



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



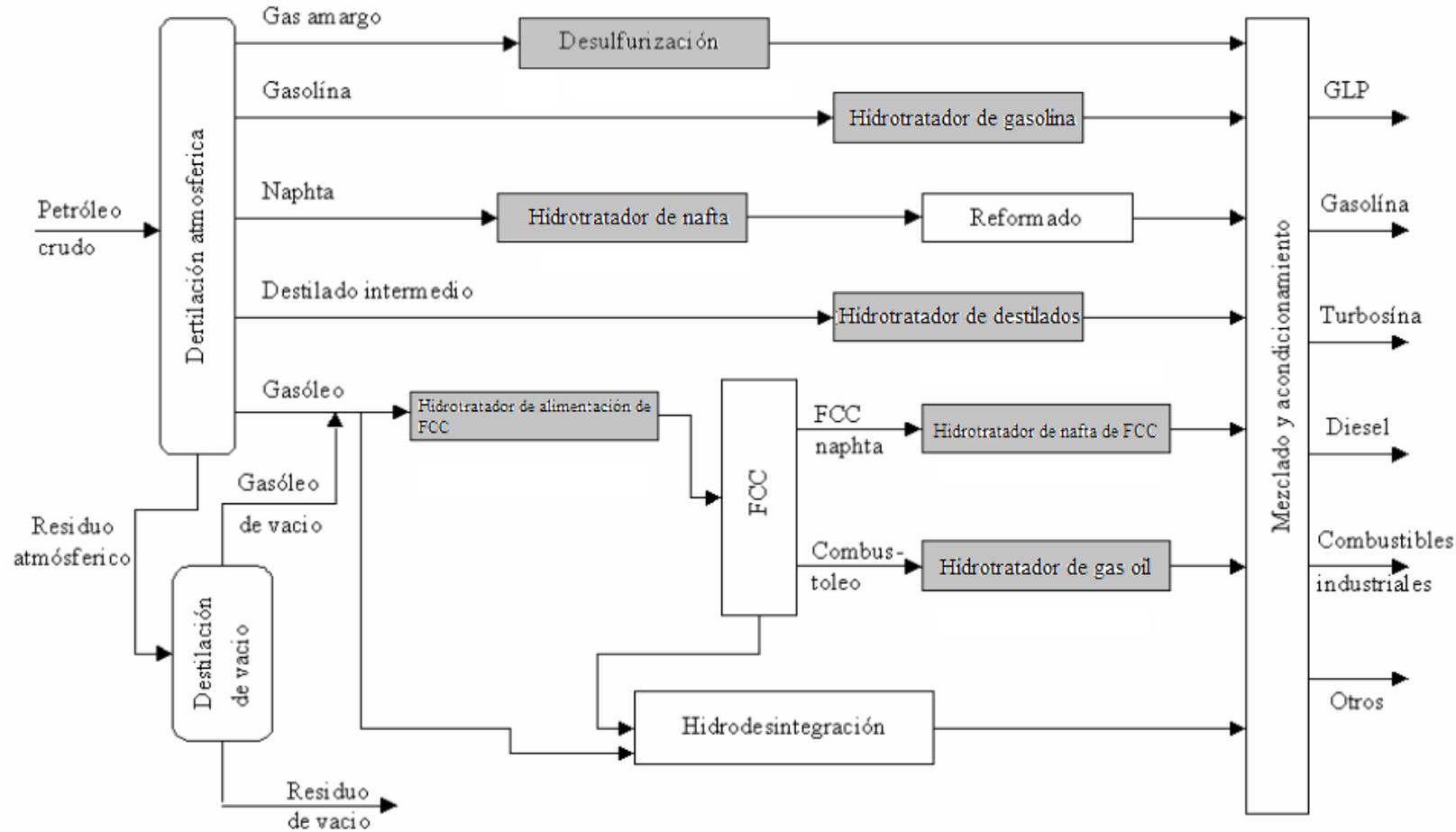
INTRODUCCIÓN

SECCIÓN EXPERIMENTAL

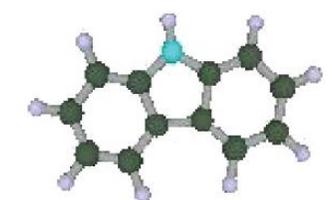
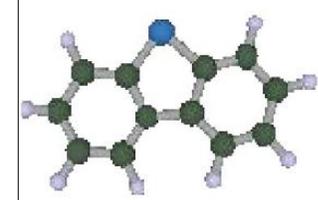
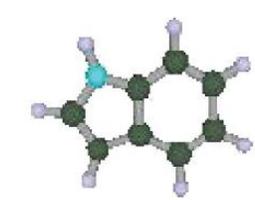
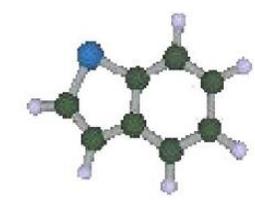
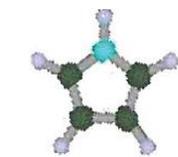
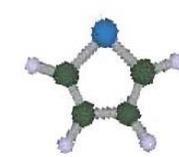
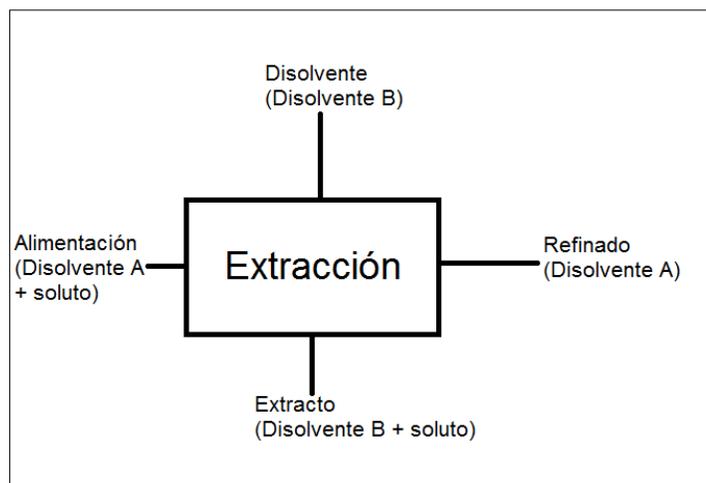
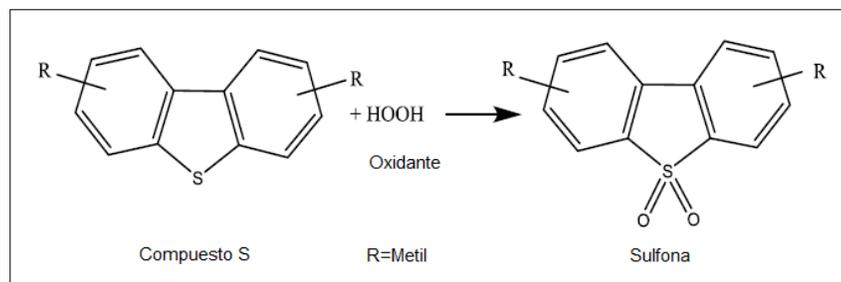
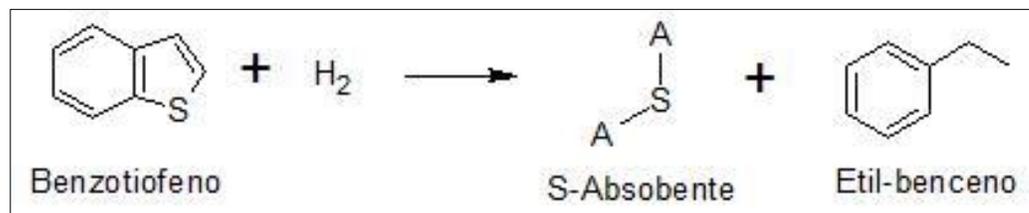
ANÁLISIS DE RESULTADOS

