



UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE-L

IINGENIERÍA PETROQUÍMICA

**EXTRACCIÓN DE AZUFRE DE LA GASOLINA COMERCIALIZADA EN EL ECUADOR
CON TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM] [BF₄]
COMO SOLVENTE DE EXTRACCIÓN**

AUTOR: VALENZUELA CHANATASIG, CRISTIAN DENNYS

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





INTRODUCCIÓN

SECCIÓN EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



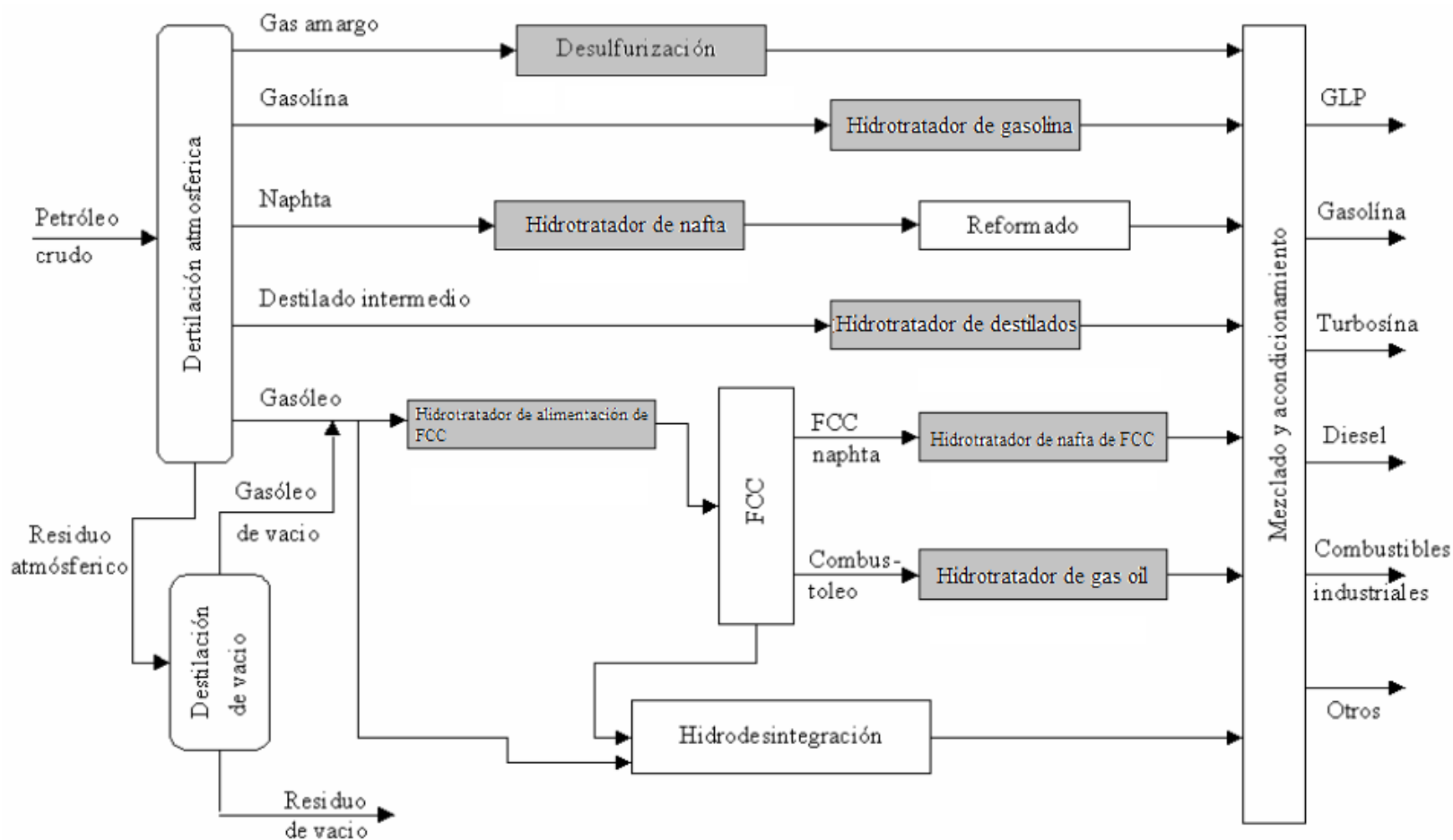
INTRODUCCIÓN

SECCIÓN EXPERIMENTAL

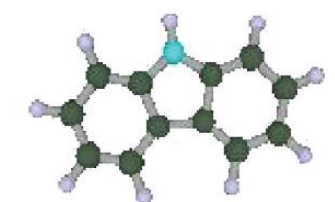
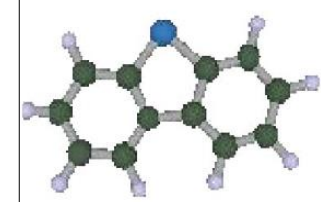
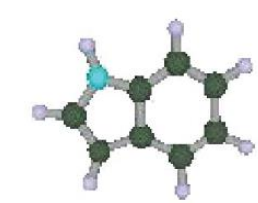
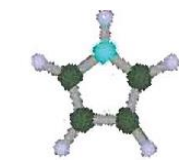
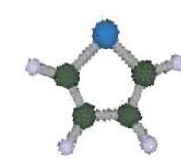
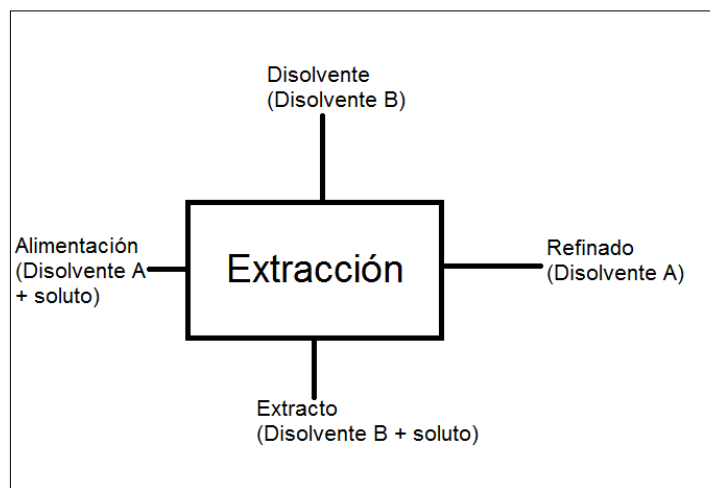
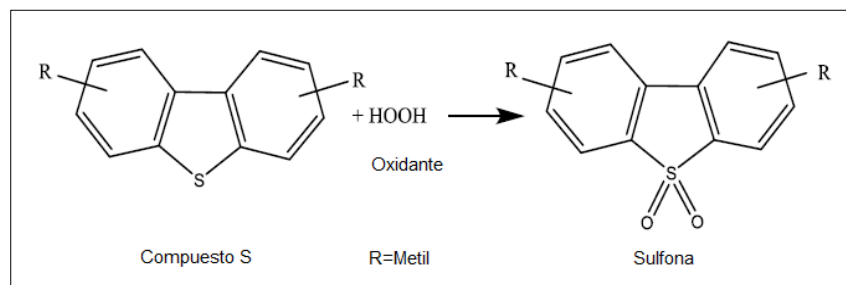
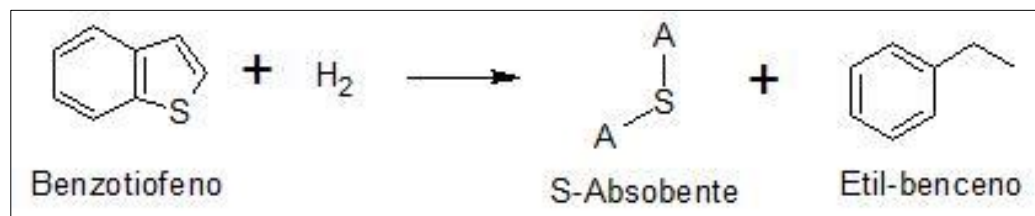
ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Planteamiento del problema



- Las corrientes petroquímicas contienen componentes aromáticos y heterocíclicos de azufre.
- Rigurosos reglamentos hacen que el Estado proporcione combustibles con bajo contenido de azufre.



