, en términos de peso, la proporción de carbono/hidrógeno (C/H) aumenta a medida que aumenta la gravedad específica y por ende, HHV disminuye (Gildo et al., 2018), en otras palabras, el aumento de HHV en la gasolina desulfurada se debe a que la desulfuración extractiva es selectiva

para compuestos aromáticos por lo que, su composición en cuanto a la relación C/H disminuye por deficiencia en aromáticos y presencia de compuestos de menor relación C/H tales como parafinas y naftenos no extraídos (Demirbas & Al-Ghamdi, 2015).

#### 4.8 Análisis de la factibilidad económica

Un análisis de factibilidad económica es necesario para evaluar si el método propuesto puede ser implementado a una desulfuración de combustibles a escala industrial. Para ello, en este trabajo se calculó costo total unitario de producción de una gasolina desulfurada para cada uno de los tratamientos del diseño factorial ejecutada, en base a cálculos previos de los costos totales unitarios y variables detallados en la Tabla 20.

**Tabla 20.**  
*Costos unitarios de los equipos e insumos empleados*

<b>COSTOS EQUIPOS</b>	
<b>EQUIPOS</b>	<b>Potencia (W)</b>
Agitador magnético	750,00
Rotavapor	1998,00
Bomba vacío	124,28
<b>INSUMOS</b>	<b>Costo unitario (Dólares/unidad)</b>
Gasolina (galones)	1,48
Éter dietílico ACS (Litros)	40,5
Líquido Iónico (Kg)	2681,3
Agua destilada (galones)	3,45
Aceite mineral (Kg)	0,0466
Agua potable (m <sup>3</sup> )	0,72
Tarifa energía eléctrica (KWh)	0,0933

En la Tabla 21 se encuentran detallados los costos unitarios totales por tratamiento en dólares/galón de gasolina desulfurada.

**Tabla 21.***Costo total unitario de gasolina desulfurada por tratamiento del diseño factorial*

<b>Temp. (°C)</b>	<b>Gas/IL</b>	<b>N° etapas</b>	<b>%Eficiencia</b>	<b>CTU (USD/Kg)</b>	<b>CTU (USD/gal)</b>
25	1	1	16,22	2681,36	7466,4
35	1	1	13,15	2680,93	7465,2
25	3	1	4,01	893,91	2489,1
35	3	1	4,15	892,91	2486,4
25	1	3	27,75	8005,47	22291,6
35	1	3	40,73	7998,26	22271,6
25	3	3	11,11	2642,33	7357,7
35	3	3	8,23	2680,59	7464,2

Como se observa en la Tabla 21, el costo de producción más bajo de gasolina desulfurada es de 7357,7 dólares por galón de gasolina (USD/galón) con una eficiencia de desulfuración de 11,11% a condiciones de 25 °C, relación másica gasolina/IL 3:1 y tres etapas de extracción que sin embargo, no es la mejor condición encontrada durante la optimización del diseño experimental de 35 °C, relación másica gasolina/IL 1:1 y tres etapas de extracción, condicional a la cual se obtiene una eficiencia del 40,73% a un costo de 22271,6 USD/galón de gasolina, a pesar de que, el costo más alto es de 22291,6 USD/galón de gasolina a una eficiencia del 27,75%.

Los costos de producción presentados en la Tabla 21 tienen precios realmente elevados en comparación a los encontrados en bibliografía: 3 centavos por galón de gasolina (ctvs/galón) a una eficiencia de 33,33% por el método de desulfuración convencional (McFarland, Boron, Deever, Johnson, & Atlas, 1998); 9 ctvs/galón de gasolina por HDS, 27 ctvs/galón por extracción liquido-liquido más destilación, 11 ctvs/galón por adsorción más destilación y 4 ctvs/galón por desulfuración oxidativa con ultrasonido, todos los métodos a una eficiencia del 84% (Anderson

et al., 2017). A pesar de los bajos costos de energía de la operación, los altos precios del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] y en general de los ILs son elevados lo que produce costos elevados de producción.