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

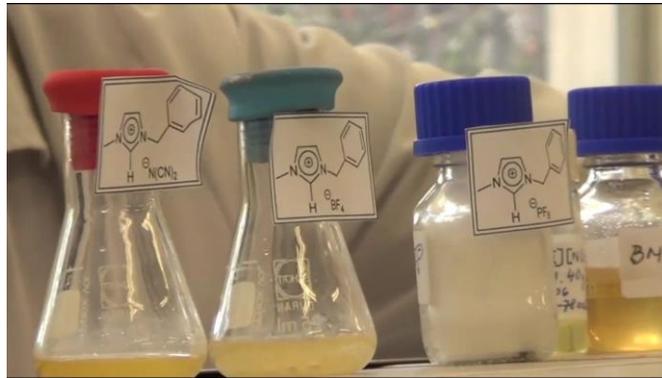
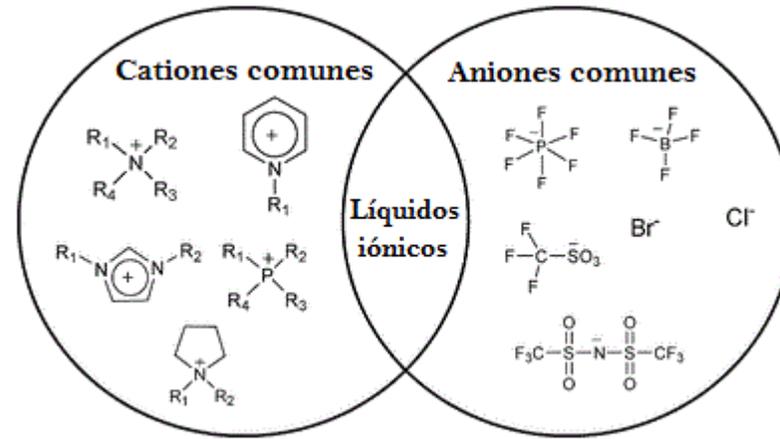
OBJETIVO GENERAL

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

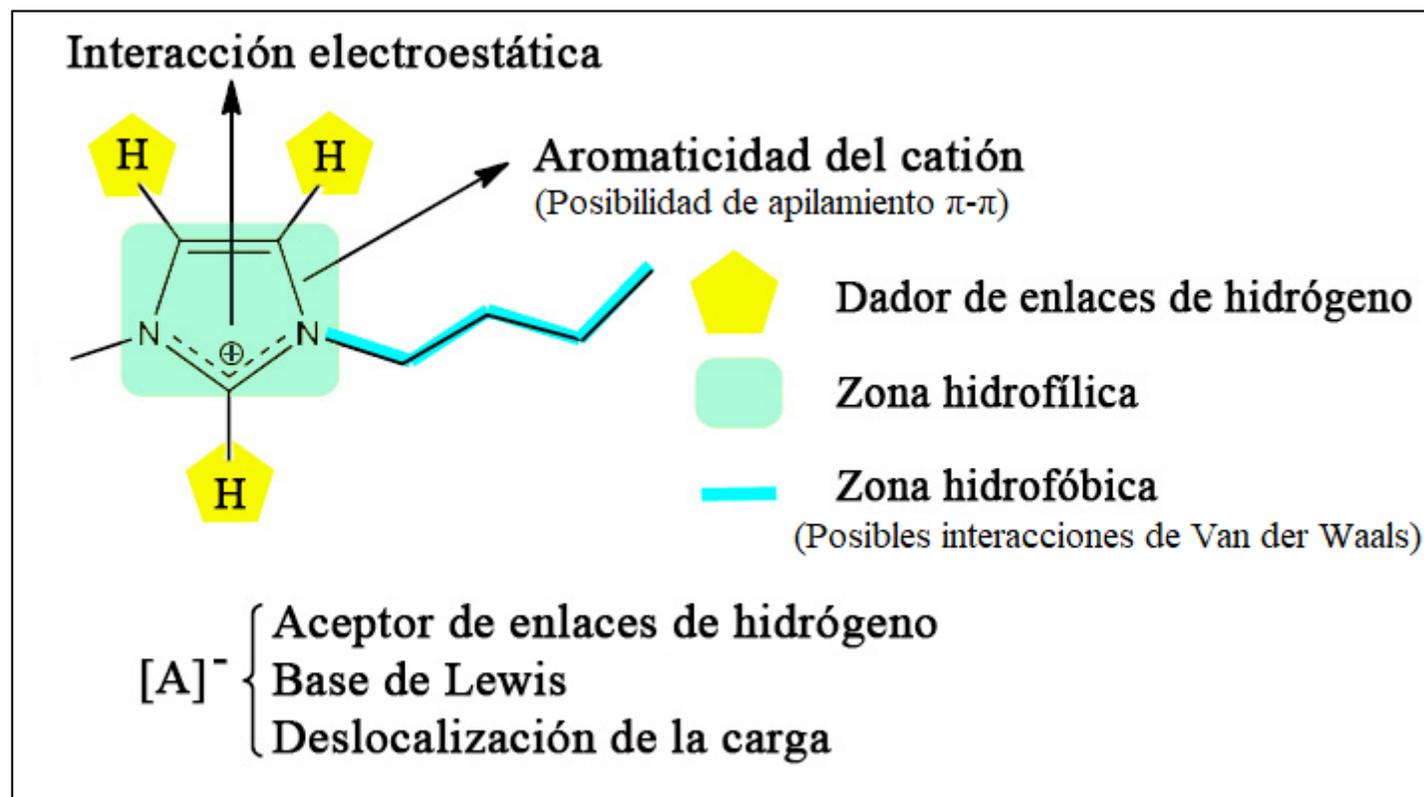
OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 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