OBJETIVOS

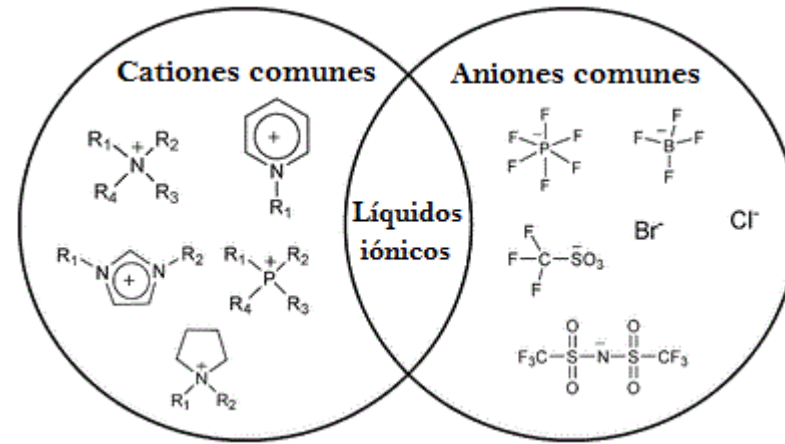
OBJETIVO GENERAL

- Desulfurar extractivamente la gasolina comercializada en el Ecuador empleando tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM] [BF₄] como solvente de extracción.

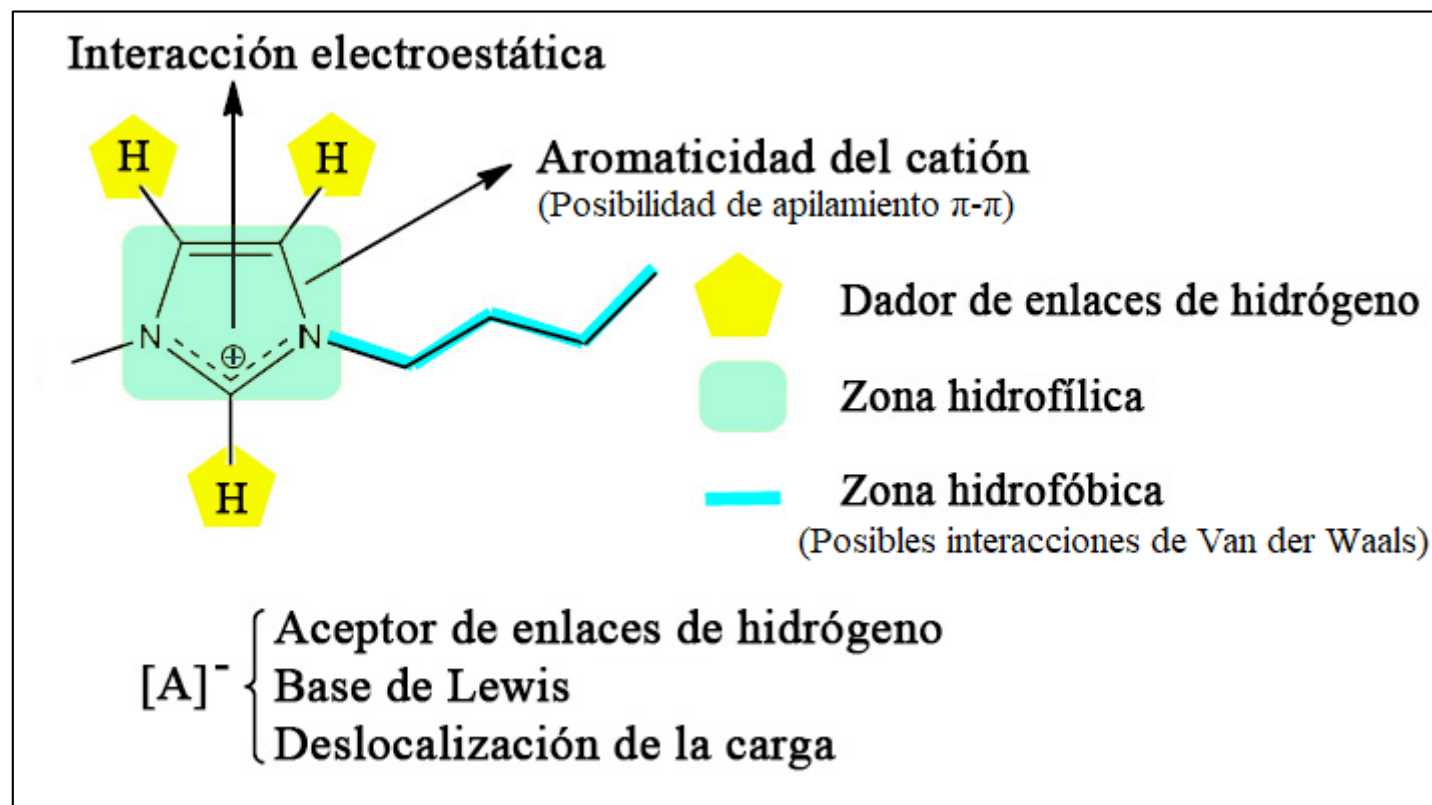
OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 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.
-

LÍQUIDOS IÓNICOS



[BMIM] [BF₄]





INTRODUCCIÓN

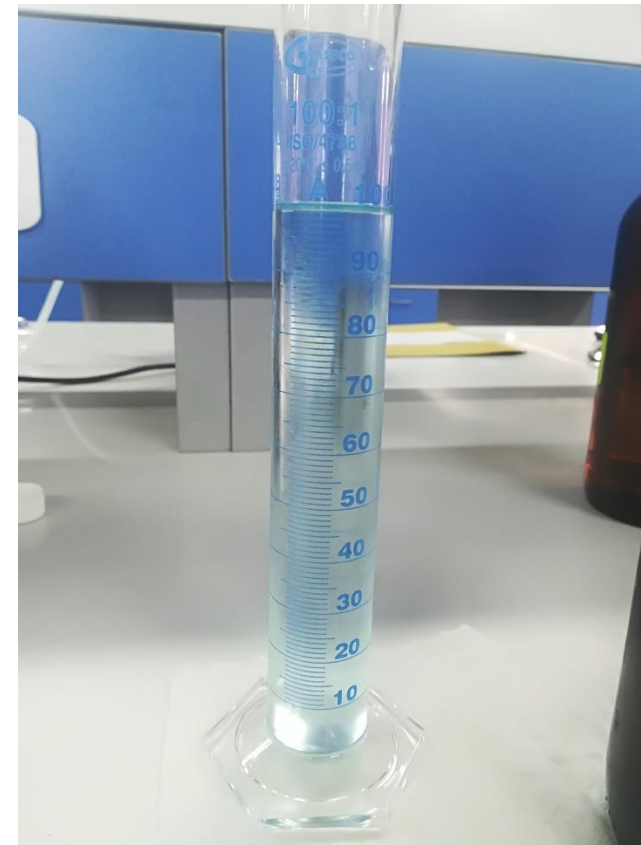
SECCIÓN EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Recolección de muestras de gasolina