Para una extracción líquido-líquido el reúso y la regeneración del solvente, en especial de los líquidos iónicos, es de vital importancia en aspectos económicos y ambientales. El análisis económico del proceso de reúso del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] no se realizó debido a la deficiente remoción de azufre. Por otro lado, el análisis de factibilidad económica para el proceso de regeneración y reciclo del solvente a las condiciones empleadas en el apartado 3.5.4 son detalladas en la Tabla 22.

**Tabla 22.**

*Costo total unitario de gasolina desulfurada por ciclo de regeneración*

<b>Ciclos de Regeneración</b>	<b>% Eficiencia</b>	<b>Costo Regeneración USD/Kg IL</b>	<b>Costo Total de Desulfuración USD/galón</b>
0	14,72	0	7466,45
1	13,33	2,455	8,52
2	13,09	2,609	8,95
3	9,15	2,713	9,29
4	6,15	2,868	9,72
5	14,18	36,592	103,93
6	14,10	37,542	106,32

La Tabla 22 muestra que existe una disminución considerable de hasta un 99,89% en el costo total de desulfuración de gasolina empleando IL regenerado, considerando que el costo total abarca los costos de regeneración más desulfuración extractiva. Los costos de regeneración y desulfuración aumentan conforme el número de ciclos de regeneración debido a las pérdidas de masa que existe durante el proceso, propias de la operación. Los mejores costos de operación de 8,52 y 8,95 USD/galón de gasolina van acorde a las mejores eficiencias de desulfuración de

13,33 y 13,09 % respectivamente, conforme a los dos ciclos de regeneración con lavados con agua a las que se concluyó existe factibilidad técnica. Además, se puede apreciar en la misma tabla para los ciclos 5 y 6, los costos de regeneración con éter dietílico como solvente de re-extracción, así como sus respectivos costos de desulfuración, los cuales, a pesar de que tienen un costo superior a los costos de regeneración con agua, disminuyen en aproximadamente un 98,6% con relación al proceso de desulfuración sin IL regenerado; adicionalmente poseen una mejor eficiencia en desulfuración de 14,1 %. Estos datos económicos avalan la factibilidad técnica de un proceso de regeneración del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado con éter dietílico por cada dos ciclos de regeneración con agua.

#### **4.9 Análisis de la factibilidad ambiental**

En la actualidad, uno de los aspectos más importantes es la implementación de procesos amigables con el medio ambiente y el área petroquímica no es ajena a esta demanda mundial, es por este motivo que resulta indispensable un análisis de la factibilidad ambiental de la desulfuración extractiva con líquidos iónicos como solventes de extracción, en especial del [BMIM] [BF<sub>4</sub>]. Para ello se realizó una comparación de la información ecológica de las MSDS de los principales solventes orgánicos propuestos para una desulfuración extractiva versus el IL propuesto. Estos solventes fueron: [BMIM] [BF<sub>4</sub>], acetonitrilo, furfural, n,n-dimetilacetamida, n,n-dimetilformamida y sulfolano.

**Tabla 23.**

*Información ecológica entre de los principales solventes orgánicos utilizados en EDS y el [BMIM] [BF<sub>4</sub>]*

<b>Toxicidad</b>	<b>[BMIM] [BF<sub>4</sub>]</b>	<b>Acetonitrilo</b>	<b>Furfural</b>	<b>N,N-Dimetilacetamida</b>	<b>N,N-Dimetilformamida</b>	<b>Sulfolano</b>
<b>Toxicidad</b>	-	-Peces -Dafnias y otros invertebrados acuáticos - Algas -Bacterias	- Peces - dafnias y otros invertebrados acuáticos	-Peces -Dafnias y otros invertebrados acuáticos - Algas -Bacterias	-Peces -Dafnias y otros invertebrados acuáticos - Algas -Bacterias	Peces -Dafnias y otros invertebrados acuáticos - Algas - Algas
<b>Persistencia y degradabilidad</b>	-	Fácilmente biodegradable	Demanda teórica de oxígeno (DTO) DBO5 46 %	Biodegradabilidad > 90 %; 28 d OECD TG 302B Fácilmente eliminable.	-Biodegradabilidad 100 %; 21 d; aeróbico OECD TG 301E -Demanda bioquímica de oxígeno (DBO) 900 mg/g	-
<b>Otros efectos adversos</b>	La descarga en el ambiente debe ser evitada	Estabilidad en el agua	-	La descarga en el ambiente debe ser evitada.	Estabilidad en el agua La descarga en el ambiente debe ser evitada.	La descarga en el ambiente debe ser evitada.