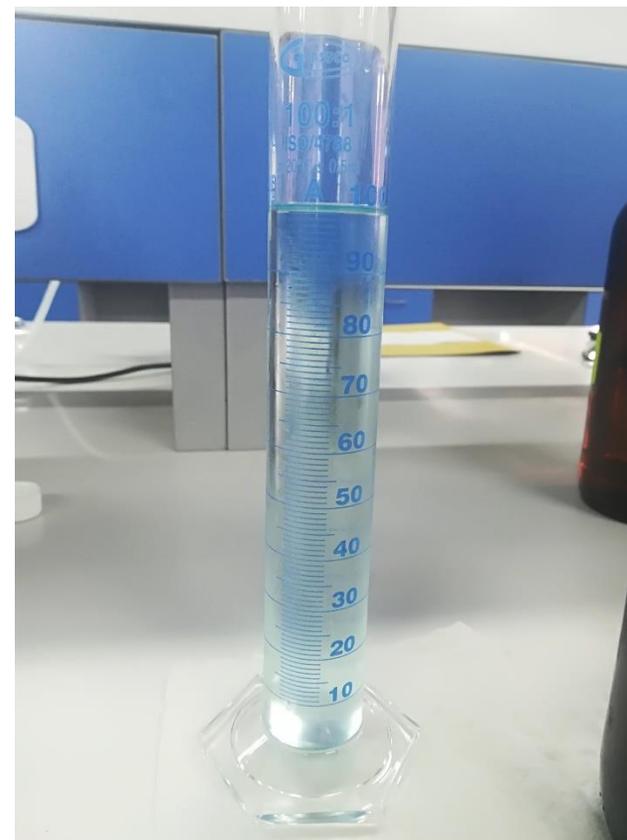
SECCIÓN EXPERIMENTAL

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 |





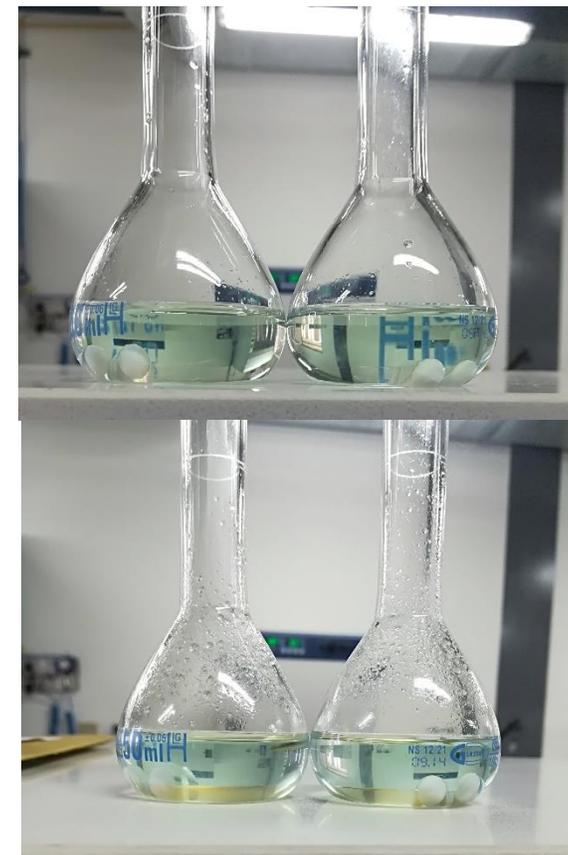
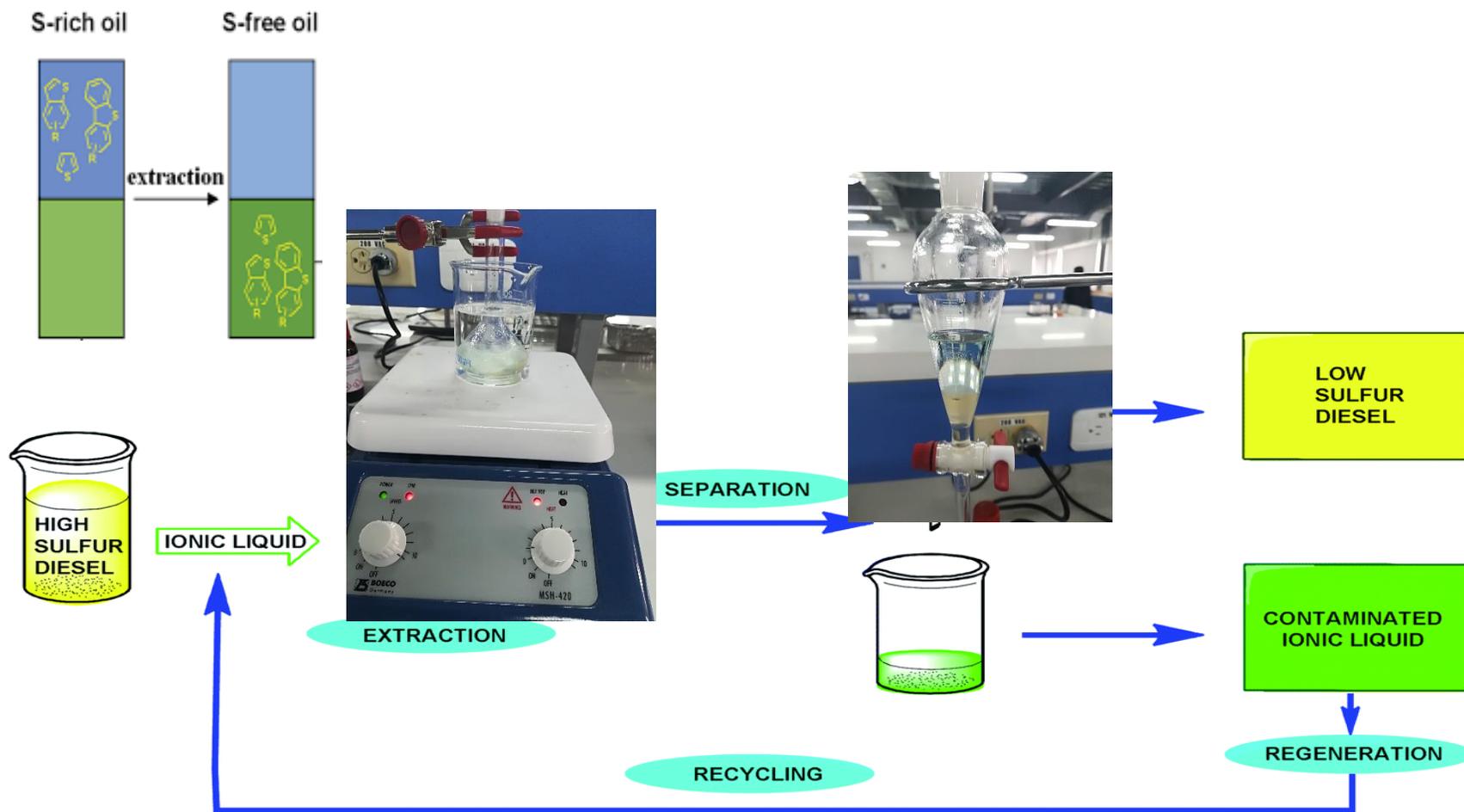
Selección de condiciones