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





Selección de condiciones

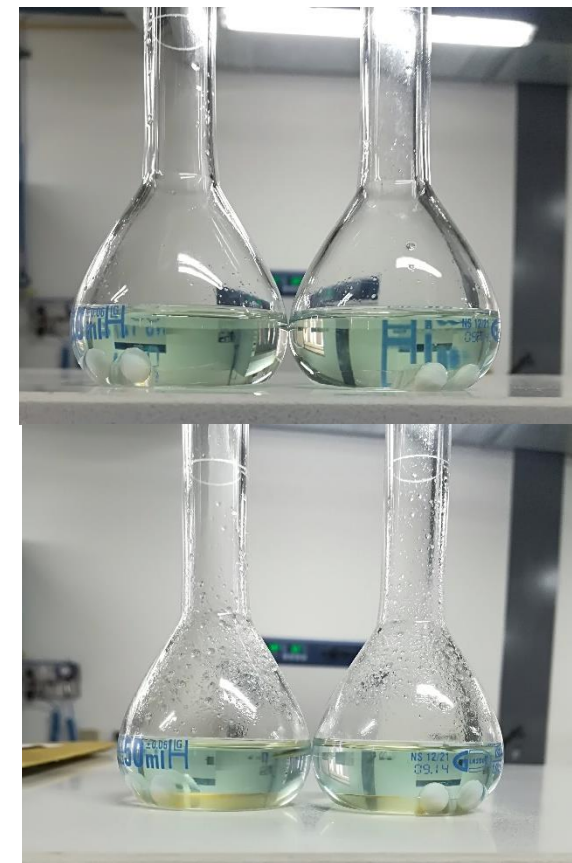
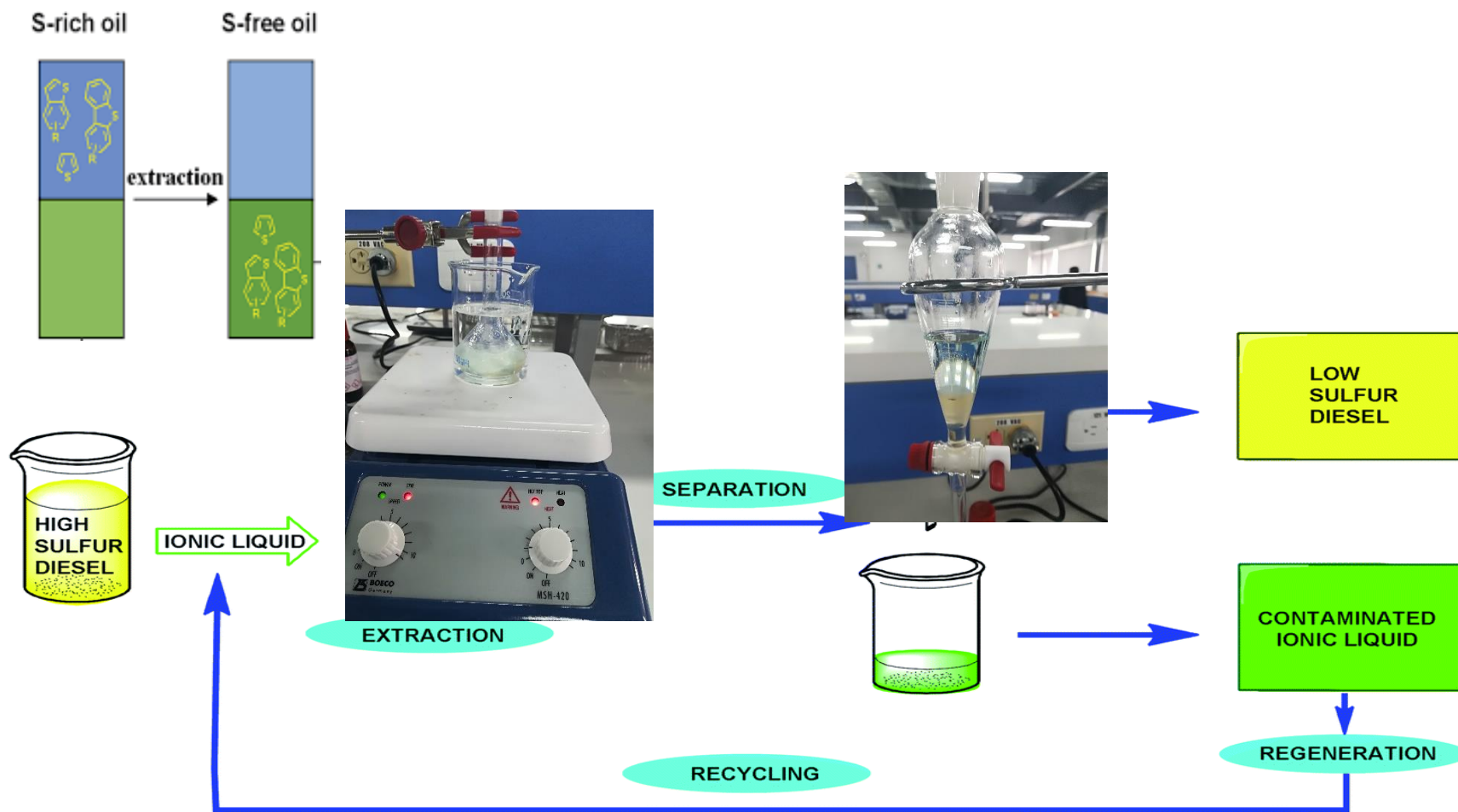
FACTOR	SÍMBOLO	NIVEL	
		BAJO (-)	ALTO (+)
Temperatura de extracción (°C)	X_1	25	35
Relación másica alimentación/disolvente	X_2	1:1	3:1
Etapas de extracción	X_3	1	3