De acuerdo a la Tabla 23, el [BMIM] [BF<sub>4</sub>] no presenta riesgos de toxicidad en especies acuáticas tales como peces, dafnias y otros invertebrados acuáticos en comparación a los otros solventes convencionales.

En cuanto a persistencia y degradabilidad, la N,N-Dimetilacetamida posee el mayor tiempo de degradabilidad. Los demás solventes son fácilmente biodegradables.

Al igual que los solventes convencionales el IL [BMIM] [BF<sub>4</sub>] no presenta riesgo de bioacumulación. A pesar de todas las ventajas antes mencionadas, se recomienda evitar la descarga del IL en el ambiente.

Finalmente, de acuerdo a Liu et al., (2012) al utilizar los líquidos iónicos que contienen átomos de halógeno tales como los aniones [BF<sub>4</sub>] y [PF<sub>6</sub>], se forman fácilmente humos blancos de HF o precipitados de hidrato, lo que conduce a problemas medioambientales. Es por ello que se evaluó cualitativamente mediante observación, la ausencia de estos humos blanquecinos después del proceso de regeneración con agua. Los resultados son presentados en la Tabla 24.

**Tabla 24.**

*Evaluación de la formación de HF por formación de humos blancos después del proceso de regeneración*

<b>Mezcla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Foto</b>
IL puro	Transparente Sin presencia de humos	

<p>IL + H<sub>2</sub>O</p>	<p>Transparente Sin presencia de humos</p> 
<p>IL + compuestos extraídos</p>	<p>Amarillento Sin presencia de humos</p> 
<p>IL + compuestos extraídos + H<sub>2</sub>O</p>	<p>Amarillento oscuro Sin presencia de humos</p> 

Por visualización de las imágenes de la Tabla 24, la regeneración del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] a 60 mbar y 115 °C no producen la formación de humos blancos o precipitados que indiquen la presencia de la hidrólisis del HF, aunque se aprecia un cambio en color del IL regenerado cuando este contiene los compuestos extraídos, lo que significa que el IL contiene trazas de impurezas descompuestas debido las altas condiciones a las que fue sometido.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 Conclusiones

El contenido inicial de azufre total en la muestra compuesta de gasolinas comercializadas en el Ecuador, determinado bajo el estándar ASTM-D4294 fue de 344,79 ppm, la misma que está por debajo del máximo exigido en las normas ecuatorianas.

El diseño factorial completo  $2^3$  con una réplica demostró que los parámetros más significativos en el proceso por lotes de desulfuración extractiva de la gasolina son la relación gasolina/líquido iónico y número de etapas, mientras que temperatura a pesar de no ser significativa, un aumento de este parámetro, disminuye la concentración de azufre en el refinado.

Según el modelo generado se encontró que los mejores parámetros de operación para desulfuración extractiva de gasolina extra con [BMIM] [BF<sub>4</sub>] son a una relación másica de gasolina/IL de 1:1, 35 °C de temperatura de extracción y a 3 etapas de extracción con una eficiencia del 40% y error del 4,81% entre los resultados experimentales y los predichos, comprobándose una vez más la validez del modelo.

La densidad de la gasolina a una temperatura de 20 °C ( $0,7356 \text{ g.cm}^{-3}$ ) disminuye después del proceso de extracción ( $0,731 \text{ g.cm}^{-3}$ ) pero aún está dentro de los rangos típicos de densidad para la gasolina de 0.720 a 0.740  $\text{g.cm}^{-3}$ . Con la disminución de la densidad de la gasolina, el valor calorífico aumenta ligeramente de 47,34 a 47,45 MJ/Kg, valor calorífico aproximado al HHV de 47,3 MJ/Kg presentado en bibliografía, demostrando que esta propiedad no se ve afectada por la desulfuración extractiva con [BMIM] [BF<sub>4</sub>].