| 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 |

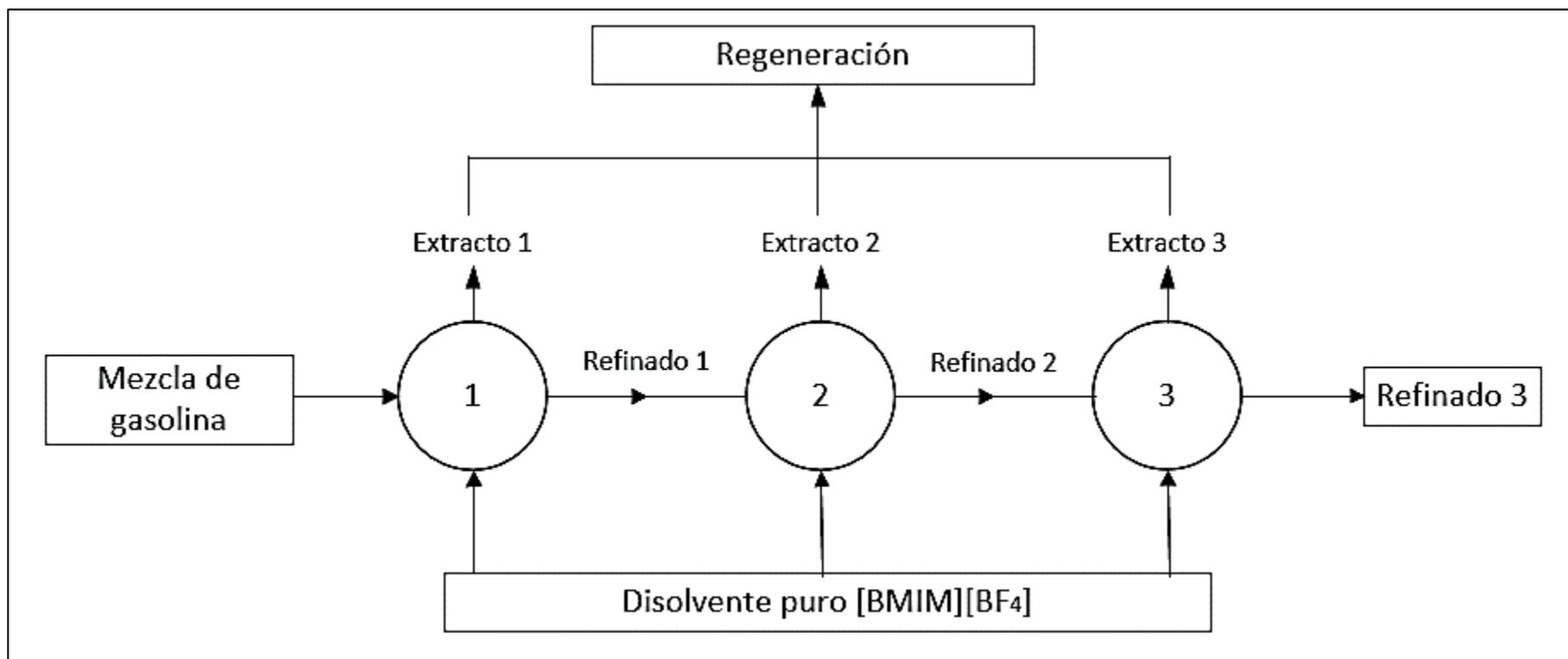
Diseño experimental 2k

| 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 |

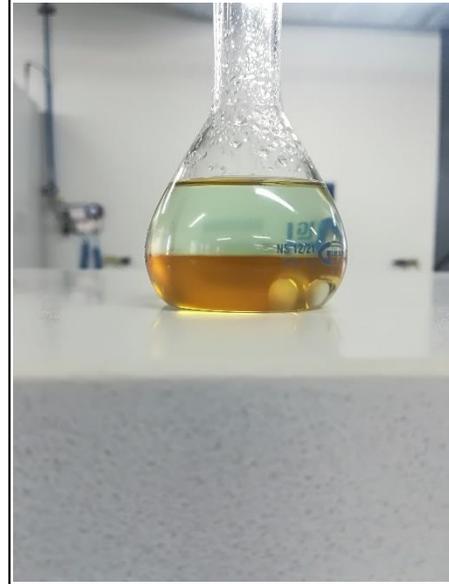
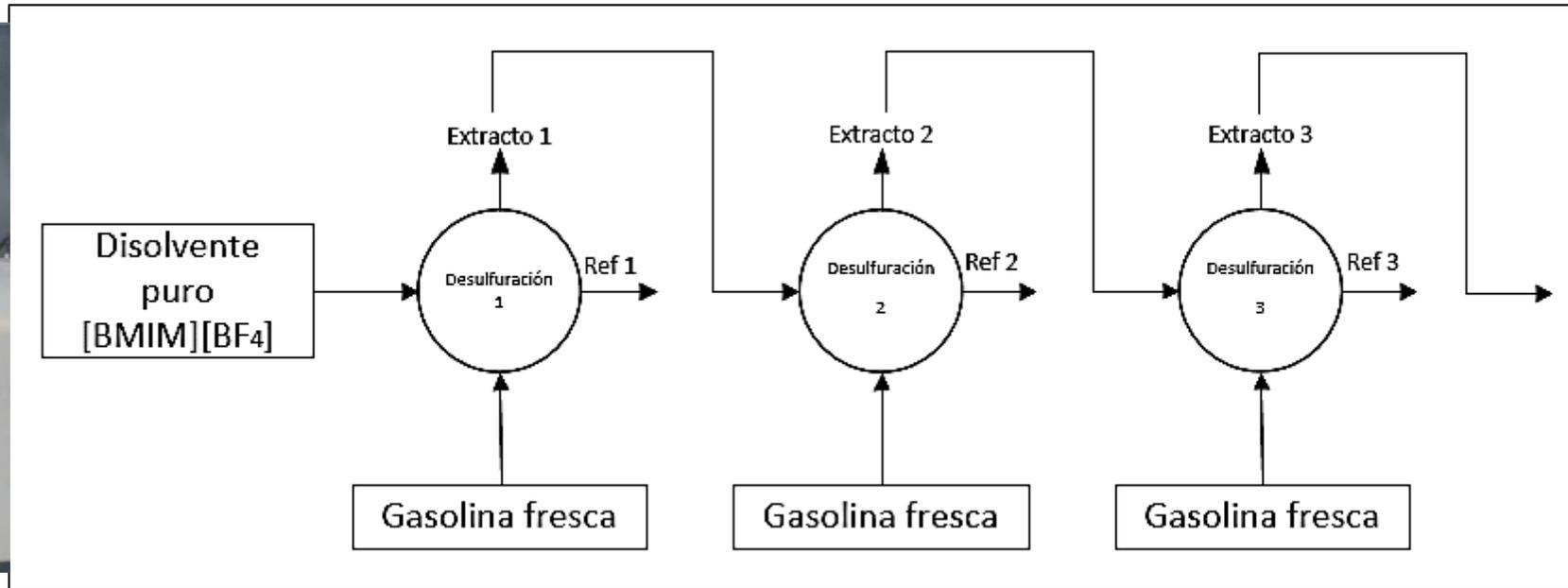
Desulfuración extractiva mediante el IL