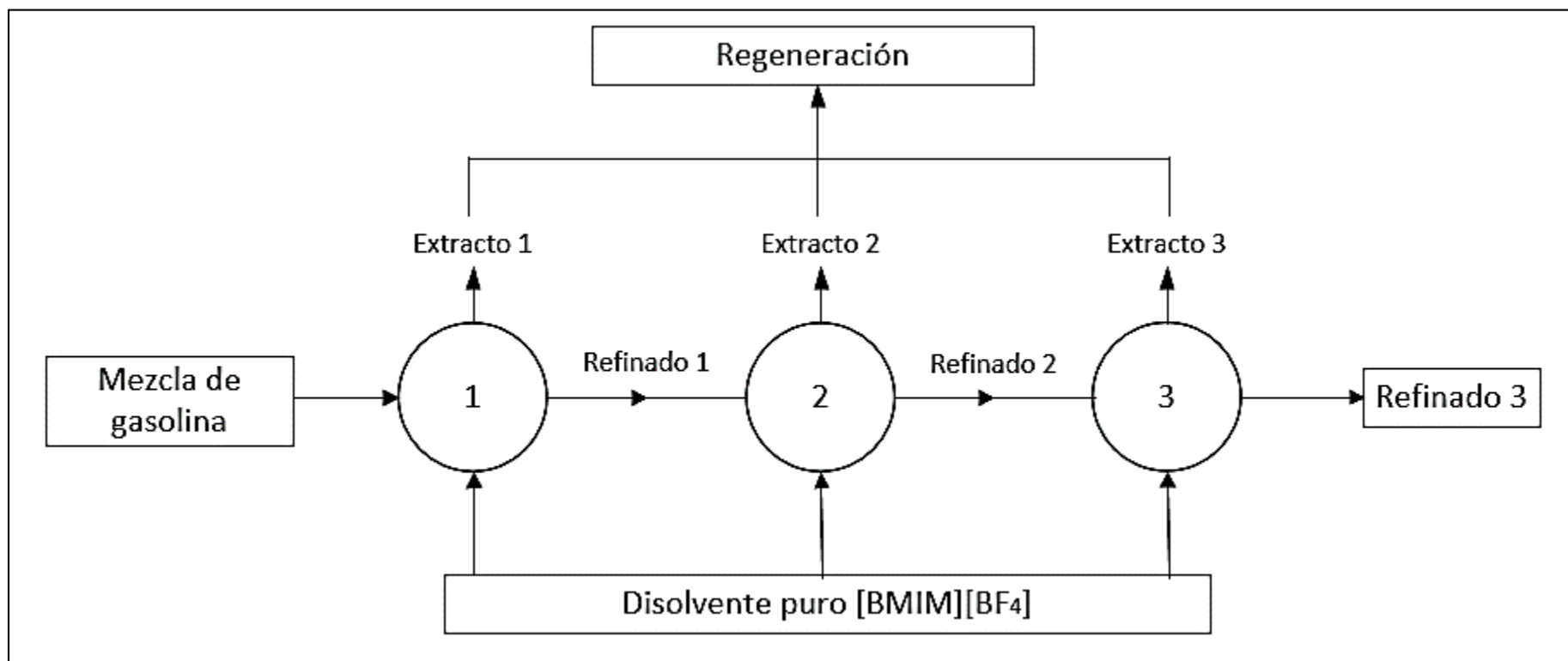
Diseño experimental 2k

Orden Estándar	Valores codificados			Valores reales		
	X_1	X_2	X_3	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

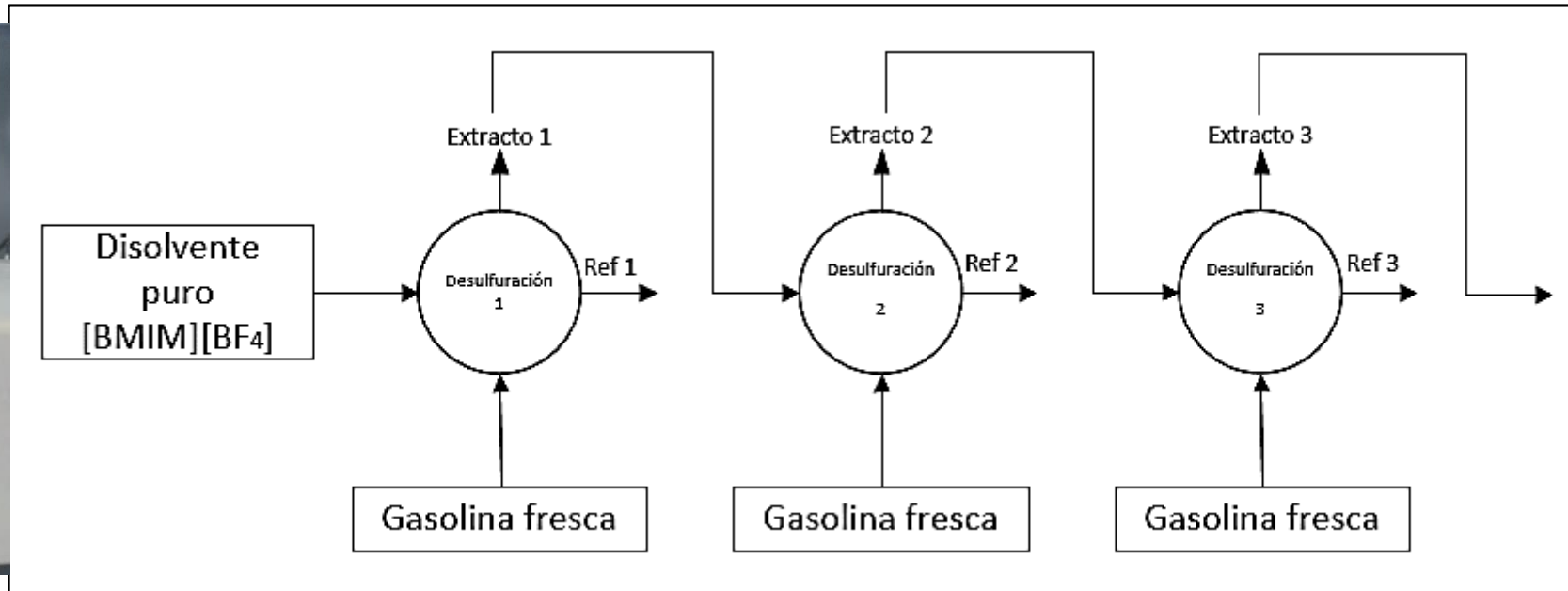
Desulfuración extractiva mediante el IL



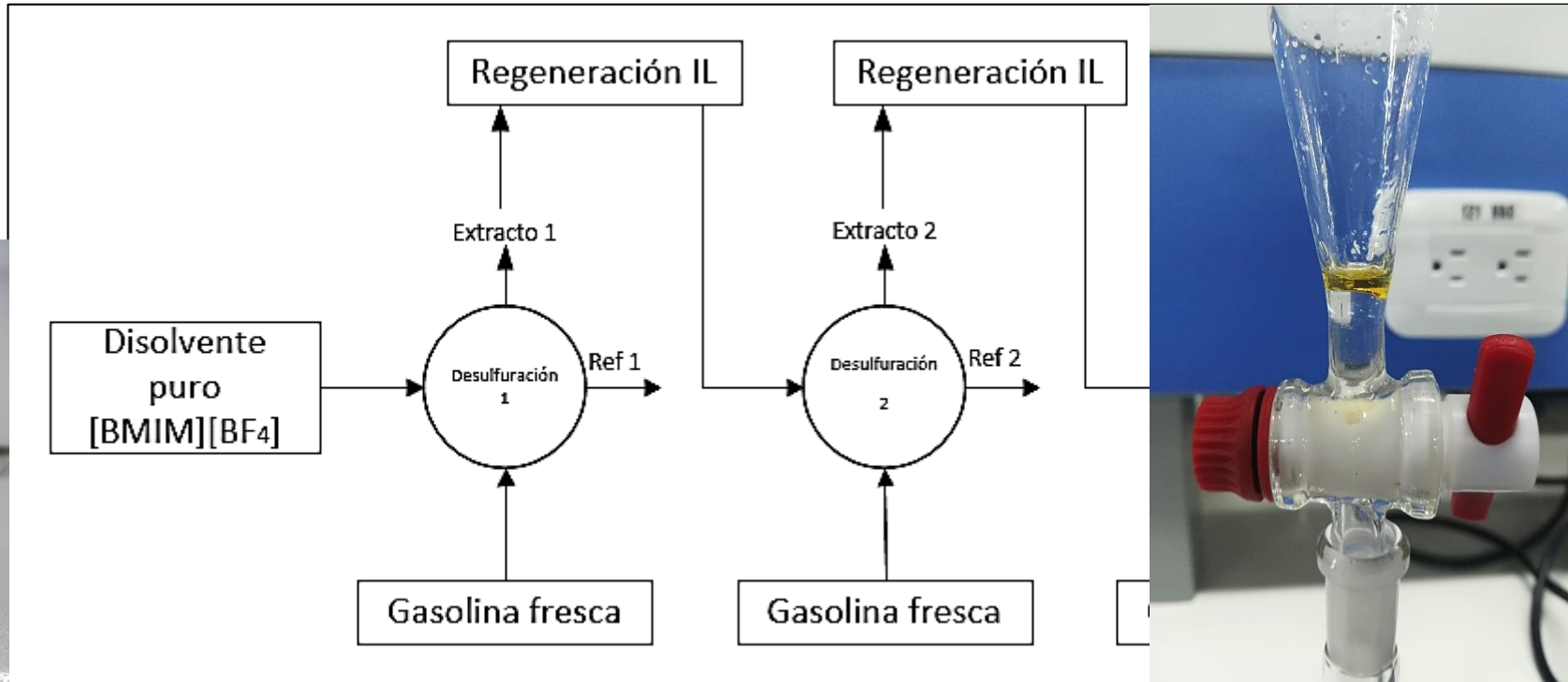
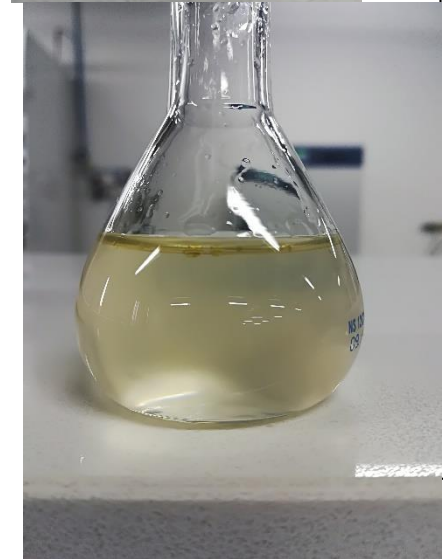
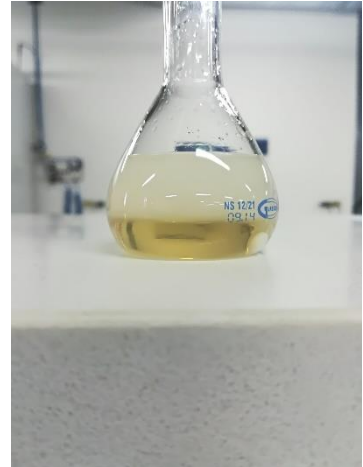
Desulfuración extractiva por extracciones múltiples