A medida que el número de etapas de extracción aumenta, la desulfuración de gasolina incrementa y aún más esta eficiencia es mejorada con una disminución simultánea de la relación alimentación/solvente, independientemente del valor tomado de la temperatura de extracción dentro del rango de estudio.

Los espectros IR de los compuestos extraídos por el [BMIM] [BF<sub>4</sub>] en la fase del extracto, pertenecen en su mayoría a compuestos aromáticos de anillos bencénicos y sulfurados pudiendo ser tiofenos, dialquiltiofenos o dibenzotiofenos, así como también existen bandas IR pertenecientes a productos olefínicos. No se encontraron bandas de intensidad significativa pertenecientes a los enlaces de di-sulfuro y mercaptano.

Los espectros IR del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] antes y después del proceso desulfuración indican que no se produce ninguna interacción química fuerte entre el IL y los compuestos aromáticos sulfurados de la gasolina por lo que el fenómeno de desulfuración extractiva con [BMIM] [BF<sub>4</sub>] corresponde a una interacción  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos aromáticos del catión imidazolio y los compuestos aromáticos sulfurados, produciéndose por su apilamiento, la formación de clatratos líquidos.

Debido a las interacciones de tipo Van der Waals existentes entre las moléculas, para una mayor eficiencia en la desulfuración de gasolina es necesario emplear más tiempo de contacto entre las fases durante la extracción demostrando la poca significancia de la temperatura en la extracción.

El líquido iónico [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado no es posible reciclarlo después de la primera etapa de extracción ya que la eficiencia de extracción disminuye de manera abrupta a partir del primer ciclo de reúso, debido la existencia de otros componentes aromáticos diferentes a los

sulfurados que también son absorbidos por el IL y causar su rápida saturación, así como otros componentes que pueden interferir estéricamente en una eficiente transferencia de masa durante la extracción líquida.

El líquido iónico [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado es posible regenerarlo con agua y reciclarlo únicamente por dos ciclos sin que exista una disminución considerable de la eficiencia de extracción de azufre de la gasolina, debido a que una próxima regeneración con agua produciría una extracción ineficiente por acumulación de agua e impurezas en formas de -NH libres del IL degradado en el IL regenerado. Sin embargo, la regeneración del IL con éter dietílico después de los ciclos de regeneración con agua, devuelve la capacidad extractiva de azufre al IL dado que el éter dietílico es un buen disolvente de grasas, aceites, compuestos aromáticos de alto punto de ebullición tales como el DB y DBT y, diferentes impurezas que el agua no puede separar del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado, por lo tanto, una regeneración eficiente del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado, emplearía un lavado con éter dietílico por cada dos ciclos de regeneración con agua.

Las solubilidad de la gasolina en [BMIM] [BF<sub>4</sub>] a una relación másica gasolina/IL de 1:1 y temperatura de 25 °C fue del 2,39% en masa, e incrementa conforme aumenta la temperatura de extracción hasta los 35 °C a una solubilidad de 5,3%, los mismos que son valores bajos de solubilidad de la gasolina en ILs, según revisión bibliográfica. Lo que conlleva a una menor pérdida en la cantidad de combustible y por ende a un mejor rendimiento.

El costo de producción más bajo de gasolina desulfurada es de 7357,7 dólares por galón de gasolina (USD/galón) con una eficiencia de desulfuración de 11,11% a condiciones de 25 °C, una relación másica gasolina/IL de 3:1 y tres etapas de extracción, sin embargo, con una eficiencia del 40,73% correspondiente a las mejores condiciones encontradas durante el diseño experimental, se obtiene un costo de 22271,6 USD/galón de gasolina. A pesar de ello, estos

costos tienen precios realmente elevados en comparación a los encontrados en bibliografía debido a los altos precios del [BMIM] [BF<sub>4</sub>], lo que produce costos elevados de producción.