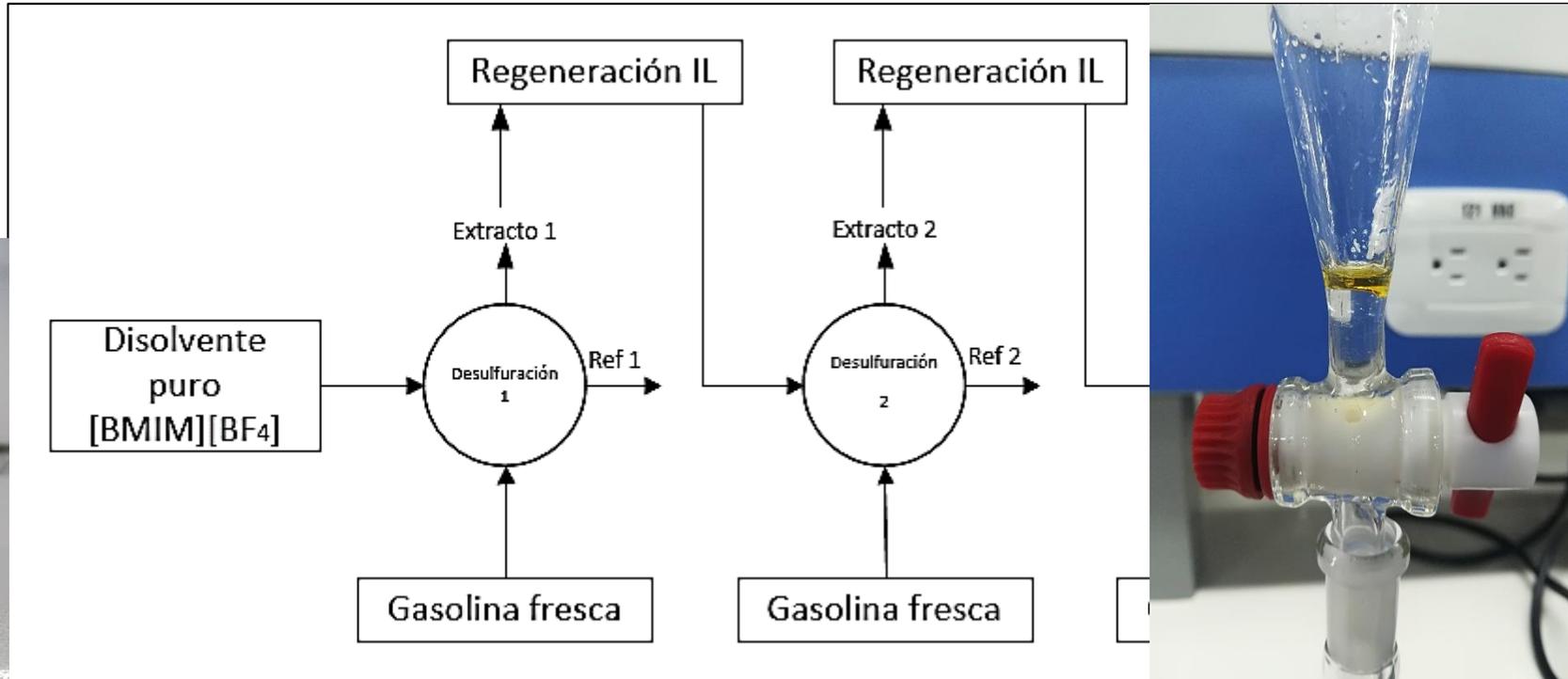
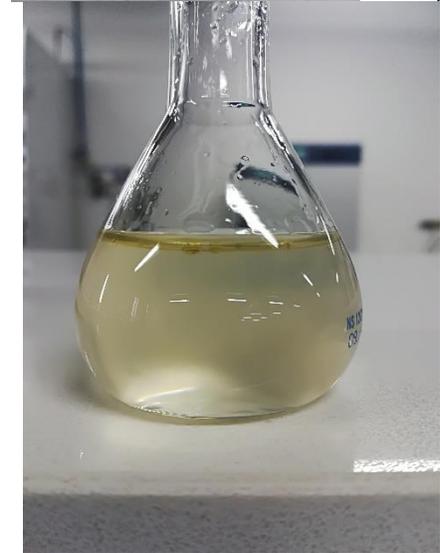
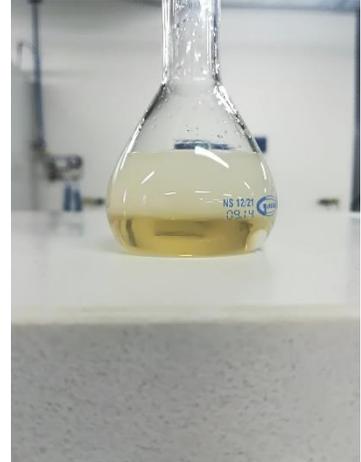
Desulfuración extractiva por extracciones múltiples



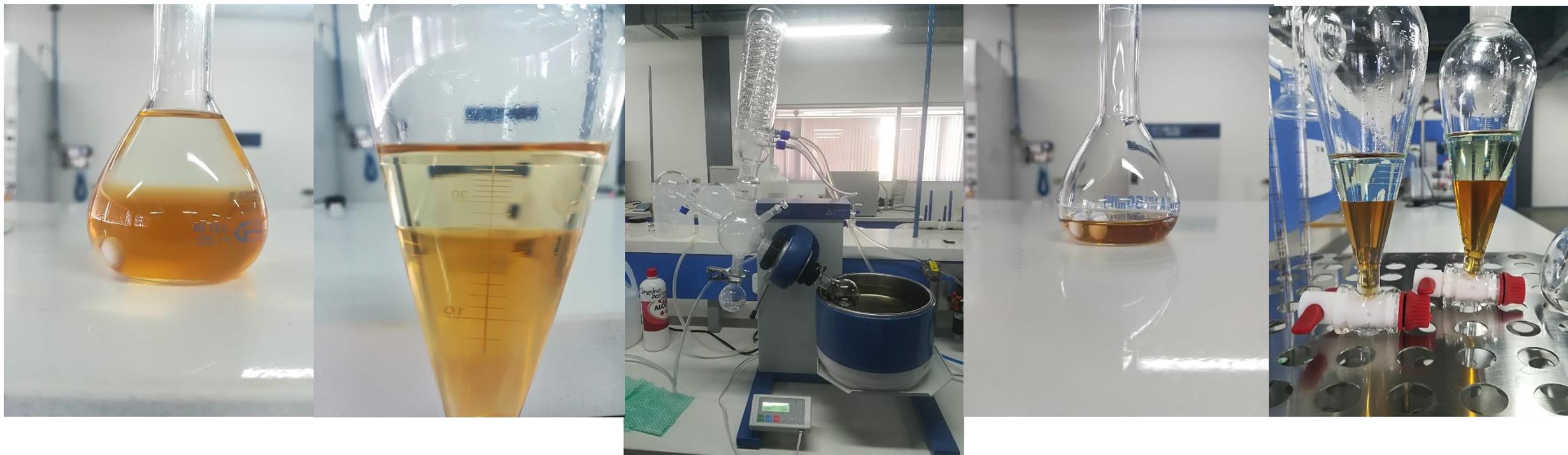
Reúso de líquido iónico saturado



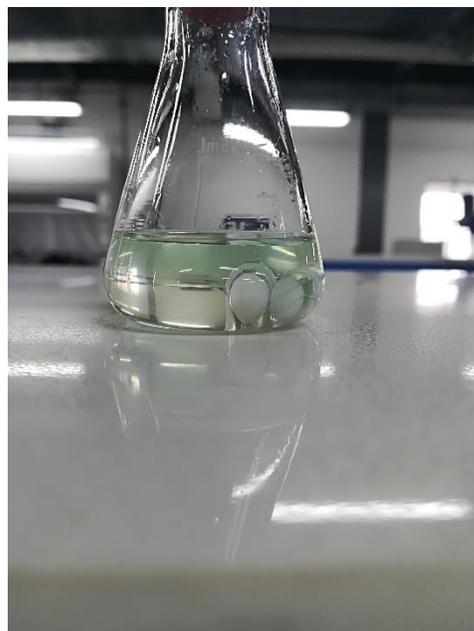
Regeneración con reciclo de líquido iónico saturado