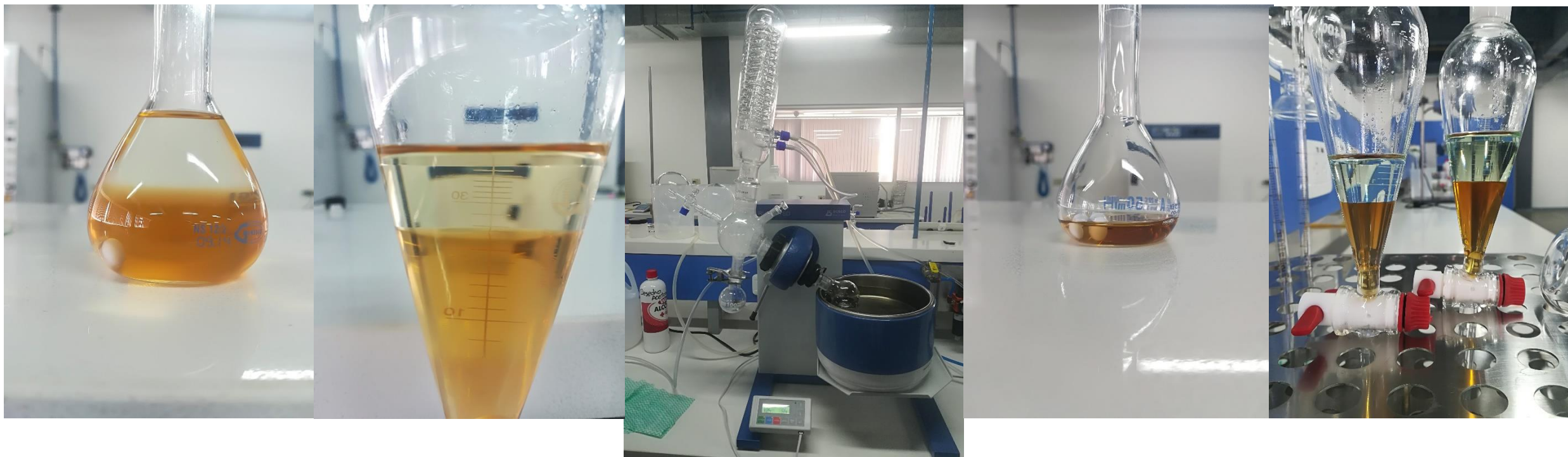
Reúso de líquido iónico saturado



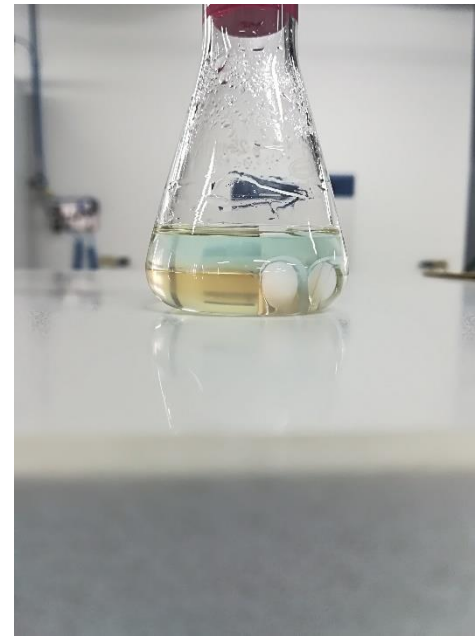
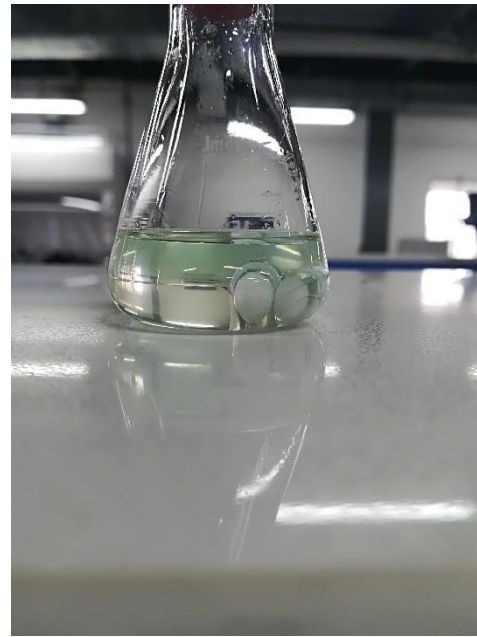
Regeneración con reciclo de líquido iónico saturado