Existe una disminución considerable de hasta un 99,89% en el costo total de desulfuración de gasolina empleando IL regenerado. Los costos de regeneración y desulfuración aumentan conforme el número de ciclos de regeneración debido a las pérdidas de masa que existe durante el proceso, propias de la operación, donde los mejores costos de operación de 8,52 y 8,95 USD/galón de gasolina van acorde a las mejores eficiencias de desulfuración de 13,33 y 13,09 % respectivamente. Además, los costos de regeneración con éter dietílico, a pesar de que tienen un costo superior a los costos de regeneración con agua, disminuyen en aproximadamente un 98,6% con relación al proceso de desulfuración sin IL regenerado; adicionalmente poseen una mejor eficiencia en desulfuración de 14,1 %. Estos datos económicos avalan la factibilidad técnica de un proceso de regeneración del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] saturado con éter dietílico por cada dos ciclos de regeneración con agua.

Con respecto al costo/disponibilidad a gran escala, el circuito de regeneración con reciclo es muy eficiente (> 98%), por lo que se puede considerar al IL como un costo de inversión, mas no un costo operativo.

Una regeneración del [BMIM] [BF<sub>4</sub>] a 60 mbar y 115 °C, es aceptable desde el punto de vista ambiental debido a que a estas condiciones no se observó sedimentos o humos blanquecinos que son los indicadores de formación de HF de acuerdo a la literatura.

El [BMIM] [BF<sub>4</sub>] posee el menor riesgo toxicológico en comparación con solventes orgánicos convencionales que pueden ser utilizados para la desulfuración extractiva como el acetonitrilo, furfural, n,n-dimetilacetamida, n,n-dimetilformamida y sulfolano por lo que, la

utilización de este IL como solvente de extracción de azufre en la gasolina es ambientalmente factible.

## 5.2 Recomendaciones

Realizar pruebas de extracción en corrientes provenientes de la refinación del petróleo principalmente a las alimentaciones correspondientes a las operaciones de FCC y CCR, así como a diésel, debido a que son líneas que a nivel industrial se les aplica desulfuración. Adicionalmente, esta operación de extracción propuesta puede ser empleada como un complemento a la desulfuración convencional lo que incrementaría la eficiencia de remoción de azufre.

Se recomienda investigar otros líquidos iónicos diferentes al [BMIM] [BF<sub>4</sub>], tales como: el [BMIM] [DBP], [BPy] [N(CN)<sub>2</sub>], [NMP] [DMP] y [DMIM] [Tf<sub>2</sub>N] en la desulfuración de la gasolina o diésel producida en el Ecuador. Además, en el caso de la regeneración del IL, buscar posibles reemplazos para el éter dietílico, entre los cuales pueden ser el tetraclorometano, hexano, pentano o ciclohexano.

Determinar la concentración de aromáticos antes y después de la extracción de azufre debido a que su eliminación puede disminuir el número de octano de la gasolina. Sin embargo, una remoción de aromáticos como benceno también es deseable.

Debido a las altas cantidades de solvente que utiliza un proceso de extracción a corriente cruzada es recomendable realizar ensayos de desulfuración a contracorriente con el fin de ahorrar el consumo de solvente y además, aumentar el número de etapas de extracción para mejorar las eficiencias de desulfuración.

A pesar de que la desulfuración de la gasolina con [BMIM] [BF<sub>4</sub>] no produce cambios significativos en su composición, es recomendable realizar una evaluación de la calidad de la gasolina desulfurada de acuerdo a los análisis indicados en la norma INEN 935.