Regeneración con reciclo de líquido iónico saturado



Solubilidad de la gasolina en el líquido iónico





INTRODUCCIÓN

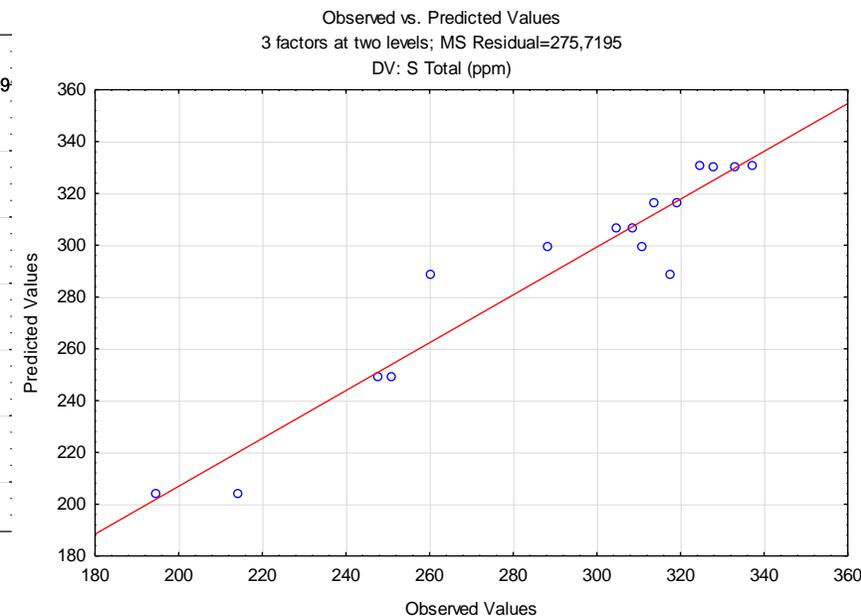
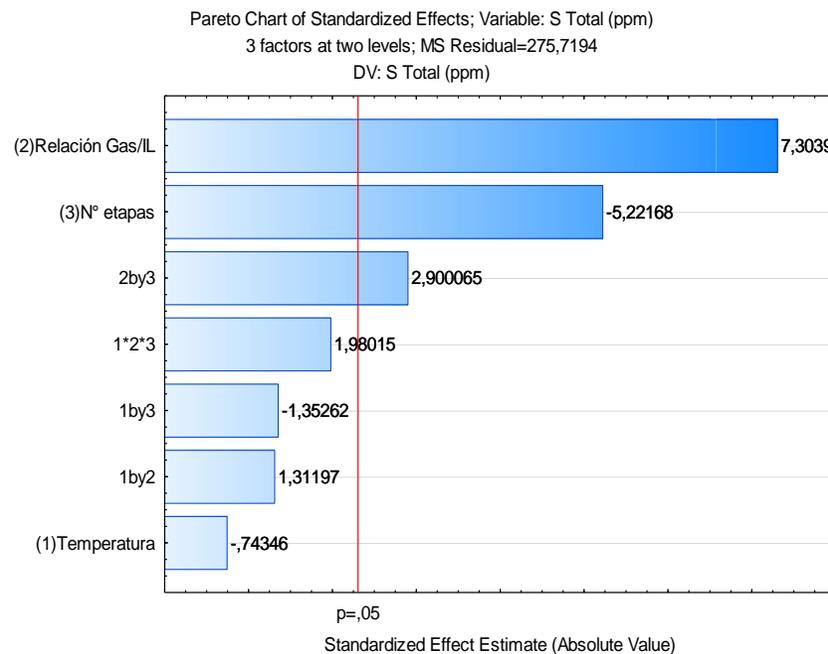
SECCIÓN EXPERIMENTAL

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 |

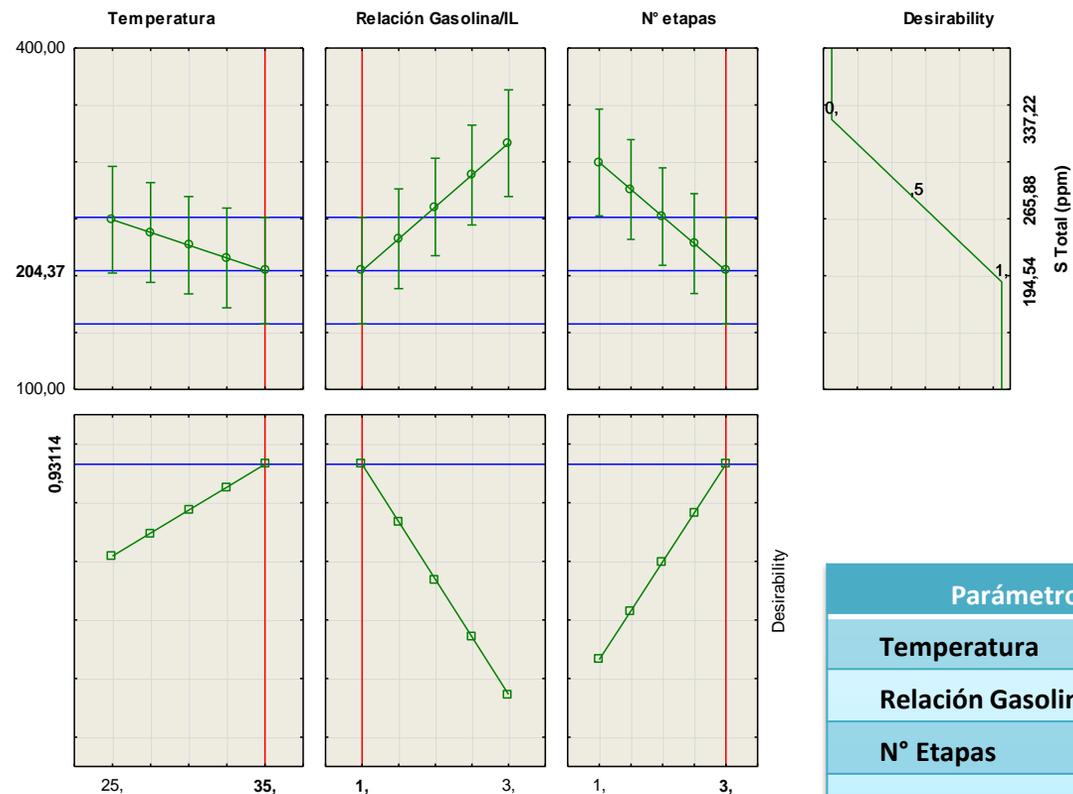
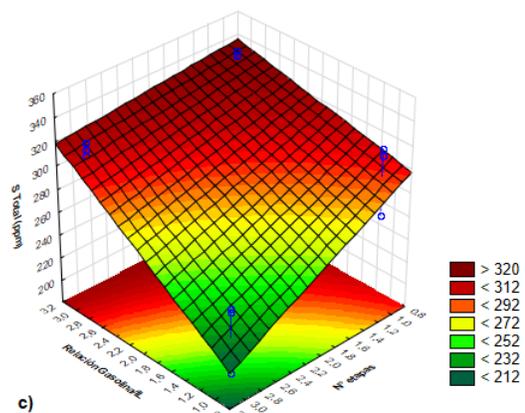
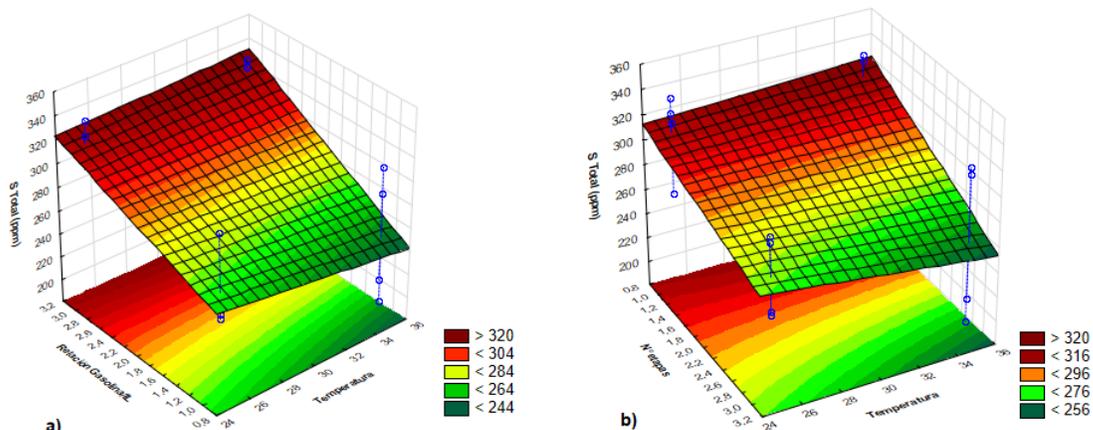


$$S_{\text{exp Total}} (\text{ppm}) = 290,77 - 3,09 X_1 + 30,32 X_2 - 21,68 X_3 + 5,44 X_1 X_2 - 5,61 X_1 X_3 + 12,04 X_2 X_3 + 8,22 X_1 X_2 X_3$$