Regeneración con reciclo de líquido iónico saturado



Solubilidad de la gasolina en el líquido iónico





INTRODUCCIÓN

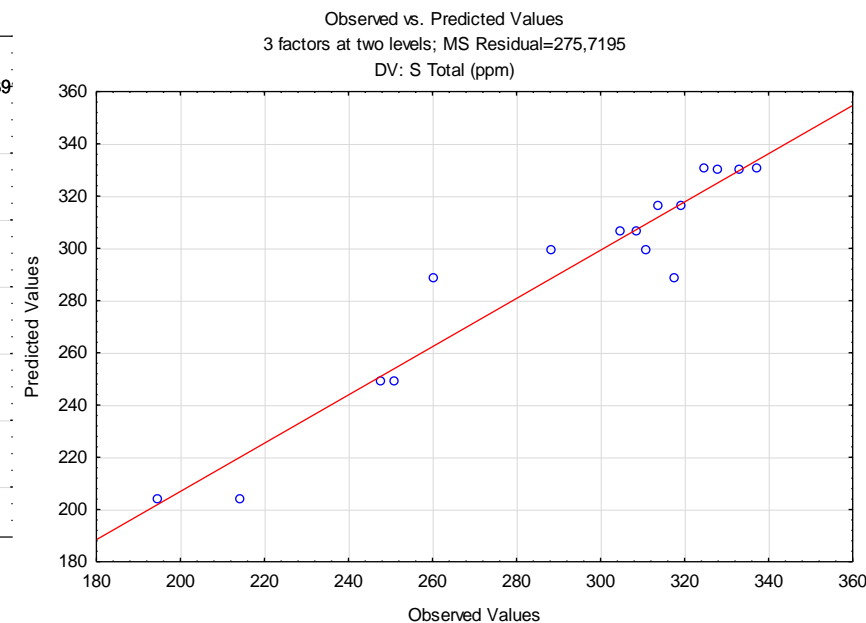
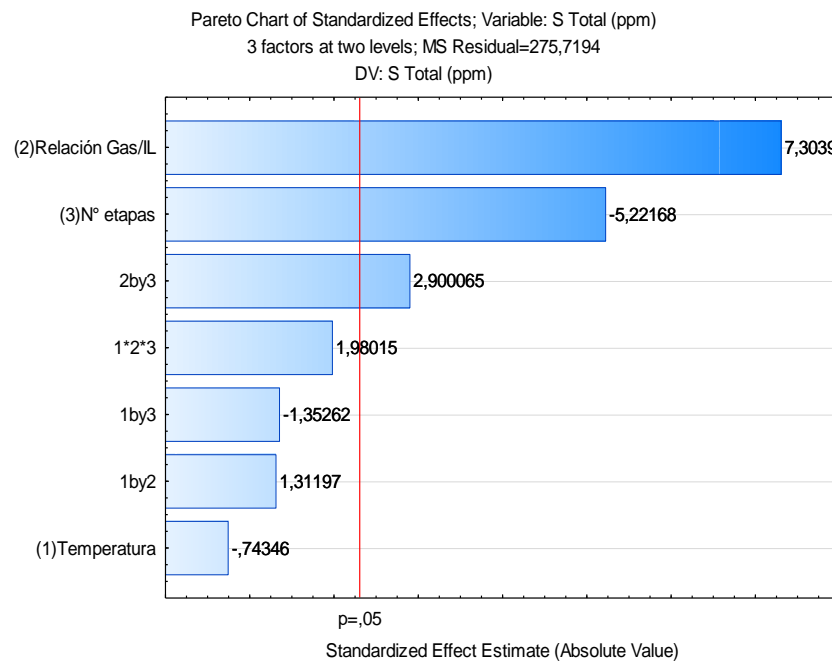
SECCIÓN EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Análisis del diseño experimental

Orden de Corrida	Temperatura	Relación Gasolina/IL	Etapas	S Total (ppm)
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

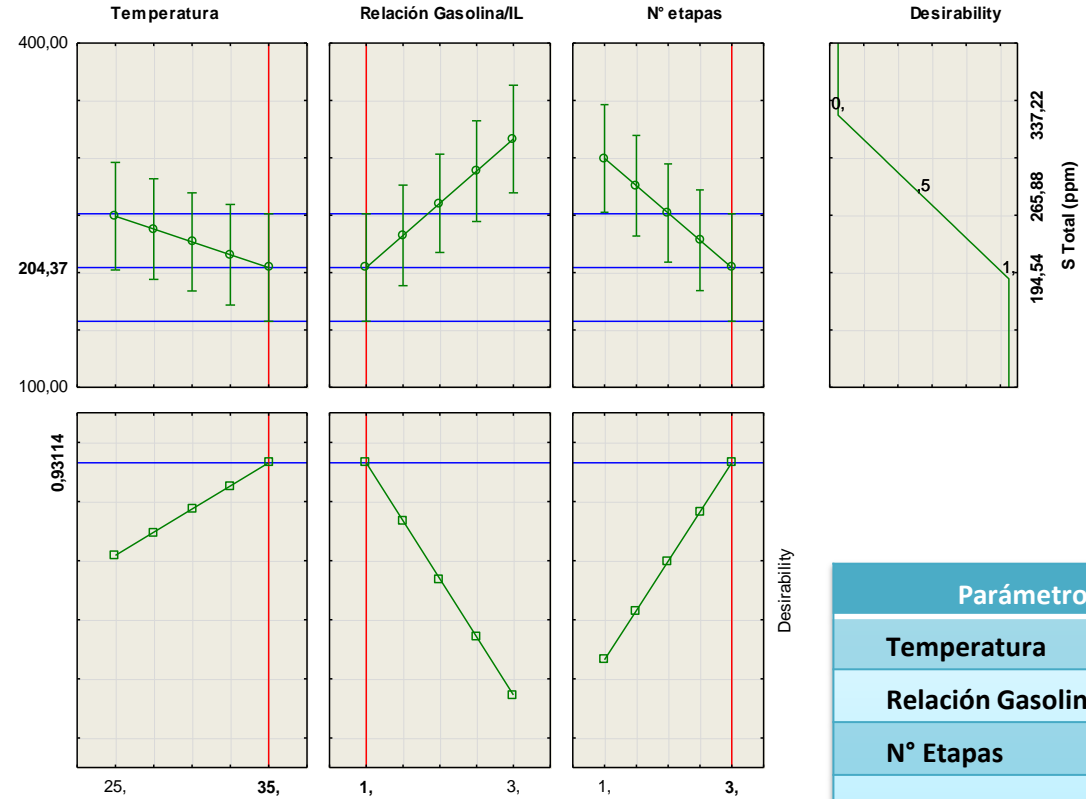
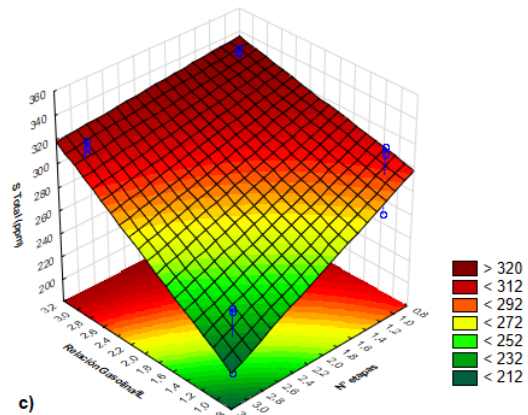
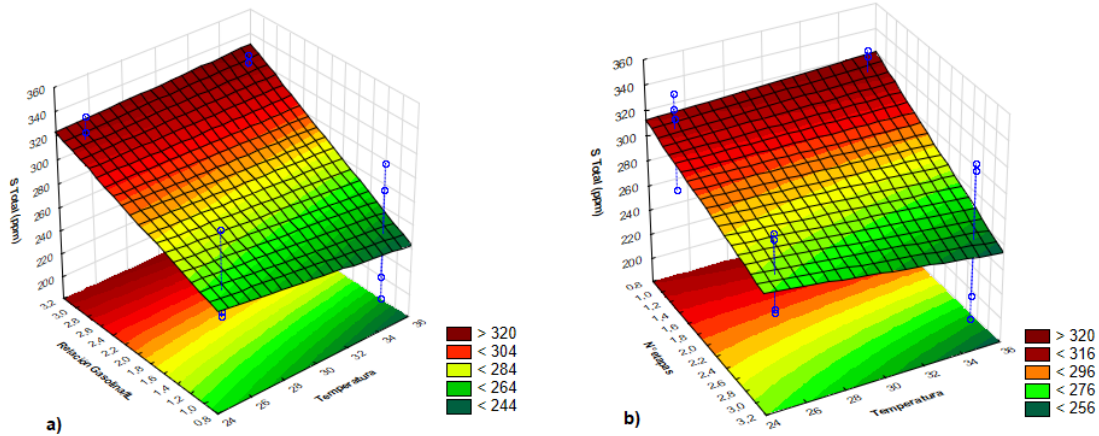


$$S_{\text{exp Total}} (\text{ppm}) = 290,77 - 3,09 X_1 + 30,32 X_2 - 21,68 X_3 + 5,44 X_1 X_2 - 5,61 X_1 X_3 + 12,04 X_2 X_3 + 8,22 X_1 X_2 X_3$$

S_{cal} Total (ppm)