Investigar otras técnicas para separar el agua del IL hidrofílicos, ya que una evaporación a temperaturas altas conduce a la hidrólisis entre el anión [BF<sub>4</sub>] y el agua residual, por lo que para posteriores investigaciones se debe regenerar a condiciones que eviten la generación de HF en presencia de agua.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abro, R., Abdeltawab, A., Al-Deyab, S., Yu, G., Qazi, A. B., Gao, S., & Chen, X. (2014). A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids. *RSC Adv.*, *4*(67), 35302–35317. <https://doi.org/10.1039/C4RA03478C>
- Aguirre, G., & Vaca, L. (2017). *Estudio de las propiedades fisicoquímicas de la gasolina extra aditivada con alcoholes, en la Refinería Esmeraldas*. Universidad Central del Ecuador.
- Anderson, K., Atkins, M. P., Borges, P., Chan, Z. P., Rafeen, M. S., Sebran, N. H., Vleeming, J. H. (2017). Economic analysis of ultrasound-assisted oxidative desulfurization. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 1–7. <https://doi.org/10.1080/15567249.2014.917131>
- Annamalai, K., & Puri, I. K. (2006). *Combustion Science and Engineering*. (C. Press, Ed.) (1a ed.). United States of America: Taylor and Francis Group.
- Anugwom, I., Mäki-Arvela, P., Salmi, T., & Mikkola, J.-P. (2011). Ionic Liquid Assisted Extraction of Nitrogen and Sulphur-Containing Air Pollutants from Model Oil and Regeneration of the Spent Ionic Liquid. *Journal of Environmental Protection*, *02*(06), 796–802. <https://doi.org/10.4236/jep.2011.26091>
- Asumana, C., Haque, R., Yu, L., Wu, X., & Chen, X. (2013). Desulfurization of Real Fuel Oils by Extraction with Ionic Liquids Desulfurization of Real Fuel Oils by Extraction with Ionic Liquids. *Separation Science and Technology*, *48*(17), 2582–2588. <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.804559>
- Barbosa, A., Vega, A., & De Rio Amador, E. (2014). Hydrodesulfurización de Crudos de Petróleo: Base para el Mejoramiento de Combustibles. Una Revisión. Hydrodesulfurization

- of Crude Oil: Basis for Improving Fuel. A Review. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(3), 37–60.
- Cha, S., Ao, M., Sung, W., Moon, B., Ahlstrom, B., Johansson, P., ... Kim, D. (2014). Structures of ionic liquid – water mixtures investigated by IR and NMR spectroscopy. *Phys.Chem.Chem.Phys*, 16, 9591–9601. <https://doi.org/10.1039/c4cp00589a>
- Chen, X., Yuan, S., Abdeltawab, A., Al-Deyab, S., Zhang, J., Yu, L., & Yu, G. (2014). Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using functional acidic ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 133, 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.031>
- Chiappe, C., & Pieraccini, D. (2005). Ionic liquids: Solvent properties and organic reactivity. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18(4), 275–297. <https://doi.org/10.1002/poc.863>
- Chu, X., Hu, Y., Li, J., Liang, Q., Liu, Y., Zhang, X., ... Yue, W. (2008). Desulfurization of Diesel Fuel by Extraction with [BF<sub>4</sub>]-based Ionic Liquids. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(6), 881–884. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60010-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60010-0)
- Demirbas, A., & Al-Ghamdi, K. (2015). Relationships Between Specific Gravities and Higher Heating Values of Petroleum Components. *Petroleum Science and Technology*, 33(April), 37–41. <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1007384>
- Dharaskar, S., Wasewar, K., Varma, M., Shende, D., & Yoo, C. (2016). Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(4), 578–587. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.034>
- EcuRed. (2013). Extracción Líquido-Líquido. Recuperado el 16 de abril del 2018 a partir de [https://www.ecured.cu/Extracción\\_Líquido-Líquido](https://www.ecured.cu/Extracción_Líquido-Líquido)
- EP PETROECUADOR. (2016). *PLAN OPERATIVO 2017. Metas Operativas: Transporte,*