S_{cal} Total (ppm)

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

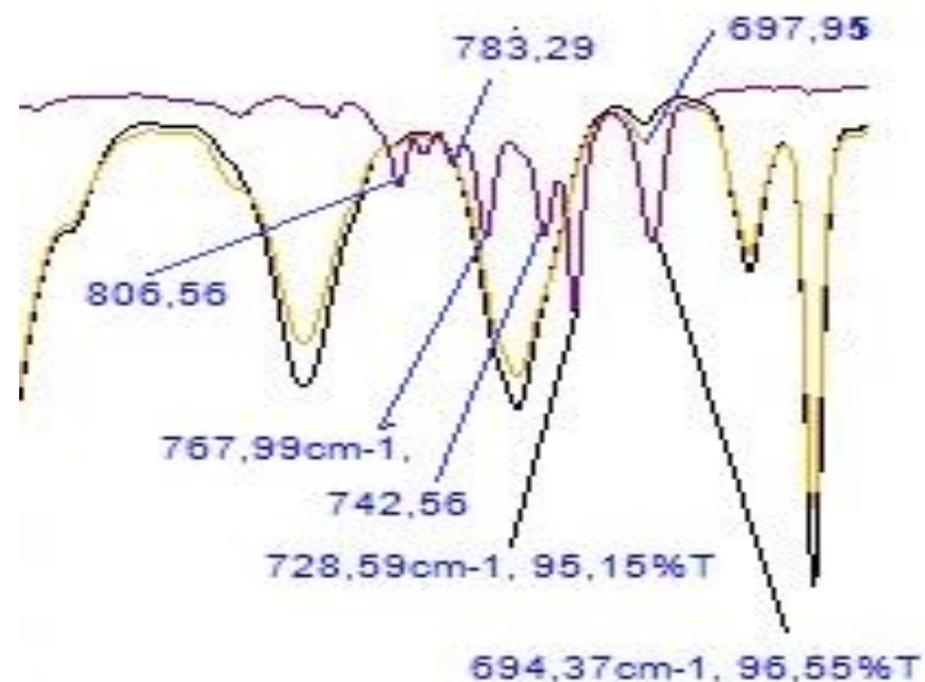
Análisis del diseño experimental



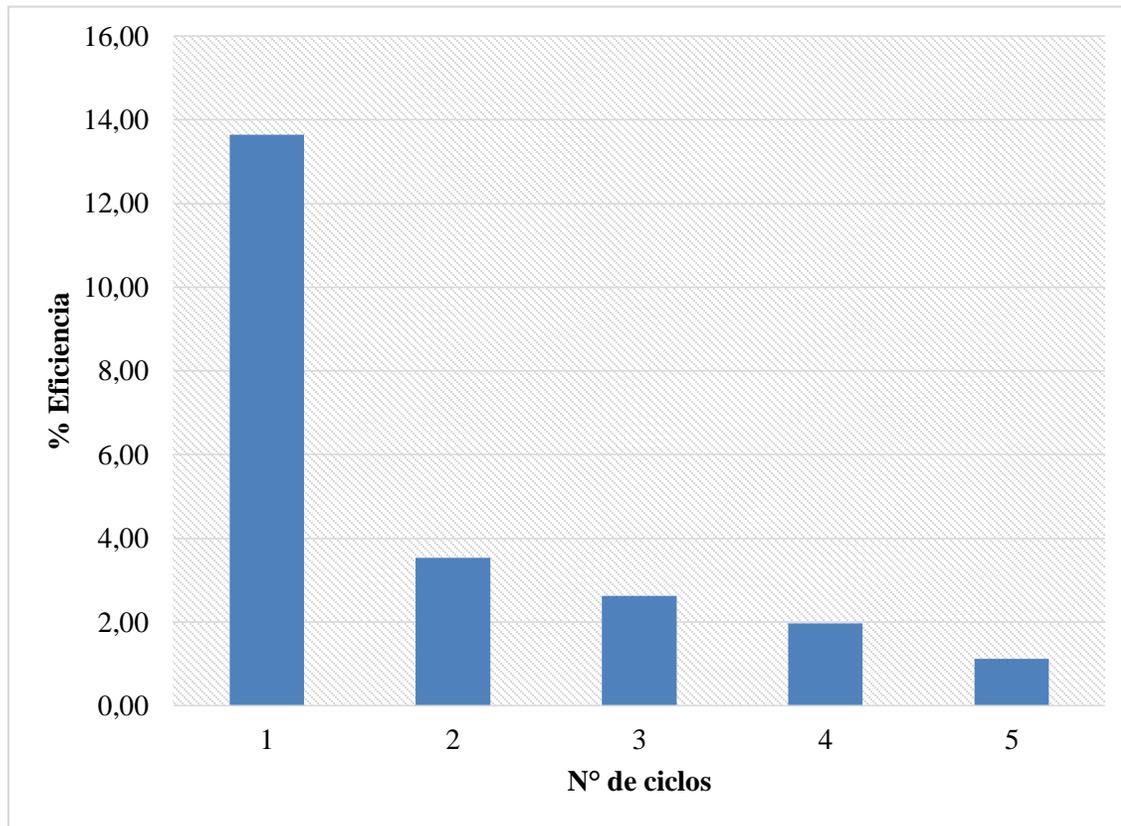
| Parámetro | Valor |
|------------------------|------------|
| Temperatura | 35 °C |
| Relación Gasolina/IL | 1:1 m/m |
| N° Etapas | 3 |
| S Total (Pronosticada) | 204,37 ppm |
| S Total (Experimental) | 194,54 ppm |
| Error | 4,81% |