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

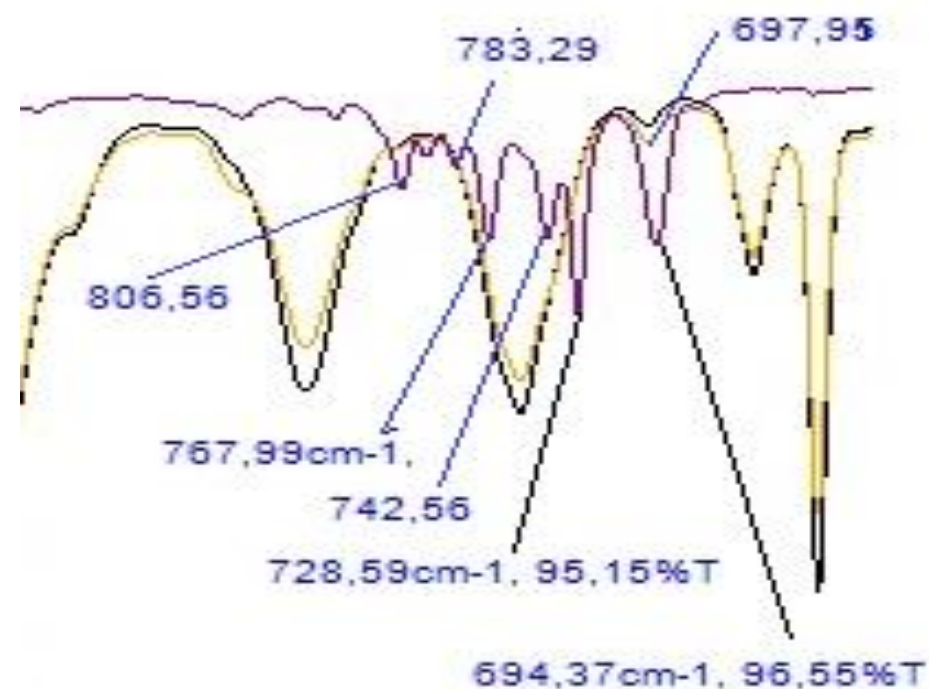
Análisis del diseño experimental



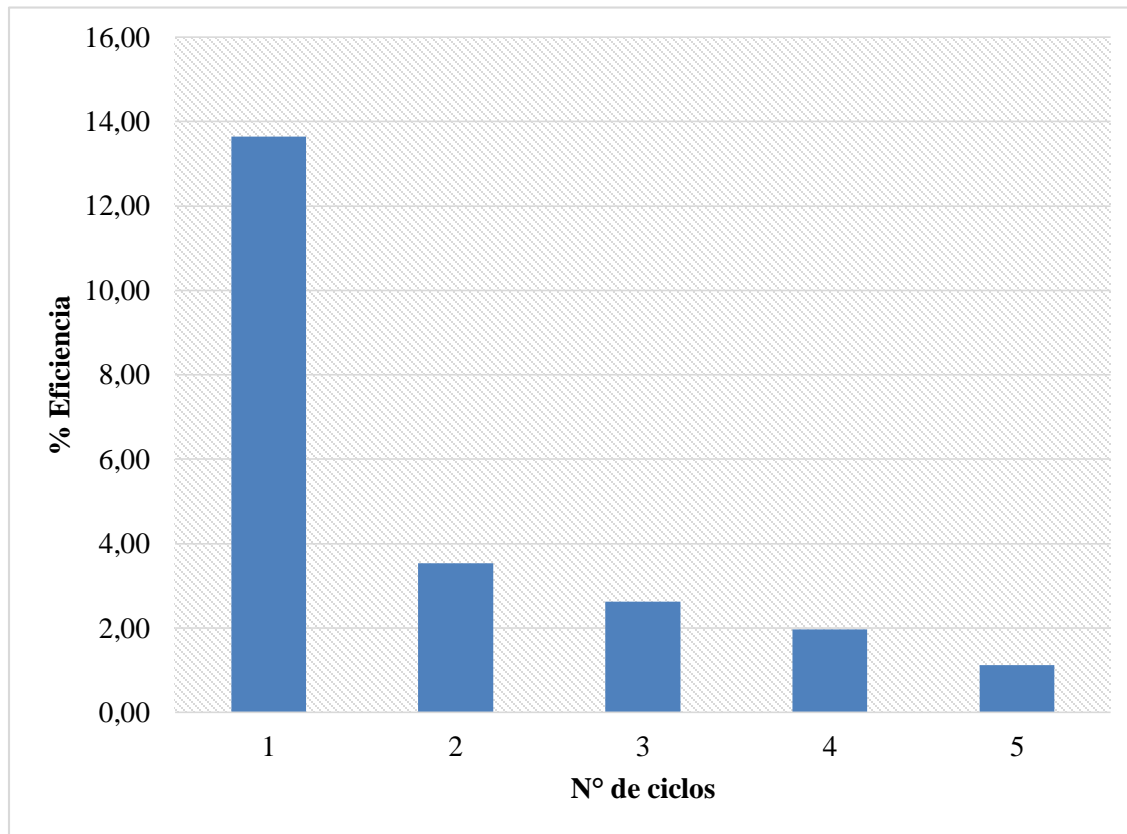
Parámetro	Valor
Temperatura	35 °C
Relación Gasolina/IL	1:1 m/m
N° Etapas	3
S Total (Pronosticada)	204,37 ppm
S Total (Experimental)	194,54 ppm
Error	4,81%

Capacidad en la extracción y selectividad de las especies de azufre

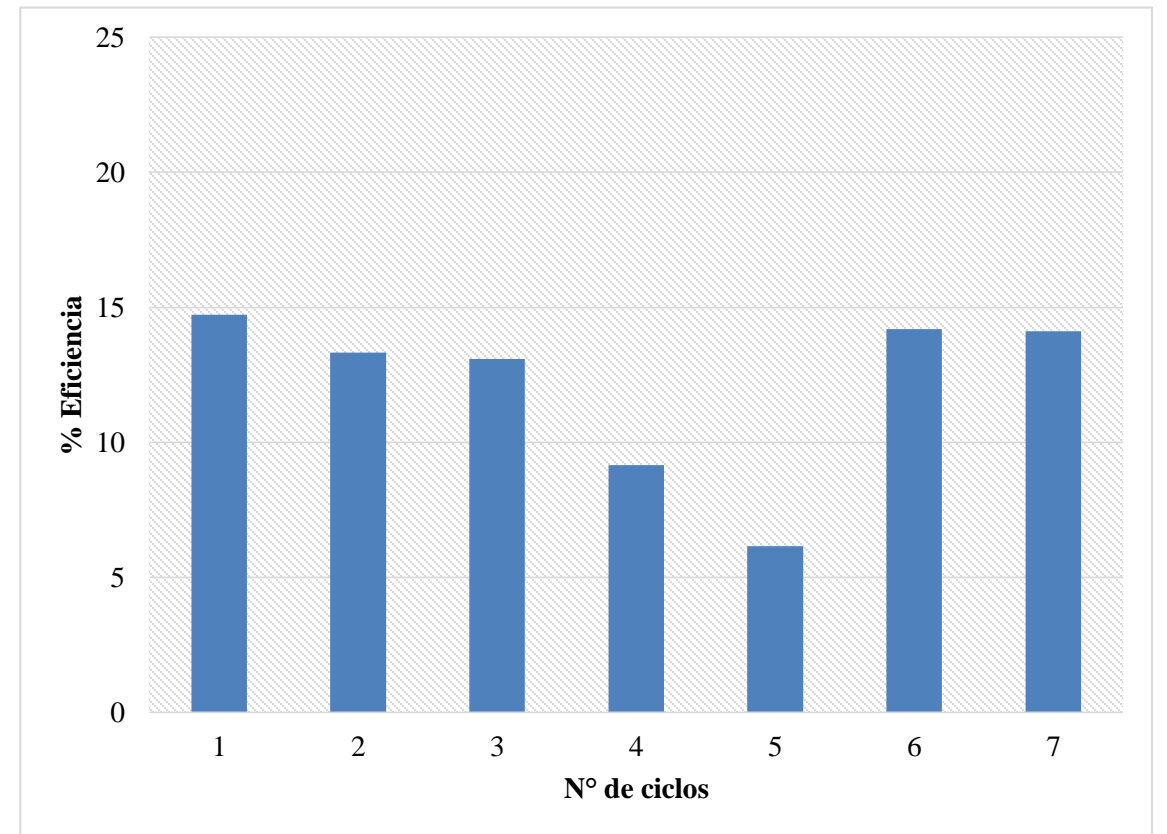
Temperatura	Relación Gasolina/IL	Nº etapas	S Total (ppm)	%Eficiencia	K _d
25	1	1	288,86	16,22	0,21
35	1	1	299,47	13,15	0,15
25	3	1	330,97	4,01	0,13
35	3	1	330,48	4,15	0,13
25	1	3	249,10	27,75	-
35	1	3	204,37	40,73	-
25	3	3	306,49	11,11	-
35	3	3	316,42	8,23	-