*Refinación, Comercialización interna y externa de crudo y derivados.*

- Franco-Vega, A., Palou, E., Ramírez-Corona, N., & López-Malo, A. (2014). Líquidos iónicos : una alternativa “ verde ” para procesos de extracción en la industria de alimentos. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 8(1), 15–26. <https://doi.org/10.1038/pj.2014.64>
- Gabrić, B., Sander, A., Cvjetko Bubalo, M., & Macut, D. (2013). Extraction of S- and N-compounds from the mixture of hydrocarbons by ionic liquids as selective solvents. *TheScientificWorldJournal*, 2013, 512953. <https://doi.org/10.1155/2013/512953>
- Gao, H., Guo, C., Xing, J., & Liu, H. (2012). Deep Desulfurization of Diesel Oil with Extraction Using Pyridinium-Based Ionic Liquids Deep Desulfurization of Diesel Oil with Extraction Using Pyridinium-Based Ionic Liquids. *Separation Science and Technology*, 47(2), 325–330. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.620583>
- García, E., De Los Ríos, P., Hernandez, J., Larrosa-Guerrero, A., Ginestá, A., Sánchez, S., & Lozano, J. (2011). Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química. *Jornadas de introduccion a la invetigacion de la UPCT*, 66–68.
- Gates, B., & Topsøe, H. (1997). Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Polyhedron*, 16(18), 3213–3217. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(97\)00074-0](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(97)00074-0)
- Gildo, P. J., Dugos, N., Roces, S., & Wan, M. (2018). Optimized Ultrasound-Assisted Oxidative Desulfurization Process of Simulated Fuels over Activated Carbon-Supported Phosphotungstic Acid. *MATEC Web of Conferences*, 156(2), 1–7.
- Gutiérrez-Hernández, J. P. (2013). *Extractive distillation with ionic liquids as solvents: selection and conceptual process design. Technische Universiteit Eindhoven.*

<https://doi.org/10.6100/IR751728>

Hansmeier, A., Meindersma, G. W., & de Haan, A. (2011). Desulfurization and denitrogenation of gasoline and diesel fuels by means of ionic liquids. *Green Chemistry*, *13*(7), 1907.

<https://doi.org/10.1039/c1gc15196g>

Holbrey, J. D., Reichert, W. M., Nieuwenhuyzen, M., Sheppard, O., Hardacre, C., & Rogers, R. D. (2003). Liquid clathrate formation in ionic liquid–aromatic mixtures. *Chemical Communications*, (4), 476–477. <https://doi.org/10.1039/b212726a>

Holomb, R., Martinelli, A., Albinsson, I., Lasségues, J., Johansson, P., & Jacobsson, P. (2008). Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF<sub>4</sub>]). *J. Raman Spectroscopy*, *39*(February), 793–805.

<https://doi.org/10.1002/jrs>

Huang, C., Chen, B., Zhang, J., Liu, Z., & Li, Y. (2004). Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids. *Energy Fuels*, *18*(6), 1862–1864.

<https://doi.org/10.1021/EF049879K>

ICCT. (2011). *Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diesel con contenido ultra bajo de azufre. ECONOMÍA DE LA ENERGÍA OPTIMIZACIÓN APLICADA*. Maryland.

INEN. (2016). *Productos derivados de petróleo. Gasolina. Requisitos* (9a ed.). NTE INEN 935:2016. Quito: INEN.

Jones, D., & Pujadó, P. (2006). *Handbook of Petroleum Processing*. Netherlands: Springer.

Kareem, J. H. (2017). *Sulfur Extraction from Oil Using Ionic Liquids*. University of Leicester.

Kulkarni, P. S., & Afonso, C. A. M. (2010). Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges. *Green Chemistry*, *12*(5), 1139–1149.

<https://doi.org/10.1039/c002113j>

- 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.
- Liu, D., Gui, J., Ki, Y.-K., Yang, S., Gao, Y., Peng, X., & Sun, Z. (2012). Deep removal of sulfur from real diesel by catalytic oxidation with halogen-free ionic liquid. *Korean J. Chem. Eng.*, 29(1), 49–53. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0135-0>
- Lo, W.-H., Yang, H.-Y., & Wei, G.-T. (2003). One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids. *Green Chemistry*, 5(5), 639. <https://doi.org/10.1039/b305993f>
- McFarland, B. L., Boron, D. J., Deever, W., Johnson, A. R., & Atlas, R. M. (1998). Biocatalytic Sulfur Removal from Fuels: Applicability for Producing Low Sulfur Gasoline. *Critical Reviews in Microbiology*, 24(2), 99–147.
- Meindersma, G. W., Podt, A., & De Haan, A. (2005). Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures. *Fuel Processing Technology*, 87(1), 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.06.002>
- Meyers, R. (2004). *Manual de Procesos de Refinación de Petróleo* (3a ed.). Colombia: The McGraw-Hill Interamericana Editores.
- Nie, Y., Li, C., Sun, A., Meng, H., & Wang, Z. (2006). Extractive Desulfurization of Gasoline Using Imidazolium-Based Phosphoric Ionic Liquids. *Energy Fuels*, 20(5), 2083–2087. <https://doi.org/10.1021/ef060170i>
- Ocón, J., & Tojo, G. (1986). *Problemas de ingeniería química: operaciones básicas*. Vol. 2 (3a ed.). Madrid: Aguilar Ediciones.