Capacidad en la extracción y selectividad de las especies de azufre

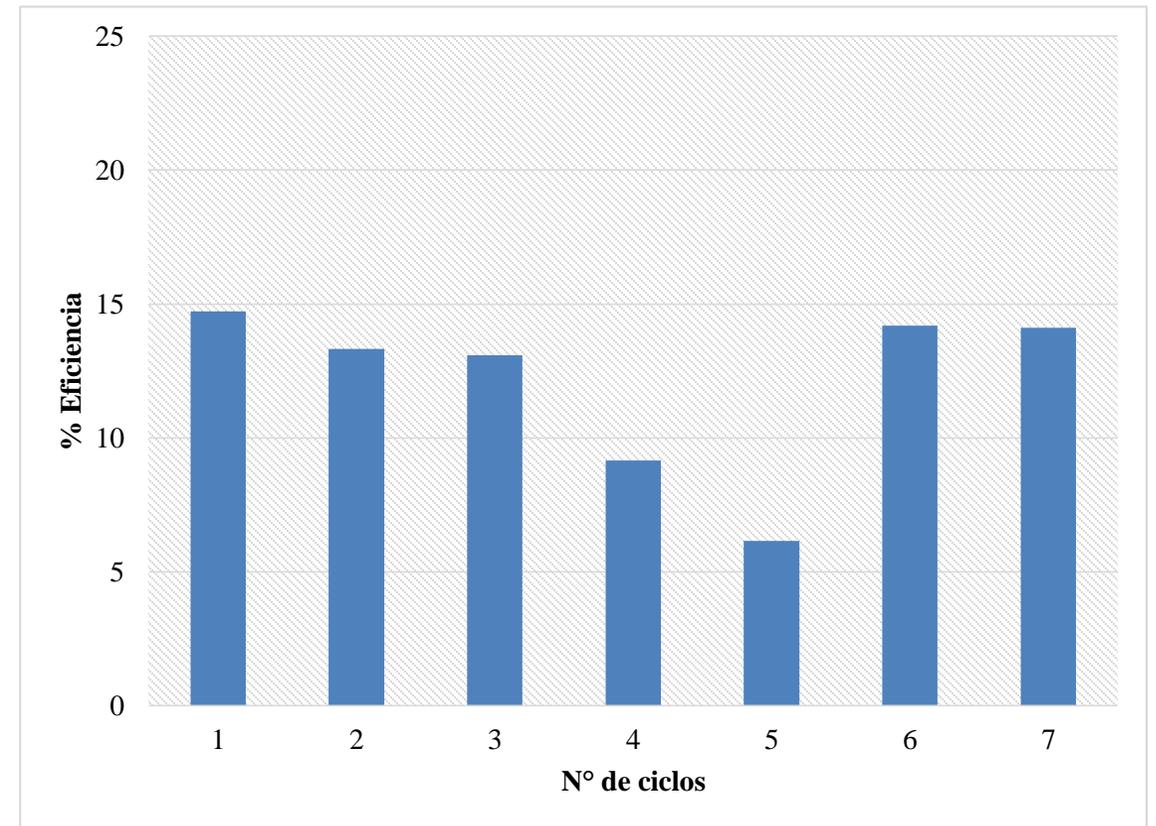
| Temperatura | Relación Gasolina/IL | Nº etapas | S Total (ppm) | %Eficiencia | K _d |
|-------------|----------------------|-----------|---------------|-------------|----------------|
| 25 | 1 | 1 | 288,86 | 16,22 | 0,21 |
| 35 | 1 | 1 | 299,47 | 13,15 | 0,15 |
| 25 | 3 | 1 | 330,97 | 4,01 | 0,13 |
| 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 | - |



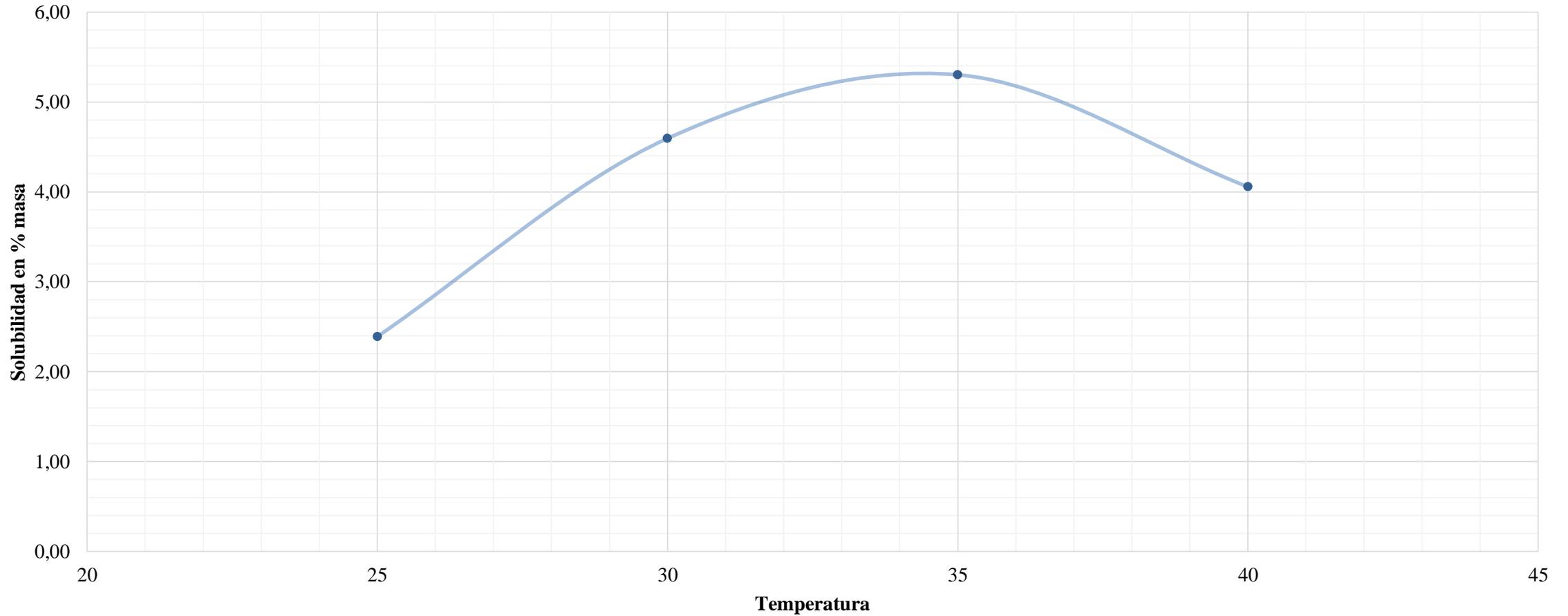
Efecto del reuso



Efecto de la regeneración y reciclo



Efecto de la solubilidad de la gasolina en el líquido iónico





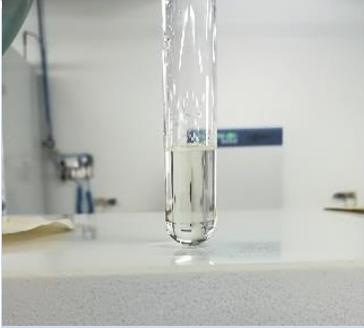
Evaluación de las propiedades de la gasolina

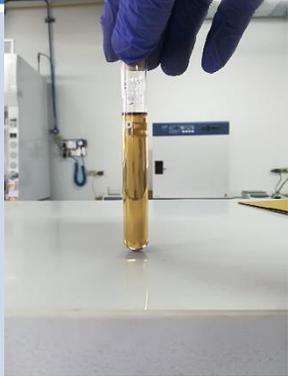
| Propiedad | Antes desulfuración | Después desulfuración |
|--------------------------------|---------------------|-----------------------|
| Densidad (g.cm ⁻³) | 0,7356 | 0,731 |
| Gravedad específica | 0,7356 | 0,731 |
| °API | 60,86 | 62,07 |
| HHV (MJ/Kg) | 47,34 | 47,45 |

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 | Ciclos de Regeneración | | % Eficiencia | Costo Regeneración USD/Kg IL | Costo Total de Desulfuración USD/galón | |
| Líquido Iónico (Kg) | 2681,3 | 0 | | 14,72 | 0 | 7466,45 | |
| Agua destilada (galones) | 3,45 | 1 | | 13,33 | 2,455 | 8,52 | |
| Aceite mineral (Kg) | 0,0466 | 2 | | 13,09 | 2,609 | 8,95 | |
| Agua potable (m³) | 0,72 | 3 | | 9,15 | 2,713 | 9,29 | |
| Tarifa energía eléctrica (kWh) | 0,0933 | 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