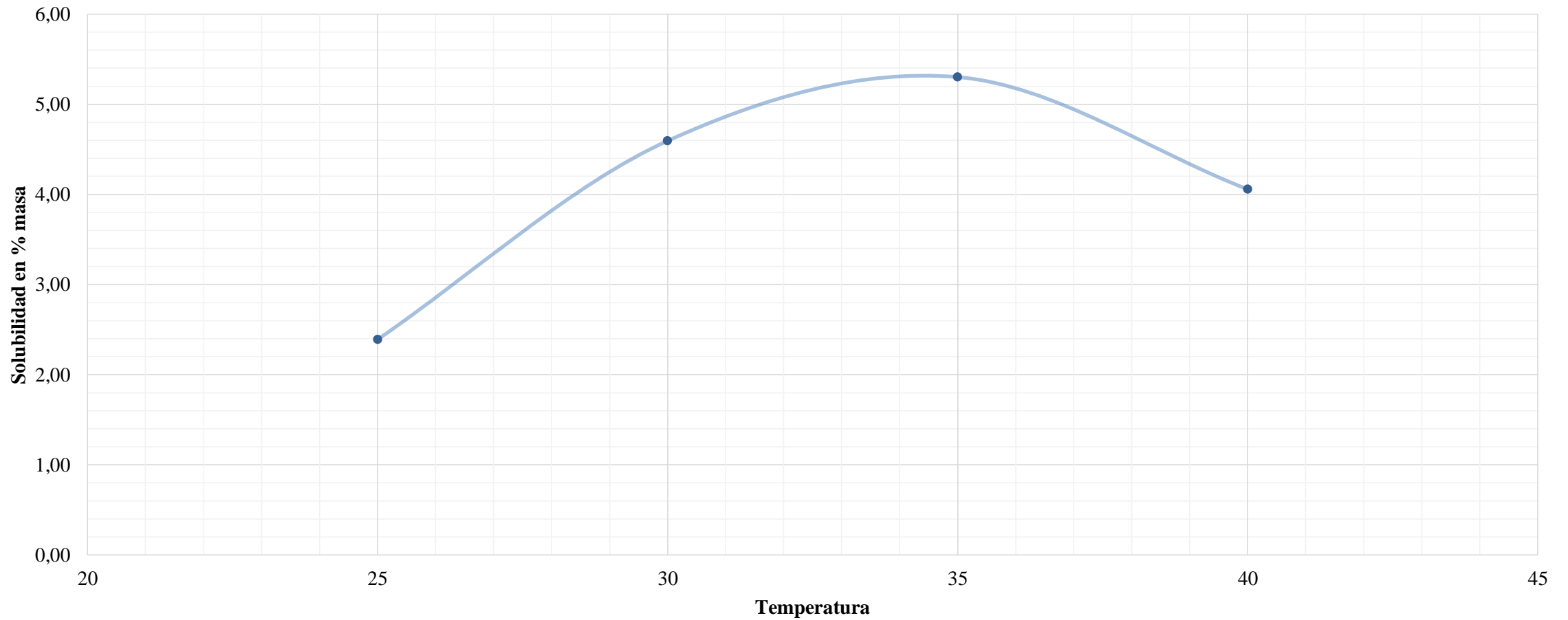
Efecto del reuso



Efecto de la regeneración y reciclo



Efecto de la solubilidad de la gasolina en el líquido iónico







Evaluación de las propiedades de la gasolina

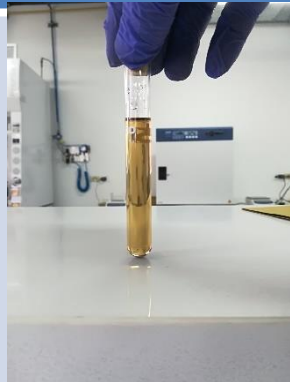

Propiedad	Antes desulfuración	Después desulfuración
Densidad (g.cm ⁻³)	0,7356	0,731
Gravedad específica	0,7356	0,731
°API	60,86	62,07
HHV (MJ/Kg)	47,34	47,45

Análisis de la factibilidad económica

		Temp. (°C)	Gas/IL	N° etapas	%Eficiencia	CTU (USD/Kg)	CTU (USD/gal)
COSTOS EQUIPOS		25	1	1	16,22	2681,36	7466,4
EQUIPOS	Potencia (W)	35	1	1	13,15	2680,93	7465,2
Agitador magnético	750,00	25	3	1	4,01	893,91	2489,1
Rotavapor	1998,00	35	3	1	4,15	892,91	2486,4
Bomba vacío	124,28	25	1	3	27,75	8005,47	22291,6
INSUMOS	Costo unitario (Dólares/unidad)	35	1	3	40,73	7998,26	22271,6
Gasolina (galones)	1,48	25	3	3	11,11	2642,33	7357,7
		35	3	3	8,23	2680,59	7464,2
Éter dietílico ACS (Litros)	40,5						
Líquido Iónico (Kg)	2681,3						
Agua destilada (galones)	3,45						
Aceite mineral (Kg)	0,0466						
Agua potable (m³)	0,72						
Tarifa energía eléctrica (KWh)	0,0933						
			Ciclos de Regeneración	% Eficiencia	Costo Regeneración USD/Kg IL	Costo Total de Desulfuración USD/galón	
			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	

Análisis de la factibilidad ambiental

Mezcla	Descripción	Foto
IL puro	Transparente Sin presencia de humos	
IL + H ₂ O	Transparente Sin presencia de humos	

Mezcla	Descripción	Foto
IL + compuestos extraídos	Amarillento Sin presencia de humos	
IL + compuestos extraídos + H ₂ O	Amarillento oscuro Sin presencia de humos	



INTRODUCCIÓN

SECCIÓN EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

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] [BF₄] 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 g.cm⁻³) disminuye después del proceso de extracción (0,731 g.cm⁻³) pero aún está dentro de los rangos típicos de densidad para la gasolina de 0.720 a 0.740 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] [BF₄].
- Los espectros IR del [BMIM] [BF₄] 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] [BF₄] corresponde a una interacción π - π entre los anillos aromáticos del catión imidazolio y los compuestos aromáticos sulfurados, produciéndose por su apilamiento, la formación de clatratos líquidos.

Conclusiones

- El líquido iónico [BMIM] [BF₄] 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] [BF₄] saturado, por lo tanto, una regeneración eficiente del [BMIM] [BF₄] saturado, emplearía un lavado con éter dietílico por cada dos ciclos de regeneración con agua.
- 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] [BF₄] 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] [BF₄] 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] [BF₄] 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.

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] [BF₄], tales como: el [BMIM] [DBP], [BPy] [N(CN)₂], [NMP] [DMP] y [DMIM] [Tf₂N] 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] [BF₄] 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.



GRACIAS