- Passos, H., Freire, M., & Coutinho, J. (2014). Ionic liquids solutions as extractive solvents of value-added compounds from biomass. *Green Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/C4GC00236A>
- Rodríguez, I. (2017). *Líquidos iónicos. Propiedades, síntesis y aplicaciones*. Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Rojo, F. (2011). Tablas de Espectroscopía Infrarroja. Recuperado el 30 de septiembre de 2018, a partir de [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IR-tablas\\_35276.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IR-tablas_35276.pdf)
- Rosales, A. (2004). *Modelo dinámico de una columna de destilación reactiva para la hidrosulfuración de gasóleo ligero*. Instituto Politécnico Nacional.
- Sánchez, C., Pergher, S., Gutiérrez, M., Mugica, V., Terrés, E., & Torres, M. (2016). Interactions between the Ionic Liquid and the ZrO<sub>2</sub> Support in Supported Ionic Liquid Membranes for CO<sub>2</sub> Separation. *Technologies*, 4(32), 1–15. <https://doi.org/10.3390/technologies4040032>
- Seader, J. D., Henley, E., & Roper, D. K. (2006). *Separation Process Principles: chemical and biochemical operations* (3a ed.). United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
- Shurvell, H. (2002). *Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared*. Kingston.
- Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies / Tables and Charts* (3a ed.). Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd.
- Speight, J. (2006). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (4a ed.). Boca Raton: Taylor and Francis Group. <https://doi.org/10.1201/9781420008388>
- Su, B. M., Zhang, S., & Zhang, Z. C. (2004). Structural elucidation of thiophene interaction with ionic liquids by multinuclear NMR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(50), 19510–19517. <https://doi.org/10.1021/jp0490271>
- Treybal, R. (1998). *Operaciones de Transferencia de Masa* (2a ed.). México: The McGraw-Hill

Interamericana Editores.

Verdía, P. (2012). *Diseño y síntesis de Líquidos Iónicos para aplicaciones específicas*.

Universidade de Vigo.

Vian, Á., & Ocón, J. (1976). Extracción de Líquidos con Líquidos. En *Elementos de Ingeniería Química* (5a ed.). Madrid: Aguilar Ediciones.

Wankat, P. (2008). *Ingeniería de procesos de separación* (2a ed.). México: Pearson Educación.

<https://doi.org/10:0-8400-5444-0>

Wishart, J. F. (2009). Energy applications of ionic liquids. *Energy & Environmental Science*, 2(9). <https://doi.org/10.1039/b906273d>

Zhang, S., Zhang, Q., & Zhang, C. (2004). Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(2), 614–622.

<https://doi.org/10.1021/ie030561+>

Zhang, S., & Zhang, Z. C. (2002). Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature. *Green Chemistry*, 4(7), 376–379.

<https://doi.org/10.1039/b205170m>

# ANEXOS



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**  
**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**CERTIFICACIÓN**

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por el señor: **CRISTIAN DENNYS VALENZUELA CHANATASIG.**

En la ciudad de Latacunga, a los 14 días del mes de diciembre del 2018.

Aprobado por:

Ing. Caterine Donoso, MSc.  
**DIRECTORA DEL PROYECTO**

Certificado por:



PhD. Roman Rodríguez  
**DIRECTOR DE CARRERA**



Abg. Darwin Albán  
**SECRETARIO ACADÉMICO**